

Обзорная статья
УДК 541.183.2.678
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.002

ДИЗАЙН НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С КОНТРОЛИРУЕМОЙ РАЗМЕРНОСТЬЮ

Галина Петровна Александрова

Иркутский институт химии СО РАН, Иркутск, Россия

alex@irioch.irk.ru

Аннотация

Представлены обобщенные экспериментальные данные влияния условий синтеза на структурные особенности наночастиц (НЧ) оксидов переходных металлов MeO в полимерной матрице, синтезированных методом химической конденсации. Процесс синтеза включает взаимодействие водных растворов солей металлов варьируемой концентрации со щелочами в присутствии водного раствора природного полисахарида арабиногалактана. Контролируемый рост оксидных наночастиц достигался инкапсуляцией формирующихся НЧ в матрицу полисахарида. Структурные свойства полученных образцов были проанализированы с помощью РСЭДМА, рентгеновской дифракции, ИК- и УФ-спектроскопии и электронной микроскопии ПЭМ и СЭМ.

Ключевые слова:

наночастицы, наноккомпозиты, переходные металлы, арабиногалактан

Для цитирования:

Александрова, Г. П. Дизайн наночастиц оксидов переходных металлов с контролируемой размерностью / Г. П. Александрова // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 15–20. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.002.

Original article

DESIGN OF NANOPARTICLES OF TRANSITION METAL OXIDES WITH CONTROLLED DIMENSIONS

Galina P. Aleksandrova

Irkutsk Institute of Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russia

alex@irioch.irk.ru

Abstract

The paper presents generalized experimental data on the influence of synthesis conditions on the structural features of MeO transition metal oxide nanoparticles in a polymer matrix synthesized by chemical condensation. The synthesis process includes the interaction of aqueous solutions of metal salts of varying concentrations with alkalis in the presence of an aqueous solution of the natural polysaccharide arabinogalactan. Controlled growth of oxide nanoparticles was achieved by encapsulation of emerging NPs in a polysaccharide matrix. The structural properties of the obtained samples were analyzed using X-ray diffraction, IR and UV spectroscopy, and TEM and SEM electron microscopy.

Keywords:

nanoparticles, nanocomposites, transition metals, arabinogalactan

For citation:

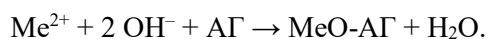
Aleksandrova, G. P. Design of nanoparticles of transition metal oxides with controlled dimensions // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 15–20. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.002.

Исследования наночастиц оксидов переходных металлов стали привлекательными благодаря уникальным превосходящим свойствам этих металлов по сравнению с объемными материалами. Соединения биогенных металлов достаточно давно и широко используются для создания лекарственных препаратов и диагностических средств.

Целый ряд переходных металлов включен в процессы метаболизма: кобальт, никель, медь и марганец участвуют в гормональной регуляции организма и входят в состав ключевых ферментов [1]. В последние два десятилетия в большом количестве появились публикации, касающиеся различных аспектов именно нанодисперсных оксидных материалов, в том числе оксидов кобальта, никеля, цинка и висмута, — их химического синтеза [2–4], исследования свойств, изучения поверхности и тестирования биологической активности *in vitro* и *in vivo* [5–6]. Для повышения терапевтической действенности препаратов переходных металлов необходимо увеличение биодоступности существующих лекарственных форм. Этого можно достичь путем создания наноструктурированных

субстанций на основе биосовместимых матриц для адресной доставки фармакофорных оксидов требуемых металлов в органы-мишени. Ранее показано, что железо можно ввести в организм в виде производного арабиногалактана (АГ), взаимодействующего с асиалогликопротеиновыми рецепторами клетки с высвобождением терапевтического средства внутри данной клетки [7]. Мы предположили, что и другие необходимые биогенные металлы аналогичным образом можно доставить в организм, поэтому нами создан ряд нанобиокомпозитов (НК) с оксидами переходных металлов (MeO) с использованием структурных фрагментов матрицы арабиногалактана.

