

УДК 544.77;538.958

ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ СИСТЕМ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, РАСПРЕДЕЛЕННЫХ В ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ ТИПА АРАБИНОГАЛАКТАН И ЕГО ПРИВИТОЙ БЛОК- СОПОЛИМЕР С ПОЛИПИРРОЛОМ

© 2017 г. А. В. Жмурова¹, Л. Е. Зеленков², А. И. Илларионов^{3,4},
Р. Ю. Шендрик⁵, Е. А. Раджабов⁵, И. В. Клименков⁶, А. Н. Сапожников⁵,
Т. В. Ганенко², Б. Г. Сухов², Б. А. Трофимов²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования "Иркутский государственный университет путей сообщения"

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Иркутский институт химии имени А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
"Иркутский национальный исследовательский технический университет"

⁴Иркутский филиал федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института лазерной физики Сибирского отделения Российской академии наук

⁵Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии имени А.П. Виноградова
Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск

⁶Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Лимнологический институт Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск
E-mail: 2zhannazh2@gmail.com

Нанокompозит серебра и арабиногалактана поглощает в ультрафиолетовой и видимой областях за счет концевых альдегидных групп арабиногалактана и плазмонных колебаний в 0D-наносеребре. В спектре поглощения принципиально нового композита привитого блок-сополимера арабиногалактан–полипиррол с наносеребром дополнительно появляются длинноволновые перекрывающиеся полосы от продольной плазмонной компоненты появляющегося 1D-наносеребра и от поляронов полипиррола.

DOI: 10.7868/S0367676517100179

ВВЕДЕНИЕ

Полипиррол (ПП) – один из наиболее известных и хорошо изученных представителей проводящих органических полимеров – продолжает привлекать внимание исследователей [1–7]. Благодаря доступности мономеров, относительной простоте синтеза, низкой стоимости, высокой электропроводности структуры на базе ПП уже широко используются в электронике, оптоэлектронике, электротехнике, медицине и др., а также имеют большие перспективы для дальнейшего расширения сфер применения. Однако нерастворимость ПП практически в любых растворителях является крайне негативным свойством с технологической точки зрения. Исходя из современного состояния литературы, а также научного задела авторов настоящей статьи, возможно устранение этого недостатка путем получения сополимеров ПП и биополимеров, в частности полисахаридов [1, 8–11],

одним из перспективных представителей которых является арабиногалактан (АГ) [11–16].

Еще одним актуальным направлением является синтез в полисахаридах и электропроводящих органических полимерах неорганических наночастиц (например, металлических наночастиц) с перспективным комплексом оптических (в том числе хирально-плазмонных), магнитных, электропроводных, биологически активных и др. свойств [17–29]. Оптическое поглощение таких структур зависит от природы нанометалла, его формы, степени монодисперсности наночастиц, диэлектрических свойств матрицы. Полосы поглощения могут свидетельствовать о наличии в нанокompозите наночастиц конкретного металла определенной формы. Так, спектры структур, содержащих сферические серебряные наночастицы, показывают характерные полосы поглощения для частиц сферической формы при примерно 419 нм [30], а для стержневых

частиц – при 419 нм и более широкополосное поглощение при 600–900 нм [31, 32].

Перспективными также являются работы, посвященные созданию нанокompозитов серебра на основе матрицы-сополимера полисахарида и проводящего полимера. Полисахарид в таких структурах снижает технологически невыгодные свойства полипиррола, а благодаря хорошей электропроводности, улучшенным механическим свойствам, биосовместимости, антибактериальной активности, нанокompозиты серебра на базе сополимера указанного типа могут использоваться в активно развивающейся и востребованной области – в биомедицинских приложениях, таких как антибактериальные материалы, диагностика и системы доставки лекарств [33].

Цель нашей работы – получение и исследование оптического поглощения нанокompозитов серебра в диапазоне длин волн 250–800 нм со специально синтезированной принципиально новой матрицей, представляющей собой привитой блок-сополимер арабиногалактана и полипиррола.

СИНТЕЗ ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали промышленный АГ (рис. 1) лиственницы сибирской производства ООО “Химия древесины” (Иркутск), дополнительно очищенный от примесей полифенолов [34].

Полипиррол получали путем окислительной полимеризации пиррола катионами трехвалентного железа в воде по стандартной методике [35].

Синтез нанокompозитов серебра в матрице арабиногалактана проводили по методу [36, 37].

