

ХИМИЯ

УДК 541.18:546.57:547.796.1

М. Н. НИЧИК, А. С. МОЖЕЙКО, Вит. Э. МАТУЛИС,
академик А. И. ЛЕСНИКОВИЧ, академик О. А. ИВАШКЕВИЧ

**5-МЕРКАПТОТЕТРАЗОЛ-1-ИЛ УКСУСНАЯ КИСЛОТА – СТАБИЛИЗАТОР
НАНОЧАСТИЦ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ**

Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ, Минск

Поступило 17.03.2014

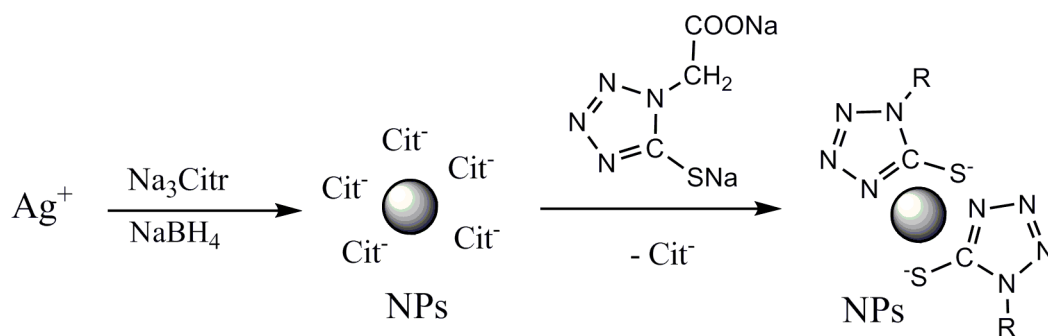
Введение. В настоящее время синтетическая химия и физико-химия наносистем – одно из наиболее динамично развивающихся направлений современной науки. Значимое место среди объектов нанохимии занимают ультрадисперсные металлы, прежде всего, химически наиболее стабильные благородные металлы и наноструктуры на их основе, что обусловлено их необычными оптическими, фотофизическими, каталитическими и другими свойствами [1]. Свойства наноразмерных систем во многом определяются природой применяемых при их получении стабилизирующих агентов [2]. В последнее время в качестве эффективных стабилизаторов наночастиц используются азолсодержащие соединения [3; 4], в том числе производные тетразола [5; 6].

В продолжение работы [7], в которой нами исследовано стабилизирующее действие 1-замещенных-5-тиотетразолов при получении наночастиц благородных металлов, в настоящей работе мы предлагаем новый стабилизатор – 5-меркаптотетразол-1-ил уксусную кислоту (МТУК) и простой способ получения стабильных в водных растворах частиц серебра, палладия и золота с высокой концентрацией металла.

Материалы и методы исследования. Использовалась динатриевая соль МТУК компании Sigma-Aldrich. Размер и состав дисперсной фазы полученных золь определяли методами оптической и ИК-спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и термогравиметрического анализа. Оптические спектры золь металлов в области видимого и УФ-излучения записывали на двулучевом спектрофотометре Specord M40 UV-VIS в диапазоне длин волн 300–900 нм, используя кварцевую кювету 10 мм. Размеры и форму частиц золь определяли методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе LEO-906E при рабочем напряжении 100 кВ. Для приготовления образцов золь наносили на медные сетки, покрытые формваровой пленкой, с последующим высушиванием на воздухе. ИК фурье-спектры записывали на спектрофотометре ИК Thermo AVATAR-300 фирмы Nicolet в интервале частот 4000–400 см⁻¹. Образцы готовили высушиванием при 20 °С на воздухе. Термогравиметрические исследования проводили на термическом анализаторе STA 449 фирмы Netzsch в атмосфере азота. Навески образцов нагревали в тиглях из Al₂O₃ в интервале температур 30–600 °С при скорости нагрева 5 град/мин. Для выделения дисперсной фазы золь оставляли на воздухе в затемненном месте до испарения растворителя.

