

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СЕЛЕНА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ЧЕТВЕРТИЧНЫМИ АММОНИЙНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

© 2022 г. А. В. Блинов*, Д. Г. Маглакелидзе, М. А. Ясная, А. А. Гвозденко, А. А. Блинова,
А. Б. Голик, К. С. Сляднева, М. А. Пирогов

Северо-Кавказский федеральный университет, ул. Пушкина 1, Ставрополь, 355017 Россия

*e-mail: blinov.a@mail.ru

Поступило в Редакцию 14 декабря 2021 г.

После доработки 25 января 2022 г.

Принято к печати 28 января 2022 г.

Представлены результаты синтеза наночастиц селена, стабилизированных четвертичными аммонийными соединениями. Увеличение концентрации четвертичных аммонийных соединений в растворе во время синтеза изменяет механизм стабилизации наночастиц селена, влияет на знак и величину заряда коллоидной частицы. При низких концентрациях четвертичных аммонийных соединений стабилизация происходит по электростатическому механизму и приводит к образованию сферических частиц с избыточным отрицательным зарядом, при высоких – стабилизация идет по электростерическому механизму с образованием сферических частиц с избыточным положительным зарядом и толщиной слоя стабилизатора от 10 до 40 нм в зависимости от четвертичного аммонийного соединения.

Ключевые слова: наночастицы селена, четвертичные аммонийные соединения, ζ -потенциал, просвечивающая электронная микроскопия

DOI: 10.31857/S0044460X2203009X

Селен относится к важнейшим эссенциальным микроэлементам, в качестве антиоксиданта и катализатора участвует в создании активных центров около 20 эукариотических белков [1, 2]. Как незаменимый микроэлемент, он входит в состав различных ферментов, обладает фунгицидными, противоопухолевыми и антибактериальными свойствами, а также регулирует функцию щитовидной железы [3, 4]. Благодаря своим уникальным физическим, химическим и физико-химическим свойствам селен находит широкое применение в различных областях науки и техники [5–7]. Селен используется в фармакологии и медицине, применяется для упаковки продуктов пищевой промышленности [8–10], активирует защитные механизмы глутатионпероксидазы, которая предохраняет повреждение клетки от свободно-радикального окисления, ингибирует рост и развитие опухоле-

вых клеток и большинства болезней кровообращения [11, 12].

Получение и исследование наноразмерного селена актуально ввиду его меньшей токсичности и большей биодоступности по сравнению с другими неорганическими формами селена – селенатами и селенитами [13–16]. Однако вследствие своей гидрофобности наночастицы селена не стабильны в водной среде и склонны к агрегации в кластеры, что затрудняет их практическое применение [17–19]. В связи с этим перспективна разработка методов стабилизации наночастиц и замедления коагуляции с последующей седиментацией. Стабилизация наноразмерных частиц селена в жидкости может быть осуществлена при помощи ионных и неионных поверхностно-активных веществ [20–22].

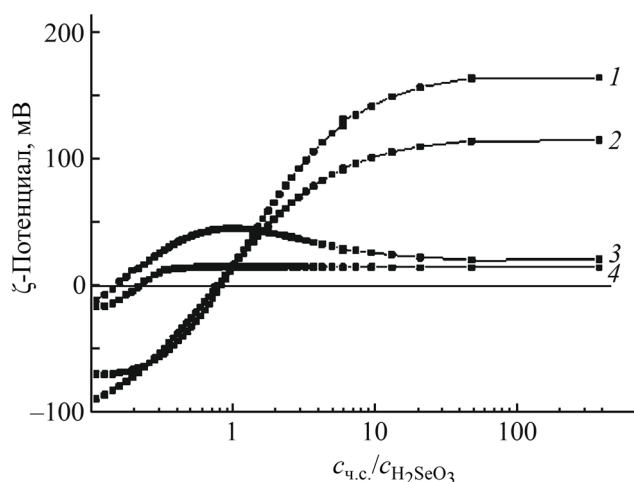


Рис. 1. Зависимость ζ -потенциала наночастиц селена, стабилизированных четвертичными аммонийными соединениями 1–4 (ч.с.), от соотношения количеств четвертичного аммонийного соединения и селенистой кислоты. 1 – соединение 2, 2 – соединение 1, 3 – катамин АБ 3, 4 – соединение 4.