Для прививки блоков полипиррола к макромолекулам арабиногалактана (рис. 2а) его предварительно функционализировали “якорными”

тетрагидроиндолными группами, уже содержащими один пиррольный фрагмент [38, 39].

Затем по этим пиррольным “якорным” центрам окислительной полимеризацией пиррола катионами серебра наращивали полипиррольные ветви (рис. 2б). Серебро при этом восстанавливалось до нуль-валентных металлических наночастиц, “зашивающихся” в образующиеся новые макромолекулы привитого блок-сополимера арабиногалактан–полипиррол [38, 39]. Процентное содержание серебра составило 8.9%.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ

Все образцы полимеров и нанокompозитов серебра на их основе были исследованы с помощью спектроскопии оптического поглощения, рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Спектры оптического поглощения снимали на спектрофотометре Perkin Elmer LAMBDA 950 (США) с использованием интегрирующей сферы (150 мм). Погрешность прибора 0.08 нм. При измерении образцы размещали в центре интегрирующей сферы в кварцевой цилиндрической кювете с внутренним диаметром 2.5 мм и толщиной стенки 0.25 мм. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием дифрактометра Bruker D8 ADVANCE (Германия). Размер и форму серебряных наночастиц оценивали по микрофотографиям, полученным при помощи просвечивающего электронного микроскопа LEO 906E (Carl Zeiss, Германия) при ускоряющем напряжении 80 кВ. Микрофотографии получали камерой MegaView II.

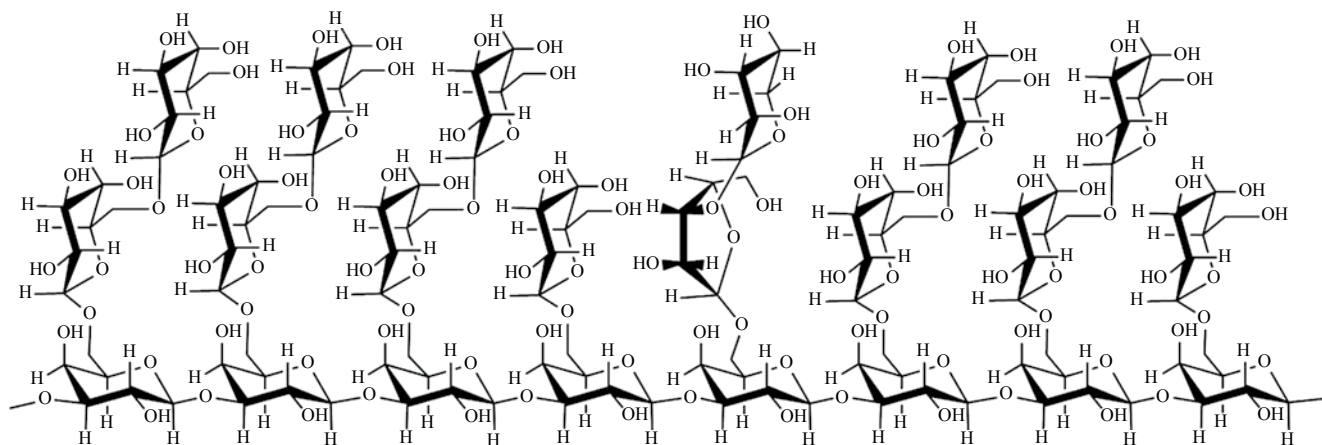


Рис. 1. Фрагмент структурной формулы арабиногалактана.

