

СИНТЕЗ СЕЛЕНОСОДЕРЖАЩИХ НАНОБИОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ БИС(2-ФЕНИЛЭТИЛ) ФОСФИНОДИСЕЛЕНАТА НАТРИЯ

© 2020 г. М. В. Лесничая^{a,*}, Г. П. Александрова^a, С. Ф. Малышева^a, Н. А. Белогорлова^a,
А. Н. Сапожников^b, Г. Долмаа^c, Б. Г. Сухов^a

^a Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук,
ул. Фаворского 1, Иркутск, 664033 Россия

^b Институт геохимии имени А. П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук,
Иркутск, 664033 Россия

^c Институт химии и химической технологии академии наук Монголии, Улан-Батор, 210351 Монголия
*e-mail: mlesnichaya@mail.ru

Поступило в Редакцию 11 июня 2019 г.

После доработки 16 июля 2019 г.

Принято к печати 20 июля 2019 г.

Новые водорастворимые селеносодержащие нанобиокомпозиты синтезированы окислением бис(2-фенилэтил)фосфинодиселеноата натрия перекисью водорода с использованием гуминовых веществ в качестве стабилизатора наночастиц селена. Посредством комплекса физико-химических методов исследования установлено, что полученные гибридные нанокompозиты формируются в виде сферических частиц гексагонального селена размером 13–30 нм, диспергированных в матрице гуминовых веществ.

Ключевые слова: селен, нанокompозит, гуминовые вещества, бис(2-фенилэтил)фосфинодиселеноат натрия, вторичные фосфиноселениды

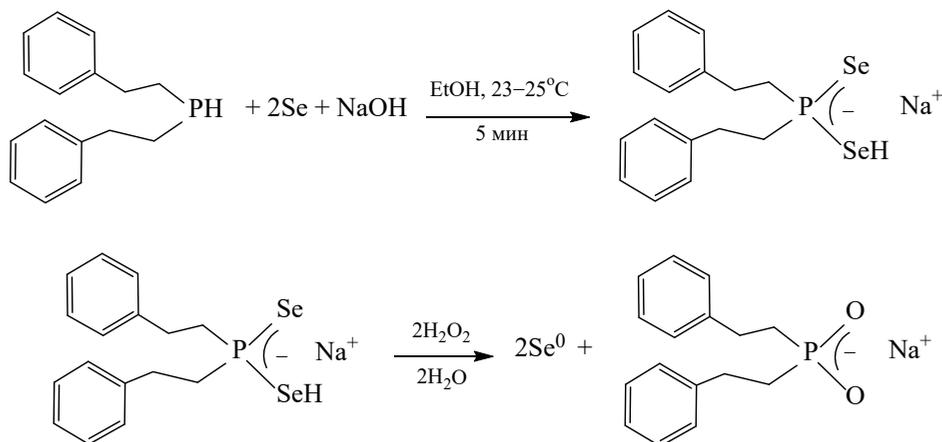
DOI: 10.31857/S0044460X20010205

Повышенный интерес исследователей к селену и к его соединениям обусловлен чрезвычайно важной ролью данного биогенного элемента в поддержании, функционировании и регулировании жизнедеятельности живых организмов [1, 2]. Селен, являясь химически активным элементом, легко вступает в окислительно-восстановительные реакции, образуя множество соединений [2]. В особую группу следует выделить органические селеносодержащие биологически-активные соединения (селенопротеины, селеноцистеин, селенометионин и др.), участвующие в организме в целом каскаде биохимических реакций, сопровождающих процесс нейтрализации постоянно образующихся свободных радикалов [3].

