

НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

УДК 54.057

БИОМИМЕТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА

© 2024 г. Е. А. Муханова^{1,*}, К. Я. Карденас Родригез¹, В. О. Шевченко¹,
П. Д. Кузнецова¹, А. Н. Булгаков¹, О. Е. Положенцев¹

¹Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

*E-mail: kand@sfedu.ru

Поступила в редакцию 06.12.2023 г.

После доработки 26.12.2023 г.

Принята к публикации 26.12.2023 г.

Биомиметический синтез наночастиц имеет много преимуществ перед классическими методами благодаря возможности сочетания особых условий протекания реакции и готовой матрицы для формирования заданной морфологии частиц. Исследована возможность синтеза наночастиц сульфида цинка в ростках *Vigna radiata* (L.) R. Wilczek и *Lentilla lens* (L.) W. Wight. Установлено, что оптимальной биологической матрицей для проведения синтезов являются *Vigna radiata* (L.) R. Wilczek. Использованный метод открывает новый путь к получению других неорганических материалов.

DOI: 10.56304/S1992722323601052

ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы (НЧ) оксидов и сульфидов цинка находят широкое применение в катализе, газовых сенсорах, медицине [1–9]. Свойства данных материалов можно варьировать в зависимости от размеров получаемых частиц и их морфологии [10, 11], которые в свою очередь определяются способом получения данных частиц. Известно множество способов получения НЧ соединений цинка: сольвотермальный [12], микроволновый [13], соосаждение [14] и ультразвуковой [15]. В рамках развития “зеленой” химии в последнее десятилетие активно развиваются биомиметические методы синтеза [16–19]. Среди последних можно выделить синтезы с использованием экстрактов растений в качестве восстановителей, но более интересны синтезы с использованием растений в качестве среды проведения реакций. В этом случае структура растений может влиять на морфологию частиц. Биомиметический синтез НЧ соединений цинка имеет множество преимуществ перед традиционными методами синтеза НЧ, что делает данные НЧ более эффективными для различных областей применения. Кроме того, этот процесс более экологичен и энергоэффективен, чем традиционные методы синтеза [20, 21].

Представители семейства бобовых являются идеальной биоматрицей для синтеза и самоорганизации неорганических материалов. В [22, 23] использовали ростки *Vigna radiata* (L.) R. Wilczek (бобов маш) в качестве “шаблона” для изготовле-

ния новых фрактальных кристаллов BaCrO_4 и наностержней PbSe , в [24] – проростки *Glycine max* (L.) Merr. (сои) и аналогичный предыдущему алгоритм для синтеза оксидов железа. Бобовые содержат много молекул, которые являются восстановителями (например, витамин С) и могут принимать участие в окислительно-восстановительных реакциях. Эти характеристики позволяют рассматривать бобовые как подходящий и доступный биореактор для синтеза НЧ в процессе совместного соосаждения. Однако, несмотря на все преимущества, биомиметический синтез НЧ соединений цинка также имеет ограничения и проблемы. Некоторые из них включают в себя сложность контроля за процессом синтеза и ограниченный выбор биологических систем для создания НЧ. Кроме того, многие из этих НЧ могут получаться токсичными или нестабильными вне биологической системы, что может привести к проблемам при их использовании.

Цель данной работы – синтез НЧ соединений цинка в проростках чечевицы и бобов маш и сравнительный анализ результатов синтеза для определения наиболее оптимальных условий проведения реакций.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Ростки *Vigna radiata* (L.) R. Wilczek (бобов маш) и *Lentilla lens* (L.) W. Wight (чечевицы) были предварительно выращены в лабораторных условиях.

