

ПОЛИМЕРНЫЕ, БИООРГАНИЧЕСКИЕ И ГИБРИДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 544.77.022; 547.022; 549.31

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА СЕЛЕНА В ПОЛИСАХАРИДНЫХ МАТРИЦАХ АРАБИНОГАЛАКТАНА И КРАХМАЛА

© 2021 г. М. В. Лесничая^{1,*}, Б. Г. Сухов¹

¹ Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия

*E-mail: mlesnichaya@mail.ru

Поступила в редакцию 05.05.2020 г.

После доработки 17.08.2020 г.

Принята к публикации 11.12.2020 г.

Новые водорастворимые SeS₂-содержащие нанокомпозиты получены в результате ионообменного взаимодействия селенистой кислоты с сульфидом аммония в водной среде с использованием природных полисахаридов арабиногалактана и крахмала в качестве стабилизаторов наночастиц. С помощью комплекса физико-химических методов (просвечивающая электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ, динамическое рассеяние света) установлено, что нанокомпозиты формируются в виде сферических наночастиц кристаллического SeS₂ размером 5–140 нм, диспергированных в полисахаридных матрицах. Установлено определяющее влияние типа стабилизирующей матрицы и соотношения реагирующих веществ на наноморфологические характеристики получаемых материалов.

DOI: 10.1134/S1992722321020096

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении последнего десятилетия наблюдается неослабевающий интерес исследователей к разработке эффективных методов синтеза новых перспективных наноматериалов и поиску потенциальных областей их применения [1–3]. Основной причиной данного явления можно назвать проявление качественно новых или многократное усиление известных свойств материалов при их структурном переходе из объемного *bulk*-состояния в наноразмерное [4, 5].

Задача создания новых эффективных материалов наиболее остро поставлена в области биомедицины [6] и оптоэлектроники [7]. Одними из наиболее исследуемых объектов, имеющих высокий потенциал применения в данных областях, являются наночастицы селена [8] и серы [9]. Так, согласно [10–13] наночастицы селена (HCS⁰) обладают наименьшей токсичностью среди всех органических и неорганических соединений селена наряду с сохранением широкого профиля биологической активности, в частности антиоксидантной, противоопухолевой, антимицробной, противовоспалительной и другими. Характер проявления той или иной биологической активности, а также токсичность HCS⁰ являются размер-зависимыми. Это позволяет регулировать их действие посредством варьирования размера HCS⁰ [14].

Аналогичные результаты получены для наночастиц серы (HCS⁰), нашедших свое применение в качестве антибактериальных и химиотерапевтических агентов [9, 15]. Отметим успешное использование данных HCS⁰ в оптоэлектронике в качестве материалов катода высокопроизводительных литий-ионных батарей [16–18].

Сульфид селена является веществом, потенциально сочетающим в себе биологические и электронные свойства селена и серы. Обширное применение сульфида селена в биомедицине, а именно в дерматологии, основано на его фунгицидном и цитостатическом (антимитотическом) эффекте [19]. Он является противогрибковым агентом в отношении *Malassezia furfur*, *Microsporum sp.*, включая *Microsporum audouinii* и *Microsporum canis*, *Pityrosporon sp.*, *Trichophyton sp.*, включая *Trichophyton schoenleinii* и *Trichophyton tonurans*. Кроме того, сульфид селена замедляет рост гиперпролиферативных клеток при себорее и уменьшает выработку эпидермального и фолликулярного эпителиальных корнеоцитов [20]. Наночастицы SeS₂ сохраняют весь профиль противогрибковой активности *bulk*/SeS₂, а также в отличие от HCS⁰ или HCS⁰ обладают более высокой проводимостью. Это позволяет получать на их основе аккумуляторы с высокой пропускной способностью, чрезвычайно стабильным циклом (до 2000 циклов) и превосходной емкостью [21, 22].

Среди существующих методов синтеза SeS_2 особо следует отметить группу химических методов. В их основе лежит взаимодействие прекурсоров Se и S в присутствии стабилизатора. Основными преимуществами данной группы методов являются отсутствие специального дорогостоящего аппаратного оформления, доступность используемых реагентов, легкость стандартизации, высокая воспроизводимость и отсутствие необходимости дополнительной очистки получаемых наноматериалов от непрореагировавших остатков и побочных продуктов микробиологического происхождения (как в случае генерирования H_4SeS_2 с использованием растительных экстрактов или микроорганизмов) [23–25].

В данной работе для синтеза H_4SeS_2 использовали подход, в основе которого лежит способность природных полисахаридов арабиногалактана (АГ) и крахмала (Кр) стабилизировать поверхность НЧ различной природы. При этом формируется единая гибридная водорастворимая органо-неорганическая система “ядро (H_4SeS_2)/оболочка (полисахаридная матрица)”. В частности, на основе данного подхода в [26–31] были получены водорастворимые агрегативно устойчивые нанокомпозиты, представляющие собой наночастицы Ag^0 , Au^0 , Fe_3O_4 , Pd^0 , Se^0 и др., стабилизированные АГ и Кр.

Использованные стабилизирующие агенты – АГ и Кр – являются доступными природными водорастворимыми полисахаридами. Они широко применяются в пищевой и фармацевтической промышленности и обладают комплексом собственной биологической активности (иммуномодулирующая, мембранотропная, противовоспалительная, гипополидемическая, детоксикационная) [32]. Включение H_4SeS_2 в полисахаридные матрицы АГ и Кр позволит получить материалы, сочетающие в себе как все перечисленные выше свойства полисахаридов, так и ценные биологические и оптические свойства SeS_2 .

Вследствие определяющего влияния размера НЧ на их физико-химические и биологические свойства получение частиц в требуемом размерном диапазоне становится основным критерием оценки возможности их дальнейшего применения. Размер формирующихся частиц находится в зависимости от условий их получения. Поэтому его контроль возможен посредством варьирования условий синтеза, в том числе типа стабилизатора и количественного соотношения реагентов.

Целью данной работы является разработка оптимальных условий синтеза наночастиц сульфида селена в стабилизирующих матрицах арабиногалактана и крахмала с оценкой степени их влияния на наноморфологические характеристики получаемых материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали АГ лиственницы Сибирской (*Larix Sibirica*). Извлечение и очистку АГ проводили согласно методике, представленной в [33]. Молекулярная масса АГ, определенная ранее методом высокоэффективной жидкостной хроматографии [27], составила 42.3 кДа. Водный 20%-ный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (Sigma Aldrich), H_2SeO_3 (Вектон), водорастворимый крахмал (Рехим), этанол (Рехим) использовали без дополнительной очистки. Средневязкостная молекулярная масса крахмала, определенная вискозиметрическим методом с использованием его 0.005%-ного водного раствора по методике, подробно описанной в [34], составила 326 кДа.