В результате интенсивного развития прикладных аспектов нанотехнологии разработаны ги-

бридные нанокompозиты, представляющие собой наночастицы элементного селена (нано-Se⁰), поверхность которых пассивирована стабилизирующими органическими молекулами различной природы [4–6]. Селеносодержащие нанокompозиты, объединяющие в себе свойства как нано-Se⁰, так и стабилизирующих их молекул, лишены таких недостатков неорганических и органических соединений селена, как высокая токсичность [7], излишняя химическая активность и нестабильность, и, согласно данным ряда работ различных исследовательских коллективов, продемонстрировали выраженную антимикробную [8], цитотоксичную [9] и антиоксидантную [10] активность. Это обуславливает перспективность дальнейшей разработки гибридных селеносодержащих нанокompозитов с регулируемым структурными пара-

Схема 1.



метрами и свойствами, направленно задаваемыми условиями их синтеза.

Среди многочисленных способов синтеза нано-Se⁰ особо следует выделить группу химических методов, в основе которых лежит восстановление селена из его неорганических прекурсоров [11, 12]. Используемые в качестве восстановителей гидразингидрат и NaBH₄ – высокотоксичные вещества, потенциально загрязняющие продукт реакции и окружающую среду. Предлагаемые варианты синтеза нано-Se⁰ с использованием восстанавливающих экстрактов растений [12] и бактериальных сред [13] характеризуются низкой воспроизводимостью результатов, кроме того, значительно затрудняется стандартизация получаемых наночастиц, а также требуется их многократная и трудоемкая очистка. В последние годы особое внимание уделяется получению и исследованию солей фосфинодиселеновых кислот (фосфинодиселеноатов), что обусловлено их использованием в качестве уникальных прекурсоров полупроводниковых и магнитно-оптических наноматериалов, лигандов для дизайна металлокомплексов, потенциальных биологически активных соединений и строительных блоков для органического синтеза [14].

Водорастворимость, удобство и легкость получения, высокие выходы и стабильный воспроизводимый состав фосфинодихалькогенатов щелочных металлов делает их весьма привлекательными объектами для использования в качестве прекурсора селена. Применение природных и доступных гуминовых веществ [15] в качестве стабилизирующей матрицы для формирующихся нано-Se⁰ по-

зволяет получать биосовместимые наноконпозиты с практически неограниченной растворимостью в воде, длительной агрегативной устойчивостью и комплексом биологически активных свойств (антиоксидантные, ранозаживляющие, иммуностимулирующие и др. [15]), обусловленных присутствием гуминовых веществ в их составе. Ранее в наших опытах гуминовые вещества, благодаря полиароматической природе и обилию функциональных групп в их составе, применялись в качестве активных восстановителей и стабилизаторов наночастиц благородных металлов [16, 17].

Нами разработан новый эффективный и доступный метод синтеза агрегативно-устойчивых наноконпозитов элементного селена с использованием бис(2-фенилэтил)фосфинодиселеноата натрия в качестве прекурсора селена с последующей комплексной физико-химической характеристикой их состава, структуры и наноморфологических параметров.

Наноконпозиты, включающие селен (1.37–5.5% Se⁰), получены в водной среде с использованием в качестве прекурсора селена бис(2-фенилэтил)фосфинодиселеноата натрия, предварительно синтезированного с высоким выходом простым и доступным методом из элементного селена, гидроксида натрия и бис(2-фенилэтил)фосфина. При взаимодействии бис(2-фенилэтил)фосфинодиселеноата натрия с пероксидом водорода происходит его окисление до бис(2-фенилэтил)фосфината натрия, сопровождающееся выделением атомов элементного селена (схема 1).

Образовавшиеся атомы Se⁰ коалесцируют друг с другом, проходя через множество стадий фазо-

образования [18], и в конечном итоге *in situ* формируют наночастицы Se^0 , дальнейший избыточный рост которых лимитируется пассивацией их энергонасыщенной поверхности присутствующими в составе реакционной среды молекулами гуминовых веществ.