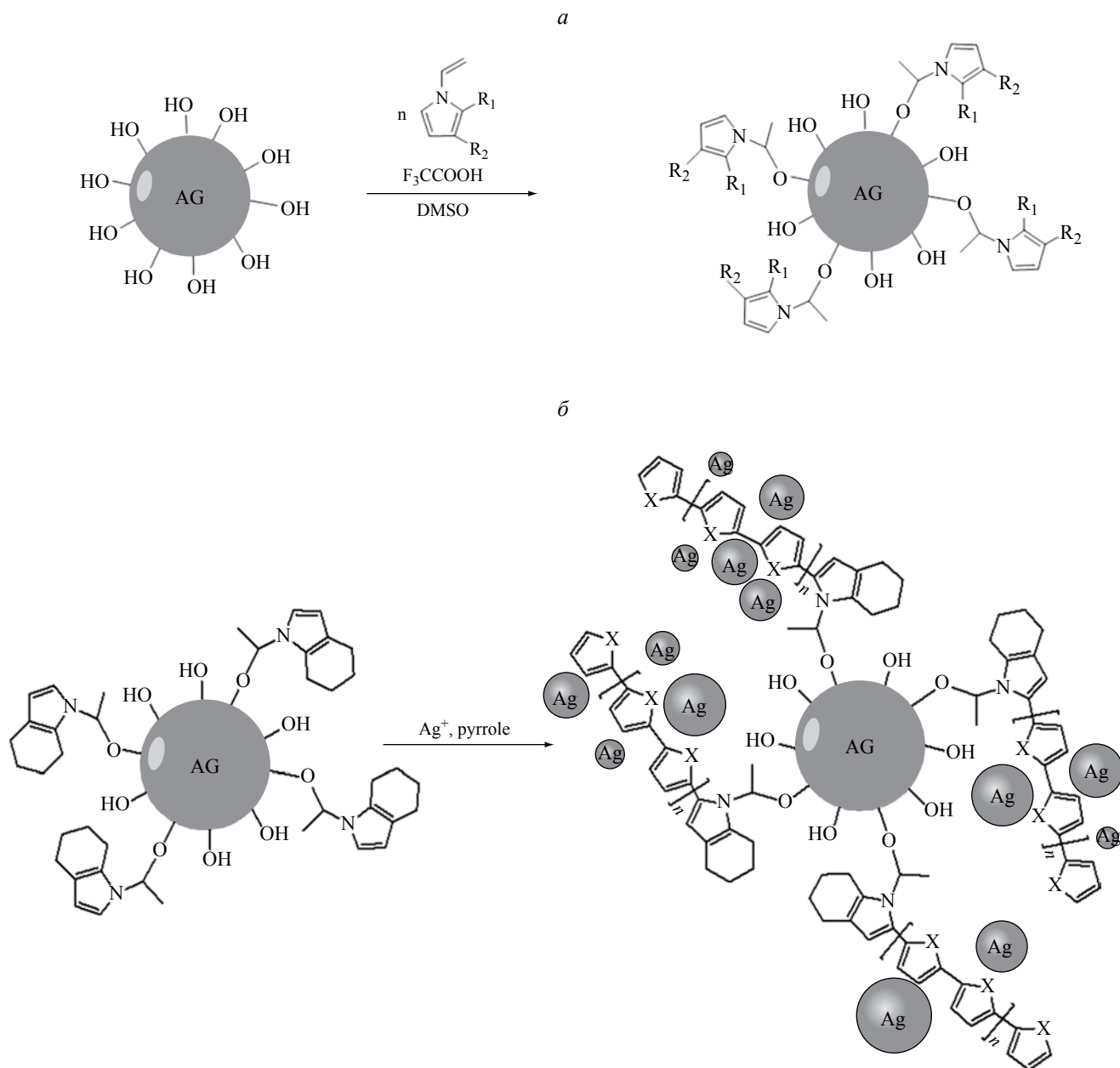


Рис. 2. Получение путем химического синтеза нанокompозита серебра с привитым блок-сополимером арабиногалактан–полипиррол в качестве матрицы; *a* – схема синтеза арабиногалактана, функционализированного “якорными” тетрагидроиндольными группами (уже содержащими один пиррольный фрагмент); *b* – схема синтеза нанокompозита привитого блок-сополимера арабиногалактан–полипиррол с распределенными в нем наночастицами серебра; на схемах: $R_1 = R_2 = -(\text{CH}_2)_2-$, AG = макромолекула арабиногалактана.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры оптического поглощения были измерены в области длин волн 250–800 нм для полимеров АГ и ПП, а также наночастиц серебра в АГ и в его блок-сополимере с ПП (АГ–ПП).

В спектре поглощения порошка АГ наблюдали полосу поглощения при 282 нм (рис. 3а).

Известно, что поглощение в области 300 нм связано с запрещенным переходом $n \rightarrow \pi^*$ концевых

альдегидных групп [40], присутствующих в структуре данного полисахарида (рис. 1).