Нами разработана методика получения и стабилизации наночастиц селена четвертичными аммонийными соединениями и исследовано их влияние на размер, структуру и ζ -потенциал получаемых частиц. Синтез наночастиц селена проводили методом химического восстановления прекурсора селена в водной среде в присутствии стабилизаторов. В качестве стабилизаторов использовали цетилтриметиламмония хлорид **1** и дидецилдиметиламмония хлорид **2**, катамин АБ **3**, кокамидопропилбетаин **4**. В качестве прекурсора селена использовали селенистую кислоту, в качестве восстановителя – аскорбиновую кислоту. Выбранные четвертичные аммонийные соединения **1–3** относятся к классу катион-активных поверхностно-ак-

тивных веществ, а соединение **4** – к классу амфотерных ПАВ.

Для определения влияния концентрации четвертичных аммонийных соединений на стабильность, размер и ζ -потенциал наночастиц селена проводили синтез наночастиц селена с различным соотношением количеств ПАВ и селенистой кислоты. Зависимости ζ -потенциала поверхности полученных наночастиц от соотношения количеств поверхностно-активных веществ и селенистой кислоты в исходном растворе приведены на рис. 1.

Анализ полученных данных показал, что независимо от вида используемого стабилизатора увеличение его количества в исходном растворе приводит к изменению знака и абсолютной величины заряда поверхности наночастиц селена в коллоидном растворе. Природа катиона четвертичного аммонийного соединения, используемого для стабилизации наночастиц селена, влияет на вид функции $\zeta = f(c_{\text{ч.с.}})$. Обобщенные результаты представлены в табл. 1.

Стабильный отрицательный заряд поверхности наночастиц селена обеспечивается за счет электростатической сорбции селенит-анионов. При сорбции на их поверхности четвертичного аммонийного катиона происходит вытеснение селенит-ионов, изменение знака заряда частицы с отрицательного на положительный. Зона стабильного положительного заряда наблюдается при полном вытеснении селенит-ионов с поверхности наночастиц селена с образованием монослоя поверхностно-активного вещества на ее поверхности. Устойчивость наночастиц селена в коллоидных растворах обеспечивается за счет электростерической стабилизации.

Для катион-активных поверхностно-активных веществ **1** и **2**, имеющих схожие структуру

Таблица 1. Зоны устойчивого положительного и отрицательного зарядов поверхности наночастиц селена, стабилизированных соединениями 1–4

Зоны	Соотношение $c_{\text{ч.с.}}/c_{\text{H}_2\text{SeO}_2}$			
	1	2	3	4
Зона устойчивого отрицательного заряда поверхности наночастиц селена	< 0.1	< 0.25	< 0.1	< 0.15
Зона нулевого заряда поверхности наночастиц селена	0.8	0.8	0.15	0.22
Зона устойчивого положительного заряда поверхности наночастиц селена	> 6	> 6	> 10	> 0.3