Самоорганизация получаемых наноструктур с тонкой регуляцией их размерности основана на специфическом взаимодействии биополимерной матрицы гуминовых веществ с поверхностью наноразмерных частиц селена Se^0 . Распрямленная в водно-щелочной среде конфигурация макромолекул гуминовых веществ стерически более предпочтительна для стабилизации функциональными группами (фенольными гидроксильными, карбоксильными, карбонильными и хиноидными) фрагментов макромолекул поверхности наночастиц селена [16]. В результате формируется единая агрегативно устойчивая водорастворимая гибридная система наноядро (нано- Se^0)–оболочка (макромолекулы гуминовых веществ) (рис. 1).

Количество Se^0 в составе наноконкомпозитов варьировали изменением соотношения бис(2-фенилэтил)фосфинодиселеноата натрия–гуминовые вещества в реакционной среде. Увеличение данного соотношения приводит к получению наноконкомпозитов с повышенным (до 5.5%) количеством селена, а также к формированию более крупных наночастиц Se^0 с широким дисперсным распределением. Вероятно, увеличение концентрации бис(2-фенилэтил)фосфинодиселеноата натрия сопровождается его быстрым окислением при действии пероксида водорода и приводит к выделению одновременно большого количества атомов селена с их последующей коалесценцией в наночастицы, а также укрупнением и агрегацией наночастиц из-за существенных различий в скоростях протекания стадий формирования и роста наночастиц и их стабилизации.

Участие функциональных групп гуминовых веществ в стабилизации получаемых нано- Se^0 косвенно подтверждается данными ИК спектроскопии. ИК спектры исходных гуминовых веществ представлены набором полос различной интенсивности, в частности соответствующих гидроксильным группам, участвующим в образовании водородных связей (3437 см^{-1}), а также свободным группам OH сорбированных молекул воды

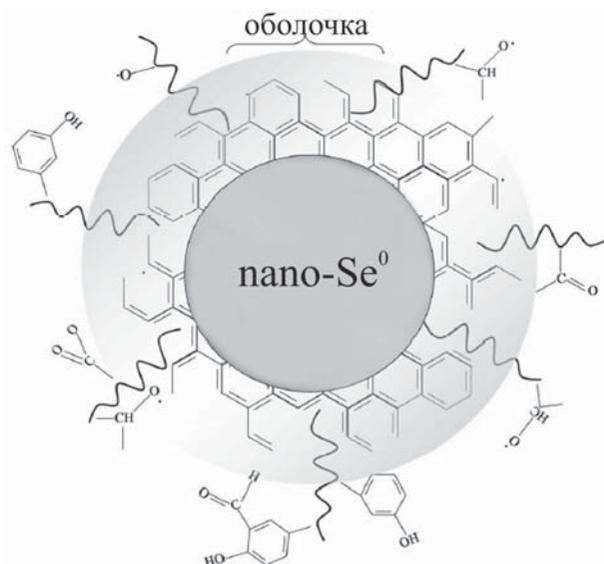


Рис. 1. Предполагаемая структура формирующихся нанобиоконкомпозитов селена в матрице гуминовых веществ.

(3772 см^{-1}). В области $2951\text{--}2885 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются малоинтенсивные полосы валентных колебаний связей C-H в алифатических группах CH_2 и CH_3 . Слабая полоса при 1743 см^{-1} принадлежит свободным группам COOH , присутствующим в составе гуминовых веществ. На присутствие ароматических колец в составе гуминовых веществ указывает полоса при 1643 см^{-1} , обусловленная валентными колебаниями сопряженных двойных связей углерод-углеродных атомов. Полосы поглощения при 1261 и 1064 см^{-1} соответствуют асимметричным и симметричным валентным колебаниям связей C-O-C .