В спектре оптического поглощения порошка ПП наблюдали полосу поглощения при 600 нм (рис. 3а, кривая 2). Из литературных данных известно, что максимумы поглощения ПП проявляются при 446 нм [41, 42], 468 нм [43], 294 и 420 нм [44], 360 и 600 нм [45], 381 и 572 нм [46]. Махор и др. связали измеренные максимумы поглощения (294

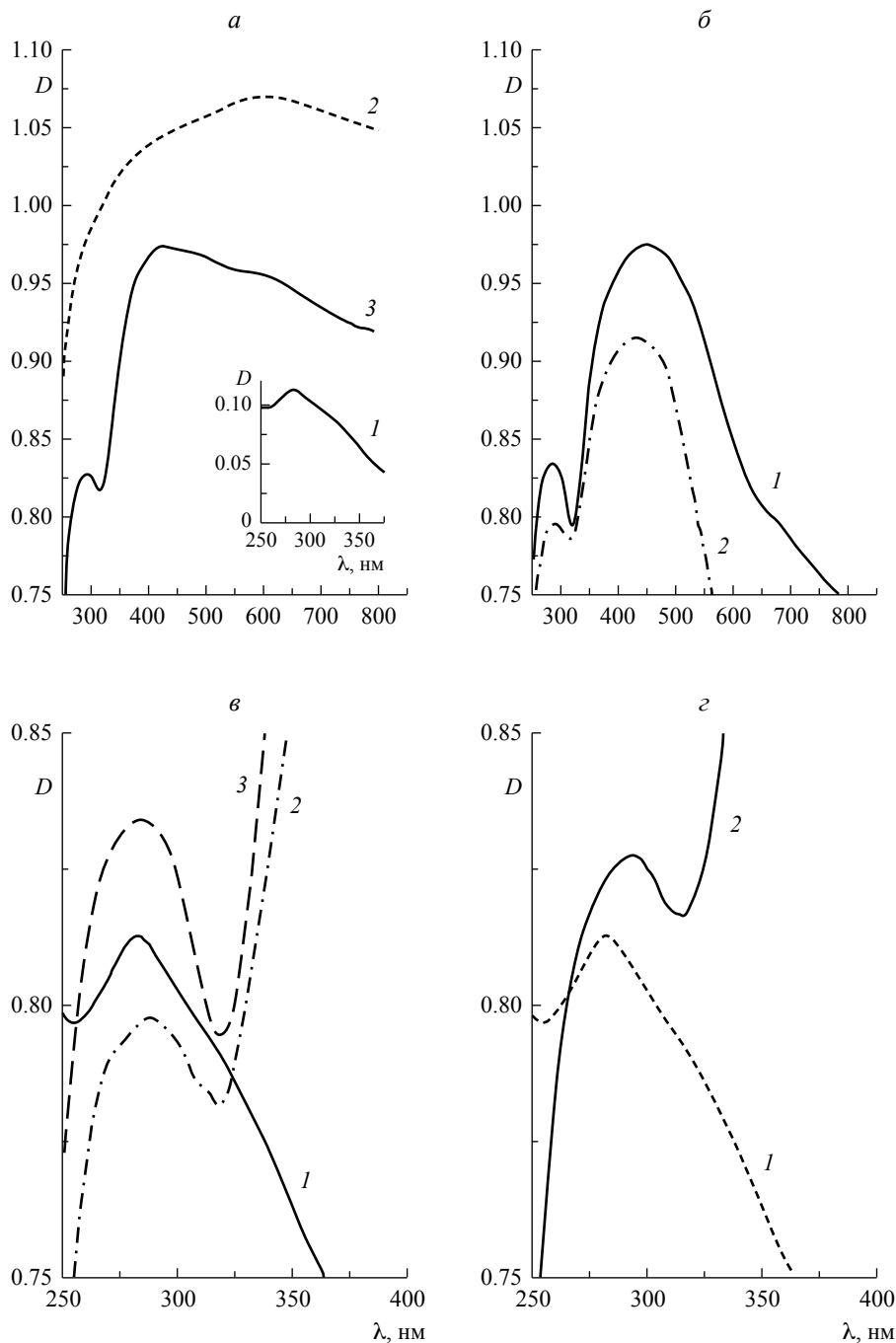


Рис. 3. *a* – спектры оптического поглощения (D): 1 – арабиногалактана, 2 – полипиррола, 3 – нанокompозита серебра с привитой блок-сополимерной матрицей арабиногалактан–полипиррол; *б* – спектры оптического поглощения нанокompозитов серебра в арабиногалактановой матрице с процентным содержанием металла: 1 – 17.5% и 2 – 8%; *в* – наложение спектров оптического поглощения: 1 – арабиногалактана, 2 и 3 – нанокompозитов серебра с арабиногалактановой матрицей и процентным содержанием металла 17.5 и 8%; *г* – наложение спектров оптического поглощения: 1 – арабиногалактана и 2 – нанокompозита серебра с привитым блок-сополимером арабиногалактан–полипиррол в качестве матрицы.

