_ ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ ____ И НАНОМАТЕРИАЛОВ _____

УДК 544.25.022.5+544.723.2.023.221+544.723.2.023.223

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ МЕТАЛЛ-МЕЗОГЕННЫХ НАНОСИСТЕМ СЕРЕБРО–ХОЛЕСТЕРИН И СЕРЕБРО–ТИОХОЛЕСТЕРИН

© 2019 г. Я. А. Громова^{*a*,*}, Б. А. Сарвин^{*a*}, Т. И. Шабатина^{*a*}

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия *e-mail: chemyaninka@mail.ru

Поступила в редакцию 05.07.2018 г.

Получены наночастицы серебра (НЧС) методом боргидридного восстановления из нитрата серебра с последующей стабилизацией холестерином и тиохолестерином в различных мольных соотношениях. По результатам ПЭМ средний размер НЧС, стабилизированных холестерином, составил 5.5 ± 0.8 нм, а тиохолестерином – 2.5 ± 0.4 нм. Расчет энергии модельной реакции взаимодействия серебра с лигандами показал, что тиохолестерин является более сильным стабилизатором НЧС. Полученные НЧС, стабилизированные тиохолестерином, использованы, как модификаторы поверхности силикагеля. Построены изотермы адсорбции и определены количественные характеристики адсорбции НЧС на силикагеле. Лучшие количественные показатели адсорбции получены для мольного соотношения НЧС : тиохолестерин = 1 : 2. Гибридные металл-мезогенные наносистемы "НЧС–тиохолестерин" использованы как хиральные матрицы для разделения ряда тестовых оптически активных веществ методом TCX с коэффициентом селективности 1.6.

Ключевые слова: наночастицы серебра, тиохолестерин, холестерин, адсорбция, силикагель **DOI:** 10.1134/S0044453719020146

В последние годы внимание исследователей все больше привлекают физико-химические свойства наночастиц различных металлов [1]. Серебро — один из металлов, чьи свойства, а также способы получения наночастиц, хорошо изучены и описаны в литературе [2]. Однако, наночастицы серебра (НЧС) в чистом виде нестабильны. В связи с этим в настоящее время исследователи изучают возможность использования НЧС совместно с различными органическими лигандами, лекарственными препаратами и полимерами [3]. Представители класса холестерических жидких кристаллов (ХЖК) – холестерин и тиохолестерин – также вызывают интерес исследователей ввиду своих уникальных физико-химических и оптических свойств [2]. Стабилизация НЧС такими лигандами приводит к образованию самоупорядоченных и самоорганизованных матриц, обладающих оптической активностью. Модифицирование подобными матрицами поверхностей силикагелей позволяет описать процесс адсорбции, а также открывает новые пути для исследований в области хиральной хроматографии [4]. Таким образом, изучение физико-химических свойств гибридных металл-мезогенных систем на основе "НЧС-ХЖК" является актуальным. Цель настоящей работы – получение гибридных наносистем серебро-холестерин и серебро-тиохолестерин и

изучение их структурных и физико-химических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез НЧС, стабилизированных холестерином и тиохолестерином, проводили модифицированным методом боргидридного восстановления ионов серебра в двухфазной водно-органической среде с межфазным переносчиком тетра-ноктиламмония бромидом в присутствии стабилизирующего мезогенного лиганда холестерина и тиохолестерина (99.99% (Мегк, Германия)) [5]. Для синтеза использовали следующие реагенты: AgNO₃ ("Merk", 99.99%), NaBH₄ ("Merk", 99.99%), C₂₇H₄₆S ("Merk", 99.99%), тетра-н-октиламмония бромид ("Merk", 99.99%), толуол ("ч.д.а."). Варьируя концентрации исходных реагентов, синтезировали гибридные наносистемы НЧС-холестерин (мольное соотношение 1:25, образец 1) и НЧС-иохолестерин (образец 2) с мольным соотношением 1:5, 1:2 и 1:1.