В ИК спектрах выделенных наноконкомпозитов изменяются интенсивность и положение полос по сравнению со спектром исходных гуминовых веществ. Наблюдается синий сдвиг полосы гидроксильных групп (до 3421 см^{-1}), снижение интенсивности вплоть до полного исчезновения полосы при 1707 см^{-1} (карбонильные группы), увеличение интенсивности и синий сдвиг (до 1616 см^{-1}) полосы сопряженных двойных связей C=C , возрастание интенсивности полос в области $1425\text{--}1395 \text{ см}^{-1}$ (карбонильная группа в карбоксилат-анионе) и $1035\text{--}1041 \text{ см}^{-1}$ (терминальные карбонильные группы в углеводной части гуминовых веществ). Отсутствие на спектральной кривой наноконкомпозита, содержащего 1.84% Se , малоин-

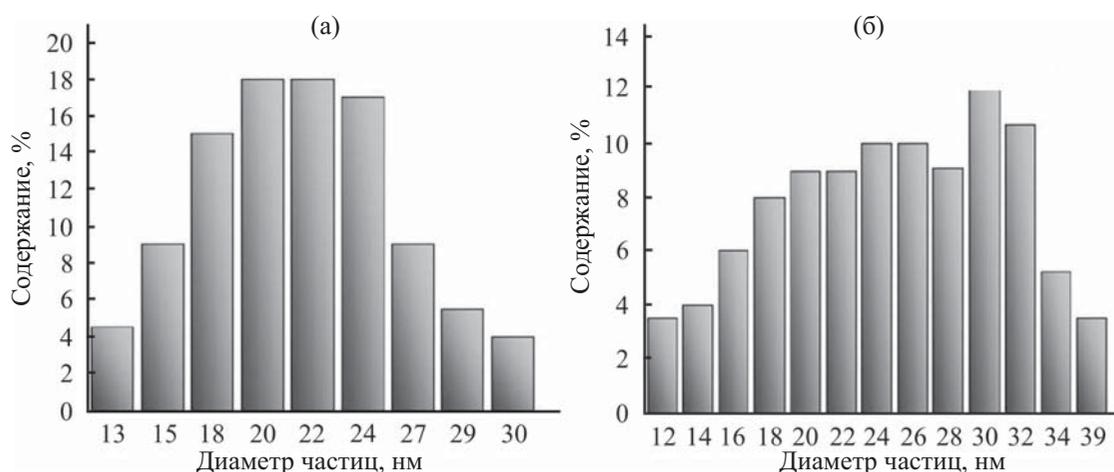


Рис. 2. Диаграммы размерного распределения наночастиц селена в композитах с 1.34 (а) и 5.5% Se⁰ (б).

тенсивной полосы в области 3700–4000 см⁻¹, вероятно, обусловлено малым количеством молекул адсорбированной воды на поверхности и объеме образца, что может быть связано с особенностями его выделения, хранения и подготовки проб, а не с какими-либо структурными отличиями от образцов с другим количеством Se и от исходных гуминовых веществ, в которых эта полоса присутствует. Обнаруженные изменения в ИК спектрах исследуемых образцов, помимо информации об участии основных функциональных групп гуминовых веществ в стабилизации поверхности наночастиц Se⁰, могут также указывать и на их взаимодействие с пероксидом водорода в щелочной среде, выражающееся в их окислении: образовании хиноидных групп, карбоксилат-анионов либо в феноксильных радикалов, разрушении ароматических структур со свободными фенольными группами, частичная деструкция полифенола [19].

Согласно данным рентгенодифракционного анализа, все полученные нанокompозиты, как и исходные гуминовые вещества, – аморфно-кристаллические соединения. Их дифрактограммы в интервале углов $2\theta = 18\text{--}28^\circ$ представлены гало аморфной фазы гуминовых веществ, а также многочисленными рефлексами в области 19–63°, соответствующими природному алюмосиликату иллиту, составляющему основу неорганической части гуминовых веществ. Кроме того, дифрактограммы нанокompозитов содержат рефлексы в области $2\theta = 21.9, 29.9$ и 40.0° , соответствующие нуль-

валентному селену в его гексагональной аллотропной модификации.

Кристаллическая фаза нанокompозитов идентифицирована путем сопоставления значений межплоскостных расстояний эталонного образца селена со значениями, полученными экспериментально. Средний размер области когерентного рассеяния нано-Se⁰ в нанокompозитах, по данным рентгенодифракционного анализа, составляет 17 нм.