Результаты и их обсуждение. Предлагаемый синтез наночастиц серебра и золота, стабилизированных МТУК в водном растворе, представляет собой модификацию синтеза наночастиц благородных металлов, разработанного Туркевичем [8]. Соль металла растворяли в деионизированной или дважды дистиллированной воде, затем при нагревании приливали 1 %-ный раствор цитрата натрия, а через 30 с добавляли охлажденный раствор, состоящий из цитрата натрия и борогидрида натрия, после чего нагрев убирала. По достижении раствором комнатной температуры в него вносили соль 5-меркаптотетразол-1-ил уксусной кислоты и продолжали переме-

шивание. Для выделения частиц из раствора и удаления побочных продуктов реакции применяли фильтры VIVASPIN 20 с размером пор 10000 MWCO. Отфильтрованные частицы промывали деионизированной водой и вновь диспергировали в воде ($\sim 4 \cdot 10^{-3} \text{M}$).



Для получения наночастиц палладия свежеприготовленный раствор борогидрида натрия (1 мл, 0,16 М) приливали при постоянном перемешивании к раствору, состоящему из соли 5-меркаптотетразол-1-ил уксусной кислоты (0,01 ммоль) и $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,0024 г, 0,01 ммоль) в 1М соляной кислоте (~ 1 мл). По истечении двух часов реакционную смесь концентрировали, частицы промывали этанолом и диспергировали в воде ($\sim 1 \cdot 10^{-2} \text{M}$).

Частицы, стабилизированные 5-меркаптотетразол-1-ил уксусной кислотой, хорошо диспергируются в воде и стабильны в растворах. Высококонцентрированные золи палладия сохраняют стабильность в водной фазе более 5 месяцев, а золи серебра теряют стабильность после недельного хранения при комнатной температуре. Установлено, что в результате восстановления PdCl_4^{2-} борогидридом натрия формируются частицы, размеры которых составляют 2–8 нм, размеры частиц серебра – 7–15 нм, для золота – 5–15 нм (рис. 1). Полученный золь серебра желтого цвета характеризуется спектром поглощения с максимум при 405 нм, для золя золота максимум в спектре поглощения находится в области 520–525 нм. У золя палладия бесструктурный спектр поглощения (рис. 2). Сравнительный анализ ИК фурье-спектров дисперсной фазы зольей и свободного лиганда в совокупности с литературными данными по ИК спектроскопии 5-меркаптотетразолов [9] подтверждает присутствие 5-меркаптотетразол-1-ил уксусной кислоты на поверхности наночастиц.

Для оценки способов адсорбции МТУК по отношению к поверхности наночастиц серебра было применено квантовохимическое моделирование с использованием теории функционала электронной плотности в градиентно-скорректированном приближении РВЕ [10]. Расчеты проведены с использованием программы Quantum-Espresso [11]. Волновая функция валентных электронов представлена в виде суперпозиции плоских волн с ограничением по энергии в 30 Ридбергов, атомные остовы описаны ультрамягкими псевдопотенциалами [12]. Ван-дер-ваальсовое взаимодействие учитывалось на полуэмпирическом уровне [13]. В данных условиях длина грани элементарной ячейки серебра a составляет 4,155 Å, что очень близко к экспериментальному значению 4,101 Å.

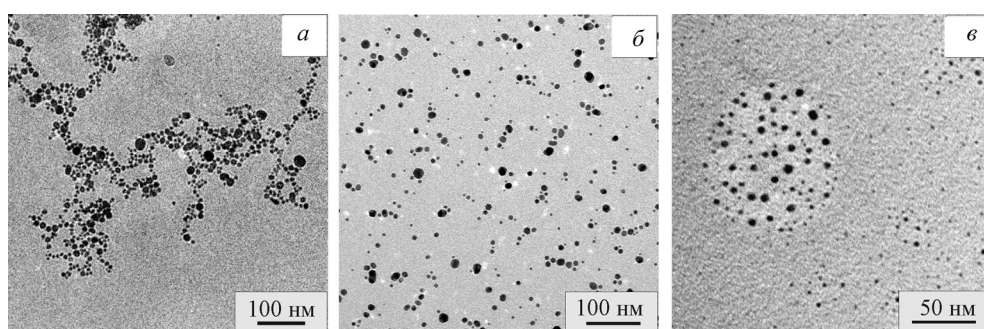


Рис. 1. Микрофотографии частиц серебра (а), золота (б) и палладия (в), стабилизированных 5-меркаптотетразол-1-ил уксусной кислотой