ИК-спектры снимали в КВг в диапазоне частот $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ на приборе Varian Resolutions Pro. Перед измерением навеску КВг массой 800 мг измельчали и тщательно смешивали с навеской анализируемого образца массой 4 мг, после чего проводили прессование смеси в таблетку толщиной 0.93–0.94 мм на прессе “Dezimalpresse DP 36” при давлении $170\text{ кгс}\cdot\text{см}^{-2}$.

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре “Bruker D8 ADVANCE”, оснащенном зеркалом Геббеля, в Cu-излучении в режиме locked Coupled с экспозицией 1 с для фазового анализа и 3 с для расчета параметра ячейки и размера области когерентного рассеяния.

Спектры поглощения 0.2%-ных водных растворов SeS_2 -содержащих нанокомпозитов на основе АГ и Кр регистрировали относительно дистиллированной воды в 1 см кварцевой кювете в интервале длин волн 190–1000 нм на спектрофотометре UNICO 2800 UV/VIS.

Микрофотографии образцов получали на просвечивающем электронном микроскопе “Leo 906 E”. Для микроскопического исследования навеску анализируемого образца массой 2–3 мг растворяли в воде. Разбавление проводили до оптической плотности конечного раствора 0.1. Каплю полученного раствора нанокомпозита помещали на формваровую пленку-подложку с последующим высушиванием на воздухе и микроскопическим исследованием. Для измерения размера частиц использовали программу IPWin45. Распределение НЧ получали с помощью статистической обработки не менее семи микрофотографий разных полей анализируемой подложки для получения данных о размере 900–1000 частиц.

Элементный анализ (ЭА) состава проведен методом рентгеновского энергодисперсионного микроанализа на электронном сканирующем микроскопе Hitachi TM 3000 с X-ray детектором SDD XFlash 430-4 и на CHNS-анализаторе Flash 2000 фирмы Thermo Scientific.

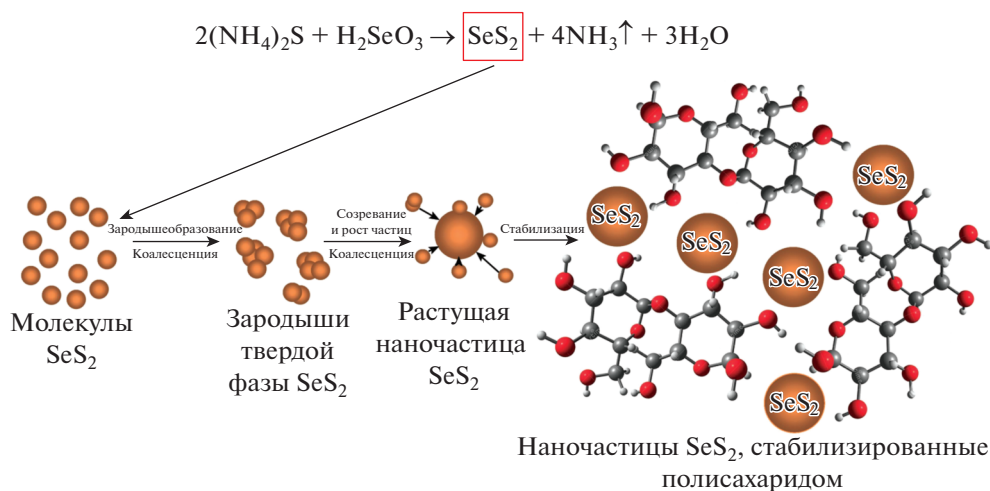


Рис. 1. Предполагаемая схема синтеза полисахарид-стабилизированных наночастиц SeS_2 .

Гидродинамические радиусы (R_h) HЧSeS_2 и макромолекул исходных АГ и Кр определяли методом динамического рассеяния света (ДРС) на корреляционном спектрометре Photocor Com-rast-Z (источник света – термостабилизированный полупроводниковый лазер мощностью 20 мВт с длиной волны $\lambda = 638$ нм) под углом 90° . Анализ автокорреляционной функции проводили с помощью программы обработки данных ДРС Dypals. Величины R_h рассчитывали из значений коэффициентов диффузии (D) по уравнению Эйнштейна–Стокса $R_h = kT/6\pi\eta_0 D^*$ (η_0 – вязкость растворителя, k – константа Больцмана, T – температура). Растворы для анализа готовили разбавлением 0.5 мл реакционной смеси в 2 мл дистиллированной воды, предварительно отфильтрованной через шприцевой фильтр, после чего полученный разбавленный раствор еще раз очищали фильтрованием через шприцевой фильтр (0.22 мкм). Время измерения составляло не менее 200 с. Измерение повторяли трижды.

МЕТОДИКА СИНТЕЗА SeS_2 -СОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ

К раствору АГ или Кр (1.0 г в 50 мл H_2O) при комнатной температуре и интенсивном перемешивании добавляли 5 мл водного раствора, содержащего 0.16–0.82 ммоль H_2SeO_3 . После этого смесь нагревали до 40°C и перемешивали в течение 15 мин. Далее в реакционную смесь по каплям добавляли раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в количестве 51–254 мкл. Раствор приобрел желто-оранжевую окраску. Время синтеза наноконкомпозитов составило 30 мин при постоянном перемешивании и температуре 45°C . Выделение и очистку SeS_2 -содержащих наноконкомпозитов осуществляли высаживанием охлажденной до комнатной температуры