Общая концепция создания наноструктурированных биокомпозитов. Разработанная нами общая стратегия наноразмерного синтеза [8] была реализована при поиске и оптимизации экспериментальных условий создания многофункциональных водорастворимых нанобиокомпозитов с металлоксидными наночастицами. Нанобиокомпозиты оксидов кобальта (CoO-АГ) [9], никеля (NiO-АГ) [10], меди (CuO-АГ) [11], цинка (ZnO-АГ) [12], марганца (MnO-АГ) [13] и висмута (Bi₂O₃-АГ) [14] синтезировали методом химической конденсации частиц новой фазы на наноразмерном уровне путем щелочного гидролиза соответствующих солей в водных растворах [15]. Реакция синтеза нанокompозитов оксидов переходных металлов гидролитическим способом в водном растворе арабиногалактана запускается сдвигом pH в более высокую область при добавлении раствора щелочи NaOH и ускоряется подъемом температуры реакционной смеси до 90 °С. В качестве матрицы, обеспечивающей процесс самоорганизации системы, при котором происходит самосборка наночастиц в упорядоченные наноструктурированные нанокompозиты, использовали полисахарид арабиногалактан. Протекающие процессы можно описать схемой, которая включает водный гидролиз солей и образование гидратированных оксидов металлов Me(II, III) вследствие увеличения pH:



Роль биосовместимой матрицы в нанокompозитах. Осаждение гидратированных оксидов металлов должно происходить при pH 8 для Co(II) и Ni(II) и 9 для Mn(II), при pH 5 для Bi(III), однако в присутствии в растворе арабиногалактана этого не происходит даже в щелочной области при pH 10–11. В водном растворе полисахарида происходит ограниченная агрегация образующихся дисперсных молекул оксидов, а также их рост до наноразмерного состояния, прекращаемый взаимодействием их увеличивающейся поверхности с арабиногалактановой матрицей. Очевидно, АГ проявляет способность к стабилизации зародышей кристаллической фазы оксидов на ранней стадии ее возникновения в состоянии наноразмерной дисперсности. Арабиногалактан представляет собой природный полисахаридный полимер, главная цепь которого состоит преимущественно из 1→3 связанных β-D-галактопиранозных остатков, с боковыми ответвлениями при C-6, с различной длиной цепи и разветвленностью [7]. Многочисленные гидроксильные группы полисахарида взаимодействуют с формирующимися НЧ MeO, АГ гидрофилизует их поверхность, тем самым за счет своей гидротропной способности придавая водорастворимость связанным с макромолекулой НЧ и увеличивая их биосовместимость. Полимерная природа матрицы с молекулярной массой M_w, составляющей 45,3 кДа, обеспечивает равномерную заданную локализацию НЧ в замкнутой пространственной разветвленной структуре [14]. По вышеописанной общей методике с использованием матрицы природного полисахарида АГ была получена большая серия водорастворимых агрегативно устойчивых НК оксидов металлов MeO-АГ, охарактеризованных комплексом современных физико-химических методов анализа.

Элементный анализ НК. Энергодисперсионный анализ фиксирует наличие в составе НК оксидов металлов и органического полимерного углеводного стабилизатора (рис. 1). Концентрация металлов в НК была определена с помощью РСЭДМА и атомно-абсорбционной спектрометрии, она варьировалась в интервале 0,5–4,9 % — для Ni, 3,0–5,8 % — для Co, 1,0–2,4 % для Mn, — 3,2–5,4 % для Zn, 1,2–2,9 % — для Cu. Количество Bi в НК составляло 12,5–17,9 %. Содержание оксидов в нанокompозитах, пересчитанное с учетом доли кислорода, варьировалось в пределах 0,6–7,4 % (за исключением висмута, где она достигало 40 %). Во всех исследованных случаях реакции протекают с высоким выходом (80–97 %), а полученные продукты хорошо растворимы в воде, что важно в плане их практического применения. Путем высаживания растворов НК в этанол они могут быть переведены в порошкообразное состояние, что весьма удобно для хранения и транспортировки.