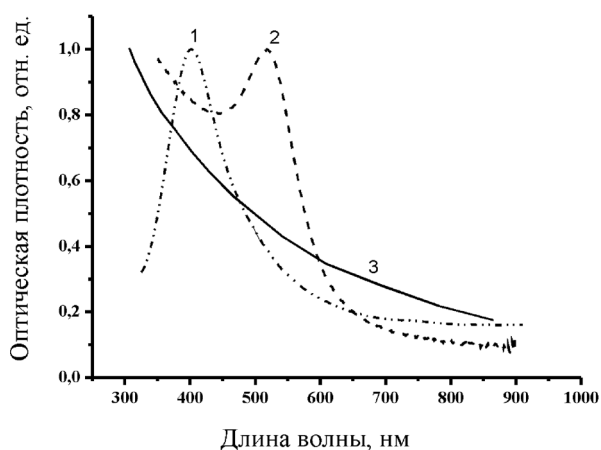
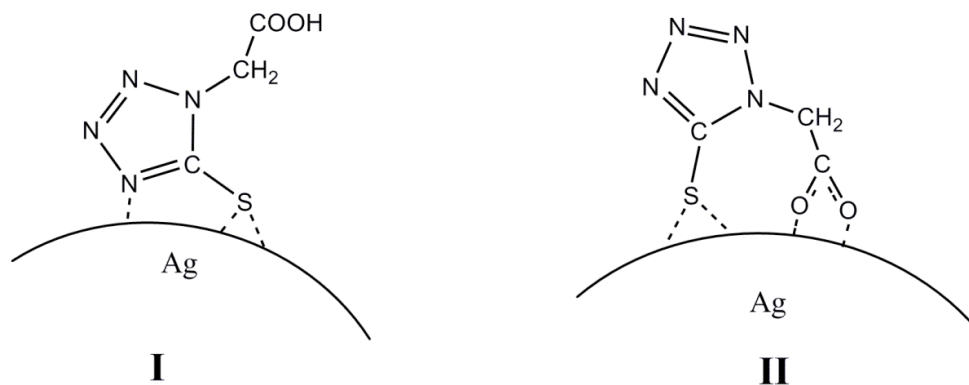


Рис. 2. Спектры поглощения золь серебра (1), золота (2) и палладия (3)

нижнего слоя зафиксирована с параметрами объемного серебра. Два верхних слоя подвергались оптимизации. Расстояние между пластинами составляло 20 Å. Набор *k*-точек каждой поверхности брался, исходя из набора (12 × 12 × 12) по Монкхорсту–Паку для объемного серебра. При моделировании адсорбции с целью минимизации латерального взаимодействия между соседними молекулами адсорбата бралась суперячейка поверхности (2 × 2).

Расчеты проведены с учетом полной и частичной диссоциации 5-меркаптотетразол-1-ил уксусной кислоты в нейтральных растворах. Положительный заряд на поверхности частицы серебра полностью скомпенсирован зарядом аниона 5-меркаптотетразолия. Как показали расчеты для грани (111), в случае частичной диссоциации МТУК наиболее устойчивой является структура I, когда адсорбция лиганда осуществляется через атом серы и атом азота N(4) (см. схему координации). Расчет возможной адсорбции МТУК на поверхности Ag (111) показал, что в этом случае атом азота координируется с одним атомом серебра поверхности, а атом серы находится в мостиковом положении над двумя атомами Ag.

При полной диссоциации МТУК наиболее устойчивой является структура II (см. схему координации), при этом адсорбция МТУК идет с участием как атома серы, так и обоих атомов кислорода карбоксильной группы.