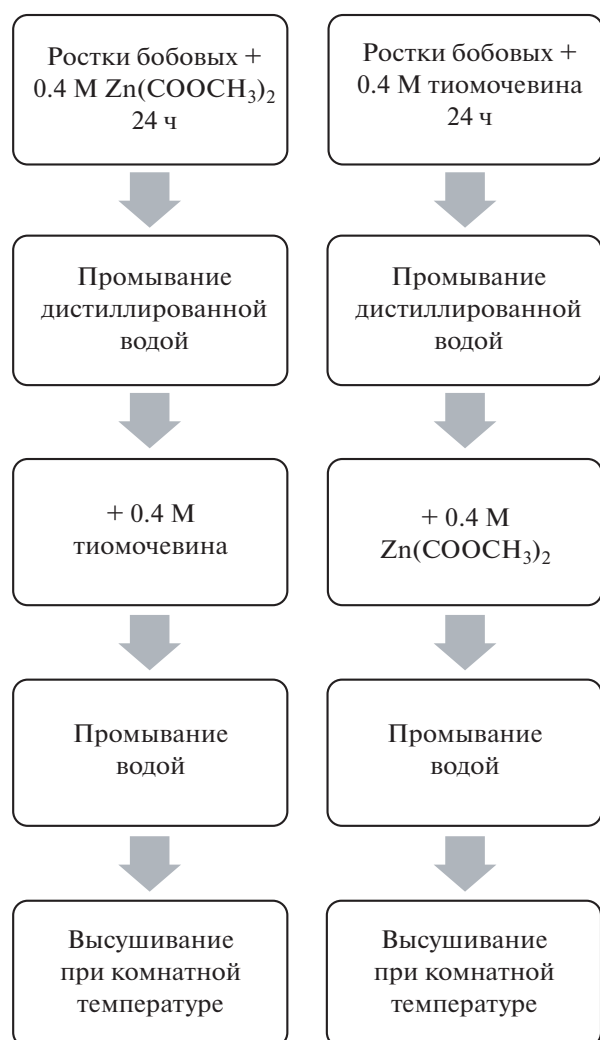


Рис. 1. Схема синтеза соединений цинка в биологических матрицах.

Перед экспериментом их несколько раз промывали дистиллированной водой для удаления примесей. Дигидрат ацетата цинка ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и тиомочевина ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) квалификации не ниже “ч.д.а”. Для исследования влияния последовательности смешивания реагентов использовали две серии экспериментов. В первой серии

ростки помещали в 0.4 М раствор ацетата цинка на 24 ч при комнатной температуре. Далее ростки извлекали из раствора соли цинка и промывали дистиллированной водой. Затем их погружали в 0.4 М раствор тиомочевины на 24 ч. Полноту протекания реакции оценивали по результатам рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Кислородные и серосодержащие соединения цинка бесцветны, поэтому визуального протекания реакции не наблюдалось. Образовавшиеся осадки с ростков не смывали в отличие от других работ [23, 24]. Во второй серии экспериментов ростки сначала помещали в раствор тиомочевины, а затем в раствор соли цинка для того, чтобы оценить, влияет ли порядок смешивания на результаты реакции. Схемы синтезов приведены на рис. 1. Рассмотренные системы представлены в табл. 1.

Рентгеновскую дифракцию проводили на дифрактометре Bruker в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Элементный анализ проведен на рентгеновском микрофлуориметре Bruker M4 Tornado. Для картирования использовали данные, полученные с оболочки бобовых, а также внутренней части. Измерения ИК-спектров осуществляли на спектрометре ФСМ-1202 в режиме пропускания с использованием метода нарушенного полного внутреннего отражения. Измерение спектров выполнено в диапазоне от 4000 до 400 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} и 64 сканированиями. Образец сравнения – воздух.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновская дифракция. Рентгенограммы ростков *Lentilla lens* (L.) W. Wight до и после реакции представлены на рис. 2. Анализ представленных данных показывает, что в результате выдерживания растительной матрицы в растворах она сорбирует большое количество воды. Аморфная фаза воды представлена на рентгенограммах удвоенным гало на углах в области 30° и 40° [25]. Сопоставление с рентгенограммой необработанных ростков *Lentilla lens* (L.) W. Wight показывает, что количество сорбированной воды значительно даже в сравнении с содержанием исходных органических компонентов и перекрывает их интенсив-