реакционной смеси в четырехкратный избыток этанола. Осадок многократно промывали этанолом на фильтре, отфильтровывали и высушивали на воздухе. Полученные наноконкомпозиты представляли собой водорастворимые порошки красно-оранжевого цвета с выходом 92–95% и содержанием сульфида селена 2.05–12.0%. ЭА, найдено (%): АГ: Н – 6.1, С – 41.5; $\text{SeS}_2/\text{АГ}$ (2.05% SeS_2): Н – 5.7, С – 42.0, Se – 1.2, S – 0.85; $\text{SeS}_2/\text{АГ}$ (6.0% SeS_2): Н – 5.14, С – 40.0, Se – 3.3, S – 2.67; $\text{SeS}_2/\text{АГ}$ (12.0% SeS_2): Н – 5.35, С – 41.97, Se – 6.6, S – 5.35; крахмал: Н – 6.4, С – 42.7; $\text{SeS}_2/\text{Кр}$ (2.07% SeS_2): Н – 5.57, С – 41.87, Se – 1.23, S – 0.87; $\text{SeS}_2/\text{Кр}$ (12.0% SeS_2): Н – 5.79, С – 41.4, Se – 6.5, S – 5.4. ИК, КВг (v^{-1}), АГ: 3422 cm^{-1} (О–Н), 2920 cm^{-1} (С–Н), 1642 cm^{-1} (О–Н адсорбированной воды), 886–1216 cm^{-1} (С–О антисимметричные колебания С–О–Н- и С–О–С-групп); крахмал: 3433 cm^{-1} (О–Н), 2928 cm^{-1} (С–Н), 1637 cm^{-1} (О–Н адсорбированной воды), 1080, 1021, 931 cm^{-1} (С–Н-, С–О-, С–С-колебания связей D-глюкопиранозного кольца).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез наночастиц SeS_2 осуществлен в результате ионообменного взаимодействия водных растворов сульфида аммония и селенистой кислоты в среде водного раствора полисахаридных матриц Кр и АГ (рис. 1).

Результатом данной реакции является формирование молекул сульфида селена с последующим их объединением и кристаллизацией в НЧ. Процесс формирования НЧ проходит множество стадий, первой из которых является образование молекул SeS_2 [35]. Вследствие высоких скоростей протекания реакций ионного обмена образова-

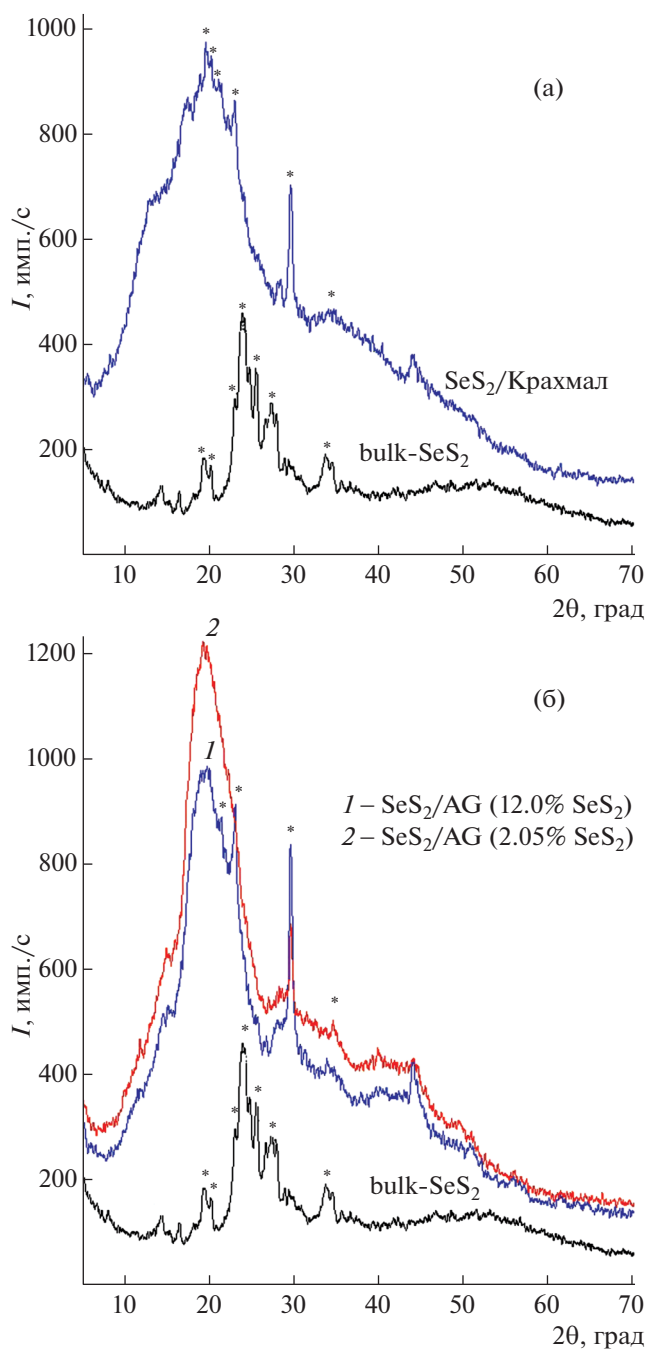


Рис. 2. Рентгенограммы SeS_2 -содержащих наноконкомпозитов на основе крахмала (а) и арабиногалактана (б) с различным содержанием наночастиц SeS_2 в составе.

ние SeS_2 в реакционной среде теоретически полностью завершается к окончанию первой стадии процесса. При достижении критической концентрации молекул SeS_2 в реакционной среде запускается процесс их коалесценции с образованием зародышей новой (неорганической твердой) фазы с последующим их ростом и созреванием до

HCS_2 . Основным фактором, определяющим скорость данных процессов, является диффузия сформированных молекул SeS_2 к поверхности растущей НЧ. Диффузия зависит от молекулярно-массовых и вязкостных характеристик полисахаридов, присутствующих в составе реакционной среды.

Пассивация энергонасыщенной поверхности HCS_2 и обеспечение их агрегативной устойчивости происходит вследствие адсорбции на их поверхности полисахаридных макромолекул АГ и Кр (стерическая стабилизация), а также вследствие электростатической стабилизации поверхности НЧ высокополярными функциональными группами макромолекул полисахаридов АГ и Кр (гидроксильными, терминальными карбонильными). При этом формируется единая гибридная устойчивая водорастворимая система наноядро (HCS_2)/полисахаридная матрица.

Согласно данным рентгенодифракционного анализа (РДА) все полученные наноконкомпозиты являются аморфно-кристаллическими веществами. Их дифрактограммы характеризуются наличием гало аморфной фазы биополимерной матрицы АГ и Кр и набором уширенных рефлексов различной интенсивности в области $2\theta = 14^\circ\text{--}29^\circ$, принадлежащих нанокристаллическим частицам SeS_2 (рис. 2а). Средние размеры кристаллитов SeS_2 , вычисленные по формуле Дебая–Шеррера, в зависимости от типа стабилизатора и их количества в композите варьируют в интервале 9.2–69.4 нм (табл. 1).

Значительное снижение интенсивности рефлексов, а также их уширение по сравнению с интенсивными узкими рефлексами порошкового образца SeS_2 , синтезированного для сравнения, вероятно, свидетельствуют о малом размере формирующихся частиц сульфида селена в наноконкомпозите. Кроме того, на интенсивность рефлексов HCS_2 может влиять факт их локализации в области 2θ расположения гало аморфной фазы полисахарида.

С использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) установлено, что SeS_2 -содержащие наноконкомпозиты формируются в виде диспергированных в матрицах АГ и Кр наночастиц сульфида селена, размер которых варьирует в интервале 5–140 нм, а форма близка к сферической (рис. 3, 4). Их средний размер и степень полидисперсности находятся в зависимости от условий синтеза наноконкомпозитов.

Установлено, что частицы с наименьшими размерами (5–15 нм) сформированы при использовании в качестве стабилизирующей матрицы Кр в случае включения небольшого (2.05%) количества HCS_2 . Средний размер HCS_2 в данном случае составил 8 нм. Повышение количествен-

ного содержания SeS_2 в составе матрицы крахмала до 12.0% сопровождается уширением полидисперсности частиц сульфида селена (34–140 нм) и увеличением их среднего размера до 65 нм. Использование в качестве стабилизатора макромолекул АГ приводит к формированию в нанокompозитах HЧSeS_2 со средним размером 26 и 39 нм, содержащих 2.07 и 12.0% SeS_2 соответственно. Тенденция к увеличению полидисперсности и среднего размера HЧSeS_2 при использовании АГ также сохраняется, однако менее выражена, чем в случае использования в качестве стабилизатора крахмала (табл. 1).

С помощью метода ДРС исследована динамика синтеза HЧSeS_2 в полисахаридных матрицах АГ и Кр. Данное исследование проведено с целью определения влияния типа полисахаридной матрицы, продолжительности синтеза и соотношения прекурсоров на размерные характеристики получаемых НЧ. Согласно полученным данным исходный раствор АГ характеризуется бимодальным распределением интенсивностей рассеяния с максимумами, соответствующими значениям R_h 8.3 и 50.1 нм. Тогда как выражение распределения частиц не по интенсивности, а по их числу характеризуется мономодальным типом с максимумом, соответствующим R_h 9.6 нм (рис. 5а). Согласно [36, 37] характер распределения интенсивности рассеяния света сильно зависит от степени полидисперсности образца, размера и формы частиц, а также наличия случайных крупных частиц в объеме анализируемого образца [36, 38]. С учетом этих данных максимум в области значений R_h 8.3 нм (9.6 нм в случае распределения частиц по их числу) предположительно соответствует гидратированным индивидуальным макромолекулам АГ. Отсутствие максимума в области значений R_h 50.1 нм в случае распределения по числу частиц, вероятно, указывает на присут-

Таблица 1. Средние значения диаметра (d) наночастиц SeS_2 в матрицах арабиногалактана (АГ) и крахмала (Кр), полученные методами ПЭМ, РДА и ДРС

Образец	d , нм ПЭМ	d , нм РДА	$d(2R_h)$, нм ДРС
$\text{SeS}_2/\text{АГ}$ (2.05%)	26	24.7	123.9
$\text{SeS}_2/\text{АГ}$ (12.0%)	39	43.6	146.5
$\text{SeS}_2/\text{Кр}$ (2.07%)	8	9.2	104.7
$\text{SeS}_2/\text{Кр}$ (12.0%)	65	69.4	205.0

мом, соответствующим R_h 9.6 нм (рис. 5а). Согласно [36, 37] характер распределения интенсивности рассеяния света сильно зависит от степени полидисперсности образца, размера и формы частиц, а также наличия случайных крупных частиц в объеме анализируемого образца [36, 38]. С учетом этих данных максимум в области значений R_h 8.3 нм (9.6 нм в случае распределения частиц по их числу) предположительно соответствует гидратированным индивидуальным макромолекулам АГ. Отсутствие максимума в области значений R_h 50.1 нм в случае распределения по числу частиц, вероятно, указывает на присут-

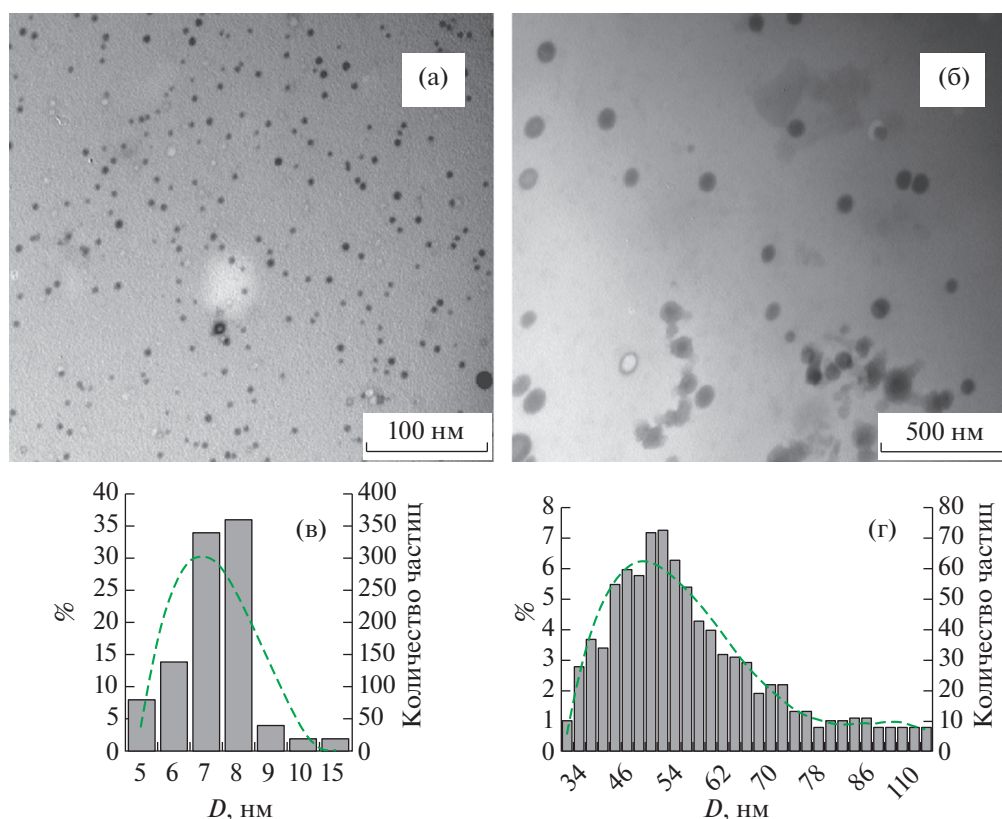


Рис. 3. Микрофотографии и дисперсное распределение наночастиц SeS_2 в полисахаридной матрице крахмала при их содержании 2.07 (а, в) и 12.0% (б, г).