и 420 нм) с переходами из валентной зоны в состояние полярона и биполярона для окисленной формы ПП [44]. По мнению Ямаиган и др. [45], максимумы поглощения при 360 и 600 нм объясняются

$\pi - \pi^*$ -переходом в бензоидных кольцах и переходом электронов в поляронное и биполяронное состояние. Мунусами и др. сообщили, что максимумы поглощения (381 и 572 нм) соответствовали

переходам из валентной зоны к поляронам и биполаронам окисленной формы наночастиц ПП [46].

Мы измерили спектры оптического поглощения порошков композитов наносеребра в АГ (АГ-Ag) с разным содержанием серебра (8 и 17.5%) (рис. 3б). Можно заметить, что спектры оптического поглощения АГ-Ag имеют максимумы при 282 нм и при примерно 440 нм. Максимум поглощения при 282 нм не имеет какого-либо сдвига для нанокompозитов АГ-Ag с различным процентным содержанием серебра. Он соответствует полосе поглощения АГ, т.е. если допустить наложение спектров оптического поглощения АГ и АГ-Ag, можно заметить, что полоса поглощения АГ при 282 нм не сдвигается после формирования нанокompозита АГ-Ag (рис. 3в). На рис. 3б видно, что плазмонный максимум наночастиц серебра (450 нм) в спектре для нанокompозита с большим содержанием металла смещен в красную область на 20 нм, по сравнению с плазмонным максимумом (430 нм) для нанокompозита с меньшим содержанием серебра. Полуширина спектральной линии нанокompозита АГ-Ag (17.5% Ag) составляет 226 нм, тогда как для нанокompозита АГ-Ag (8% Ag) — 166 нм. Максимум плазмонного резонанса для водных растворов нанокompозитов АГ-Ag соответствует 410 нм для образца со средним размером наночастиц 5.6 нм (процентное содержание серебра 9.7%, $8.8 \cdot 10^{-3}$ моль · литр⁻¹ AgNO₃, 0.08% АГ) [37] и 420 нм для наносеребра со средним размером 10.0 нм (процентное содержание серебра 9.7%, $0.36 \cdot 10^{-4}$ моль · литр⁻¹ AgNO₃, 0.08% АГ) [47].

В спектре нанокompозита серебра с блок-сополимерной матрицей наблюдали полосы поглощения при 294, 426 и 585 нм (рис. 3а). Первый из перечисленных максимумов связан с присутствием АГ в привитой блок-сополимерной матрице нанокompозита. Полоса поглощения АГ при 282 нм смещается в нанокompозите на 12 нм в длинноволновую область, что можно объяснить образованием свободных радикалов [48], в частности ацильных радикалов, образующихся в полимерной матрице из альдегидных групп в процессе окислительно-восстановительного синтеза нанокompозита.

Второй максимум (426 нм) поглощения нанокompозита серебра и привитого блок-сополимера может быть следствием как поверхностного плазмонного резонанса сферических наночастиц серебра, так и поперечной компоненты плазмонного поглощения эллипсоидно-стержневых серебряных наночастиц, возможно, присутствующих в системе [49].

Полоса поглощения при 585 нм в спектре для наносеребра в сополимерной матрице может быть также обусловлена как продольной плазмонной компонентой эллипсоидно-стержневых

