

ПОЛИМЕРНЫЕ, БИООРГАНИЧЕСКИЕ
И ГИБРИДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 544.1

НОВЫЙ УСКОРЕННЫЙ “ЗЕЛЕНЫЙ”
СИНТЕЗ УНИТИОЛАТНОГО КОМПЛЕКСА ВОЛЬФРАМА© 2024 г. П. Д. Кузнецова^{1,*}, Е. А. Муханова¹, А. А. Терещенко¹,
Е. Р. Коломенская¹, А. В. Солдатов¹¹Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

*E-mail: pkuznecova@sfsedu.ru

Поступила в редакцию 07.12.2023 г.

После доработки 25.12.2023 г.

Принята к публикации 25.12.2023 г.

Унитиол как биологически активный лиганд, образующий стабильные комплексы с металлами, представляет значительный интерес и требует систематических исследований при создании эффективных лекарственных средств. Проведен ускоренный “зеленый” синтез комплекса вольфрама с унитиолом в качестве лиганда двумя методами: ультразвуковым и микроволновым. Прекурсорами этой реакции были экстракт ели колючей *Picea pungens Engelm* в качестве природного источника предположительно активного унитиола и вольфрамат натрия, продолжительность реакции составила 15 мин. Впервые получены и качественно проанализированы спектры рентгеновского поглощения (XANES) вблизи L_3 -края поглощения вольфрама для унитиолатного комплекса вольфрама.

DOI: 10.56304/S1992722323601118

ВВЕДЕНИЕ

Унитиол широко используется как деинтоксикатор для тяжелых металлов, таких как ртуть [1], кадмий [2], свинец [3], ванадий [4] и даже радиорутений [5], ввиду его свойства связывать ионы металлов в комплексные соединения. Комплексы унитиола зачастую растворимы в воде, что делает их удобными для применения в качестве лекарственного препарата. Особенно интересным является получение унитиола из природных ресурсов методом экстракции. В выполненной работе доказанным источником унитиола в реакции синтеза унитиолатного комплекса вольфрама стала ель колючая.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Приготовление экстракта ели. Навеску иголок ели вида *Picea pungens Engelm*, очищенных от внешних загрязнений сухим способом, массой 50 г завернули в фильтровальную бумагу и поместили в аппарат Сокслета. Экстрагирование проводили в течение 6 ч 95%-ным этиловым спиртом. Герметично закрытую колбу с экстрактом хранили в темном месте.

Ультразвуковой метод синтеза. Для получения унитиолатного комплекса вольфрама к навеске двухводного вольфрамата натрия $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.33 г в термостойком стакане объемом 100 мл добавили избыток спиртового экстракта ели колю-

чей *Picea pungens Engelm* (40 мл). Смесь перемешивали 5 мин на магнитной мешалке при скорости 400 об./мин без нагревания. Следующий этап – обработка смеси ультразвуком с помощью гомогенизатора VCX-750 (Sonics&Materials, США) с параметрами: время – 15 мин, частота – 20 кГц, интенсивность – $70 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$, пульсация с соотношением времени работы и паузы – 2 : 1. По окончании реакции температура смеси составила $\sim 50^\circ\text{C}$. Далее продукт реакции осаждали центрифугированием при 10 000 об./мин в течение 10 мин, затем осадок промывали этиловым спиртом 96% и центрифугировали при тех же параметрах, высушивали при температуре 60°C .

Микроволновой метод синтеза. В ходе подготовки к синтезу унитиолатного комплекса вольфрама $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в микроволновом реакторе взвесили 0.1 г двухводного вольфрамата натрия и добавили 10 мл спиртового экстракта ели колючей *Picea pungens Engelm*. Добавили навеску 0.15 г PEG-1000 в целях повышения температуры кипения спиртового раствора и предотвращения достижения критического давления из-за его кипения. Для гомогенизации смесь перемешивали в течение 5 мин на магнитной мешалке при скорости 400 об./мин без нагревания. Следующим шагом смесь поместили в кварцевую колбу для микроволнового синтеза. Время реакции в реакторе CEM Discover SP (CEM Corporation, США) составило 15 мин при заданной температуре 110°C .