Таблица 1. Исследованные системы биомиметического синтеза

Образец	Биологический шаблон	Первый реагент	Второй реагент
1	Ростки бобы маш (реакция 1)	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
2	Ростки бобов маш (реакция 2)	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$
3	Ростки чечевицы (реакция 1)	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
4	Ростки чечевицы (реакция 2)	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$

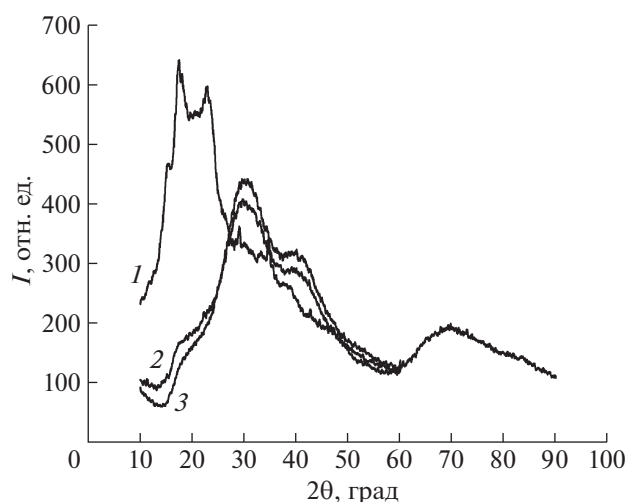


Рис. 2. Рентгенограммы образцов ростков *Lentilla lens* (L.) W. Wight до (1) и после реакций (2, 3): 2 – *Lentilla lens* (L.) W. Wight, реакция 1, 3 – *Lentilla lens* (L.) W. Wight, реакция 2.

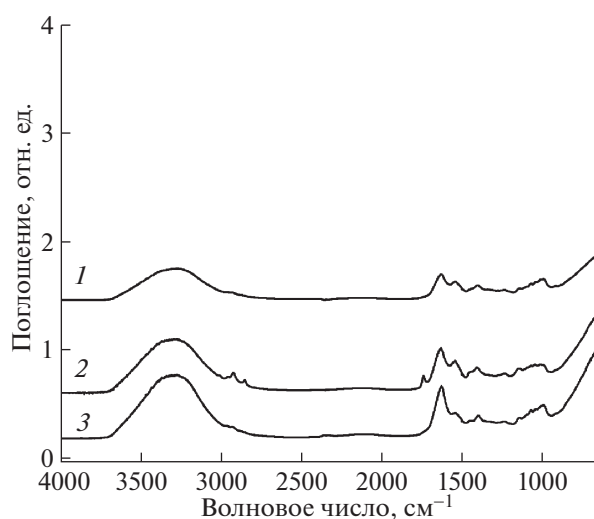


Рис. 3. ИК-спектры ростков *Vigna radiata* (L.) R. Wilczek до (2) и после реакций (1, 3): 1 – *Vigna radiata* (L.) R. Wilczek реакция 2, 3 – *Vigna radiata* (L.) R. Wilczek реакция 1.

ности на рентгенограмме. На сложность обнаружения соединений цинка, полученных в присутствии биологических соединений, указывалось в [26], где обсуждалось, что присутствие белков во время синтеза сульфида цинка приводит к образованию аморфного сульфида цинка. Отметим, что самый яркий пик аморфной фазы [27] совпадает с первым гало воды, поэтому их сложно разделить при анализе. Аналогичные результаты наблюдались для ростков *Vigna radiata* (L.) R. Wilczek.

ИК-спектроскопия. Для обнаружения образования новых связей Zn–S использовали ИК-спектроскопию. На рис. 3 показаны ИК-спектры образцов после синтетической обработки в различных условиях, указанных в табл. 1. Колебания на частоте 3280 см^{-1} характеризуются растяжением и деформацией связи O–H, обусловленной адсорбцией воды. В сочетании с появлением водородных связей это приводит к изменению высоты пика у разных образцов [28]. Колебания 1410 и 1549 см^{-1} соответствуют асимметричной связи C=O, тогда как 1638 см^{-1} – симметричной C=O. Пик при 1003 см^{-1} обусловлен колебаниями связи C–O. Наблюдаемый пик на 634 см^{-1} указывает на колебания растяжения связей Zn–S. Указанный пик, отвечающий за связь цинка, не такой четкий, как на образцах, полученных классическими методами [29]. Это можно объяснить тем, что связи между растительным субстратом и ионами длиннее, что может быть связано с образованием аморфной фазы в ходе биоминерализации [26].