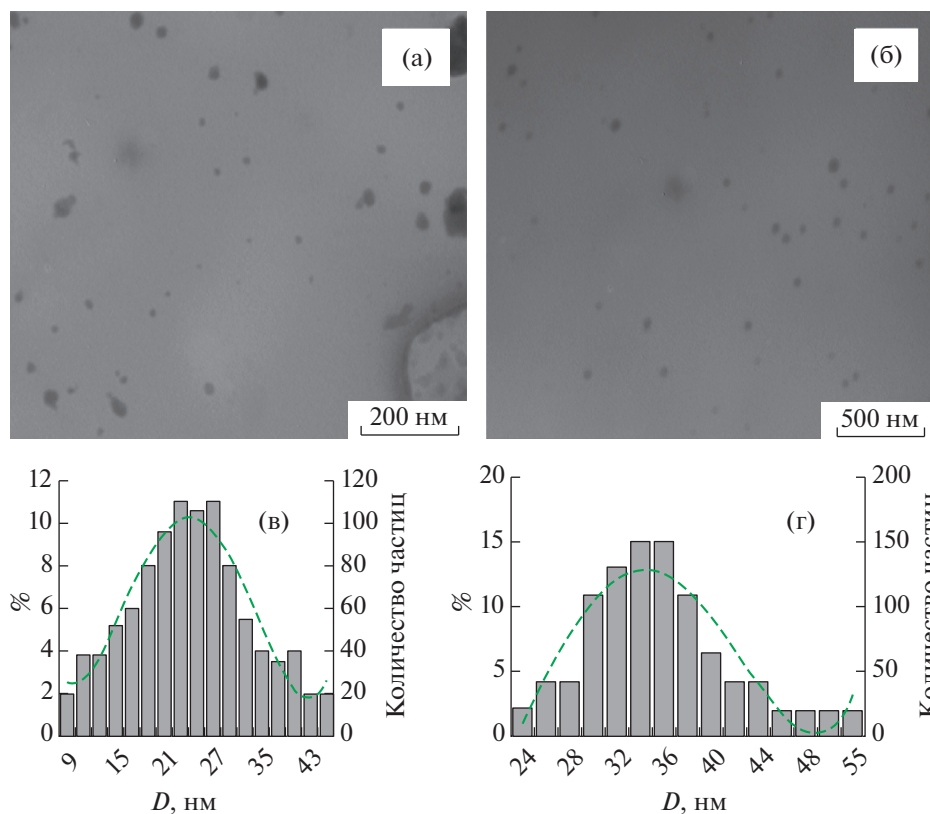


Рис. 4. Микрофотографии и дисперсное распределение наночастиц SeS₂ в полисахаридной матрице арабиногалактана при их содержании 2.05 (а, в) и 12.0% (б, г).

ствии в водном растворе небольшого количества агрегатов макромолекул АГ, которые вносят существенный вклад в общую интенсивность рассеяния образца, однако их количество ничтожно мало по сравнению с индивидуальными плохо рассеивающими макромолекулами АГ. Подобная закономерность наблюдается в случае исследования водного раствора крахмала. В распределении интенсивности рассеяния его исходный раствор характеризуется наличием двух максимумов соответствующих R_h частиц 17.7 и 126.3 нм, принадлежащим, вероятно, как и в случае АГ, индивидуальным макромолекулам и агрегированным формам крахмала соответственно. Тогда как в случае распределения по числу частиц второй максимум исчезает и остается только один, соответствующий R_h 22.6 нм (рис. 5б). Наблюдаемое выраженное различие положения и количества максимумов, характеризующих дисперсность частиц в исследуемых образцах, при переходе выражения распределения дисперсности по интенсивности рассеяния к распределению по числу частиц свидетельствует в пользу дальнейшей характеристики распределения частиц и их R_h по числу частиц. Это позволит минимизировать влияние случайных высокодисперсирующих крупных частиц (или агрегатов) на получаемые данные.

Введение в АГ или Кр водного раствора селенистой кислоты сдвигает pH реакционной среды в кислую область. Увеличение массового соотношения полисахарид:H₂SeO₃ с 1:47 до 1:10 обуславливает более интенсивное снижение pH с 4.5 до 3.0. С другой стороны, добавление H₂SeO₃ к АГ и Кр сопровождается увеличением ионной силы раствора. Анионные добавки с учетом полиэлектролитной природы используемых полисахаридов могут оказывать влияние на интенсивность межмолекулярных взаимодействий [39, 40], что в данном случае подтвердилось незначительным снижением величины R_h крахмала до 19.1 нм и АГ до 8.4 нм, вероятно, вследствие частичного конформационного перехода распрямленных в нейтральной среде макромолекул АГ и Кр в более компактную форму клубка за счет ионизации их полярных групп [40]. Наблюдаемое незначительное снижение R_h частиц при закислении среды хорошо согласуется с данными, представленными в литературе, и является характерным для интервала pH 2.3–7.0 в отличие от резкого снижения R_h с ростом pH [40–42]. Добавление к полученной смеси полисахарида и селенистой кислоты сульфида аммония по мере увеличения времени синтеза с 0 до 30 мин характеризуется сохранением мономодального типа дисперсного распределе-

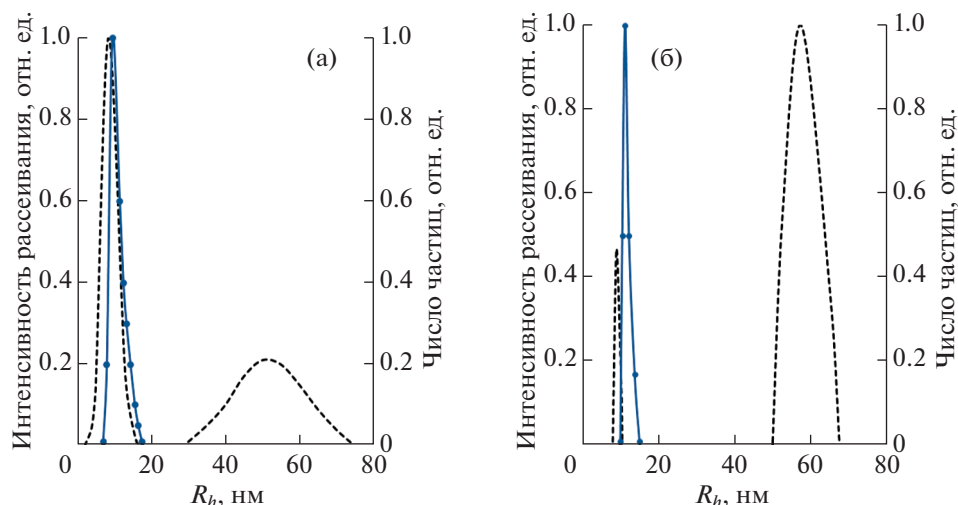


Рис. 5. Распределение по интенсивности рассеяния (пунктирная линия) и числу рассеивающих частиц (сплошная линия) арабиногалактана (а) и крахмала (б).