Для оценки состава исследуемых образцов использовали метод атомной абсорбции и спектрофотометрии с экстракцией серебра из водного раствора органическим реагентом дитизоном в четыреххлористом углероде. Для удаления органической матрицы проводили мокрую минерали-

зацию образцов, основанную на их растворении в концентрированной азотной кислоте. Для метода атомной абсорбции стандартные водные растворы серебра готовили путем растворения 20 мг серебряной фольги в 2 мл азотной кислоты ("ос.ч. 18-4", ГОСТ 11125-84) с последующим разбавлением дистиллированной водой до 100 мл. Исходный раствор с концентрацией 0.2 мг/мл использовали для приготовления серии стандартных растворов серебра с концентрациями в диапазоне 0.00005-0.002 мг/мл. Растворы фотометрировали в одинаковых условиях при длине волны 321.8 нм на двухлучевом атомно-абсорбционном спектрометре THERMO FISHER SCIENTIFIC серии iCE 3000 с пламенной атомизацией в воздушно-ацетиленовом пламени и программным обеспечением SOLAAR. Далее проводили фотометрирование растворов образца 2. Измерения проводили 3 раза для статистической обработки данных, на основании полученных результатов строили градуировочный график.

Для проведения спектрофотометрического определения серебра с экстракцией предварительно очищенным дитизоном ("Химмед", "ч.д.а.", ГОСТ 10165-79) в четыреххлористом углероде ("Экос", "ч.д.а.") в 5 мерных колб емкостью 100 мл добавляли по 1 мл водного раствора серебра с концентрациями в диапазоне 0.01-0.05 мг/мл. Далее к растворам добавляли по 1 мл раствора 4М HNO₃ и 5 мл раствора дитизона, встряхивали в течение 5-10 мин до появления оранжево-желтой окраски. После отстаивания и разделения фаз органическую фазу отбирали и переносили в кювету для фотометрирования, регистрировали пики поглощения дитизоната серебра при 461 нм на спектрофотометре Jasco V-770 (Jasco, Япония) в интервале длин волн 200-800 нм. Далее проводили фотометрирование растворов образца 2. Измерения проводили 3 раза для статистической обработки данных, на основании полученных результатов строили градуировочный график.

Для оценки структурно-морфологических характеристик были получены микрофотографии НЧС образцов 1 и 2. Для этого использовали просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) "LEO912 AB OMEGA", ускоряющее напряжение 100 кВ ("Carl Zeiss SMT AG Oberckochen", Германия). Образцы готовили нанесением 1-2 мкл золя на покрытую формваром медную сетку (d = 3.05 мм), затем сушили на воздухе. На основе микрофотографий ПЭМ были получены средние размеры НЧС и построена гистограмма распределения НЧС по размерам.

Для проведения адсорбции поверхность силикагеля марки "BP-SIL Zorbax Bulk Packing 7µ" (Agilent Technologies, США) модифицировали образцом 2. Приготовление стандартных растворов НЧС в толуоле проводили последовательным разбавлением исходного раствора с концентрацией 2.0 мг/мл в диапазоне 0.2–2.0 мг/мл с шагом в 0.2 мг/мл, после чего строили градуировочную зависимость. Адсорбционное равновесие в системе НЧС-силикагель изучали при температуре 295 ± 2 К в статистических условиях методом переменных концентраций. Навеску силикагеля массой 0.01 ± 0.002 г в воздушно-сухом состоянии приводили в контакт с 6.0 мл раствора НЧС известной концентрации и выдерживали при заданной температуре и постоянном перемешивании в течение 1 ч на механической мешалке C-MAGHS 7 (ІКА, Германия). Адсорбцию проводили из растворов НЧС в толуоле в интервале концентраций. Равновесные фазы отделяли центрифугированием в течение 15 мин при 6000 об/мин (центрифуга "C50" (Elmi, Латвия)). Надосадочную жидкость анализировали на спектрофотометре "LIFE-SCIENCE" (JENWAY, Великобритания) при длине волны 470 нм.