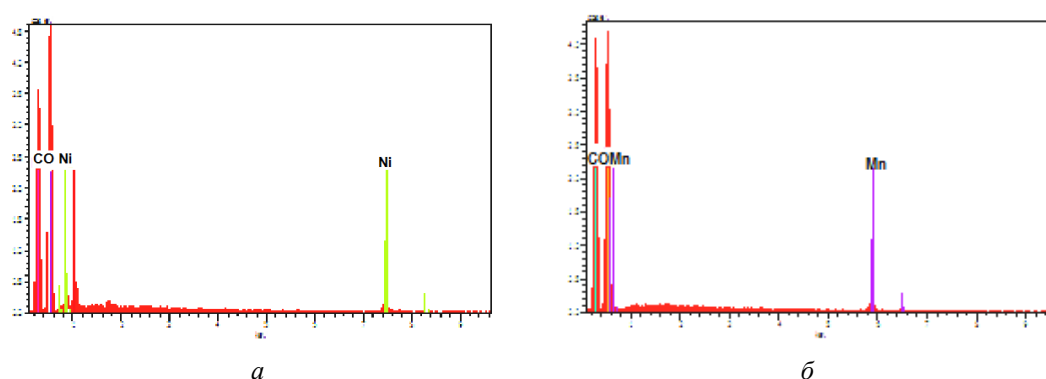


Рис. 1. Вид энергодисперсионных спектров НК оксидов никеля (а) и марганца (б) в матрице АГ

Морфология НК. Наноконпозиты оксидов металлов, высаженные из растворов, внешне представляют собой мелкодисперсные порошки различного цвета. Морфология поверхности полученных порошкообразных НК оксидов продемонстрирована на рис. 2. Наиболее типичной микроструктурой изучаемых объектов, окрашенных в бежево-зеленый NiO-АГ, бледный розовый MnO-АГ и бежевый цвет оксид висмута, являются достаточно однородные по размерам гранулы.

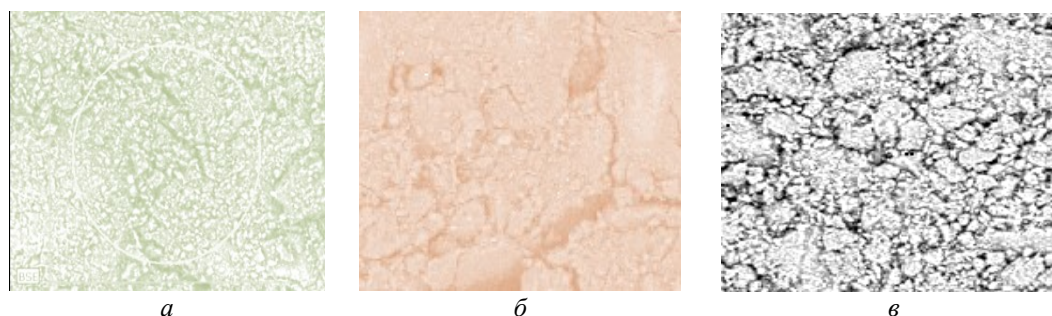


Рис. 2. Морфология поверхности НК оксидов никеля (а) марганца (б) и висмута (в) в матрице АГ

Спектры поглощения. Метод электронной спектроскопии был использован для мониторинга реакций получения водорастворимых оксидсодержащих НК с матрицей АГ. У исходного АГ, как и других ПС, поглощение в УФ- и видимой области отсутствует. Электронные спектры поглощения водных растворов наноконпозитов оксидов металлов с АГ в УФ- и видимой области представляют собой широкие малоразрешенные полосы со скрытыми максимумами, плавно ниспадающие в длинноволновую область. Длины волны λ скрытых максимумов поглощения в области плеча НК MeO-АГ составляют 270–330 (CoO-АГ), 270–330 (NiO-АГ), 245–270 (Bi₂O₃-АГ), 250–320 (MnO-АГ) и 237–245 нм (CuO-АГ). Рост интенсивности поглощения в области 280–440 нм для ряда НК оксидов металлов при увеличении содержания наночастиц MeO в составе наноконпозитов происходит вследствие известной концентрационной зависимости, ведущей к усилению процесса переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Me^{2+}$ при повышении доли наночастиц в наноконпозите, а также некотором их укрупнении.