ния по числу частиц, а также ростом R_h . Так, непосредственно сразу после введения в смесь крахмала и селенистой кислоты сульфида аммония в концентрации 0.000022 моль в реакционной среде происходит незначительное увеличение R_h частиц до 22.6 нм. По мере увеличения продолжительности синтеза среднее значение R_h частиц также возросло до 31.6, 37.3, 44.2 и 52.3 нм на 3-, 7-, 20-й и 30-й минуте синтеза соответственно (рис. 6а). Увеличение концентрации H_2SeO_3 и $(NH_4)_2S$ до 0.000032 и 0.000065 моль соответственно во время синтеза нанокompозита также сопровождалось ростом R_h частиц с 28.4 до 37.2, 58.7, 86.7 и 102.5 нм на 0-, 3-, 7-, 20-й и 30-й минуте синтеза соответственно (рис. 6б). При увеличении продолжительности синтеза до 40 мин значимого изменения величины R_h не наблюдалось, что вероятно свидетельствует о завершении процесса стабилизации H_4SeS_2 и формирования нанокompозита.

В случае использования в качестве стабилизатора АГ добавление сульфида аммония в концентрации 0.000022 или 0.000065 моль в реакционную смесь сопровождалось увеличением R_h частиц до 25.4 и 31.6 нм соответственно. Увеличение времени синтеза до 3, 10 и 30 мин приводило к плавному росту R_h частиц (в случае использования повышенных концентраций прекурсоров) до 44.2, 61.9 и 73.2 нм соответственно (рис. 6г). Тогда как в условиях низкой концентрации селенистой кислоты и сульфида аммония, начиная с третьей минуты синтеза, изменение величины R_h отсутствовало. Полученные значения составили 61.9, 61.9 и 61.9 нм на 3-, 7-й и 30-й минуте синтеза (рис. 6в). Это позволяет предположить возможное завершение процесса стабилизации и форми-

рования H_4SeS_2 макромолекулами АГ к третьей минуте синтеза при их небольшом (2.05%) содержании в объеме полисахаридной матрицы. В случае высоких концентраций прекурсоров наряду с процессами формирования H_4SeS_2 (химическая реакция ионного обмена между селенистой кислотой и сульфидом аммония, образование зародышей твердой фазы, коалесценция и стабилизация поверхности), вероятно, протекают процессы агрегации H_4SeS_2 , возможно, с последующим растворением части образовавшихся агрегатов. При этом в условиях повышенной ионной силы подвижность макромолекул АГ в водном растворе может быть снижена, что в совокупности приводит к увеличению требуемого времени для завершения синтеза нанокompозита SeS_2/AG .

Отметим, что наблюдаемое значение R_h соответствует гидродинамическому радиусу частиц, находящихся в объеме исследуемого раствора, и характеризует размер не только H_4SeS_2 , но и размер покрывающей поверхность НЧ оболочки из гидратированных макромолекул полисахаридов. Огромное влияние на величину R_h оказывает способность полисахарида к сольватации, зависящей от структуры макромолекулы, степени полимеризации, молекулярной массы, температуры и присутствующих в растворе ионов. Учитывая размер H_4SeS_2 , определенный с помощью ПЭМ, а также допуская сферическую форму всех НЧ и отсутствие массивной агрегации НЧ на микрофотографиях в совокупности с наиболее узким распределением дисперсности (к моменту окончания синтеза), можно предположить, что определенное методом ДРС значение R_h скорее всего относится к полисахарид-стабилизированным H_4SeS_2 , а не их агрегатам. При этом размер гид-