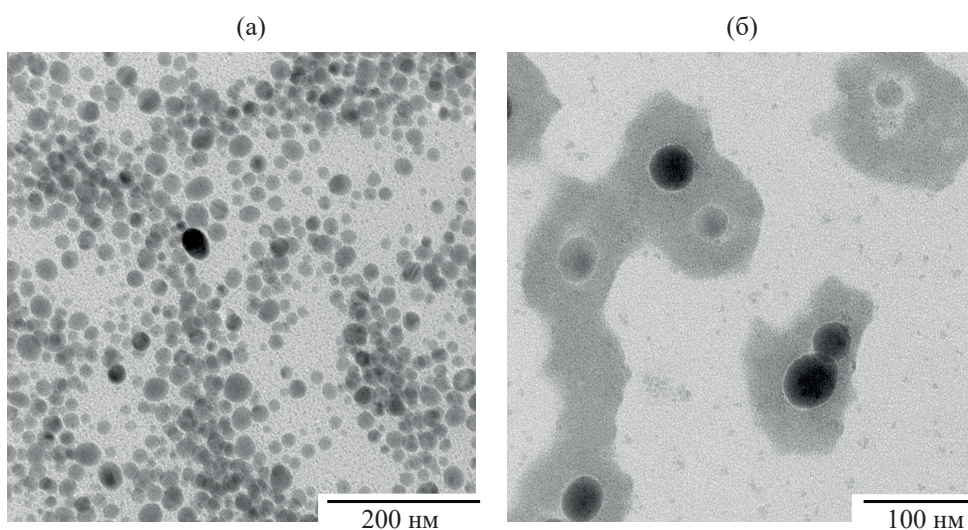


Рис. 2. ПЭМ-Фотографии образцов наночастиц селена, стабилизированных кокамидопропилбетаином: отрицательно заряженный образец (а), положительно заряженный образец (б).

и молекулярную массу, характерны близкие по диапазонам зоны нулевого заряда поверхности и стабильного положительного заряда поверхности наночастиц селена. При сорбции соединения **2** происходит более резкое изменение заряда, и его абсолютная величина становится более высокой по сравнению с сорбцией четвертичного соединения **1**.

Катамин АБ **3**, также относящийся к катион-активным поверхностно-активным веществам, имеет другой вид зависимости с экстремумом (рис. 1). Для нее характерна узкая зона отрицательного заряда поверхности наночастицы селена, быстрое достижение области нулевого заряда при соотношении $c_3/c_{\text{H}_2\text{SeO}_3} = 0.2$, достижение максимума положительного заряда при $c_3/c_{\text{H}_2\text{SeO}_3} = 0.8$ и выход в зону стабильного положительного заряда при $c_3/c_{\text{H}_2\text{SeO}_3} = 10$. Это может быть связано со способностью соединений селена(IV) образовывать стабильные комплексы с ароматическими аминами, что приводит при $c_3/c_{\text{H}_2\text{SeO}_3} < 1$ к преимущественной сорбции катамина АБ **3** на поверхности наночастиц селена, а не селенит-ионов.

Амфотерное поверхностно-активное вещество **4** преимущественно сорбируется на поверхности наночастиц селена и обеспечивает как отрицательный, так и положительный заряд. У соединения **4**,

как и у катамина АБ **3**, узкая зона стабильного отрицательного заряда при $c_4/c_{\text{H}_2\text{SeO}_3}$ от 0.1 до 0.15. При $c_4/c_{\text{H}_2\text{SeO}_3} = 0.22$ поверхность наночастиц Se, стабилизированных соединением **4**, приобретает нулевой заряд, а при $c_4/c_{\text{H}_2\text{SeO}_3} = 0.3$ появляется устойчивый положительный заряд. Использование соединения **4** в качестве стабилизатора позволяет получать наночастицы селена с наименьшим зарядом как в положительной, так и в отрицательной зоне.

На следующем этапе образцы исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии на просвечивающем электронном микроскопе Carl Zeiss Libra 120M. Полученные ПЭМ-снимки представлены на рис. 2–5, гистограммы распределения частиц по размерам, построенные в результате анализа ПЭМ-снимков (на примере наночастиц селена, стабилизированных кокамидопропилбетаином), показаны на рис. 6.

