

УДК 541.64

Е.О. ИСАЕНКОВА, студентка направление «Химия» (БФУ им. И. Канта)
 Е.Ю. ВАН, к.т.н., доцент (БФУ им. И. Канта)
 г. Калининград

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СИНТЕЗА НУЛЬ-ВАЛЕНТНОГО СЕЛЕНА С ПРИМЕНЕНИЕМ ПРИРОДНЫХ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ

Наночастицы (НЧ) селена представляют особый интерес, поскольку этот химический элемент обладает уникальными фотоэлектрическими, полупроводниковыми, каталитическими и биологическими свойствами. Известно, что дефицит потребления селена у людей и животных вызывает одну из разновидностей гипомикроэлементоза, называемую гипоселенозом. Жители регионов с выраженным дефицитом селена в почвах и продуктах питания подвергаются наибольшему риску развития гипоселеноза [1].

Получение наночастиц селена в значительной степени зависит от известных химических и физических методов его добычи, включающих использование ряда вредных веществ, а также жёсткие условия реакции. Последние были определены как основной недостаток и потенциальная угроза для окружающей среды, в том числе — здоровья человека [6,9]. В качестве альтернативы вышеназванных способов приобрёл популярность т.н. «зелёный синтез» — он экологичен, дешев, чист и безопасен, на выходе образуя минимум отходов.

Свойства наночастиц селена заметно отличаются от свойств веществ, содержащих селен. Отличия проявляются в морфологии, где главными отличительными особенностями являются: появление сферических структур [2], размер частиц меньше 100 нм, а также проявление токсичности, признаки которой у наночастиц селена заметно ниже, чем у неорганических и органических форм селена [3]. Характеристики наночастиц селена обоснованы методами их синтеза. Выбор данных методов был обусловлен возможностью использования природных материалов в качестве прекурсоров для соединений восстановителей (см. табл. 1).

Таблица 1. Способы получения наночастиц селена с применением природных восстановителей

№ п/п	Наименование метода	Краткое описание	Применяемые восстановители, наноразмерность селена
-------	---------------------	------------------	--

1	Жидкофазный метод синтеза НЧ селена с использованием в качестве прекурсоров селенсодержащих соединений H_2SeO_3 , Na_2SeO_3 [4].	Для синтеза использовали поливинил пирролидон, очищенный экстракцией диэтиловым эфиром, селенистую и аскорбиновую кислоту.	Соединения селена восстанавливаются N_2H_4 , NaBH_4 , SnCl_2 , тиосульфатом натрия; также в качестве восстановителя применялась глюкоза. Диапазон радиусов полученных наночастиц — 6-57 нм.
2	Получение нанокompозита восстановлением селенистой кислоты в водной среде [5].	Восстановление аскорбиновой кислотой в присутствии стабилизаторов — неионогенных полимеров, например, ПВП, ОЭЦ, ПМАК и др.	Образование неустойчивого золя нуль-валентного селена и дегидроаскорбиновой кислоты (селен из красно-оранжевой модификации, переход в серую металлическую). Диапазон радиусов полученных наночастиц — 50-120 нм.
3	Получение нанокompозита селена с использованием альгината натрия [7].	Нанобиокompозиты образуются в результате восстановления селена в окислительно-восстановительной системе: селенит-L-цистеин в водном растворе.	Восстановителем является L-цистеин, стабилизатор — альгинат натрия. Диапазон радиусов полученных наночастиц — 10-50 нм, средний размер — 34 нм.
4	Получение наносистем на основе наночастиц селена и селенида цинка [8].	Нанокompозиты стабилизировались поливинил пирролидоном и полиметакриловой кислотой.	Наносистемы на основе нуль-валентного селена получали восстановлением с помощью аскорбиновой кислоты. Средний радиус частиц — 51 нм.
5	Получение наносистем на основе нуль-валентных серебра и селена [10].	Стабилизация осуществлялась с использованием метилцеллюлозы.	Синтез наночастиц селена восстановлением селенистой кислоты аскорбиновой кислотой, в присутствии природного полимера. Диапазон полученных наночастиц — меньше 100 нм.
6	Получение наночастиц селена с применением этапа сушки распылением [11].	Метод основан на использовании в качестве восстановителя органического соединения и источника селена. Обогащение продукта, содержащего наночастицы селена, происходит за счёт сушки распылением.	Восстановление до нуль-валентного селена осуществлялось протеином сои и аминокислотой (глицин).