Значения полных энергий для некоторых структур, соответствующих адсорбции 5-меркаптотетразол-1-ил уксусной кислоты на поверхности серебра

Структура	Полная энергия, Ry
I	-3738,8575694741
III	-3738,8046763908
IV	-3738,6710520276

Расчет возможной координации МТУК на поверхности серебра (111) только по карбоксильной группе показал, что в данном случае либо реализуется относительно устойчивая структура III, полная энергия которой выше энергии структуры I (таблица), либо оптимизация геометрии приводит к образованию структуры I. Проведенное моделирование для грани серебра (100) показало, что при адсорбции молекулы МТУК происходит трансформация данной поверхности. При этом трансформированная геометрия поверхности близка

к структуре грани (111) и, соответственно, структура адсорбата близка к структуре I. Значение полной энергии для наиболее выгодной структуры IV, соответствующей адсорбции МТУК на Ag (100), тем не менее, значительно выше, чем в случае поверхности на Ag (111) (таблица). На основании проведенных расчетов можно заключить, что адсорбция 5-меркаптотетразол-1-ил уксусной кислоты на поверхности наночастиц серебра приводит к их реструктуризации и изменению формы таким образом, что в результате поверхность наночастиц состоит исключительно из граней (111), что, по-видимому, и является одной из причин повышенной антибактериальной активности наночастиц серебра, синтезированных приведенным методом.

Полученные данные хорошо согласуются с результатами эксперимента, поскольку именно свободная карбоксильная группа обеспечивает хорошее диспергирование наночастиц металлов в воде. Результаты термогравиметрического анализа, представленные на рис. 3, свидетельствуют об одностадийном разложении стабилизирующей оболочки. При этом термическое разложение свободного лиганда протекает при 260 °С, в то время как в связанном состоянии он разлагается при ~230–290 °С. На основании представленных данных можно судить о разных процессах, имеющих место при термической обработке как стабилизированных частиц, так и самого стабилизатора. Термообработка наночастиц благородных металлов при относительно невысоких температурах приводит к удалению стабилизатора с поверхности частицы, при этом происходит ее сульфидирование [15]. Так, соотношение Ag : S в наночастицах до термической обработки составляло ~1 : 0,16. После проведения термообработки при 600 °С соотношение Ag : S составило ~1 : 0,09. Для наночастиц золота и палладия соотношение металл : сера до и после термической обработки оставалось неизменным. При этом поверхность осадка становится более пористой, что свидетельствует об удалении стабилизирующей оболочки с поверхности частиц (рис. 4).

Заключение. Таким образом, предложен новый стабилизатор и простой способ получения стабильных в водной фазе высококонцентрированных зелей серебра, палладия и золота. В качестве стабилизатора наночастиц применена динатриевая соль 5-меркаптотетразол-1-ил уксусной кислоты. В ходе синтеза происходит формирование кристаллических, близких к сферическим наночастиц серебра, золота и палладия, размеры которых не превышают 8 нм в случае палладия, и 17 нм для серебра и золота. На основании квантовохимических расчетов установлено, что наиболее устойчивой является структура, при которой координация лиганда на поверхность частицы металла осуществляется при одновременном участии атомов серы и атома N4 тетразольного цикла.

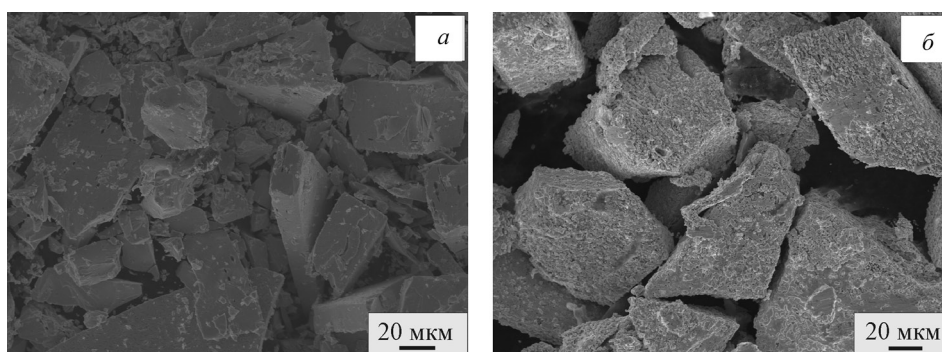


Рис. 4. Вид частиц осадка золота, стабилизированных 5-меркаптотетразол-1-ил уксусной кислотой до (а) и после (б) термической обработки, по данным сканирующей электронной микроскопии