Анализ данных просвечивающей электронной микроскопии позволил установить, что полученные нанокompозиты Se⁰–гуминовые вещества формируются в виде электроноконтрастных наночастиц с формой, близкой к сферической, распределенных в матрице гуминовых веществ (рис. 2). Размер наночастиц Se⁰ в зависимости от условий синтеза варьируется в интервале от 12 до 39 нм. Увеличение количества селена в составе нанокompозита с 1.37 до 5.5% сопровождается уширением дисперсного распределения наночастиц и увеличением их среднего размера с 22 до 25 нм.

Более широкое дисперсное распределение нано-Se⁰ в образце с большим количеством селена, вероятно, обусловлено различиями в условиях синтеза нанокompозитов, в частности, повышенной концентрацией прекурсора бис(2-фенилэтил)-фосфинодиселеноата натрия и продуктов его окисления в реакционной среде во время синтеза при одинаковой концентрации гуминовых веществ. Вследствие их частичной диссоциации происходит увеличение ионной силы раствора, что влечет

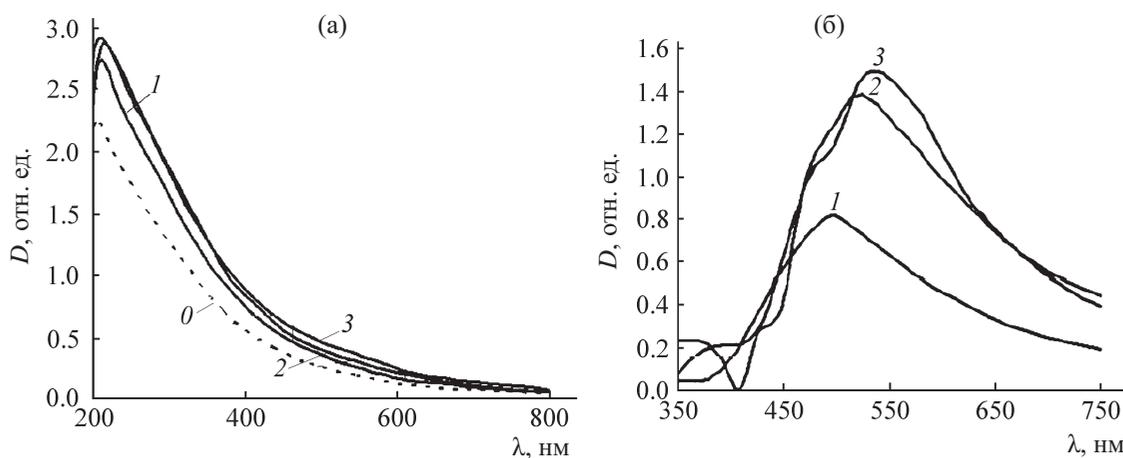


Рис. 3. (а) Спектры поглощения 0.01%-ного водного раствора исходных гуминовых веществ (0) и наноконпозитов на их основе с содержанием Se 1.37 (1), 1.84 (2), 5.5% (3). (б) Увеличенный фрагмент спектра в области 450–750 нм.

за собой снижение агрегативной устойчивости наночастиц и их дальнейший неравномерный рост.

Электронные спектры поглощения водных растворов полученных наноконпозитов, а также исходных гуминовых веществ невыразительны и характеризуются монотонным подъемом спектральных кривых в коротковолновой области с плавным снижением в области низких энергий, а также небольшим плато в диапазоне 420–550 нм, наиболее вероятно, соответствующему поглощению поверхности наночастиц Se^0 [20] (рис. 3а). Измерение спектров поглощения наноконпозитов селена относительно водного раствора гуминовых веществ позволило зафиксировать изменение интенсивности и положения максимума обнаруженного плато в зависимости от количества селена в составе наноконпозита (рис. 3б). В спектре образца с наименьшей долей Se^0 наблюдался наименее интенсивный максимум поглощения в области 520 нм, тогда как увеличение количества Se^0 в наноконпозите сопровождается увеличением интенсивности и сдвигом максимума поглощения в длинноволновую область, а также появлением дополнительных максимумов поглощения в области 450–500 нм.