Анализ ПЭМ-изображений показал, что во всех образцах формируются частицы сферической формы. В отрицательно заряженном образце наночастиц селена, стабилизированных четвертичным ионом соединения **1**, присутствуют две фракции частиц, в остальных образцах – одна фракция. Наименьший диаметр частиц ($d = 24.7 \pm 12.3$ нм) формируется в отрицательно заряженном образце

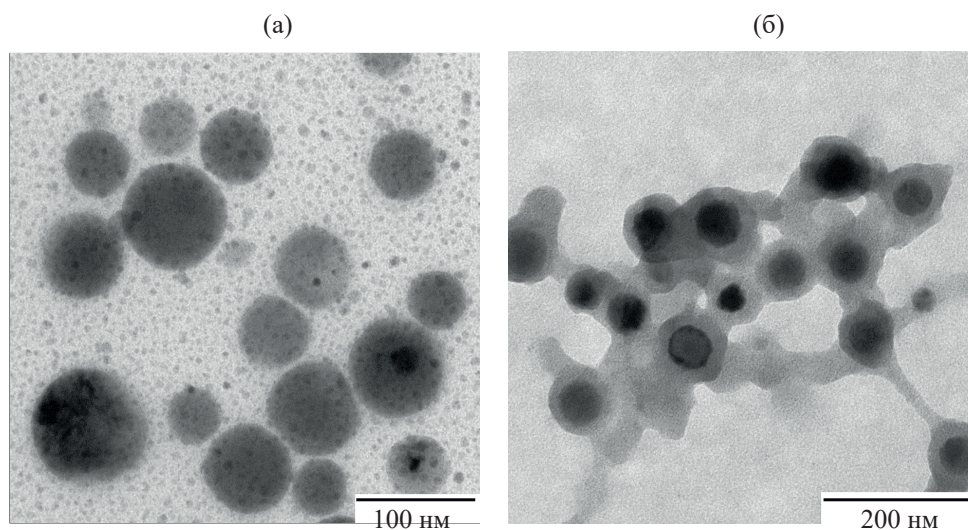


Рис. 3. ПЭМ-Фотографии образцов наночастиц селена, стабилизированных катамином АБ: отрицательно заряженный образец (а), положительно заряженный образец (б).

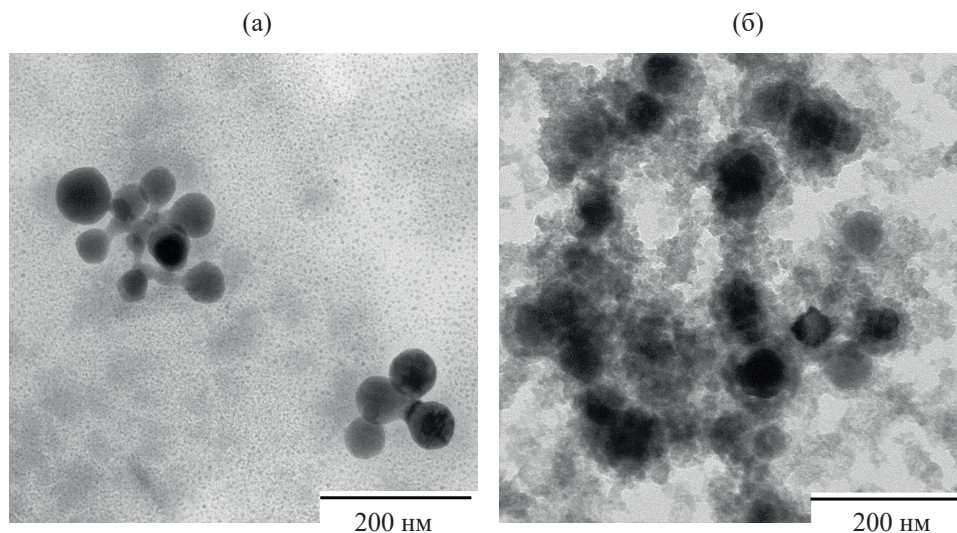


Рис. 4. ПЭМ-Фотографии образцов наночастиц селена, стабилизированных дидецилдиметиламмония хлоридом: отрицательно заряженный образец (а), положительно заряженный образец (б).