Изучение особенностей рефракции водорастворимых наноразмерных оксидов металлов [13] показало, что рефракция НК оксидов переходных металлов зависит как от взаимосвязанного изменения содержания самого арабиногалактана и суммарного содержания оксида металла в наноконпозитах, так и от природы металлов, входящих в состав НК.

Размеры наночастиц. Морфология сформированных наночастиц изучена методом просвечивающей электронной микроскопии, что позволило оценить размеры образовавшихся частиц и их расположение друг относительно друга (рис. 3). На микрофото полученные наночастицы имеют строго определенную форму: они представлены в виде темных однородных округлых частиц, в которых электронная плотность выше, чем у окружающей их светлой области полимера, имеющего значительно более низкую электронную плотность. Так, средний размер НЧ оксидов висмута составляет 7 нм при содержании в образце 12,5 % Bi. Распределение наночастиц по размерам в НК

является контролируемым, мономодальным и достаточно узким. Например, в представленном образце доля НЧ оксидов висмута с размерами в интервале 5–7 нм составляет 83 %. Средний диаметр наночастиц NiO равен 10,3 нм, они имеют узкое распределение дисперсности: доля частиц с размерами 5–9 нм составляет 74 %. Расстояние между частицами сопоставимо с их диаметром, превышает его в несколько раз, из чего следует, что оксидные частицы пространственно разделены.

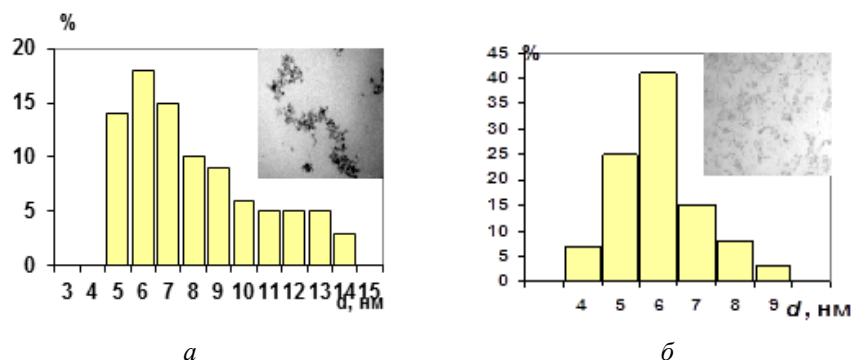


Рис. 3. Микрофотографии ТЭМ наночастиц и гистограммы распределения по размерам в нанокompозитах: *a* — NiO-АГ (4,9 % Ni) и *б* — Bi₂O₃-АГ (12,5 % Bi)

Рентгенодифракционный анализ. Установлено, что НК оксидов металлов MeO-АГ имеют двухфазную аморфно-кристаллическую структуру [10, 15]. Дифрактограммы НК, снятые в интервале углов $2\theta = 5\text{--}70^\circ$ характеризуются наличием интенсивного широкого гало в области углов $2\theta = 16\text{--}22^\circ$ с максимумом интенсивности при $18,2^\circ$, что свидетельствует о присутствии в НК арабиногалактана в рентгеноаморфном состоянии [8, 15]. Наличие на дифрактограммах в интервале углов 2θ $15\text{--}60^\circ$ нескольких уширенных рефлексов 111, 200, 220, характерных для дифракционных картин гидратированных оксидов никеля, кобальта или висмута, убедительно указывает на формирование в НК высокодисперсных оксидов металлов в матрице АГ. Это доказывает, что полученные НК являются наноструктурированными объектами, содержащими наночастицы оксидов металлов с соответствующей кристаллической решеткой, диспергированные в аморфной органической матрице.