Обнаруженные различия спектральных характеристик полученных наноконпозитов, вероятно, обусловлены (помимо изменения доли Se^0 , дающего вклад в интенсивность максимумов поглощения в длинноволновой области), еще и различием в

размерах наночастиц селена, увеличение которых, как известно, сопровождается красным сдвигом максимума их поглощения. Уширение дисперсного распределения Se^0 , наблюдаемое в наноконпозитах с долей селена 1.84 и 5.5%, вероятно, обуславливает появление обнаруженных дополнительных максимумов.

Таким образом, использование доступного бис(2-фенилэтил)фосфинодиселеноата натрия в качестве источника селена, а также природной наностабилизирующей матрицы гуминовых веществ, позволило впервые получить водорастворимые нанобиоконпозиты элементарного селена. Возможность варьирования структурных и наноморфологических характеристик наноконпозитов позволяет использовать этот метод для синтеза биосовместимых наноматериалов с комплексной биологической активностью, определяемой синергетическим сочетанием биологически-активных свойств гуминовых веществ (ростостимулирующая антиоксидантная, ранозаживляющая активности) и наночастиц элементарного селена (низкая токсичность, антиоксидантные, противоопухолевые, антимикробные и др.).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры снимали в КВг в диапазоне частот 4000–400 cm^{-1} на приборе Varian Resolutions Pro. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{77}Se , полученные для бис(2-фенилэтил)фосфинодиселеноата натрия,

регистрировали на спектрометре Bruker DPX-400 (400.13, 101.61, 161.98, 76.31 МГц соответственно); спектральные данные подробно представлены в работе [21]. Элементный анализ выполнен на анализаторе Flash EA 1112 Series. Электронные спектры оптического поглощения водных растворов нанокompозитов и исходных гуминовых веществ снимали на спектрофотометре PerkinElmer Lambda 35 в кварцевой кювете 1 см. Рентгенографическое исследование проводили на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE, оснащенном зеркалом Геббеля; Си-излучение в режиме Locked Coupled с экспозицией 1 с для фазового анализа и 3 с для расчета параметра ячейки и размера области когерентного рассеивания. Микрофотографии образцов получали на просвечивающем электронном микроскопе Leo 906 E.

Этанол, NaOH, H₂O₂ (3%-ный водный раствор) использовали без дополнительной очистки. Бис(2-фенилэтил)фосфин синтезировали по методике, представленной в работе [21].

Гуминовые вещества, выделены щелочной экстракцией из грязей монгольского озера Гурван-Нуур [16]. Найдено, %: С 45.4; О 39.6; Н 3.8; Si 6.0; Al 1.6; S 1.4; Cl 0.7; Fe 0.7; Na 0.8.

Бис(2-фенилэтил)фосфинодиселеноат натрия. К раствору бис(2-фенилэтил)фосфина (2.3 г, 9.2 ммоль) в 10 мл EtOH при комнатной температуре в атмосфере аргона добавляли раствор NaOH (0.37 г, 9.2 ммоль) в 40 мл EtOH, затем при перемешивании порциями добавляли элементный селен (1.453 г, 18.4 ммоль) до полного его растворения (5 мин). Этанол удаляли, остаток сушили в вакууме (1 мм рт. ст., 35–40°C). Выход 3.85 г (99%), белый порошок, т. пл. 183°C (Et₂O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 2.39–2.43 м (4H, CH₂P), 3.09–3.13 м (4H, CH₂Ph), 7.25–7.29 м (10H, Ph). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃), δ_p, м. д.: 22.86 с + д сателлит (¹J_{PSe} = 597.0 Гц). Найдено, %: С 45.56; Н 4.35; Р 7.43; Se 37.43. C₁₆H₁₈NaPSe₂. Вычислено, %: С 45.52; Н 4.30; Р 7.34; Se 37.40.