Для построения изотермы адсорбции снимали спектры диффузионного отражения в видимой области модифицированных гибридными НЧС силикагелевых пластин для ТСХ Полисорб (SiO₂, 10 мкм) на спектрофотометре с приставкой диффузионного отражения "SHIMADZU CS-9001PC" (Япония).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Состав и структурно-морфологические характеристики образцов

В качестве органических лигандов для стабилизации НЧС использовали представителей класса ХЖК – холестерин и его серосодержащий аналог тиохолестерин [2]. Синтез гибридных НЧС, стабилизированных мезогенными лигандами (холестерином и тиохолестерином), проводили модифицированным борогидридным методом, предусматривающим восстановление ионов серебра из нитрата серебра с помощью боргидрида натрия в двухфазной водно-органической системе с межфазным переносчиком тетра-н-октиламмония бромидом в присутствии стабилизирующего мезогенного лиганда. Данный метод химического восстановления выбран как наиболее простой, экспрессный и не требующий оборудования [5]. В процессе стабилизации образуюшиеся НЧС связываются с атомом –О из холестерина и атомом -S из тиохолестерина, образуя гибридные наносистемы [6]. Важными параметрами таких систем являются размер и форма образующихся НЧС, влияние на которые оказывает природа лиганда и его количество по отношению к НЧС, а также концентрация и массовая доля серебра в образцах. Для определения среднего раз-



Рис. 1. Микрофотография ПЭМ (а) и гистограмма распределения НЧС по размерам (б) для образца 1.

мера и формы НЧС были получены электронные микрофотографии методом ПЭМ.

На рис. 1 представлены электронная микрофотография (а) и гистограмма распределения (б) НЧС по размерам для образца 1. Видно, что НЧС образуют плотноупакованный слой и имеют сферическую форму. На основании статистической обработки данных выявлено, что средний размер НЧС, стабилизированных холестерином (образец 1) составил 5.5 ± 0.8 нм. На рис. 2 приведены микрофотография НЧС для образца 2, а также гистограмма распределения (б) НЧС по размерам. НЧС имеют сферическую форму, однако их размер оказался меньше и составил 2.5 ± 0.4 нм (мольное соотношение НЧС: тиохолестерин = = 1:5). Размеры НЧС для соотношения НЧС : тиохолестерин = 1 : 2 и 1 : 1 составили 2.2 ± ± 0.4 и 2.1 ± 0.4 нм соответственно. С увеличением содержания стабилизирующего мезогенного лиганда тиохолестерина размер НЧС закономерно уменьшается, однако сильного размерного эффекта не выявлено, доверительные интервалы средних значений перекрываются [7].

Таким образом, размеры НЧС в образце 1 оказались больше, чем в образце 2. Для объяснения полученных результатов ранее в лаборатории были проведены квантово-химические расчеты, которые позволили оценить прочность связывания НЧС с холестерином и тиохолестерином по энергии модельных реакций. В работе [8] представлены результаты, показывающие, что тиохолестерин — более сильный стабилизатор НЧС, чем холестерин. Эти результаты хорошо согласуются с теоретическими представлениями о том, что ковалентная связь S—Ag в тиохолестерине более прочная, чем связь O—Ag в холестерине. Дальнейшие результаты исследования представлены для мезогенного лиганда тиохолестерина.

Для оценки состава образцов (концентрации и массовой доли серебра в гибридных матрицах) использовали два метода анализа. Метод атомной абсорбции (ААС) – чувствительный и точный одноэлементный метод анализа. В качестве второго метода определения серебра в гибридных матрицах использовали метод спектрофотометрии с экстракцией серебра из водного раствора органическим реагентом – дитизоном в четыреххлористом углероде. Дитизоновый метод основан на поглощении комплекса дитизоната серебра при длине волны 461 нм. Спектрофотометрия – универсальный и широко используемый на практике количественный метод определения серебра ввиду доступности реагентов и оборудования. По результатам ААС концентрации (с, мг/мл) и массо-



Рис. 2. Микрофотография ПЭМ (а) и гистограмма распределения НЧС по размерам (б) для образца 2 (мольное соотношение НЧС : тиохолестерин = 1 : 5).

вые доли серебра (*w*, %) в образце 2 составили: $(0.0286 \pm 0.006) \times 10^{-3}$ мг/мл и $2.39 \pm 0.03\%$ для соотношения HЧC : тиохолестерин = 1 : 2 и (0.0235 $\pm \pm 0.0004$) × 10⁻³ мг/мл и 1.96 $\pm 0.04\%$ для соотношения НЧС: тиохолестерин = 1:5; определенные методом спектрофотометрии данные параметры составили (38.8 \pm 0.2) мг/мл, 2.36 \pm 0.04% и (35.3 ± 0.1) мг/мл, $1.98 \pm 0.04\%$ соответственно. С увеличением содержания мезогенного лиганда тиохолестерина происходит более сильная стабилизация НЧС и наблюдается закономерное уменьшение концентрации и массовой доли серебра при переходе от мольного соотношения 1:5 к 1:2. Количественные показатели метода спектрофотометрии, такие как чувствительность и точность, а также предел обнаружения серебра уступают данным показателям в методе ААС.

