

UOT 544.23.02/.03;544.25.02/.03

**QUMMIARABİK MÜHİTİNDƏ GÜMÜŞ NANOKOMPOZİTLƏRİN
ALINMASI VƏ STABİLLƏŞDİRİLMƏSİ**

**Ş.Z.TAPDIQOV, S.M.MƏMMƏDOVA,
S.F.HÜMBƏTOVA, N.A.ZEYNALOV**
AMEA akad. M.F.Nağıyev ad. Kimya Problemləri İnstitutu
shamotapdiqov@mail.ru

Təbii polisaxarid olan qummiarabik mühitində H_2O_2 və $NaBH_4$ iştirakı ilə suda həll olan Ag nanozərrəcikləri sintez olunmuş və xassələri öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, H_2O_2 -yə nisbətən $NaBH_4$ iştirakı ilə Ag^+ ionlarının reduksiyası daha sürətli baş verir. Alınmış nanokompozitlər rentgenoqrafik analiz üsulu ilə xarakterizə olunmuş və göstərilmişdir ki, nanozərrəciklərin ölçüləri 32 nm təşkil edir. İQ və UB spektroskopiya üsulları ilə müəyyən olunmuşdur ki, reduksiya prosesindən sonra qummiarabik makromolekulunda kəskin dəyişiklik baş vermir.

Açar sözlər: qummiarabik, polisaxarid, gümüş, nanozərrəciklər, rentgenoqrafik analiz.

Hazırda polimer matrisaların iştirakı ilə metalnanohissəciklərin sintezi, stabilləşdirilməsi və xassələrinin tədqiqi kimya elmində perspektivli istiqamətlərdən sayılır. Metalın nanoölçülü halı qeyri-adi xassələrə malik olmaqla onun tətbiq sahəsində yeni imkanlar yaradır. Bu sahədəki tədqiqatlar göstərir ki, polimer makromolekulu dispers sistemləri stabilləşdirməklə yanaşı, nanohissəciklərin formalaşmasını təmin edir, artan hissəciklərin forma və ölçülərini tənzimləyir. Bu polimerlər sırasında polielektrolitlər, xüsusən də tərkibində -COOH, -NH₂, -OH və -CHO funksional qrupları saxlayan təbii və sintetik polimerlər əsas yer tutur. Belə polimerlər Au, Ag, Pt və Pd kimi ağır metal ionlarının həm reduksiyası, həm də stabilləşdirilməsi prosesində iştirak edirlər [1].

Nanomaterialların sintezi və müxtəlif təyinatlı istifadəsinə dair nəşrlərdən aydın görünür ki, bu sahədə əsas diqqət sintez olunan metal zərrəciklərinin nanoölçülərinə verilir ki, bu da onların katalitik, maqnit, optiki və bioloji aktivliyinə təsir edir. Bu səbəbdən uzunmüddət öz stabilliyini saxlayan ultradispers nanozərrəciklərin sintezi olduqca aktualdır [2].

Məlumdur ki, metallik Ag və onun birləşmələri bakterisid xasəyə malikdir. Hazırda Ag və onun birləşmələrinin unikal antimikrob və antivirus xassələri ətraflı tədqiq olunmuşdur. Metallik Ag-ün bakterisid xassəsi onun

ətraf mühitlə təmasda olmasında çox yavaş oksidləşməsi nəticəsində həyəcanlı hala keçməsi ilə əlaqədardır. Məs., ölçüsü 3-25 nm olan Ag nanozərrəciklərinin *E.coli*, *V.cholera*, *P.aeruginosa* və *S.typhus* kimi qrammənfi mikroorqanizmlərin yaşama müddətlərinə təsiri öyrənilmişdir [3].

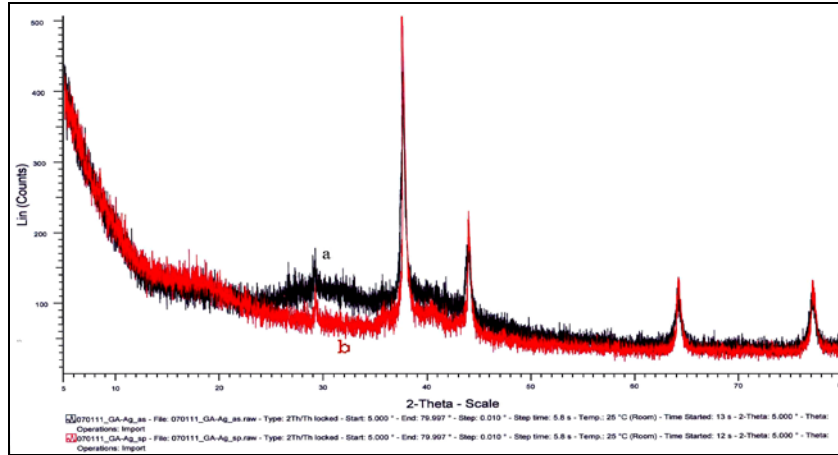
Bu işdə təbii polisaxarid olan qummiarabik (QA) ilə stabilləşdirilən Ag əsaslı nanokompozitin alınması və tədqiqi öyrənilmişdir.