наночастиц селена, стабилизированных амфотерным бетаином **4**.

На поверхности положительно заряженных наночастиц селена образуются слои четвертичных соединений разной толщины: наибольшая толщина слоя формируется в образце, стабилизированном соединением **4** (от 20 до 40 нм), наименьшая

толщина слоя – в образце, стабилизированном соединением **1** (~10 нм). Это свидетельствует об электростерическом механизме стабилизации наночастиц. Во всех отрицательно заряженных образцах отсутствует слой четвертичного соединения, что свидетельствует об электростатическом механизме стабилизации наночастиц селена.

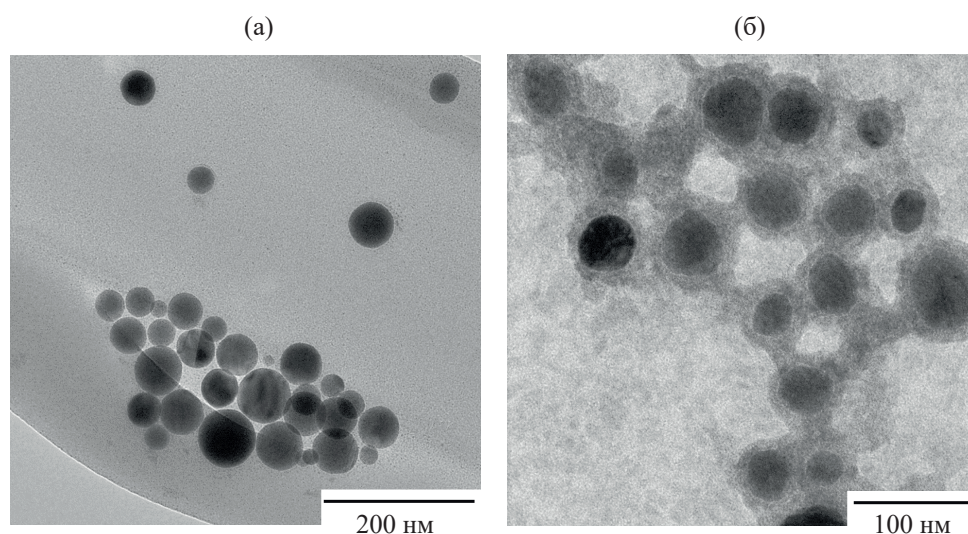


Рис. 5. ПЭМ-Фотографии образцов наночастиц селена, стабилизированных цетилтриметиламмония хлоридом: отрицательно заряженный образец (а), положительно заряженный образец (б).