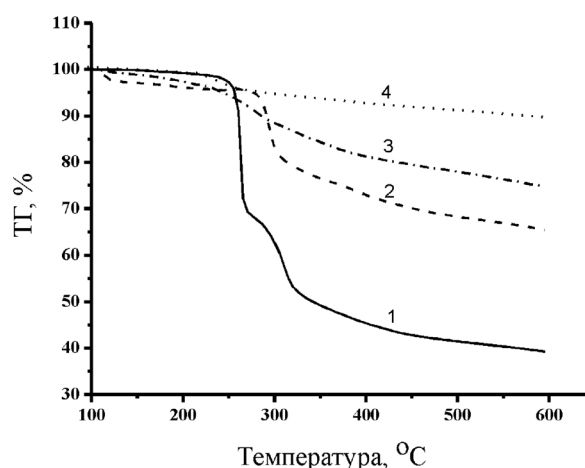


Рис. 3. Термогравиметрические кривые 5-меркаптотетразол-1-ил уксусной кислоты (1) и частиц серебра (2), золота (3) и палладия (4), стабилизированных 5-меркаптотетразол-1-ил уксусной кислотой

Литература

1. Бучаченко А. Л. Проблемы и достижения физико-химической и инженерной науки в области наноматериалов. М., 2002. Т. 1. С. 14.
2. Okamoto M., Fujigaya T., Nakashima N. // *Small*. 2009. Vol. 5, N 6. P. 735–740.
3. Yao Y., Tian D., Li H. // *Applied Materials and Interfaces*. 2010. Vol. 2, N 3. P. 684–690.
4. Lesnyak V., Voitekhovich S.V., Gaponik P. N. et al. // *ACS Nano*. 2010. Vol. 4. P. 4090–4096.
5. Wolf A., Lesnyak V., Gaponik N., Eychmüller A. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2012. Vol. 3. P. 2188–2193.
6. Lesnyak V., Wolf A., Dubavik A. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. Vol. 133. P. 13413–13420.
7. Nichick M. N., Voitekhovich S. V., Lesnyak V. et al. // *J. Phys. Chem. C*. 2011. Vol. 115, N 43. P. 16928–16933.
8. Turkevich J., Stevenson P. C., Hillier J. // *Discuss. Faraday Soc.* 1951. Vol. 11. P. 55–75.
9. Gomez-Zavaglia A., Reva I. D., Frija L. et al. // *J. Mol. Struct.* 2006. Vol. 86. P. 182–192.
10. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77, N 18. P. 3865–3868.
11. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N. et al. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2009. Vol. 21. P. 395502(1–19).
12. Vanderbilt D. // *Phys. Rev. B*. 1990. Vol. 41. P. 7892–7895.
13. Bell R. J., Kingston A. E. // *Proc. Phys. Soc. (London)*. 1966. Vol. 88, N 562. P. 901–907.
14. Pal S., Tak Y. K., Song J. M. // *Appl. Environ. Microbiol.* 2007. Vol. 73, N 6. P. 1712–1720.
15. Voitekhovich S. V., Talapin D. V., Klinke C. et al. // *Chem. Mater.* 2008 Vol. 20. P. 4545–4547.

M. N. NICHICK, A. S. MAZHEIKA, Vit. E. MATULIS, A. I. LESNIKOVICH, O. A. IVASHKEVICH

nichick@mail.ru

5-MERCAPTOTETRAZOLE-1-ACETIC ACID – STABILIZING AGENT FOR NOBLE METAL NANOPARTICLES IN WATER

Summary

The novel stabilizing ligand, 5-mercaptotetrazole-1-acetic acid, has been applied for a simple synthesis of noble metal nanoparticles in the aqueous medium. This method is based on the reduction of metal salts in water in the presence of available 5-mercaptotetrazole-1-acetic acid. The interaction of the nanoparticle surface with the ligand has been investigated. According to quantum chemical calculations, the most stable structure has been realized when the capping ligand binds with the surface of nanoparticles through both sulphur and nitrogen N4 atoms. Free carboxyl groups provide good redissolution in water.

Obtained particles are attractive as precursors for catalysts, as well as biologically active systems with antibacterial and fungicidal properties.