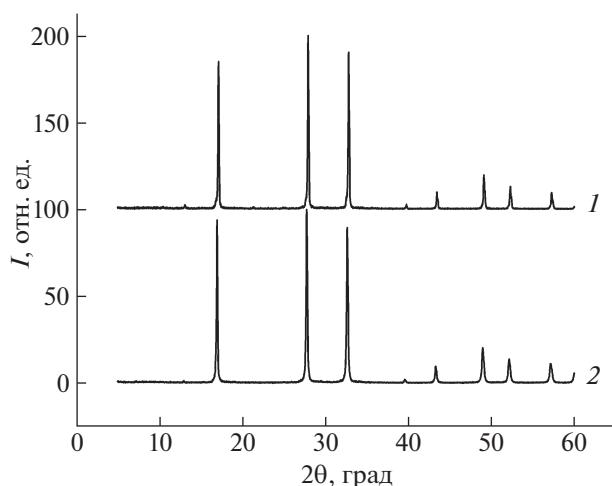


Рис. 1. Профили рентгеновской порошковой дифракции для унитиолатного комплекса вольфрама, синтезированного ультразвуковым (1) и микроволновым (2) методами.

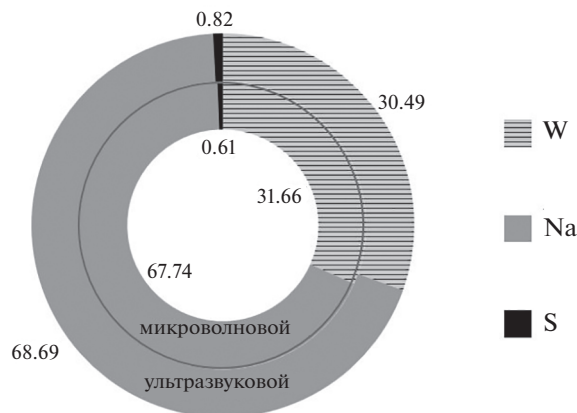


Рис. 2. Круговые диаграммы содержания натрия, вольфрама и серы в унитиолатном комплексе вольфрама, полученном микроволновым и ультразвуковым способами (на основе элементного анализа методом рентгенофазового анализа).

при постоянном перемешивании магнитным якорем. После охлаждения до комнатной температуры продукт реакции осаждали центрифугированием при 10000 об./мин на протяжении 10 мин, декантировали, промывали этиловым спиртом 96%, центрифугировали снова и высушивали при температуре 60°C.

Использованные методы позволяют сократить время реакции с трех—четырёх дней [6] до 15 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ. Графики рентгеновской дифракции получены на дифрактометре

Таблица 1. Элементный состав иглоек ели колючей *Picea pungens* Engelm

Элемент	Нормализованное содержание, мас.
Ca	36.28
K	32.30
Si	14.64
Al	5.13
S	3.03
Co	2.87
Fe	2.04
P	1.96
Mn	0.95
Ti	0.38
Zn	0.35
Cu	0.07
Σ	100

Bruker D2 Phaser (Bruker Corporation, Германия). Согласно рентгенофазовому анализу (рис. 1), образцы являются однофазными и пики рентгенограммы соответствуют данным из PDF-2 под номером 00-045-1784 — $C_{12}H_{32}Na_4O_{17}S_{12}W_2 \cdot 3H_2O$ [6].

Рентгенофлуоресцентный анализ. Исследование содержания элементов проведено на приборе Bruker M4 Tornado (Bruker Corporation, Германия). Элементный состав иглоек ели колючей представлен в табл. 1, а содержание вольфрама, натрия и серы в синтезированных комплексах — в табл. 2, а также графически информация представлена на рис. 2.

Рентгеновская спектроскопия поглощения. Спектры поглощения рентгеновского излучения в областях XANES (X-ray absorption near edge structure) и EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) измерены за L_3 -краем поглощения вольфрама на станции структурного материаловедения Курчатовского источника синхротронного излучения [7] и продемонстрированы на рис. 3. Образцы приготовлены в виде порошков, плотно нанесенных на каптон. С целью калибровки энергетической шкалы регистрируемых спектров одновременно со спектрами поглощения исследуемых образцов регистрировали спектр поглощения таблетки опорного образца — оксида вольфрама WO_3 , расположенного между второй и третьей ионизационными камерами. Спектры нормализовали и калибровали по энергии с использованием программы Athena, входящей в состав пакета DEMETER [8].