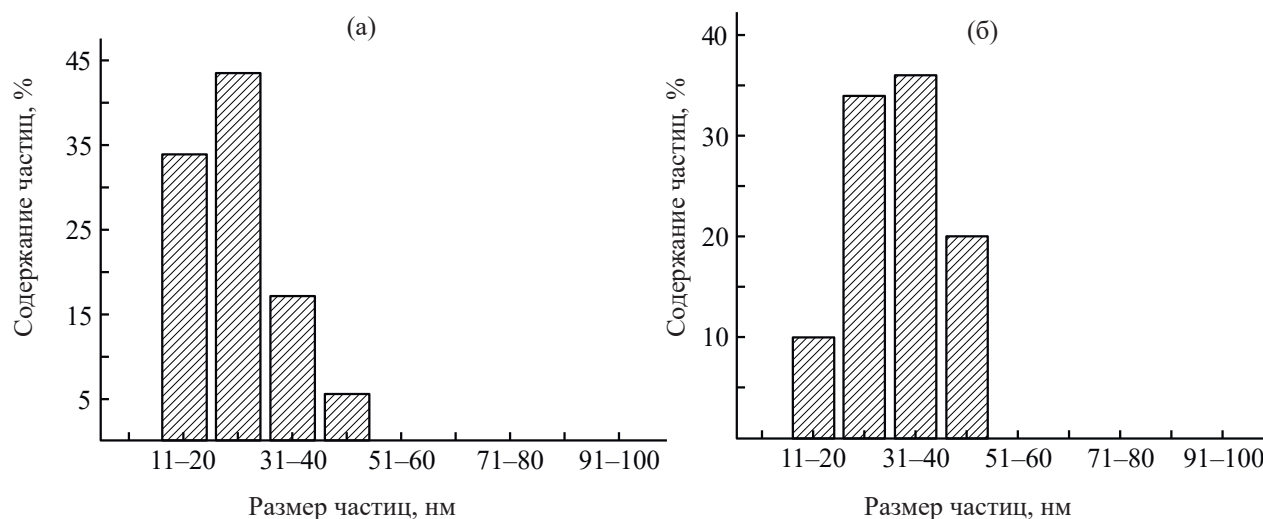


Рис. 6. Гистограммы распределения отрицательно (а) и положительно (б) заряженных образцов наночастиц селена по размерам, стабилизированных кокамидопропилбетаином.

Для определения кристаллического строения частиц в образцах наноразмерного селена, стабилизированных четвертичными аммонийными соединениями, проведен анализ электронограмм, на которых наблюдаются кольца и полукольца. Поскольку ориентация частиц на поверхности кремниевой подложки могла быть различна, то судить о том, аморфной, поликристаллической или монокристаллической структурой обладают наночастицы селена невозможно. Однако достоверно

установлено, что некоторые частицы в полученных образцах имеют кристаллическую структуру. Об этом свидетельствуют «призраки», возникающие из комбинации двух эффектов: дифракции кристаллической решетки частиц и сферических aberrаций линз.

Таким образом, нами разработан метод синтеза наночастиц селена, стабилизированных четвертичными аммонийными соединениями. Увели-

чение концентрации четвертичных аммонийных соединений в растворе во время синтеза изменяет механизм стабилизации наночастиц селена с электростатического на электростерический, изменяет знак заряда частицы с отрицательного на положительный и влияет на абсолютную величину заряда коллоидной частицы. При низких концентрациях четвертичных аммонийных соединений стабилизация идет по электростатическому механизму и приводит к образованию сферических частиц с избыточным отрицательным зарядом. При высоких концентрациях четвертичных аммонийных соединений стабилизация идет по электростерическому механизму и позволяет получать сферические частицы с избыточным положительным зарядом и толщиной слоя стабилизатора от 10 до 40 нм в зависимости от четвертичного аммонийного соединения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные аммонийные соединения **1**, **2**, **4** (ГК ЕТС, Санкт-Петербург), **3** (ВитаРеактив, Дзержинск), селенистая кислота (ЧДА, ИНТЕРХИМ, Санкт-Петербург), аскорбиновая кислота (ЧДА, ЛенРеактив, Санкт-Петербург) – коммерческие продукты.

Наночастицы селена, стабилизированные четвертичными аммонийными соединениями, получали в три этапа. На первом этапе готовили растворы с различным соотношением количества четвертичных аммонийных соединений к количеству селенистой кислоты. Для этого в 100 см³ 0.036 М. раствора селенистой кислоты растворяли от 0.68 до 5.24 г четвертичного аммонийного соединения в зависимости от заданного соотношения. На втором этапе готовили 0.088 М. раствор аскорбиновой кислоты, растворяя 773.8 мг кислоты в 50 см³ бидистиллированной воды. На третьем этапе в раствор селенистой кислоты и стабилизатора при интенсивном перемешивании по каплям добавляли раствор аскорбиновой кислоты и перемешивали полученную смесь 5–10 мин. Получали золи наноразмерного селена, которые использовали для дальнейших исследований.