Рентгенофлуоресцентный анализ. Для определения концентрации ионов цинка и серы в образцах после синтеза без разрушения биологической матрицы использовали РФЛА с картированием проростков *Vigna radiata* (L.) R. Wilczek и *Lentilla lens* (L.) W. Wight. По данным [30] карты элементов, полученные с помощью данного метода, хорошо согласуются с данными, полученными методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, но более просты в инструментальном исполнении и не требуют использования стандартных растворов. Усредненные данные по содержанию элементов в образцах представлены в табл. 2, 3. Анализ и картирование проводили как в оболочке семян, так и во внутренней ткани.

На всех фотографиях, полученных при картировании образцов, четко различимы участки оболочки и внутренней ткани бобов. Распределение элементов в этих тканях различается, но и цинк, и сера отсутствуют в контрольных образцах или их содержание не превышает 3%.

Для сравнения контрольных образцов с продуктами двух разных реакций проводили картирование по концентрации элементов, содержащихся в растительном материале (рис. 4). Интенсивности пиков флуоресценции нормализованы и усреднены, что позволяет сравнивать суммарные спектры, сгенерированные из областей с разным количеством пикселей.

По данным, представленным на рис. 5, 6 и в табл. 2, 3, для большинства элементов интенсивность флуоресценции чуть выше в области оболочки для бобов и в области внутренней ткани для че-

Таблица 2. Концентрация (ат. %) элементов по данным РФЛА для ростков *Lentilla lens* (L.) W. Wight до и после реакций

Элемент	Оболочка			Внутренняя ткань		
	Контрольный образец	Реакция 1 среднее	Реакция 2 среднее	Контрольный образец	Реакция 1 среднее	Реакция 2 среднее
Zn	0.20	14.84	36.76	0.92	15.88	40.31
S	2.44	40.83	16.44		45.18	21.56
P	2.12	5.37	1.83	6.84	7.14	5.16
K	30.22	19.54	6.32	90.67	24.44	11.3
Ca	22.47	11.93	28.04		10.63	21.42
Si	11.61	10.96	6.62			
Cl	24.54					
Fe	0.82	0.37	3.39	1.58	0.31	0.26
Al	5.53	3.28				
Ti		0.03	0.61			

Таблица 3. Концентрация (ат. %) элементов по данным РФЛА для ростков *Vigna radiata* (L.) R. Wilczek до и после реакций

Элемент	Оболочка			Внутренняя ткань		
	Контрольный образец	Реакция 1 среднее	Реакция 2 среднее	Контрольный образец	Реакция 1 среднее	Реакция 2 среднее
Zn		18.27	63.63		16.65	50.12
S		56.07	12.25		51.95	19.58
P		5.83	8.59	3.67	5.19	10.89
K	100	7.38	9.71	96.33	11.77	14.66
Ca		12.48	5.71		12.84	4.71
Cl					1.16	
Fe			0.12			

чевицы. Использование лабораторного оборудования позволяет проводить скрининг большого количества образцов, что делает возможными статистически значимые исследования образцов без дополнительной химической обработки. Очевидно, что для *Lentilla lens* (L.) W. Wight в первом алгоритме реакции наблюдается разница в соотношении цинк: сера почти 1 : 3, а во втором — 2 : 1. Таким образом, независимо от пути всегда наблюдается большее поглощение компонента, вводимого первым в систему. Также поглощение внутренней тканью боба больше, чем оболочкой.