Анализ представленных в таблице способов синтеза наночастиц селена показывает, что для восстановления в описываемых методах используют различные органические вещества (такие как водорастворимые витамины (аскорбиновая кислота) [5, 8, 9]; моносахариды (глюкоза) [4]; аминокислоты и протеины (L-цистеин, глицин, белок сои) [7, 11]). Стабилизаторами некоторых методов в синтезе являлись природные полисахариды, полимеры, волокна и др.

Применение НЧ селена в качестве обогащающего микроэлементного агента для внедрения в растительную протоплазму предопределяет поиск оптимальных решений, причём не только в выборе восстановителей органического происхождения, но и в аспекте возможности осуществления многоступенчатого метода синтеза. При таком техническом подходе соединение, используемое непосредственно для восстановления нуль-валентного селена, может быть предварительно получено из компонентов растительного или животного происхождения. Изучение возможности осуществления подобных технических решений на практике может дать ответы на вопросы фундаментального и прикладного характера в детализации химизма поведения НЧ селена в присутствии природных компонентов-восстановителей.

Список литературы:

1. Иванов Д.А. Исследование структурно-конформационных характеристик селеносодержащих наноструктур на основе водорастворимых полимеров: автореф. дис. канд. хим. наук: 02.00.04. - СПб., 2011. - 16 с.
2. Kim, C., Hong, J., Park, J.W. Synthesis and thermoelectric properties of selenium nanoparticles coated with PEDOT:PSS / C. Kim, J. Hong, J.W. Park// Polymers. - 2019. - №11. - P. 1052.
3. Bhattacharjee, A., Bastu, A., Bhattacharya, S. Selenium nanoparticles are less toxic than inorganic and organic selenium in mice in vivo / A. Bhattacharjee, A. Bastu, S. Bhattacharya // Nucleus. - 2019. - №62. - P. 259–268.
4. Синтез наночастиц селена в водных растворах поливинилпирролидона и морфологические характеристики образующихся нанокомпозитов / В.В. Копейкин, С.В. Валуева, А.И. Киппер, Л.Н. Боровикова, А.П. Филиппов // Высокомолекулярные соединения. - 2003. - Т. 45 А. - №4. - С. 615-622
5. Самоорганизация и структура селеносодержащих биологически активных наносистем / С.В. Валуева, Т.Е. Суханова, Л.Н. Боровикова, М.Э. Вылегжанина // Электронный журнал «Структура и динамика молекулярных систем». - 2011. - №10. - С. 3-11
6. Guisbiers G. Anti-bacterial selenium nanoparticles produced by UV/VIS/NIR pulsed nanosecond laser ablation in liquids/ Guisbiers G., Wang Q.,

Khachatryan E., Arellano-Jimenez M., Webster T., Larese-Casanova P., Nash K. // *Laser Physics Letters*. – 2015 – №12 – 16003 с.

7. Панов, Д.А. Получение и свойства нанобиокомпозита селена и альгината натрия / Д.А. Панов // *Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского. Биология. Химия*. - 2017. - №1. - С. 91-98.

8. Гибридные полимерные наносистемы на основе наночастиц селена и селенида цинка: морфология, электронная структура и термодинамические свойства / Т.Е. Суханова, С.В. Валуева, М.Э. Вылегжанина, Г.Н. Матвеева, А.А. Кутин, М.П. Соколова, А.Я. Волков, П.Г. Ульянов, В.К. Адамчук // *Поверхность. Рентгеновские, Синхротронные и нейтронные исследования*. - 2014. - №5. - С. 81.

9. Акимов, Д.В. Синтез и свойства наночастиц гексагонального селена / Д.В. Акимов, В.В. Довыденко, К.В. Обмуч // XIV Всероссийская научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI Веке». - Томск, 2013. - С. 83-85.

10. Валуева, С. В. Атомно-силовая микроскопия и оптические характеристики гибридных полимерных наносистем на основе наночастиц серебра и селена / С.В. Валуева, М.Э. Вылегжанина, А.В. Плющенко // *Поверхность. Рентгеновские, Синхротронные и нейтронные исследования*. - 2019. - №7. - С. 27-35.

11. Пат. 2668035 Российская Федерация, МПК С 01 В 19/02. Наночастицы элементарного селена и способы получения / Браво Д., Маркус Л.; заявитель и патентообладатель Панкосма С.А. - № 2015155048; заявл. 18.06.2014; опубл. 25.09.2018. - Бюл. № 20.