Исследование микроструктуры образцов наноселена проводили на просвечивающем электронном микроскопе [23, 24] Carl Zeiss Libra 120M. Образцы наноселена наносили методом ультра-

вукового диспергирования раствора исследуемого образца и воды (1:1) на медные сетки с углеродной подложкой. Интервал между нанесением образцов и сканированием не более 3 дней. Величина ускоряющего напряжения термоэмиссионной пушки ПЭМ Libra 120M (Carl Zeiss) 120 кВ. Полученные ПЭМ-изображения анализировали при помощи программы ZEN pro. Для анализа использовали не менее 3 ПЭМ-изображений.

Исследование ζ -потенциала проводили методом акустической и электроакустической спектроскопии на установке DT-1202 (Dispersion Technology Inc., США).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Блинов Андрей Владимирович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4701-8633>

Маглакелидзе Давид Гурамович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7740-042X>

Ясная Мария Анатольевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4486-4834>

Гвозденко Алексей Алексеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7763-5520>

Блинова Анастасия Александровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9321-550X>

Пирогов Максим Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9217-6262>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X2203009X для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang J., Saad R., Taylor E.W., Rayman M.P. // Redox. Biology. 2020. Vol. 37. P. 713. doi 10.1016/j.redox.2020.101715
2. Kielczykowska M., Kocot J., Paździor M., Musik I. // Adv. Clin. Exp. Med. 2018. Vol. 27. N 2. P. 245. doi 10.17219/acem/67222
3. Xu J., Jia W., Hu C., Nie M., Ming J., Cheng Q., Zhao X. // Environmental Pollution. 2020. Vol. 257. P. 113495. doi 10.1016/j.envpol.2019.113495

