

А.В. Петкевич, А.Н. Еремин, m\_a\_w1987@mail.ru,  
(Институт химии новых материалов НАН Беларуси, г. Минск),

Т.В. Семашко, Р.В. Михайлова  
(Институт микробиологии НАН Беларуси, г. Минск)

## **ФОРМИРОВАНИЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕГО НАНОКОМПОЗИТА В ПРИСУТСТВИИ ПЕРМЕАТА КУЛЬТУРАЛЬНОЙ ЖИДКОСТИ**

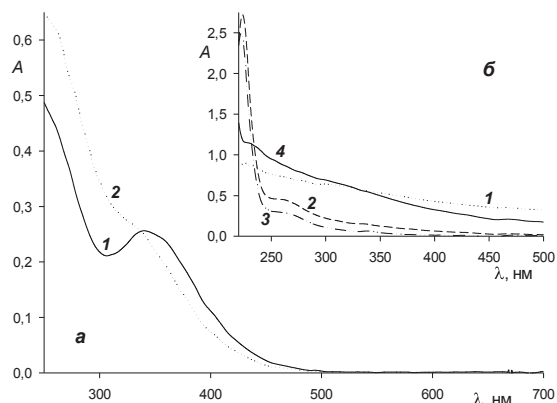
В настоящее время активно развиваются методы «зеленой химии» для получения металлических наночастиц (НЧ). Наиболее часто применяют растительные экстракты, так как они перспективны в крупномасштабном синтезе НЧ и обеспечивают их высокую стабильность, разнообразие форм и размера. Цель нашей работы – получение железосодержащего нанокompозита, включающего поликатионные полимеры, в присутствии пермеата культуральной жидкости (ПКЖ) гриба *Penicillium adametzii* ЛФ F2044.1.

Продуцент внеклеточной глюкозооксидазы *P. adametzii* выращивали глубинно в колбах Эрленмейера (250 мл), содержащих 50 мл питательной среды, в течение 96 ч при 24-26 °С, перемешивая на качалке (180-200 об/мин). Питательная среда, рН 5,0, включала (% мас.): глюкоза – 6,0; KNO<sub>3</sub> – 0,8; KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> – 0,1; MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – 0,05; KCl – 0,05; FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – 0,00005; MnSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O – 0,00017; экстракт солодовых ростков – 2,0. Водная суспензия (4-6)·10<sup>4</sup> спор/мл использована как посевной материал, полученный после выращивания гриба на агаризованной среде Чапека при 24-26 °С в течение 7 суток при плотности посева (1,0-1,5)·10<sup>6</sup> спор/мл. По окончании культивирования из культуральной жидкости удаляли биомассу гриба, а фильтрат пропускали через половолоконный мембранный разделительный элемент МПВЭ ПС-10М-0,2 (Беларусь), отделяя ферментный концентрат глюкозооксидазы от ПКЖ.

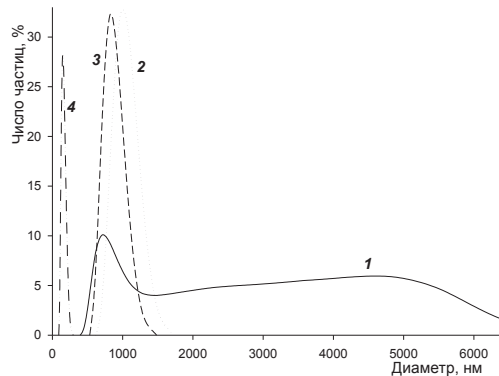
Композит (ПВП-Fe-ПЭИ), содержащий НЧ железа, поливинилпирролидон (ПВП; 24 кДа) и полиэтиленимин (ПЭИ; 2 кДа), формировали при 2-6 °С способами, отличающимися порядком смешивания компонентов реакционной среды (см. схемы). После добавления NaBH<sub>4</sub> реакционной раствор интенсивно перемешивали 20 с и образовавшийся золь выдерживали в ледяной бане 30 мин. Начальные концентрации компонентов в реакционной среде были равны: 0,03 мг/мл ПВП, 0,02 мг/мл ПЭИ, 10 мМ FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 35 (или 60) мМ NaBH<sub>4</sub>.