ИК-спектроскопия. Показано, что при формировании исследованных наноразмерных оксидов металлов MeO они химически взаимодействуют с матрицей биополимера АГ. В ИК-спектрах НК MeO-АГ зафиксированы сигналы, характеризующие органическую матрицу арабиногалактана [ν , см^{-1} : 3422 (ОН), 2920 (CH_3 , CH_2 и CH), 1642 (H_2O), 1375, 1216, 1147–1077 (C–O), 886–776 (β -гликозидная связь)] и наличие связи O–Me. Различия в спектрах исходного АГ и НК MeO-АГ наблюдались в области 1100–400 см^{-1} . В этой области присутствуют низкоинтенсивные полосы характеристических частот колебаний связей Bi–O при 1076, 877, 790, 776, 569 см^{-1} ; связей Mn–O при 1077, 1041, 571, 436 см^{-1} . Для НК CoO-АГ и NiO-АГ установлено, что наиболее чувствительными к структурным особенностям НК являются линии в области спектра 800–1200 см^{-1} , обусловленные деформационными колебаниями O–H-групп, координированных с металлами, отличающиеся по интенсивности от таковых линий в спектре исходного АГ. Характер связывания предположительно заключается во взаимодействии между энергонасыщенной поверхностью наночастиц и гидроксильными группами АГ [14].

Закключение. Таким образом, в рамках общей концепции создания наноструктурированных функциональных материалов синтезированы нанокompозиты оксидов переходных металлов кобальта, никеля, марганца, цинка, меди и висмута из соответствующих прекурсоров с использованием матрицы природного полисахарида арабиногалактана.

Разработанная методология применима к получению большого числа оксидов с некоторыми вариациями для конкретных оксидов, зависящими от природы металла. Особенность НК оксидов переходных металлов, полученных предложенной вариацией конденсационного способа, заключается в том, что они характеризуются однородным фазовым составом, узким распределением дисперсности частиц, водорастворимостью и повышенной биосовместимостью.

Новые нанобиокомпозиты могут найти широкое применение как системы доставки фармакофоров в медицине и биологии и в качестве multifunctional оптических материалов.