Se⁰-Содержащие нанокompозиты. К слабощелочному водному раствору гуминовых веществ (3.0 г в 50 мл H₂O, pH 8) при комнатной температуре и интенсивном перемешивании добавляли бис(2-фенилэтил)фосфинодиселеноат натрия (0.062–0.36 г) и выдерживали смесь до его полного

растворения и гомогенизации реакционной среды. Затем реакционную смесь нагревали до 40°C и добавляли пероксид водорода (0.02–0.12 мл), раствор интенсивно перемешивали 30 мин при 40° С. Для выделения и очистки Se⁰-содержащих нанокompозитов реакционную смесь осаждали в 8-кратный избыток EtOH, образовавшийся осадок отфильтровывали и сушили на воздухе. Выход 89–97% (в пересчете на гуминовые вещества и селен из его прекурсора). Полученные нанокompозиты (Se⁰-гуминовые вещества) представляют собой серо-черные водорастворимые порошки с содержанием селена 1.37–6.0%.

Композит Se (1.37%)–гуминовые вещества. Найдено, %: С 36.25; Н, 4.75; Se 1.37.

Композит Se (1.84%)–гуминовые вещества. Найдено, %: С 37.94; Н, 4.20; Se 1.84.

Композит Se (5.5%)–гуминовые вещества. Найдено, %: С 33.28; Н, 3.46; Se 5.50.

В экспериментах использовали оборудование Центра коллективного пользования Лимнологического института СО РАН и Байкальского аналитического центра коллективного пользования Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-316-20017мол_а_вед, синтез селеносодержащих нанокompозитов) в рамках государственного задания Иркутского института химии (проекты № АААА-А19-119022690046-4, АААА-А16-116112510011-8).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Amini S.M., Mahabadi V.P. // Nanomed. Res. J. 2018. Vol. 3. N 3. P. 117. doi 10.22034/nmrj.2018.03.001
2. Hosnedlova B., Kepinska M., Skalickova S., Fernandez C., Rutkay-Nedecky B., Peng Q., Baron M., Melcova M., Opatrilova R., Zidkova J., Bjorklund G., Sochor J.,