Анализ изменения соотношения концентраций также показывает, что в результате обработки происходит частичное вымывание калия из матриц. Тиомочевина адсорбируется лучше *Lentilla lens* (L.) W. Wight.

Биологические матрицы двух исследуемых представителей семейства *Fabaceae* Lindl. различаются по составу и, следовательно, свойствам своих оболочек и внутренних частей. Ионы цинка могут адсорбироваться на поверхности бобовых, содержащих множество гидроксильных и карбоксилатных групп, главным образом за счет

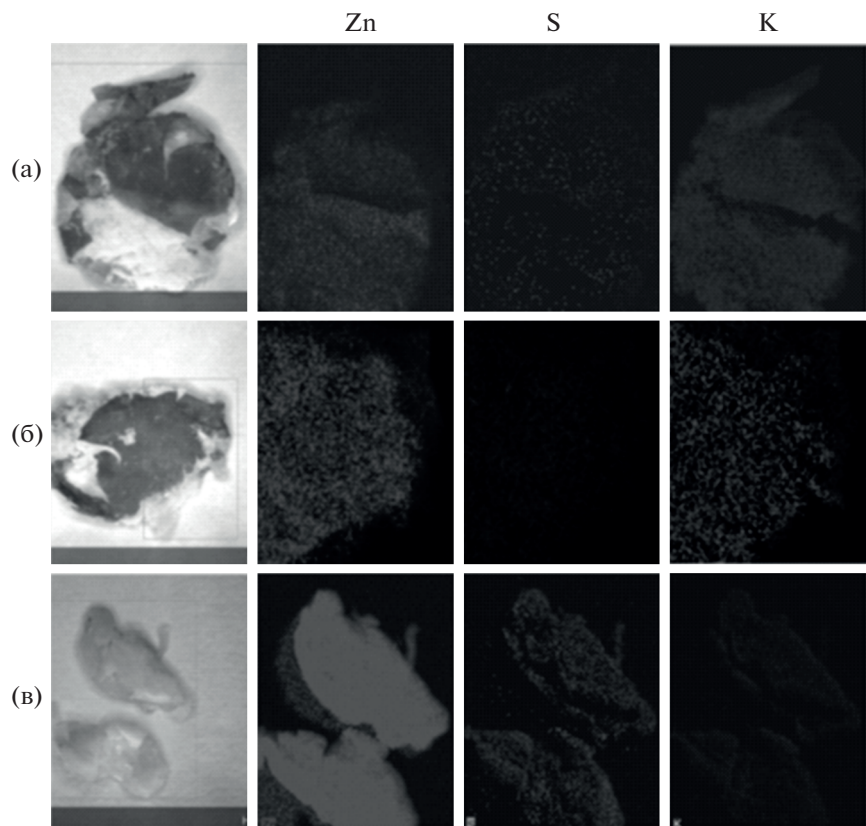


Рис. 4. Картирование распределения элементов в *Vigna radiata* (L.) R. Wilczek и *Lentilla lens* (L.) W. Wight: а – *Lentilla lens* (L.) W. Wight, контрольный образец, б – *Lentilla lens* (L.) W. Wight, реакция 1, в – *Vigna radiata* (L.) R. Wilczek, реакция 2.

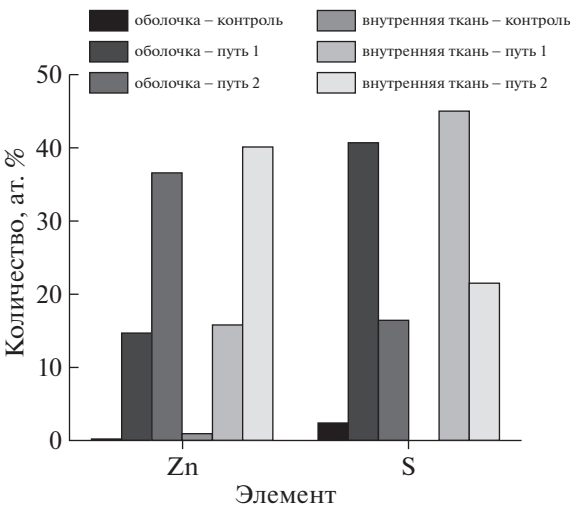


Рис. 5. Концентрация содержания цинка и серы от общего числа определяемых элементов в оболочке и внутренней ткани *Lentilla lens* (L.) W. Wight до и после проведения синтеза.