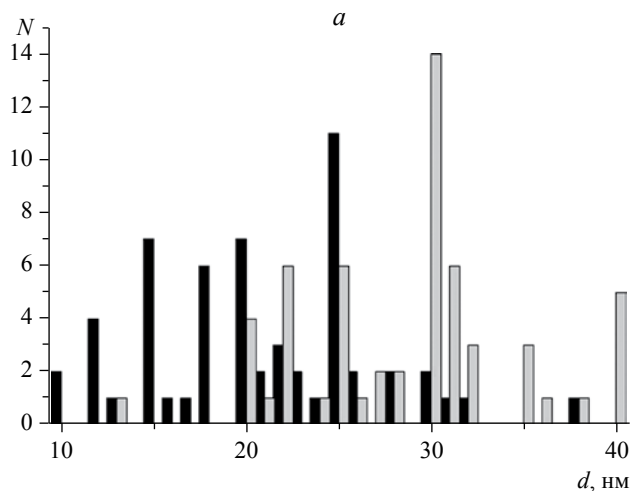
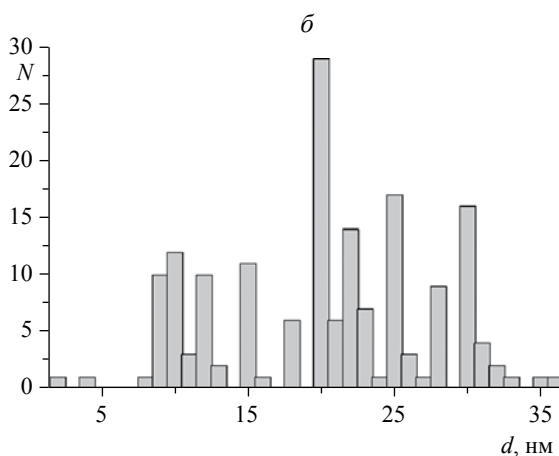
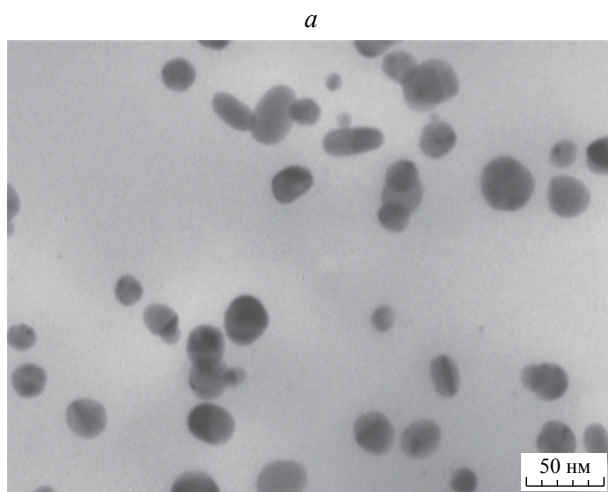


Рис. 4. Результаты исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии размерных характеристик наночастиц серебра в нанокompозите с привитым блок-сополимером арабиногалактан-полипиррол в качестве матрицы: а — микрофотография нанокompозита, б — гистограмма распределения наночастиц сферической формы по размерам (N — количество наночастиц, d — диаметр), в — гистограмма распределения 1D-наночастиц по их продольным (светлые) и поперечным (темные) размерам.

серебряных наночастиц, так и оптическим поглощением поляронов полипиррольных звеньев.

Микрофотографии, полученные с использованием просвечивающей электронной микроскопии, показали, что примерно 73% общего числа наночастиц в нанокompозите обладают сферической формой, а остальные действительно представляют собой 1D-наночастицы (рис. 4).

Средний размер наночастиц серебра сферической формы в нанокompозите с привитой блок-сополимерной матрицей составил 21.3 нм, а для эллипсоидно-стержневых наночастиц – 28.7 нм; средняя длина и 20.9 нм средняя ширина. По данным рентгенофазового анализа, средний диаметр наночастиц составляет 17 нм, что неплохо коррелирует с данными просвечивающей микроскопии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, синтезированы серебрясодержащие нанокompозиты арабиногалактана и его блок-сополимера с полипирролом (последний нанокompозит получен впервые) с разным содержанием серебра.

Нанокompозит серебра и арабиногалактана поглощает в коротковолновой (282 нм – максимум) оптической области за счет концевых альдегидных групп арабиногалактана, а также в области с максимумом 430–450 нм, что обусловлено плазмонными колебаниями в сферических наночастицах серебра.

В принципиально новом композите блок-сополимера арабиногалактан–полипиррол с наносеребром поглощение концевых альдегидных групп смещается на 12 нм в длинноволновую область, что можно объяснить одноэлектронным окислением этих групп с образованием ацильных радикалов.

Плазмонный резонанс наносеребра в новом нанокompозите, по сравнению с плазмонным максимумом нанокompозита серебра и арабиногалактана, незначительно смещается в коротковолновую область (полоса с максимумом 426 нм), что можно объяснить как плазмонным резонансом имеющих сферических наночастиц серебра, так и поперечной компонентой плазмонного поглощения появляющихся новых эллипсоидно-стержневых серебряных наночастиц.