Раствор FeCl<sub>3</sub> в полимер-содержащей среде с ПКЖ имеет ярко-желтый цвет, спектр поглощения которого зависит от концентрации ПКЖ (рисунок 1а). При таких концентрациях ПКЖ добавка NaBH<sub>4</sub>

(35 мМ) не влияет на окраску реакционного раствора и частицы в нем не обнаруживаются. Можно предположить, что  $Fe^{3+}$  образует комплексы с компонентами ПКЖ, но не восстанавливается ими до  $Fe^0$ .



**Рисунок 1 – Спектры поглощения водных растворов  $FeCl_3$ , содержащих ПВП, ПЭИ и ПКЖ, разведенные в 8,3 (1) или 2,5 (2) раза (а) и композита ПВП-Fe-ПЭИ в реакционной среде (1), через 2 (2) и 120 (3) мин инкубации в ПКЖ; 4 – композит ПВП-Fe-ПЭИ, полученный в присутствии ПКЖ, разведенной в 30 раз (б)**



**Рисунок 2 – Кривые распределения числа частиц композита ПВП-Fe-ПЭИ в зависимости от его гидродинамического диаметра в РС (1, 2) и ПКЖ (3, 4): 1 и 3 – концентрированный золь, 2 и 4 – золь, разбавленный в 100 раз**

Для выяснения возможности образования НЧ железа в присутствии ПКЖ, ее содержание уменьшили в 30 раз, а концентрацию  $NaBH_4$  увеличили (35-257 мМ) (схема 1):



Оказывается, скорость образования НЧ железа зависит от количества  $NaBH_4$  в реакционной среде: чем больше было восстановителя, тем быстрее формировался осадок ПВП-Fe-ПЭИ. Наибольший выход композита отмечен в среде с 60 мМ  $NaBH_4$ . Обнаружено, что избыток  $NaBH_4$  эффективно защищает железную компоненту композита от окисления. Если композит получен в среде с 35 и 60 мМ  $NaBH_4$ , то надосадочная жидкость имеет желтый цвет разной интенсивности, а в случае 120-257 мМ  $NaBH_4$  – остается бесцветной. Очевидно, продукт реакции - борная кислота



является эффективным ингибитором окисления НЧ железа. Скорее всего,  $H_3BO_3$  образует в водной среде устойчивые аминоборатные комплексы с ПВП и ПЭИ, которые формируют на поверхности НЧ железа защитное ферроаминоборатное покрытие.

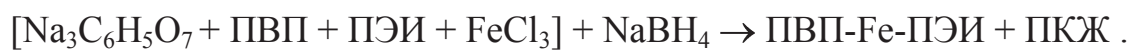
В реакционной среде ПКЖ, разведенный в 30 раз, предотвращает агрегирование композита: золь ПВП-Fe-ПЭИ в течение подготовки остается гомогенным (рисунок 1б, спектр 4). Следовательно, ПКЖ можно использовать в качестве диспергирующего агента.

Для выяснения эффективности применения ПКЖ как диспергирующего агента, композит ПВП-Fe-ПЭИ формировали по схеме 2:



В этом случае 10 мМ FeCl<sub>3</sub> восстанавливали 35 мМ NaBH<sub>4</sub> в среде без ПКЖ, который добавляли в уже сформированный золь до его конечного разведения в 2,5 раза. В этих условиях осадок композита практически полностью растворяется, раствор приобретает серый цвет. После нескольких секунд УЗ обработки его цвет меняется на бледно-желтый. По-видимому, ПКЖ в разведении 2,5 раза эффективно разрушает агломераты ПВП-Fe-ПЭИ, что облегчает доступ окислителей к нуль-валентному железу, которое быстро окисляется из-за низкой концентрации аминокислотных комплексов.