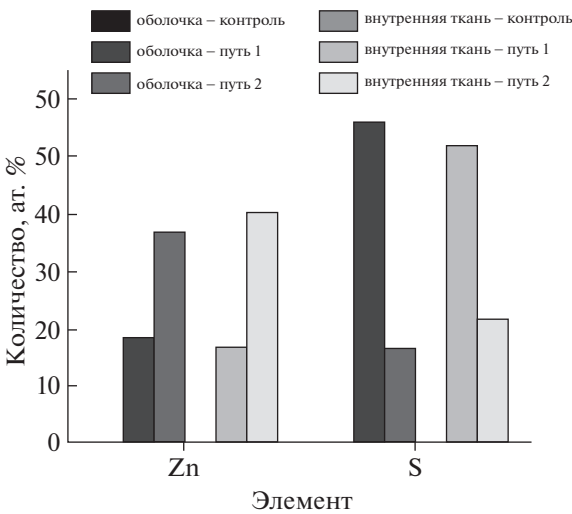


Рис. 6. Концентрация содержания цинка и серы от общего числа определяемых элементов в оболочке и внутренней ткани *Vigna radiata* (L.) R. Wilczek до и после проведения синтеза.

электростатического притяжения. После того как тиомочевина попадает в систему, начинается непрерывное образование аморфных НЧ, которые могут в дальнейшем агломерировать. В случае с первоначальным вымачиванием в тиомочевине ее адсорбция на поверхности, вероятно, снижает эффективность взаимодействия катионов цинка (более низкая интенсивность флуоресценции). Биологические шаблоны могут контролировать как положение зародышей, так и рост кристаллов. Особая функция органических групп заставляет нанокристаллы направленно собираться и способствует ориентационному росту [24]. Механизм взаимодействия нуждается в дальнейшем изучении, поскольку до сих пор не существует метода для изучения детального расположения химических групп на растительных матрицах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе успешно проведены эксперименты по исследованию возможности использования растительных матриц в качестве реакторов для синтезов с использованием метода соосаждения. Исходя из полученных данных установлено, что самой оптимальной биологической матрицей для проведения синтезов являются *Vigna radiata* (L.) R. Wilczek (бобы маш), особенно внешняя оболочка. Порядок реакции оказывает влияние на механизм протекания и выход продукта, что подтверждает анализ количественного содержания цинка в образцах. Использованный метод является мягким, удобным и “экологичным” из-за отсутствия поверхностно-активных веществ и органических растворителей [21] и открывает новый путь к получению других неорганических материалов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности № FENW-2023-0019.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thapa M., Singh M., Ghosh C.K. et al. // Plant Physiol. Biochem. 2019. V. 142. P. 73. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2019.06.031>
2. Shakil Md.A., Das S., Rahman M.A. et al. // Mater. Sci. Appl. 2018. V. 9. № 9. P. 751. <https://doi.org/10.4236/msa.2018.99055>
3. Jabeen U., Adhikari T., Shah S.M. et al. // Chinese J. Phys. 2019. V. 58. P. 348. <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2019.01.012>
4. Irmania N., Dehvari K., Chang J.-Y. // J. Biomater. Appl. 2022. V. 36. № 9. P. 1617. <https://doi.org/10.1177/08853282211068959>
5. Rong P., Ren S., Yu Q. // Crit. Rev. Anal. Chem. 2019. V. 49. № 4. P. 336. <https://doi.org/10.1080/10408347.2018.1531691>
6. Verma R., Pathak S., Srivastava A.K. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 876. P. 160175. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160175>
7. Jiang S., Lin K., Cai M. // Front Chem. 2020. V. 8. P. 580. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00580>
8. Wang J., Chen R., Xiang L., Komarneni S. // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 7. P. 7357. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.013>