QA bioloji inert polisaxarid olmaqla tibbdə yumşaq və bərk kapsulların alınmasında istifadə olunur. QA makromolekulu mürəkkəb kimyəvi quruluşa malikdir. Onun elementar zvenosu bir-biri ilə birləşmiş pentoz, metilpentoz, heksoz və poliuron turşularından ibarətdir. QA makromolekulunun əsas skeleti qalaktoza və mannoza, yan şaxələrlə isə pentoz və ksiloza qalıqlarından qurulmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, QA-də nəmlik 10.75%, zol 3.77%, azot 0.378%, suda məhlulunun pH-ı 4.66, ekvivalent kütləsi isə 1436-dır [6].

Ag nanobiokompozitinin sintezi [4] metodikasına uyğun aparılmışdır. Belə ki, 0.35 qr QA 5 ml suda həll edilir və sistemə 0.02 ml/5 san sürəti ilə qarışdırılma şəraitində 5 ml 0.2 M AgNO₃ əlavə olunur. 30 dəqiqə qarışdırıldıqdan sonra məhlulun pH=11-ə çatana qədər 25%-li NH₄OH məhlulu əlavə edilir və 363 K temperaturda 30-40 dəqiqə qarışdırılır. QA-AgNO₃ məhluluna 25%-li NH₄OH əlavə etdikdən sonra sistemə 2 ml 3%-li H₂O₂ əlavə etməklə gümüş ionlarının reduksiya olunmasına nail olunur. Məhlulun rəngi açıq-qəhvəyi və ya sarı rəngə çalanda reaksiya məhsulu uyğun həlledicidə (etanol və ya aseton) çökdürülür və 313 K-də sabit çəkiyə qədər qurudulur. Kompozitin çıxımı 82% təşkil edir.

Eyni zamanda, QA iştirakı ilə Ag⁺ ionlarının reduksiyası 1%-li NaBH₄ ilə öyrənilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, QA mühitində (T=363 K) Ag⁺ ionlarının reduksiyası H₂O₂-ə nisbətən daha asan həyata keçirilir və reaksiya məhsulunun çıxımı 91% təşkil edir. Müəyyən olunmuşdur ki, NaBH₄ ilə reduksiya məhsulunun asetonunda çökdürülməsindən alınan kompozitin hər 10 mq-ı 2,84 mq Ag saxlayır (28%).

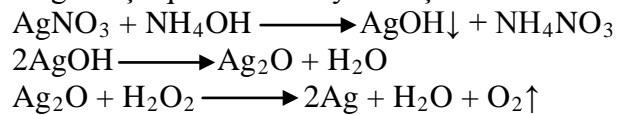
QA mühitində NaBH₄ ilə Ag⁺ ionlarının reduksiyasından sonra metallik fazanı müəyyən etmək üçün QA-in və Ag tərkibli nanokompozitin rentgen difraktometrə müqayisəli tədqiqi aparılmış və xırdalanmış kompozitin rentgenoqrafik analizi Advance D8 (Bruker) rentgen difraktometrində öyrənilmişdir (şəkil 1).



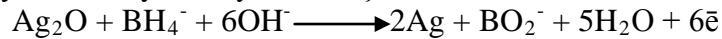
Şək. 1. Ag nanozərrəcikləri saxlayan QA əsaslı kompozitin difraktoqramması. a – asetonda çökdürülən, b – etanolda çökdürülən.

Müəyyən olunmuşdur ki, NaBH_4 məhlulu ilə reduksiya məhsulunun aseton və etanolda çökdürülməsindən alınan kompozitdə Ag nanozərrəciklərinin ölçüsü uyğun olaraq 32 və 46 nm təşkil edir. H_2O_2 iştirakı ilə aparılan reduksiya məhsulunun asetonda çökdürülməsindən alınan nanozərrəciklərin ölçüləri daha böyük ~ 58 nm olur. Rentgenoqrafik analizlərdən müəyyən olunmuşdur ki, ayrılan metallik fazanın qəfəs parametri $a=0,4080$ nm (Ag üçün standart qəfəs parametri $0,40862$ nm-dir), atom radiusu $0,14447$ nm təşkil edir. Rentgenoqrafik analizin nəticəsindən, həmçinin müəyyən olunmuşdur ki, nanoölçülü metallik Ag nüvəsi QA qılaflı ilə əhatə olunmuş və sferik kürə formasındadır.