Адсорбция НЧС на поверхности силикагеля

Для построения изотермы адсорбции НЧС на силикагеле в первую очередь необходимо определить длину волны, при которой наблюдается максимальное поглощение. Для растворов НЧС в толуоле в диапазоне концентраций от 0.2–2.0 мг/мл были сняты спектры плазмонного поглощения растворов НЧС и спектры диффузионного отражения в видимой области модифицированного гибридными НЧС поверхности силикагелевой пластины (рис. 3). Как видно из приведенной зависимости, максимум поглощения соответствует длине волны 470 нм, что хорошо согласуется с литературными данными. Увеличение концентрации НЧС в растворе приводит к росту значений оптической плотности, что свидетельствует о выполнении закона Бугера–Ламберта–Бера.

В качестве адсорбента в работе использовали силикагель [9], предварительно активированный раствором щелочи для образования на его поверхности отрицательно заряженных силанольных групп [10]. Адсорбцию проводили из растворов НЧС, стаблизированных тиохолестерином (образец 2) с разным мольным соотношением НЧС : тиохолестерин (1 : 1, 1 : 2 и 1 : 5) для выявления закономерностей и описания механизма адсорбции, а также для сравнения количественных характеристик адсорбции во всех трех случаях. На рис. 4–6 представлены изотермы адсорбции НЧС на силикагеле для разных мольных соотношений. Как видно, характер зависимостей, а также механизмы адсорбции различны. Для соотношений 1:1 (рис. 4) и 1:2 (рис. 5) изотерма адсорбции имеет вид изотермы БЭТ, т.е. адсорбция полимолекулярна. На начальных линейных участках виден вклад взаимодействий адсорбатадсорбат, НЧС образуют агрегаты. В случае соотношения 1:5 (рис. 6) адсорбция мономолекулярна. Для количественного описания равновесия адсорбции в интервале концентраций, отвечающих образованию монослоя НЧС, использована модель Ленгмюра. Для определения значений констант, входящих в уравнение изотермы Ленгмюра, использовали начальные линеаризованные участки уравнения данных моделей. Полученные значения параметров, входящие в уравнение модели Ленгмюра рассчитаны на основании изотерм адсорбции для всех мольных соотношений НЧС : тиохолестерин. В табл. 1 представлены количественные характеристики адсорбции: количество адсорбируемых НЧС на 1 г поверхности силикагеля (Q, мг/г) и оптимальная концентрация (с, мг/мл) НЧС, которая необходима для образования монослоя на поверхности адсорбента. Как показали результаты, оптимальные количественные характеристики получены для соотношения НЧС : тиохолестерин = 1 : 2. Эта гибридная система, иммобилизованная на поверхность силикагеля, гидрофобна, так как единственный полярный заместитель (-SH группа тиохолестерина) эффективно взаимодействует с поверхностными центрами НЧС и мало смещает электронную плотность с холестеринового цикла. Серебро является хорошей якорной группой, которая, как показано в более ранних исследованиях, имеет частично положительный заряд [11]. Таким образом, адсорбция гибридных НЧС может быть обусловлена электростатическим взаимодействием между положительно заряженными частицами серебра и отрицательно заряженными силанольными группами на поверхности силикагеля [12]. На рис. 7 представлено схематическое изображение поверхности силикагеля, модифицированного НЧС, стабилизированных жидкокристаллическим лигандом.

Гибридные металл-мезогенные системы серебро-тиохолестерин являются перспективными материалами, позволяющими разделять смеси энантиомеров различными хроматографическими методами анализа. Тиохолестерин — оптически активная молекула и обладает хиральностью, образуя пространственно упорядоченные спиральные жидкокристаллические структуры — холестерические мезофазы. Известно, что эффект "гость—хозяин" имеет большое значение для практического использования жидкокристаллических систем, включающих гостевые молекулы органических и неорганических соединений [13].