- Kizek R. // *Int. J. Nanomedicine*. 2018. Vol. 13. P. 2107. doi 10.2147/IJN.S157541
3. Reich H.J., Hondal R.J. // *ACS Chem. Biol.* 2016. Vol. 11. P. 821
4. Soumya M., Shrudhi D.K.S., Santhiya R., Rajeshkumar S., Venkat K.S. // *Colloids and Surfaces (B)*. 2018. Vol. 170. P. 280. doi 10.1016/j.colsurfb.2018.06.006
5. Валуева С.В. // *Sci. Eur.* 2018. Vol. 32. N 32-1. P. 46.
6. Skalickova S., Milosavljevic V., Cihalova K., Horky P., Richtera L., Adam V. // *Nutrition*. 2017. Vol. 33. P. 83. doi 10.1016/j.nut.2016.05.001
7. Forootanfar H., Adeli-Sardou M., Nikkhoo M., Mehrabani M., Amir-Heidari B., Shahverdi A.R., Shakibaie M. // *J. Trace Elem. Med. Biol.* 2013. Vol. 1. P. 1. doi 10.1016/j.jtemb.2013.07.005
8. Cremonini E., Zonaro E., Donini M., Lampis S., Boaretti M., Dusi S., Melotti P., Leo P., Vallini G. // *Microb. Biotechnol.* 2016. Vol. 9. P. 758. doi 10.1111/1751-7915.12374
9. Trang H.D.N., Bongkosh V., Lin M., Azlin M. // *Food Control*. 2017. Vol. 77. P. 17. doi 10.1016/j.foodcont.2017.01.018
10. Khurana A., Tekula S., Saifi M.-A., Venkatesh P., Godugu C. // *Biomed. Pharmacother.* 2019. Vol. 111. P. 802. doi 10.1016/j.biopha.2018.12.146
11. Ananth A., Keerthika V., Rajan M.R. // *Curr. Sci.* 2019. Vol. 116. N2. P. 285. doi 10.18520/cs/v116/i2/285-290
12. Shoeibi S., Mozdziak P.E., Golkar-Narenji A. // *Top. Curr. Chem.* 2017. Vol. 375. P. 1. doi 10.1007/s41061-017-0176-x
13. Khiralla G.M., El-Deeb B.A. // *LWT Food Sci. Technol.* 2015. Vol. 63. P. 1001. doi 10.1016/j.lwt.2015.03.086
14. Artem'ev A.V., Malysheva S.F., Gusarova N.K., Trofimov B.A. // *Synthesis*. 2010. N 14. P. 2463. doi 10.1055/s-0029-1218786
15. Орлов Д.С. // *Соросовск. образоват. ж.* 1997. № 2. С. 56.
16. Александрова Г.П., Лесничая М.В., Долмаа Г., Клименков И.В., Сухов Б.Г., Рэгдэл Д., Трофимов Б.А. // *Изв. АН. Сер. Хим.* 2017. № 1. С. 143; Aleksandrova G.P., Lesnichaya M.V., Sukhov B.G., Trofimov B.A., Dolmaa G., Regdel D., Klimenkov I.V. // *Russ. Chem. Bull.* 2017. Vol. 66. N 1. P. 143. doi 10.1007/s11172-017-1712-0
17. Khutsishvili S.S., Lesnichaya M.V., Vakul'skaya T.I., Dolmaa G., Aleksandrova G.P., Rakevich A.L., Sukhov B.G. // *Spectroscopy Lett.* 2018. Vol. 51. N 4. P. 169. doi 10.1080/00387010.2018.1442356
18. Thanh Nguyen T.K., Maclean N., Mahiddine S. // *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114. P. 7610. doi 10.1021/cr400544s
19. Fengel D., Wegener G. *Wood chemistry, ultrastructure, reactions*. Berlin; New York: Walter de Gruyter, 1984. P. 613.
20. Singh B.A., Mishra S.K., Srivastava R.K., Gopal R. // *J. Phys. Chem. (C)*. 2010. Vol. 114. P. 1774. doi 10.1021/jp105037w
21. Artem'ev A.V., Gusarova N.K., Malysheva S.F., Ushakov I.A., Trofimov B.A. // *Tetrahedron Lett.* 2010. Vol. 51. N 16. P. 2141. doi 10.1016/j.tetlet.2010.02.068

Synthesis of Selenium-Containing Nanobiocomposites Based on Humic Substances from Sodium Bis(2-phenylethyl)phosphinodiselenoate

M. V. Lesnichaya^{a,*}, G. P. Aleksandrova^a, S. F. Malysheva^a, N. A. Belogorlova^a,
A. N. Sapozhnikov^b, G. Dolmaa^c, and B. G. Sukhov^a

^a *A.E. Favorskii Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
ul. Favorskogo 1, Irkutsk, 664033 Russia*

^b *A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, 664033 Russia*

^c *Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Academy of Sciences of Mongolia,*

Ulaanbaatar, 210351 Mongolia

**e-mail: mlesnichaya@mail.ru*

Received June 11, 2019; revised July 16, 2019; accepted for publication July 20, 2019

New water-soluble selenium-containing nanobiocomposites were synthesized by oxidation of sodium bis(2-phenylethyl)phosphinodiselenoate with hydrogen peroxide using humic substances as a stabilizer of selenium nanoparticles. The obtained hybrid nanocomposites were found to be formed spherical particles of hexagonal selenium of 13–30 nm in size dispersed in a matrix of humic substances.

Keywords: selenium, nanocomposite, humic substances, sodium bis(2-phenylethyl)phosphinodiselenoate, secondary phosphinoselenides