Göstərilmişdir ki, QA mühitində Ag^+ ionlarının NH_4OH və 3%-li H_2O_2 məhlulları ilə qarşılıqlı təsiri zamanı aşağıdakı kimyəvi reaksiyalar nəticəsində gümüş ionlarının atomar gümüşə qədər reduksiyası baş verir:



NaBH_4 iştirakı ilə qələvi mühitdə Ag^+ ionlarının reduksiya olunması isə aşağıdakı kimyəvi reaksiya tənliyi üzrə baş verir:



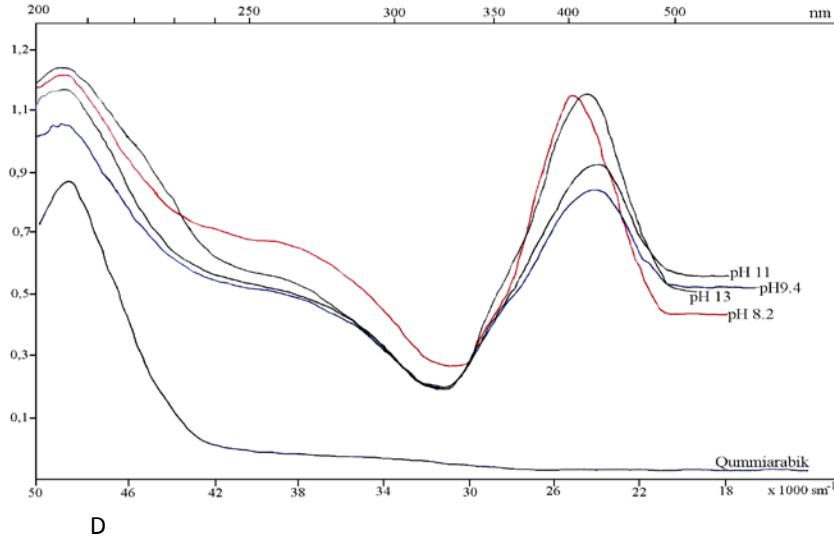
Bununla yanaşı, QA və nanobiokompozit nümunələrinin $600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ intervalında İQ spektroskopiyaya üsulu ilə müqayisəli tədqiqi aparılmışdır. QA və sintez olunmuş nanobiokompozitin $3400, 1620, 1460, 1380, 1060\text{ cm}^{-1}$ udulma zolaqlarının İQ spektroskopik tədqiqindən müəyyən olunmuşdur ki, gümüş

ionlarının reduksiyasından sonra QA makromolekulunda kəskin dəyişiklik baş vermir və polisaxarid ilkin fiziki və bioloji xassələrini saxlayır.

Sintez olunmuş nanobiokompozitin deionlaşmış suda 6,8 mq Ag^+ ionu saxlayan 0,24 qr/l qatılıqlı məhlulu hazırlanmış 200-600 nm intervalında UB spektroskopik (SPECORD UV-VİS 80) tədqiqi aparılmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, Ag nanokompoziti görünən intervalda 410 nm dalğa uzunluğunda maksimum udulma verir, bu isə kompozitdə Ag-ün atomar halında stabil-ləşməsini göstərir.

Ag nanozərrəcikləri saxlayan kompozit məhlulunun UB spektroskopiya üsulunun tədqiqindən müəyyən olunmuşdur ki, Ag atomlarına məxsus elektronların birlikdə həyəcanlanması səbəbindən metallik faza keçiricilik göstərir. Sistemin bu xassəsindən istifadə edərək metalkompozitin suda məhlulundan yüksək effektiv qeyri-xətti optiki materiallar hazırlamaq olar [5]. QA makromolekuluna xas maksimum udulma zolaqlarında (200-240 nm) heç bir kimyəvi sürüşmələr müşahidə olunmur.

$NaBH_4$ ilə QA mühitində reduksiya olunmuş Ag nanokompozit məhlulunun müxtəlif pH-larda (şəkil 2) UV-VİS spektrlərindən görünür ki, pH artdıqca görünən intervalda Ag nanozərrəciklərinə aid maksimum udulma zolağının 410 nm-dən 420 nm-ə qədər kimyəvi sürüşməsi batoxrom effektlə müşahidə olunur.