Наблюдаемую новую длинноволновую полосу с максимумом при 585 нм (в нанокompозите серебра и привитого блок-сополимера арабиногалактан-полипиррол) можно отнести к перекрывающимся сигналам от продольной компоненты плазмонного резонанса эллипсоидно-стержневых наночастиц серебра, а также к сигналам от поляронов полипиррольных блоков, привитых к арабиногалактану.

В дальнейшем с целью получения стабильных нанокompозитов планируется исследовать эволюцию оптического поглощения полученных структур.

Работа выполнена с использованием приборов и оборудования Байкальского аналитического центра коллективного пользования, объединенного приборного центра коллективного пользования физико-химического ультрамикрoанализа “Ультрамикрoанализ”, центра коллективного пользования “Изотопно-геохимических исследований” и при финансовой поддержке государственного задания НИР V.46.4.1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lorenzo M., Zhu B., Srinivasan G.* // Green Chemistry. 2016. 18. P. 3513.
2. *El Jaouhari A., Laabd M., Bazzaoui E.A. et al.* // Synthetic Metals. 2015. V. 209. P. 11.
3. *Kingsih P., Holdsworth C.Z., Donne S.W.* // Synthetic Metals. 2014. V. 196. P. 8.
4. *Navale S.T., Chougule M.A., Patil V.B., Mane A.T.* // Synthetic Metals. 2014. V. 189. P. 111.
5. *Cui X., Huang X., He Y. et al.* // Synthetic Metals. 2014. V. 195. P. 97.
6. *Tao Yu., Ju E., Ren J., Qu X.* // Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 3030.
7. *Kupriyanovich Y.N., Sukhov B.G., Medvedeva S.A. et al.* // Mendeleev Commun. 2008. V. 18. P. 56.
8. *Zare E.N., Lakouraj M.M., Mohseni M.* // Synthetic Metals. 2014. V. 187. P. 9.
9. *Karthik R., Meenakshi S.* // Synthetic Metals. 2014. V. 198. P. 181.
10. *Shi Z., Gao H., Feng J.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. P. 5380.
11. *Shi Z., Phillips G.O., Yang G.* // Nanoscale. 2013. V. 5. P. 3194.
12. Cell and Developmental Biology of Arabinogalactan-Proteins / Ed. E A. Nothnagel, A. Bacic, A.E. Clarke, Springer Science + Business Media, LLC. P. 301.
13. *Riede L., Grude B., Gruenwald J.* // Current Medical Research & Opinion. 2013. V. 29. № 3. P. 251.
14. Biodegradable Polymers in Clinical Use and Clinical Development, First Edition. 2011. John Wiley & sons, Inc. P. 217.
15. *Pogodaeva N.N., Sukhov B.G., Larina L.I. et al.* // Chemistry of Natural Compounds. 2012. V. 48. № 5. P. 723.
16. *Pogodaeva N.N., Sukhov B.G., Medvedeva S.A.* // Chemistry of Natural Compounds. 2016. V. 52. № 4. P. 579.
17. *Alekseeva E., Bober P., Trchova M. et al.* // Synthetic Metals. 2015. V. 209. P. 105.