Цитрат натрия эффективно увеличивает агрегативную устойчивость металлических НЧ. Поэтому его использовали как добавку при получении композита ПВП-Fe-ПЭИ по схеме 3:



Реакционную среду удалили методом магнитной сепарации после того как сформировался золь композита, а осадок диспергировали в ПКЖ и во времени следили за изменениями спектра поглощения золя. Различие интенсивности поглощения при 500 нм свидетельствует о разной степени агрегирования композита: она меньшая для ПВП-Fe-ПЭИ в среде ПКЖ (рисунок 1б, спектры 2 и 3), чем в реакционном растворе (спектр 1). В золе ПВП-Fe-ПЭИ в ПКЖ отсутствуют агрегированные частицы, и спектр определяется компонентами ПКЖ, поглощающими при 224 нм, а также поверхностными комплексами этих компонентов с ПВП-Fe-ПЭИ, имеющими плечо в спектре при 250-270 нм (рисунок 1б, спектры 2, 3). В этой области интенсивность поглощения существенно меньшая, чем у композита в реакционном растворе. Кроме того, во времени поглощение уменьшается вследствие диспергирования агрегированного композита ПВП-Fe-ПЭИ: сразу после добавления ПКЖ к осадку композита золь имеет серовато-черный цвет (рис. 1б, спектр 2), а через 2 часа инкубации при 6 °С золь становится бесцветным (спектр 3).

Гидродинамические характеристики композита ПВП-Fe-ПЭИ определяли в реакционной среде (РС) и ПКЖ (табл., рис. 2). ПКЖ, находясь в реакционной среде, проявляет себя как эффективный диспер-

гирующий агент (табл., схема 1), однако концентрированный золь отличается высокой полидисперсностью (рисунок 2, кривая 1). При его разбавлении ПКЖ быстро теряет свою антиагрегативную активность из-за слишком большого разведения. В полной мере антиагрегативная эффективность ПКЖ проявляется, если композит ПВП-Fe-ПЭИ переводится в ее среду (табл., схема 3, рисунок 2, зависимости 3 и 4).

Дзета-потенциал композита ПВП-Fe-ПЭИ является отрицательным в разведенной реакционной среде, содержащей ПКЖ (табл., схема 1). По-видимому, в формировании слоя, определяющего потенциал на поверхности агрегатов ПВП-Fe-ПЭИ, участвуют катионные фрагменты полимеров и  $\text{Na}^+$ , а противоионного –  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  и анионные компоненты ПКЖ.

**Таблица – Гидродинамические характеристики композита ПВП-Fe-ПЭИ в среде синтеза (РС) и в ПКЖ**

Схема получения композита / среда	Разведение золя	Диаметр частиц, нм	Дзета-потенциал, мВ	Проводимость, мСм/см
Схема 1 / РС	0	3483		
	40	1485	-32,1	0,092
	100	1435	-32,3	0,036
Схема 3 / ПКЖ	0	866		
	40	857	6,7	0,405
	100	524	3,9	0,265

Разведение золя ПВП-Fe-ПЭИ (табл., схема 1) не изменяет величину дзета-потенциала, следовательно, в этих системах отсутствует десорбция потенциалопределяющих ионов с поверхности дисперсной фазы. Значительное уменьшение дзета-потенциала наблюдается при разведении золя ПВП-Fe-ПЭИ, сформированного в среде с цитратом натрия и переведенного в ПКЖ (табл., схема 3), что указывает на непрочное связывание потенциалопределяющих ионов с частицами композита.

Таким образом, компоненты ПКЖ эффективно связывают катионы  $\text{Fe}^{3+}$ , но не восстанавливают их. Для получения нульвалентного железа в присутствии ПКЖ, разведенной в 30 раз, содержание  $\text{NaBH}_4$  должно быть большим, чем в случае формирования ПВП-Fe-ПЭИ в отсутствие ПКЖ. При избытке  $\text{NaBH}_4$  не только восстанавливается  $\text{FeCl}_3$ , но и обеспечивается защита НЧ железа от окисления, благодаря образованию борной кислоты и ее аминокислотных комплексов. Если к уже готовому золю ПВП-Fe-ПЭИ добавлять ПКЖ, то он эффективно разрушает агломераты композита, проявляя себя как активный диспергирующий агент.