Список источников

1. Микроэлементозы человека / А. П. Авцын [и др.]. М.: Медицина, 1991. 496 с.
2. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С. П. Губин [и др.] // Успехи химии. 2005. Т. 74, № 6. С. 539–574.
3. Biotests and Biosensors for Ecotoxicology of Metal Oxide Nanoparticles: A Minireview / A. Kahru [et al.] // Sensors. 2008. Vol. 8. P. 5153–5170.
4. Гервальд А. Ю., Грицкова И. А., Прокопов Н. И. Синтез магнитосодержащих полимерных микросфер // Успехи химии. 2010. Т. 79, № 3. С. 249–260.
5. Upconversion nanoparticles: design, nanochemistry, and applications in theranostics / G. Chen [et al.] // Chem. Rev. 2014. Vol. 114, No 10. P. 5161–5170.
6. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications / S. Laurent [et al.] // Chem. Rev. 2008. Vol. 108, No. 6. P. 2004–2010.
7. Структура и иммуномодулирующее действие арабиногалактана лиственницы сибирской и его металлопроизводных / В. И. Дубровина [и др.]. Иркутск: Аспринт, 2007. 145 с.
8. Нанобиокомпозиты благородных металлов на основе арабиногалактана: получение и строение / Б. Г. Сухов [и др.] // Журнал структурной химии. 2007. Т. 48, № 5. С. 979–984.
9. Дизайн оптически активных наноразмерных оксидов переходных металлов с иммунокорректирующими свойствами / Г. П. Александрова [и др.] // Четвертый научный форум «Новые материалы и перспективные технологии». 2018. С. 8–12.
10. Александрова Г. П., Сапожников А. Н., Сухов Б. Г. Наноразмерные оксиды кобальта и никеля с оптической активностью // VII Всерос. конф. по наноматериалам. 2020. С. 246–247.
11. Создание нанокомпозитов меди с перспективной антимикробной активностью / Г. П. Александрова [и др.] // Новые материалы и перспективные технологии: Пятый междисциплинарный научный форум. 2019. С. 37–41.
12. Синтез и характеристика нанокомпозитов ZnO-арабиногалактан. Новые материалы и перспективные технологии / Г. П. Александрова [и др.] // Пятый междисциплинарный научный форум. 2019. С. 32–36.
13. Александрова Г. П., Сухов Б. Г., Трофимов Б. А. Особенности рефракции водорастворимых наноразмерных оксидов переходных металлов // Материалы V Междунар. науч. конф. «Наноструктурные материалы — 2016: Беларусь — Россия — Украина». Минск, 2016. С. 217–220.
14. Нанобиокомпозиты фармакофорных оксидов железа и висмута с участием матрицы арабиногалактана / Г. П. Александрова [и др.] // ЖОХ. 2020. Т. 90, № 4. С. 619–629.
15. Магнитная активность наноструктурированных биополимерных наноманетиков / Г. П. Александрова [и др.] // Известия АН. Сер. Хим. 2010. № 12. С. 2261–2265.

References

1. Avtsyn A. P., Zhavoronkov A. A., Rish M. A., Storchkova L. S. *Mikroelementozy cheloveka*. [Human microelementoses]. Moscow, Medicine, 1991, 496 p.
2. Gubin S. P., Koksharov Yu. A., Khomutov G. B., Yurkov G. Yu. Magnitnye nanochasticy: metody polucheniya, stroenie i svoystva [Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties]. *Uspekhi himii* [Russ. Chem. Rev.], 2005, Vol. 74 (6), pp. 489–520.
3. Kahru A., Dubourguier H. C., Blinova I., Ivask A., Kasemets K. Biotests and Biosensors for Ecotoxicology of Metal Oxide Nanoparticles: A Minireview. *Sensors*, 2008, Vol. 8, pp. 5153–5170.
4. Gervald A. Yu., Gritskova I. A., Prokopov N. I. Sintez magnitsoderzhashchih polimernyh mikrosfer [Synthesis of magnetic polymeric microspheres]. *Uspekhi himii* [Russ. Chem. Rev.], 2010, Vol. 79 (3), pp. 219–229.
5. Chen G., Qiu H., Prasad P., Chen X. Upconversion nanoparticles: design, nanochemistry, and applications in theranostics. *Chem. Rev.*, 2014, Vol. 114, No. 10, pp. 5161–5170.
6. Laurent S., Forge D., Port M., Roch A., Robic C., Vander Elst L., Muller R. N. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chem. Rev.*, 2008, Vol. 108, No. 6, pp. 2004–2010.
7. Dubrovina V. I., Medvedeva S. A., Vityazeva S. A., Kolesnikova O. B., Aleksandrova G. P., Gutsol L. O., Grishchenko L. A., Chetveryakova T. D. *Struktura i immunomoduliruyushchee dejstvie arabinogalaktana listvennicy sibirskoj i ego metalloproduktov* [Structure and immunomodulatory action of Siberian larch arabinogalactan and its metal derivatives]. Irkutsk, 2007, 145 p.