Полученные нормированные спектры XANES за L_3 -краем W продемонстрированы на рис. 3а. Можно видеть, что локальное окружение в ближайшем окружении атомов вольфрама в ком-

Таблица 2. Элементный состав комплексов унитиол–вольфрам, полученных ультразвуковым и микроволновым методами синтеза

Элемент	Атомный номер	Содержание, ат. %	
		ультразвуковой	микроволновой
W	74	30.49	31.66
Na	11	68.69	67.74
S	16	0.82	0.61

плексах, синтезированных микроволновым и ультразвуковым способами, является идентичным. Большая интенсивность основного максимума поглощения (так называемой белой линии), наблюдаемая для образца, полученного ультразвуковым способом синтеза, может быть связана с несколько большей плотностью свободных состояний на *d*- или *p*-*d*-гибридизованных оболочках вольфрама. На рис. 3б показаны модули амплитуд EXAFS-сигнала, полученные фурье-преобразованием k^2 -взвешенной $\chi(k)$ осциллирующей функции для комплексов, полученных ультразвуковым и микроволновым способами синтеза. Основной пик с максимумом, локализованным в области 1.4 Å, может быть интерпретирован однократными путями рассеяния W–O и W–S в первой координационной сфере вольфрама. Незначительное плечо в левой части основного пика может указывать на небольшие различия в длинах связей W–O и W–S. Вторая выраженная особенность в EXAFS-амплитудах имеет максимум в области 3.4 Å, что может быть однозначно связано с интенсивными вкладами однократных путей рассеяния W–W. Однако отметим, что форма второго максимума EXAFS-амплитуд также указывает на наличие как минимум двух возможных длин свя-

зей W–W, различающихся в пределах значений 0.10–0.15 Å. В целом качественный анализ протяженной области спектров рентгеновского поглощения (EXAFS-области) указывает на высокую степень идентичности локального окружения атомов вольфрама в комплексах, синтезированных микроволновым и ультразвуковым методом.

ИК-спектроскопия. Для идентификации унитиолатных комплексов вольфрама, полученных ультразвуковым и микроволновым синтезом, были измерены ИК-спектры поглощения в диапазоне 5000–0 см^{–1}. Графики представлены на рис. 4. Пики в областях 3750–3550 и 2400–2100 см^{–1} являются фоновыми и рассматриваться не будут.

Пики, наблюдаемые при частотах 220 и 295 см^{–1}, вероятно, связаны с координацией группы W₂O₃⁴⁺ через одинарную связь вольфрама и серы S. Отметим, что колебания связи S–H, наблюдаемые в унитиоле, не зафиксированы на ожидаемой частоте 2551 см^{–1}, что говорит о принципиально другой структуре комплекса с вольфрамом относительно чистого унитиола. Уширенный в области низких частот пик при 820 см^{–1}, предположительно, отвечает колебаниям связей W=O и W–O–W в группе (O=W–O–W=O)⁴⁺, однако по-