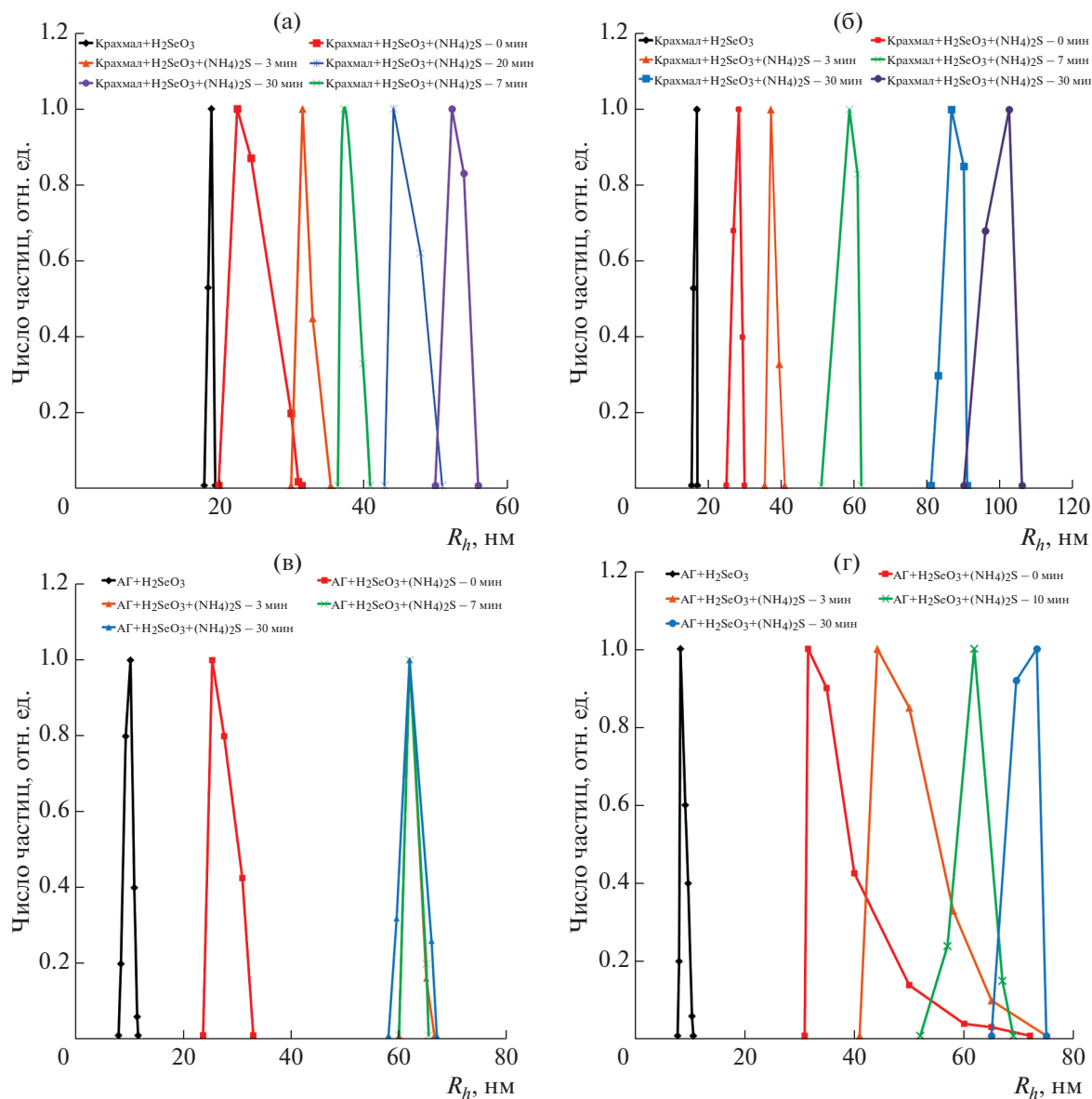


Рис. 6. Динамика изменения величины гидродинамического радиуса частиц в процессе синтеза SeS₂-содержащих нанокмозитов на основе крахмала (верхний ряд) и арабиногалактана (нижний ряд) в условиях различного количественного содержания прекурсоров: 0.000011 моль H₂SeO₃ и 0.000022 моль (NH₄)₂S (а, в) или 0.000032 моль H₂SeO₃ и 0.000065 моль (NH₄)₂S (б, г).

ратированной оболочки АГ и Кр, покрывающей поверхность НЧ, является разностью между величиной $2R_h$ (определенной методом ДРС) и диаметром НЧSeS₂ из данных ПЭМ. Полученная величина варьирует в интервале 98.0–107.5 нм для нанокмозитов на основе АГ и 96.7–140.0 нм для нанокмозитов на основе крахмала. Полученные расчетные данные хорошо согласуются с известным фактом высокой влагоудерживающей способности крахмала и его гигроскопичности.

Спектры поглощения водных растворов SeS₂-содержащих нанокмозитов на основе АГ и Кр в

УФ- и видимой области спектра имеют невыразительный характер (рис. 6). Достаточно высокое фоновое поглощение, наблюдаемое в спектрах нанокмозитов на основе АГ, подтверждает данные ПЭМ, согласно которым в этой матрице формируются довольно крупные частицы SeS₂. Спектры нанокмозитов SeS₂/Кр также характеризуются наличием фонового поглощения, однако его выраженность менее интенсивная по сравнению с нанокмозитами SeS₂/АГ. В целом полученная картина электронных спектров поглощения SeS₂-содержащих нанокмозитов хо-

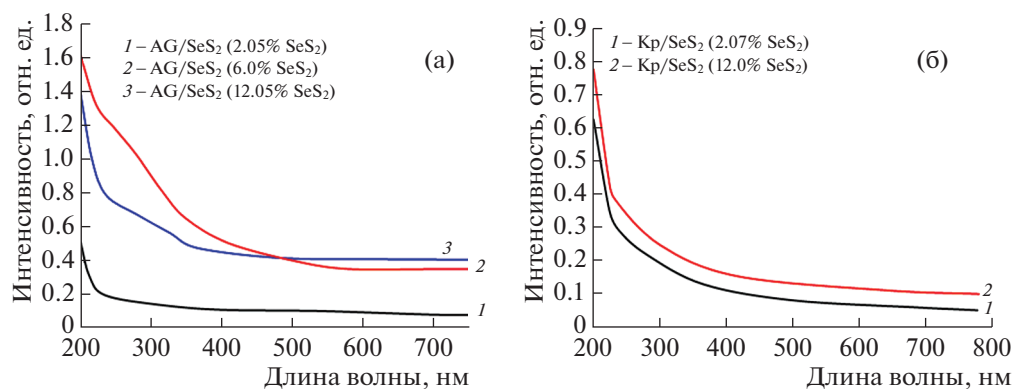


Рис. 7. Спектры поглощения водных растворов SeS_2 -содержащих нанокompозитов на основе арабиногалактана (а) и крахмала (б) с различным содержанием наночастиц SeS_2 .

рошо согласуется с данными [23–25]. Это в совокупности с полученными данными РДА, ПЭМ и ДРС, а также элементного анализа свидетельствует об успешности генерирования H_2SeS_2 в матрицах природных биополимеров АГ и Кр, стабилизирующих их поверхность и обеспечивающих водорастворимость и стабильность получаемых нанокompозитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые осуществлен синтез гибридных органико-неорганических водорастворимых нанокompозитов на основе арабиногалактана и крахмала, содержащих в качестве неорганической фазы наночастицы SeS_2 в количестве от 2.05 до 12.0%. Установлено определяющее влияние количественного соотношения реагирующих веществ и стабилизатора на размерные характеристики формирующихся наночастиц сульфида селена. Обнаружено, что степень выраженности стабилизирующей способности полисахаридов АГ и Кр находится в зависимости от количественного содержания вводимого в их состав сульфида селена вследствие влияния на конформацию их макромолекул в растворе реакционной среды таких факторов, как рН и ионная сила раствора. Установлено, что высокая насыщенность реакционной среды ионами прекурсоров и побочных продуктов реакции в процессе синтеза нанокompозитов приводит к увеличению полидисперсности получаемых нанокompозитов и росту размеров формирующихся H_2SeS_2 .

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-316-20017 мол_а_вед) (синтез SeS_2 -содержащих нанокompозитов и исследование их структуры) и проектом Госзадания НИР ИрИХ СО РАН АААА-А16-116112510011-8 (исследование динамики синтеза нанокompозитов).