8. Sukhov B. G., Aleksandrova G. P., Grishchenko L. A., Feoktistova L. P., Sapozhnikov A. N., Proidakova O. A., T'Kov A. V., Medvedeva S. A., Trofimov B. A. Nanobiokompozity blagorodnykh metallov na osnove arabinogalaktana: poluchenie i stroenie [Nanobiocomposites of noble metals based on arabinogalactan: preparation and properties]. *Zhurnal strukturnoj himii* [*J. Structural Chemistry*], 2007, Vol. 48, No. 5, pp. 922–927. (In Russ.).
9. Aleksandrova G. P., Sapozhnikov A. N., Dubrovina V. I., Sukhov B. G., Trofimov B. A. Dizajn opticheski aktivnykh nanorazmernykh oksidov perekhodnykh metallov s immunokorregiruyushchimi svojstvami [Design of optically active nanosized transition metal oxides with immunocorrective properties]. *Chetvertyj nauchnyj forum "Novye materialy i perspektivnye tekhnologii"* [4th interdiscipl. scientific forum New materials and advanced technologies], 2018, pp. 8–12. (In Russ.).
10. Alexandrova G. P., Sapozhnikov A. N., Sukhov B. G. Nanorazmernye oksidy kobal'ta i nikelya s opticheskoj aktivnost'yu [Nanosized oxides of cobalt and nickel with optical activity]. *VII Vserossijskaya konferenciya po nanomaterialam* [VII All-Russian Conference on Nanomaterials], 2020, pp. 246–247. (In Russ.).
11. Aleksandrova G. P., Sapozhnikov A. N., Sukhov B. G., Trofimov B. A. Sozdanie nanokompozitov medi s perspektivnoj antimikrobnogo aktivnost'yu. Novye materialy i perspektivnye tekhnologii [Creation of copper nanocomposites with promising antimicrobial activity. New materials and advanced technologies]. *Pyatyj mezhdisciplinarnyj nauchnyj forum* [5th interdiscipl. scientific forum], 2019, pp. 37–41. (In Russ.).
12. Aleksandrova G. P., Sapozhnikov A. N., Sukhov B. G., Trofimov B. A. Sintez i harakterizaciya nanokompozitov ZnO-arabinogalaktan. Novye materialy i perspektivnye tekhnologii [Synthesis and characterization of ZnO-arabinogalactan nanocomposites. New materials and advanced technologies]. *Pyatyj mezhdisciplinarnyj nauchnyj forum* [5th interdiscipl. scientific forum], 2019, pp. 32–36. (In Russ.).
13. Aleksandrova G. P., Sukhov B. G., Trofimov B. A. Osobennosti refrakcii vodorastvorimyh nanorazmernykh oksidov perekhodnykh metallov [Features of refraction of water-soluble nanosized oxides of transition metals]. *Materialy V Mezhdunarodnoj nauchnoj konferencii "Nanostrukturnye materialy — 2016: Belarus' — Rossiya — Ukraina"* [V Intern. scientific conf. Nanostructural materials — 2016: Belarus — Russia — Ukraine (NANO-2016)]. Minsk, 2016, pp. 217–220. (In Russ.).
14. Aleksandrova G. P., Sukhov B. G., Trofimov B. A., Sapozhnikov A. N., Boymirzaev A. S. Nanobiokompozity farmakofornyx oksidov zheleza i vismuta s uchastiem matricy arabinogalaktana [Nanobiocomposites of pharmacophoric iron and bismuth oxides with arabinogalactan matrix]. *Zhurnal organicheskoy himii* [Russ. J. Gen. Chem.], 2020, Vol. 90, No. 4, pp. 672–679.
15. Aleksandrova G. P., Grishchenko L. A., Bogomyakov A. S., Sukhov B. G., Ovcharenko V. I., Trofimov B. A. Magnitnaya aktivnost' nanostrukturirovannykh biopolimernykh nanomagnetikov [Magnetic activity of nanostructured biopolymeric nanomagnets]. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya Himicheskaya* [Russ. Chem. Bull.], 2010, Vol. 59, No. 12, pp. 2318–2322. (In Russ.).

Информация об авторе

Г. П. Александрова — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник.

Information about the author

G. P. Aleksandrova — PhD (Chemistry), Leading Researcher.

Статья поступила в редакцию 30.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 30.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.