4. *Vahdati M., Moghadam T.T.* // *Sci. Rep.* 2020. Vol. 10. N 1. P. 1. doi 10.1038/s41598-019-57333-7
5. *Huang W., Zhang Y., You Q., Huang P., Wang Y., Huang Z.N., Zhang H* // *Small.* 2019. Vol. 15. N 23. P. 1900902. doi 10.1002/smll.201900902
6. *Piacenza E., Presentato A., Ambrosi E., Speghini A., Turner R.J., Vallini G., Lampis S.* // *Front. Microbiol.* 2018. Vol. 9. P. 3178. doi 10.3389/fmicb.2018.03178
7. *Xu X., Bao Y., Wu B., Lao F., Hu X., Wu J.* // *Food Chem.* 2019. Vol. 289. P. 250. doi 10.1016/j.foodchem.2019.03.068
8. *Ndwandwe B.K., Malinga S.P., Kayitesi E., Dlamini B.C.* // *Int. J. Food Sci. Technol.* 2021. Vol. 56. N 6. P. 2640. doi 10.1111/ijfs.14916
9. *Kuganesan M., Samra K., Evans E., Singer M., Dyson A.* // *Intensive Care Med. Exp.* 2019. Vol. 7. N 1. P. 1. doi 10.1186/s40635-019-0281-y
10. *Pouri S., Motamedi H., Honary S., Kazeminezhad I.* // *Braz. Arch. Biol. Technol.* 2018. Vol. 60. P. e170452. doi 10.1590/1678-4324-2017160452
11. *Ingold I., Berndt C., Schmitt S., Doll S., Poschmann G., Buday K., Conrad M.* // *Cell.* 2018. Vol. 172. N 3. P. 409. doi 10.1016/j.cell.2017.11.048
12. *Sonet J., Bierla K., Bulteau A. L., Lobinski R., Chavatte L.* // *Anal. Chim. Acta.* 2018. Vol. 1011. P. 11. doi 10.1016/j.aca.2018.01.068
13. *Hosnedlova B., Kepinska M., Skalickova S., Fernandez C., Ruttkay-Nedecky B., Peng Q., Kizek R.* // *Int. J. Nanomed.* 2018. Vol. 13. P. 2107. doi 10.2147/IJN.S157541
14. *Kumar A., Prasad K.S.* // *J. Biotechnol.* 2021. Vol. 325. P. 152. doi 10.1016/j.jbiotec.2020.11.004
15. *Alam H., Khatoon N., Raza M., Ghosh P.C., Sardar M.* // *BioNanoSci.* 2019. Vol. 9. N 1. P. 96. doi 10.1007/s12668-018-0569-5
16. *Юркова И.Н., Омельченко А.В.* // *Ученые записки Крымского федерального унив. им. В.И. Вернадского. Биология. Химия.* 2015. Т. 1. Вып. 3 (67). С. 99.
17. *Selmani A., Ulm L., Kasemets K., Kurvet I., Erceg I., Barbir R., Vrček, I.V.* // *Chemosphere.* 2020. Vol. 250. P. 126265. doi 10.1016/j.chemosphere.2020.126265
18. *Ye M.J., Xu Q.L., Tang H.Y., Jiang W.Y., Su D.X., He S., Yuan Y.* // *LWT.* 2020. Vol. 126. P. 109280. doi 10.1016/j.lwt.2020.109280
19. *Shi X.D., Tian Y.Q., Wu J.L., Wang S.Y.* // *Critical Rev. Food Sci. Nutrition.* 2021. Vol. 61. N 13. P. 2225. doi 10.1080/10408398.2020.1774497
20. *Chauhan P., Chaudhary S.* // *Optical Mater.* 2019. Vol. 97. P. 109380. doi 10.1016/j.optmat.2019.109380
21. *Chaudhary S., Chauhan P., Kumar R., Bhasin K.K.* // *Sci. Total Environment.* 2018. Vol. 643. P. 1265. doi 10.1016/j.scitotenv.2018.06.296
22. *Tang H.Y., Huang Q., Wang Y.L., Yang X.Q., Su D.X., He S., Yuan Y.* // *J. Food Eng.* 2020. Vol. 275. P. 1265. doi 10.1016/j.jfoodeng.2019.109878
23. *Садовников С.И.* // *ЖНХ.* 2020. Т. 65. № 10. С. 1434; *Садовников С.И.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. Vol. 65. N 10. P. 1630. doi 10.1134/S0036023620100174
24. *Шилова О.А., Николаев А.М., Коваленко А.С., Сунельников А.А., Копица Г.П., Баранчиков А.Е.* // *ЖНХ.* 2020. Т. 65. № 3. С. 398; *Shilova O.A., Nikolaev A.M., Kovalenko A.S., Sinel'nikov A.A., Kopitsa G.P., Baranchikov A.E.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. Vol. 65. N 3. P. 426. doi 10.1134/S0036023620030134

Synthesis of Selenium Nanoparticles Stabilized by Quaternary Ammonium Compounds

A. V. Blinov*, D. G. Maglakelidze, M. A. Yasnaya, A. A. Gvozdenko,
A. A. Blinova, A. B. Golik, K. S. Slyadneva, and M. A. Pirogov

North Caucasus Federal University, Stavropol, 355017 Russia

*e-mail: blinov.a@mail.ru

Received December 14, 2021; revised January 25, 2022; accepted January 28, 2022

The article presents the results of the synthesis of selenium nanoparticles stabilized with quaternary ammonium compounds. It was shown that an increase in the content of quaternary ammonium compounds in solution during synthesis changes the mechanism of stabilization of selenium nanoparticles, affects the sign and the charge value of the colloidal particle. At low concentrations of quaternary ammonium compounds, stabilization proceeds by an electrostatic mechanism and leads to the formation of spherical particles with an excessive negative charge. At high concentrations of quaternary ammonium compounds, stabilization proceeds by an electrosteric mechanism and allows obtaining spherical particles with an excess positive charge and a stabilizer layer thickness of 10 to 40 nm, depending on the quaternary ammonium compound.

Keywords: selenium nanoparticles, quaternary ammonium compounds, ζ -potential, transmission electron microscopy