Использовано оборудование ЦКП Лимнологического института СО РАН, а также оборудование Байкальского аналитического центра коллективного пользования Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mauricio M.D., Guerra-Ojeda S., Marchio P. et al. // Oxid. Med. Cell. Longev. 2018. V. 2018. P. 1. <https://doi.org/10.1155/2018/6231482>*
2. *Salman Z., Irshad U., Ali K. et al. // Nanoscale Rep. 2019. V. 2. P. 32. <https://doi.org/10.26524/nr1924>*
3. *Kolahalam L.A., Viswanat I.V.K., Diwakar B.S. et al. // Mater. Today: Proc. 2019. V. 18. P. 2182. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.371>*
4. *Taloni A., Vodret M., Costantini G., Zapperi S. // Nat. Rev. Mater. 2018. V. 3. P. 211. <https://doi.org/10.1038/s41578-018-0029-4>*
5. *Rodriguez-Lopez J.L., Montejano-Carrizales J.M., Palomares-Baez J.P. et al. // Key Eng. Mater. 2010. V. 444. P. 47. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.444.47>*
6. *Ramos A.P., Cruz M.A.E., Tovani C.B., Ciancaglini P. // Biophys. Rev. 2017. V. 9. P. 79. <https://dx.doi.org/10.1007%2Fs12551-016-0246-2>*
7. *Glebska S., Szczecinska A., Znajdek N. et al. // Acta Innovations. 2019. V. 30. P. 5. <http://dx.doi.org/10.32933%2FActaInnovations.30.1>*
8. *Соседова Л.М., Рукавишников В.С., Сухов Б.Г. и др. // Российские нанотехнологии. 2018. Т. 13. С. 76.*
9. *Suleiman M., Ali A.A., Hussein A. et al. // J. Mater. Environ. Sci. 2013. V. 5. P. 1029.*
10. *Boroumand S., Safari M., Shaabani E. et al. // Mater. Res. Express. 2019. V. 6. P. 211. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab2558>*
11. *Vahdati M., Moghadam T.T. // Sci. Rep. 2020. V. 10. P. 510. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-57333-7>*

12. *Hosnedlova B., Kepinska M., Skalickova S. et al.* // Int. J. Nanomed. 2018. V. 13. P. 2107.
<https://dx.doi.org/10.2147%2FIJN.S157541>
13. *Amini S.M., Mahabadi V.P.* // Nanomed. Res. J. 2018. V. 3. P. 117.
<https://doi.org/10.22034/nmrj.2018.03.001>
14. *Сергеев Г.Б.* // Рос. хим. журн. 2002. Т. 46. С. 22.
15. *Tripathia R.M., Rao P.R., Tsuzuki T.* // RSC Adv. 2018. V. 8. P. 36345.
<https://doi.org/10.1039/C8RA07845A>
16. *Risse S., Hark E., Kent B., Ballauff M.* // ACS Nano. 2019. V. 13. P. 10233.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.9b03453>
17. *Chen H., Wang C., Dong W. et al.* // Nano Lett. 2015. V. 15. P. 798.
<https://doi.org/10.1021/nl504963e>
18. *Mo R., Lei Z., Rooney D., Sun K.* // Energy Storage Mater. 2019. V. 23. P. 284.
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.04.046>
19. *Cohen P.R., Anderson C.A.* // Dermatol. Ther. (Heidelb). 2018.
<https://doi.org/10.1007/s13555-018-0259-9>
20. *Mavandadnejad F., Rafii F., Faghfuri E. et al.* // Am. Res. J. Dermatol. 2013. V. 1. P. 22.
21. *Li Z., Zhang J., Lu Y., Lou W.X.* // Sci. Adv. 2018. V. 4. P. 1.
<https://doi.org/10.1126/sciadv.aat1687>
22. *He J., Lv W., Chen Y.* // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 22. P. 1.
<https://doi.org/10.1039/c8ta02434k>
23. *Asghari-Paskiabi F., Imani M., Rafii-Tabar H., Razzaghi-Abyaneh M.* // Biochem. Biophys. Res. Commun. 2019. V. 516. P. 1078.
<https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2019.07.007>
24. *Raksha K.R., Ananda S., Narayanaswamy R.* // J. Sulfur Chem. 2015. V. 12. P. 471.
<https://doi.org/10.1080/17415993.2015.1057511>
25. *Kariper I.A., Ozden S., Tezel F.M.* // Opt. Quantum Electron. 2018. V. 50. P. 441.
<https://doi.org/10.1007/s11082-018-1693-8>
26. *Фадеева Т.В., Шурыгина И.А., Сухов Б.Г. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79. С. 297.
27. *Александрова Г.П., Боймирзаев А.С., Лесничая М.В. и др.* // Журн. общей химии. 2015. Т. 85. С. 317.
28. *Александрова Г.П., Грищенко Л.А., Богомяков А.С. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2010. Т. 12. С. 2261.
29. *Феоктистова Л.П., Александрова Г.П., Грищенко Л.А. и др.* // Нанотехника. 2009. Т. 20. С. 31.
30. *Лесничая М.В., Малышева С.Ф., Белогорлова Н.А. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2019. Т. 12. С. 2245.
31. *Wongmanee K., Khuapatkam S., Chairam S.* // J. King Saud University Sci. 2017. V. 29. P. 547.
<https://doi.org/10.1016/j.jksus.2017.08.007>
32. *Медведева Е.Н., Бабкин В.А., Остроухова Л.А.* // Химия растительного сырья. 2003. Т. 1. С. 27.
33. *Антонова Г.Ф., Тюкавкина Н.А.* // Химия древесины. 1983. № 2. С. 89.
34. *Dokic P., Dokic L., Dapcevic T., Krstonosic V.* // Prog. Colloid Polym. Sci. 2008. V. 135. P. 48.
35. *Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В.* // Успехи химии. 2011. Т. 80. С. 635.
36. *Хлебцов Б.Н., Хлебцов Н.Г.* // Коллоидный журнал. 2011. Т. 73. С. 106.
37. *Sadeghi R., Daniella Z., Uzun S., Kokini J.* // J. Cereal Sci. 2017. V. 76. P. 127.
38. *Gasilova E.R., Toropova A.A., Bushin S.V. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. P. 4204.
39. *Pecora R.* Dynamic Light Scattering: Applications of Photon Correlation Spectroscopy. New York: Plenum Press, 1985.
40. *Romdhane A., Aourousseau M., Guillet A., Mauret E.* // Starch. 2015. V. 67. P. 319.
41. *Russell P.L., Oliver G.* // J. Cereal Sci. 1989. V. 10. P. 123.
[https://doi.org/10.1016/S0733-5210\(89\)80041-4](https://doi.org/10.1016/S0733-5210(89)80041-4)
42. *Hosseini E., Mozafari H.R., Hojjatoleslamy M., Roustae E.* // Food Sci. Technol. 2017. V. 37. P. 1.
<https://doi.org/10.1590/1678-457x.18116>