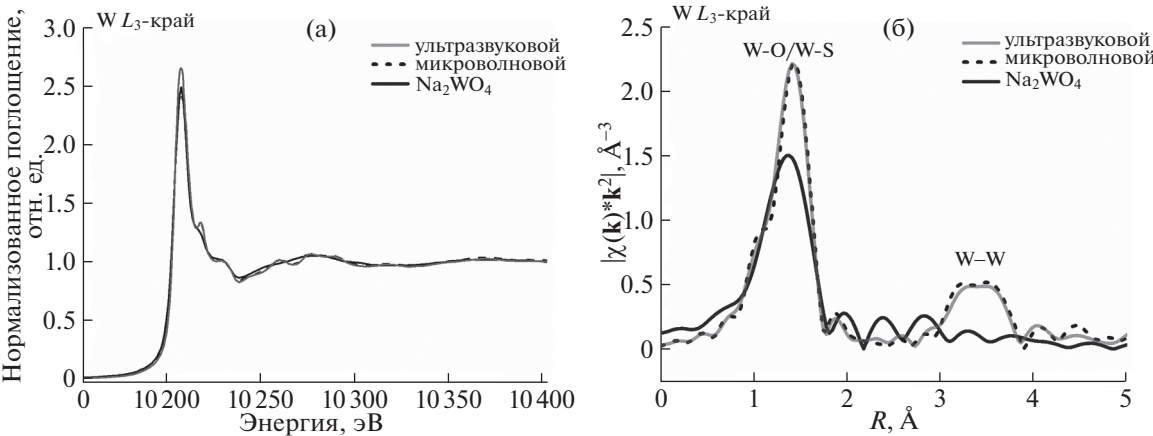


Рис. 3. Спектры рентгеновского поглощения, полученные за L_3 -краем W для исходного прекурсора Na_2WO_4 и комплексов вольфрама, полученных микроволновым и ультразвуковым методами: а – околопороговая тонкая структура рентгеновского спектра поглощения – XANES-область, б – протяженная тонкая структура спектра рентгеновского поглощения – EXAFS.

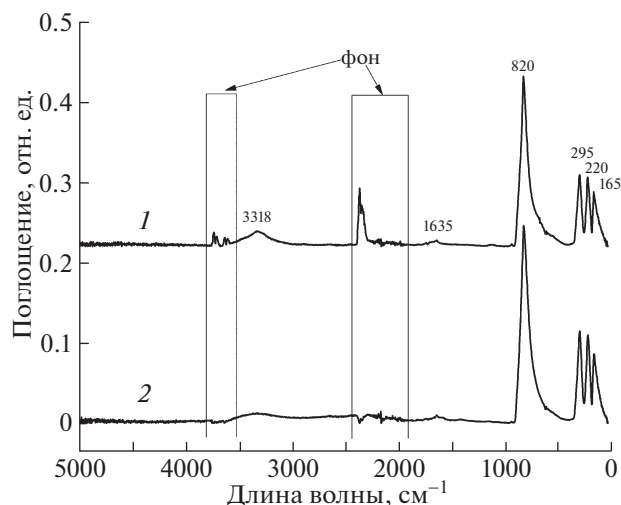


Рис. 4. ИК-спектры образцов комплекса унитиол–вольфрам: 1 – ультразвуковой образец, 2 – микроволновой.

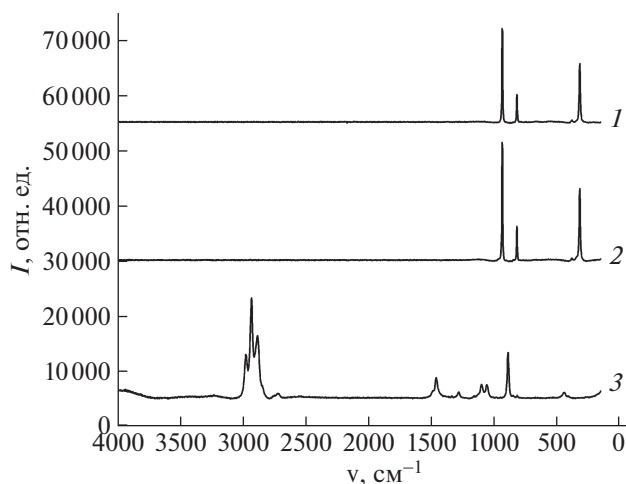


Рис. 5. Спектроскопия комбинационного рассеяния образцов комплекса унитиол–вольфрам, 1 – ультразвуковой образец, 2 – микроволновой образец, 3 – исходный экстракт ели *Picea pungens* Engelm.

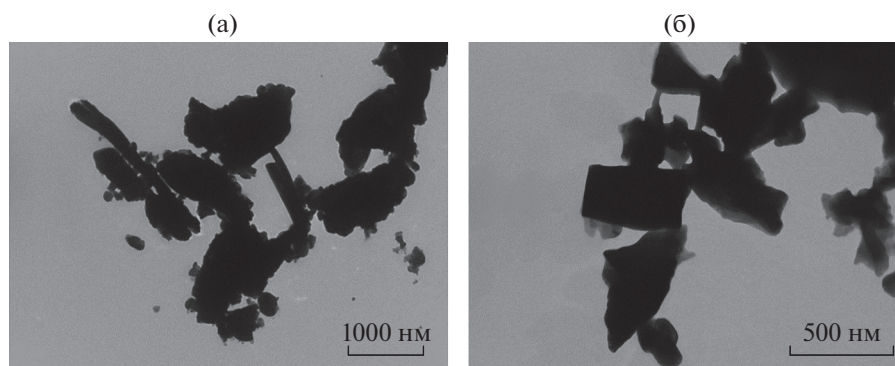


Рис. 6. ТЭМ-изображения образцов комплекса вольфрам–унитиол: а – ультразвуковой образец, б – микроволновой.