Şək. 2. Gümüş nanozərrəcikləri saxlayan QA əsaslı kompozitin suda məhlulunun müxtəlif pH-larda elektron spektrləri

QA-in molyar işıq udma əmsal və tərkibindəki $-COOH$ qruplarının xüsusi udma əmsalı uyğun olaraq 432.000 və $1.79 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \times \text{sm}^{-1}$ təşkil edir. Zərrəciklərin aqreqasiyası nəticəsində nanozərrəciklərin ölçüsünün böyüməsi nəticəsində nanobiokompozitin tərkibindəki Ag atomlarının molyar işıq udma əmsalı isə 444.600 təşkil edir. Mühitin turşuluğunun müxtəlif qiymətlərində baş verən bu

dəyişiklik gümüş atomlarının kimyəvi çevrilməsinə deyil, zərrəciklərin ölçüsünün böyüməsi nəticəsində yalnız onun xassəsinin dəyişilməsinə gətirib çıxaran faktorlardandır [5,6].

Beləliklə, QA iştirakı ilə alınan və stabilləşdirilən Ag nanobiokompozit tərkib etibarını ilə 2 cür xassəyə malikdir. Polisaxarid hissə onun immunmodulyator, qastroprotektor, Ag nanozərrəcikləri isə antimikrob və bakterisid xassəsinə təmin edir. Bu baxımdan sintez olunmuş nanobiokompozitdən tibbdə yuxarıda qeyd olunan məqsədlər üçün istifadə oluna bilər.

ƏDƏBİYYAT

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М., 2000, 672 с.
2. Grohn F., Bauer B.J., Akpalu Y.A. et al. Dendrimer Templates for the Formation of Gold Nanoclusters // *Macromolecules*. 2000, v. 33, p. 6042-6050.
3. Николаевна Н.М. Наноразмерные частицы ряда благородных металлов и композиции на их основе: получение и свойства. Автореф ... канд. хим. наук. Минск, 2012, 22 с.
4. Сухов Б.Г., Александрова Г.П., Грищенко Л.А. и др. Нанобиоконпозиты благородных металлов на основе арабиногалактана: получение и строение // *Ж. Структурной химии*, т. 48, №5, 2007, с.979-984.
5. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // *Успехи химии*, т. 77, №3, 2008, с.242-265.
6. Лукожева З.Т., Сташевская К.С., Коршак Ю.В., Хараев А.М. Химическая модификация гуммиарабика // *Электронный журнал «Исследовано в России»* <http://zhurnal.arelarn.ru/articles/2004/030.html>

ПОЛУЧЕНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ СЕРЕБРА В СРЕДЕ ГУММИАРАБИКА

Ш.З.ТАПДЫГОВ, С.М.МАМЕДОВА, С.Ф.ГУМБАТОВА, Н.А.ЗЕЙНАЛОВ

РЕЗЮМЕ

Были синтезированы и изучены свойства растворенных в воде наночастиц Ag, при участии H_2O_2 и $NaBH_4$, в среде гуммиарабика, являющегося природным полисахаридом. Было установлено, что восстановление ионов Ag^+ происходит с большей скоростью в присутствии $NaBH_4$, чем H_2O_2 . Полученные наноконпозиты были охарактеризованы при помощи рентгенографического анализа, и показано, что размеры наночастиц составляют 32 нм. При помощи ИК и УФ спектроскопии было выявлено, что после процесса восстановления не происходит резких изменений в макромолекулах гуммиарабика.

Ключевые слова: гуммиарабик, полисахарид, серебро, наночастицы, рентгенографический анализ

**THE OBTAINING AND STABILIZATION OF SILVER NANOCOMPOSITES
IN GUM ARABIC ENVIRONMENT**

Sh.Z.TAPDIGOV, S.M.MAMMADOV, S.F.HUMBATOV, N.A.ZEYNALOV

SUMMARY

The properties of the nanoparticles of Ag dissolved in water were synthesized and studied in H₂O₂ and NaBH₄ being the natural polysaccharide Gum Arabic. It was detected that the reduction of Ag⁺ ions happens faster in the presence of NaBH₄ than H₂O₂. The obtained nanocomposites were characterized by X-ray analysis, and it has been shown that the sizes of the nanoparticles are 32 nm. Using IR and UV spectroscopy, it was found that after the reduction process there are no abrupt changes in macromolecules of Gum Arabic.

Key words: Gum Arabic, polysaccharide, silver, nanoparticles, X-ray structural analysis.

Redaksiyaya daxil oldu: 04.06.2013-cü il

Çapa imzalandı: 02.07.2013-cü il