18. Joulazadeh M., Navarchian A.H. // *Synthetic Metals*. 2015. V. 210. P. 404.
19. Sapurina I., Stejskal J., Šedenkova I. et al. // *Synthetic Metals*. 2016. V. 214. P. 14.
20. Magdesieva T.V., Nikitin O.M., Zolotukhina E.V. et al. // *Mendeleev commun.* 2012. V. 22. P. 305.
21. Shurygina I.A., Sukhov B.G., Fadeeva T.V. et al. // *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*. 2011. V. 7. № 6. P. 827.
22. Gasilova E.R., Matveeva G.N., Aleksandrova G.P., Sukhov B.G., Trofimov B.A. // *J. Phys. Chem. B: Biophysical Chemistry, Biomaterials, Liquids, and Soft Matter*. 2013. V. 117. № 7. P. 2134.
23. Gasilova E., Aleksandrova G., Sukhov B., Trofimov B. // *Macromolecular Symposia*. 2012. V. 317–318. № 1. P. 1.
24. Колесникова Л.И., Карпова Е.А., Власов Б.Я. и др. // *Бюл. эксперим. биологии и медицины*. 2015. Т. 159. № 2. С. 183.
25. Костыро Я.А., Алексеев К.В., Петрова Е.Н. и др. // Пат. РФ № 2513186. Оpubл. 09.08.2012.
26. Морозкин Е.С., Запорожченко И.А., Харьков М.В. и др. // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2013. Т. 21. № 2. С. 155.
27. Карпова Е.А., Сухов Б.Г., Колесникова Л.И. и др. // Пат. РФ № 2557992. Оpubл. 30.12.2013.
28. Родионова Л.В., Шурыгина И.А., Сухов Б.Г. и др. // *Журн. общей химии*. 2015. Т. 85. № 2. С. 314.
29. Папкина А.В., Перфильева А.И., Живетьев М.А. и др. // *Российские нанотехнологии*. 2015. Т. 10. С. 5.
30. Zhmurova A.V., Zelenkov L.E., Illarionov A.I. *Nanomaterials and Technologies VI. Proc. 6th Int. Conf. "Nanomaterials and Technologies", the 5th Int. Conf. on Materials Science and the 2nd Int. Conf. on Functional Materials. Ulan-Ude, 2016. August 22–26. P. 179.*
31. Murphy C.J., Gole A.M., Hunyadi S.E. et al. // *Chem. Common.* 2008. Is. 5. P. 544.
32. Sarkar P., Bhui D.K., Bar H. et al. // *Nanoscale Res Lett*. 2010. 5. P. 1611.
33. Bober P., Liu J., Mikkonen K.S. et al. // *Biomacromolecules*. 2014. V. 15. № 10. P. 3655.
34. Бабкин В.А., Остроухова Л.А., Медведева С.А. и др. // Пат. РФ № 2143437. Оpubл. 27.12.1999.
35. Верницкая Т.В., Ефимов О.Н. // *Успехи химии*. 1997. Т. 6. № 5. С. 489.
36. Александрова Г.П., Грищенко Л.А., Фадеева Т.В. и др. // *Нанотехника*. 2010. № 23. С. 34.
37. Сухов Б.Г., Александрова Г.П., Грищенко Л.А. и др. // *Журнал структурной химии*. 2007. Т. 48. № 5. С. 979; Sukhov B.G., Aleksandrova G.P., Grishchenko L.A. et al. // *J. Struct. Chem.* 2007. V. 48. № 5. P. 922.
38. Перетяцько И.Г., Зеленков Л.Е., Сухов Б.Г. Теоретическая и экспериментальная химия глазами молодежи: тез. докл. Всерос. науч. конф., посвящ. 80-летию хим. фак. ИГУ. Иркутск, 2013. С. 126.
39. Перетяцько И.Г. Новые сверхразветвленные блок-сополимеры типа "полисахарид – высокополи-сопряженное звено" задаваемой морфологии и гибридные нанокомпозиты на их основе. ВКР магистр. Иркутск, 2016. С. 76.
40. Гаврилов М.З., Ермоленко И.Н. // *Высокомолекулярное соединение*. 1967. Т. А(IX). № 8. С. 1688.
41. Chougule M.A., Pawar S.G., Godse P.R. et al. // *Soft Nanosci. Lett.* 2011. V. 1. P. 6.
42. Shinde S.S., Kher J.A., Kulkarni M.V. // *IJRSET*. 2014. V. 3. № 6. P. 14021.
43. Abdi M.M., Mahmud H.N.M., Abdullah L.C. et al. // *Chinese J. Polymer Science*. 2012. V. 30. № 1. P. 93.
44. Mahore R.P., Burghate D.K., Kondawar S.B. // *Advanced Materials Letters*. 2014. V. 5. № 7. P. 400.
45. Jayamurugan P., Ponnuswamy V., Ashokan S. et al. // *Int. J. Thin Film Sci. Tec.* 2013. V. 2. № 3. P. 261.
46. Munusamy S., Giribabu K., Manigandan R. et al. // *Chem. Sci. Trans.* 2013. V. 2. № S1. P. S71.
47. Grishchenko L.A. Nanocomposites of metals based on arabinogalactan. Autoreferat. Irkutsk, 2007. 18 p.
48. Давыдов Е.Я., Парийский Г.Б., Топтыгин Д.Я. // *Высокомолекулярное соединение*. 1975. Т. А(XVII). № 7. С. 1504.
49. Halas N.J., Lal S., Chang W.-S. et al. // *Chem. Rev.* 2011. V. 111. P. 3913.