Рис. 3. Спектры диффузионного отражения в видимой области модифицированных гибридными НЧС силикагелевых пластин.



Рис. 4. Изотерма адсорбции, полученная после модифицирования поверхности силикагеля раствором НЧС для образца 2 (мольное соотношение НЧС : тиохолестерин = 1 : 1).



Рис. 5. Изотерма адсорбции, полученная после модифицирования поверхности силикагеля раствором НЧС для образца 2 (мольное соотношение НЧС : тиохолестерин = 1 : 2).



Рис. 6. Изотерма адсорбции, полученная после модифицирования поверхности силикагеля раствором НЧС для образца 2 (мольное соотношение НЧС : тиохолестерин = 1 : 5).

Таким образом, подобные гибридные металл-мезогенные системы можно использовать в качестве хиральных матриц для модифицирования поверхности различных силикагелей с целью разделения оптически активных веществ. В работе [14] показано, что применение хиральной матрицы на основе силикагеля, модифицированного НЧС, стабилизированных тиохолестрином, приводит к разделению тестовых оптически активных веществ методом тонкослойной хроматографии (TCX). В качестве подложки для получения хиральных матриц использовали силикагелевые пластинки для ТСХ, импрегнирование пластинок проводили путем двукратного нанесения раствора НЧС в толуоле с помощью распылителя. В качестве подвижной фазы (П Φ) в работе использовали смесь ацетонитрил : вода в объемном соот-Обработку ношении 1:1. полученных хроматограмм проводили методом видеоденситометрии. Гибридные наносистемы на основе НЧС, стабилизированных тиохолестерином, проявляют энантиоселективность по отношению к изомерам 2,2'-диамино-1,1'-бинафтола и трифтор-1-(9-антранил) этанола (ТФАЭ), коэффициент селективности составил $\alpha = 1.6$ [14].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 16–13–10365а.

Таблица 1. Количественные характеристики адсорбции НЧС на поверхности силикагеля для различных мольных соотношений серебро : тиохолестерин (α)

α	с, мг/мл	Q, мг/г
1:1	2.5	45
1:2	1.2	80
1:5	1.5	20



Рис. 7. Изображение поверхности силикагеля, модифицированного НЧС, стабилизированных жидкокристаллическим лигандом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Sergeev G.B. Nanochemistry. Elsevier B.V. Amsterdam, 2006. P. 249.
- 2. *Блинов Л.М.* Жидкие кристаллы. Структура и свойства. М., 2013.
- 3. *Klabunde K.J., Richards R.M.* Nanoscale Materials in Chemistry. 2-nd ed. N.Y., 2009. P. 778.
- 4. Алленмарк С. Хроматографическое определение энантиомеров. Пер. с англ. М., 1991.
- 5. *Belyaev A.A., Shabatina T.I., Sergeev G.B.* // Moscow. Univ. Chem. Bull. 2009. V. 50. № 4. P. 228.
- 6. Shabatina T.I., Vovk E.V., Ozhegova N.V., Morosov Yu.N., Nemukhin A.V., Sergeev G.B. // Materials Science and Engineering C. 1999. V. 40. № 2. P. 129.
- 7. *Shabatina T.I., Belyaev A.A., Sergeev G.B.* // Molecular Crystals and Liquid Crystals. 2011. V. 540. P. 169.
- Ермилов А. Ю., Лукьянова Е.С., Громова Я.А., Шабатина Т.И. // Вестн. Моск. ун-та. 2018. № 5 (в печати).
- Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г.В. Лисичкина. М., 1986. С. 286.
- Pesek J.J., Matyska M.T., Dawson G.B. et al. // J. Chromatogr. A. 2003. V. 986. P. 253.
- 11. Shabatina T.I., Belyaev A.A., Sergeev G.B. // BioNano-Science, 2013. V. 3. № 3. P. 289.
- Shabatina T.I., Belyaev A.A., Morozov Yu.N. // Molecular Crystals and Liquid Crystals. 2016. V. 688. P. 55.
- Shabatina T.I., Gromova Ya.A., Anistratova E.S., Belyaev A.A. // Ibid. 2016. V. 632. P. 64.
- Gromova Ya.A., Anistratova E.S., Shabatina T.I. et al. // Moscow. Univ. Chem. Bull. 2016. V. 71. № 1. P. 16.