9. Chaudhary S., Umar A., Bhasin K.K., Baskoutas S. // Materials. 2018. V. 11. № 2. P. 287. <https://doi.org/10.3390/ma11020287>
10. Sathiyaraj E., Thirumaran S. // Chem. Phys. Lett. 2020. V. 739. P. 136972. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.136972>
11. Kaur N., Kaur S., Singh J., Rawat M. // J. Bioelectron. Nanotechnol. 2016. V. 1. № 1. <https://doi.org/10.13188/2475-224X.1000006>
12. Mendil R., Ben Ayadi Z., Djessas K. // J. Alloys Compd. 2016. V. 678. P. 87. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.171>
13. Kuzmin A., Dile M., Laganovska K., Zolotarjovs A. // Mater. Chem. Phys. 2022. V. 290. P. 126583. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126583>
14. Iranmanesh P., Saeednia S., Nourzpoor M. // Chin. Phys. B. 2015. V. 24. № 4. P. 046104. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/24/4/046104>
15. Panda B.B., Sharma B., Rana R.K. // Adv. Sci. Eng. Med. 2016. V. 8. № 4. P. 333. <https://doi.org/10.1166/asem.2016.1855>
16. Samanta D., Basnet P., Chanu T.I., Chatterjee S. // J. Alloys Compd. 2020. V. 844. P. 155810. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155810>
17. Sharifi F., Sharififar F., Sharifi I. et al. // IET Nanobio-technol. 2018. V. 12. № 3. P. 264. <https://doi.org/10.1049/iet-nbt.2017.0204>
18. Zhuravliova O.A., Voikova T.A., Khaddazh M.K. et al. // Mol. Gen. Microbiol. Virol. 2018. V. 33. № 4. P. 233. <https://doi.org/10.3103/S0891416818040092>
19. Sur U.K., Ankamwar B. // RSC Adv. 2016. V. 6. № 98. P. 95611. <https://doi.org/10.1039/C6RA18308E>
20. Aththanayaka S., Thiripuranathar G., Ekanayake S. // Mater. Today Sustainability. 2022. V. 20. P. 100206. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2022.100206>
21. Zan G., Wu Q. // Adv. Mater. 2016. V. 28. № 11. P. 2099. <https://doi.org/10.1002/adma.201503215>
22. Li L., Wu Q.-S., Ding Y.-P. // Nanotechnology. 2004. V. 15. № 12. P. 1877. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/15/12/033>
23. Yan Y., Wu Q.S., Li L., Ding Y.P. // Cryst. Growth. Des. 2006. V. 6. № 3. P. 769. <https://doi.org/10.1021/cg050386v>

24. *Cai Y., Shen Y., Xie A. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2010. V. 322. № 19. P. 2938.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.05.009>
25. *Venkatesh C.G., Rice S.A., Narten A.H.* // Science (1979). 1974. V. 186. № 4167. P. 927.
<https://doi.org/10.1126/science.186.4167.927>
26. *Cao Y., Wang H.J., Cao C. et al.* // J. Nanopart. Res. 2011. V. 13. № 7. P. 2759.
<https://doi.org/10.1007/s11051-010-0163-4>
27. *Gu X., Zhang S., Zhao Y., Qiang Y.* // Vacuum. 2015. V. 122. P. 6.
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2015.09.005>
28. *Moghadam M., Salami M., Mohammadian M., Emam-Djomeh Z.* // J. Food Meas. Charact. 2021. V. 15. № 4. P. 2984.
<https://doi.org/10.1007/s11694-021-00872-3>
29. *Cooper J.K., Franco A.M., Gul S. et al.* // Langmuir. 2011. V. 27. № 13. P. 8486.
<https://doi.org/10.1021/la201273x>
30. *Förste F., Bauer L., Streeck C. et al.* // Anal. Chem. 2023. V. 95. № 13. P. 5627. ht
<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.2c05370>