чти отсутствует пик, соответствующий колебанию связи W–O при 500 см^{-1} , что может говорить о неверной интерпретации значения этого пика в [6], поскольку согласно рентгеновской дифракции получилась структура, аналогичная описанной в настоящей работе. Уширенность пика при $3500\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ указывает на наличие в комплексе молекул воды разной природы и повторно подтверждает индивидуальность структуры унитиолатного комплекса вольфрама в сравнении с унитиолом, ИК-спектр которого демонстрирует пики, связанные с поглощением воды, в более низкочастотной области при $3600\text{--}3400\text{ см}^{-1}$. Очень слабый пик при частоте 1635 см^{-1} указывает на деформационные колебания воды в комплексе и расположен в более высокочастотной области в сравнении с положением этого колебания при 1606 см^{-1} в дигидратированном унитиоле по данным [6].

Кроме того, обнаружен пик при 165 см^{-1} , сопоставимый по интенсивности с 220 и 295 см^{-1} , однако его точная природа неизвестна.

Спектроскопия комбинационного рассеяния. Впервые сняты графики сдвига комбинационного рассеяния для унитиолатного комплекса вольфрама на спектрометре EnSpectr R532 (Ин-Спектр, Россия). Результаты измерений представлены на рис. 5.

Просвечивающая электронная микроскопия. Фотографии порошков получены на трансмиссионном электронном микроскопе (ТЭМ) G2 Spirit BioTWIN (FEI Company, США) и показаны на рис. 6. В ультразвуковом образце размер частиц составляет $\sim 1000\text{ нм}$, они покрыты слоем частиц $\sim 100\text{ нм}$, создающих неравномерность поверхности на отдельных кристаллитах, тогда как некоторые из них палочкообразной формы. На снимках

микроволнового образца просматривается кубическая форма зерен с размерами ~500 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе установлено, что спиртовой экстракт ели колючей может быть использован в качестве источника унитиола для образования комплекса с металлами, в частности с вольфрамом. Этот комплекс вольфрам–унитиол был впервые синтезирован ультразвуковым и микроволновым методами с использованием природного сырья в качестве источника унитиола. Метод синтеза влияет на размер и морфологию частиц.

Полученный комплекс обладает высокой химической стойкостью к широко используемым органическим растворителям, таким как эфир, бензол, толуол, этиловый спирт, четыреххлористый углерод, но растворяется в воде.

Основываясь на данных о биологической активности с другими тяжелыми металлами, предлагаются антибактериальные и фунгицидные свойства [6].

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего обра-

зования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности № FENW-2023-0019.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Arnold A.P., Canty A.J., Moors P.W., Deacon G.B.* // J. Inorg. Biochem. 1983. V. 19. P. 319.
[https://doi.org/10.1016/0162-0134\(83\)80005-1](https://doi.org/10.1016/0162-0134(83)80005-1)
2. *Jahromi E.Z., Gailer J., Pickering I.J., Graham N.G.* // J. Inorg. Biochem. 2014. V. 136. P. 99.
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2013.10.025>
3. *Santos F.W., Rocha J.B.T., Nogueira C.W.* // Toxicol In Vitro. 2006. V. 20. P. 317.
<https://doi.org/10.1016/j.tiv.2005.08.006>
4. *Williams P.A.M., Baran E.J.* // J. Inorg. Biochem. 2008. V. 102. P. 1195.
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2007.12.006>
5. *Anghileri L.J., Ottaviani M., Ricard S., Raynaud C.* // Eur. J. Nucl. Med. 1981. V. 6. P. 403.
<https://doi.org/10.1007/BF00266430>
6. *Оспанова А.К., Оспанов Х.К., Шабикова Г.Х. и др.* // Журн. неорганической химии. 1989. № 1 (34). С. 71.
7. *Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 2009. V. 603. P. 95.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.12.167>
8. *Ravel B., Newville M.* // J. Synchrotron. Radiat. 2005. V. 12. P. 537.
<https://doi.org/10.1107/S0909049505012719>