

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НАНОЧАСТИЦ СЕЛЕНА,
СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ЭТОКСИЛИРОВАННЫМ ЖИРНЫМ СПИРТОМ****А.А. Блинова, З.А. Рехман, А.А. Гвозденко, А.Б. Голик, А.В. Блинов, М.А. Пирогов**

Кафедра физики и технологии наноструктур и материалов, Северо-Кавказский федеральный университет, ул. Пушкина 1, г. Ставрополь, Российская Федерация
E-mail: aablinova@ncfu.ru, zafrehman1027@gmail.com, gvozdenco.1999a@gmail.com, lexgooldman@gmail.com, blinov.a@mail.ru, pirogov.m.2002@gmail.com

В данной работе представлены результаты синтеза наночастиц селена, стабилизированных этоксилированным пропоксилированным жирным спиртом (Rokanol). Наночастицы получали методом химического восстановления в водной среде. В качестве селенсодержащего прекурсора использовали селенистую кислоту, восстановителем выступала аскорбиновая кислота, а стабилизатором – этоксилированный пропоксилированный жирный спирт Rokanol. На первом этапе исследования строили матрицу планирования эксперимента с помощью метода греко-латинских квадратов и проводили оптимизацию методики синтеза. В результате оптимизации получили образец с наименьшим средним гидродинамическим радиусом и наибольшим электрокинетическим потенциалом. Далее использовали математическую обработку данных и получили трехмерную тернарную поверхность, которая описывает связь со средним гидродинамическим радиусом и входными параметрами эксперимента (концентрации прекурсора, восстановителя и стабилизатора). Анализ поверхности позволил определить оптимальные значения входных параметров для синтеза наночастиц селена с наименьшим радиусом и наибольшим ζ -потенциалом. Затем образцы исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии: полученные изображения позволили сделать вывод, что наноразмерный селен представлен сферическими частицами с диаметром от 40 до 200 нм. Заключительным этапом стало проведение компьютерного квантово-химического моделирования. Была получена модель молекулярного комплекса наноразмерного селена и Rokanol, распределение электронной плотности, рассчитали значения полной энергии молекулярной системы (E) и абсолютной химической жесткости (η). В результате моделирования определили оптимальную модель взаимодействия наночастиц селена с этоксилированным спиртом, которая является энергетически выгодной. Связь наноразмерного селена со стабилизатором проходит через гидроксильную группу жирного спирта Rokanol.

Ключевые слова: ПЭМ, квантово-химическое моделирование, наночастицы селена, средний гидродинамический радиус, поверхностно-активные вещества

**SYNTHESIS AND STUDY OF THE STRUCTURE
OF SELENIUM NANOPARTICLES STABILIZED WITH ETHOXYLATED FATTY ALCOHOL****A.A. Blinova, Z.A. Rekhman, A.A. Gvozdenco, A.B. Golik, A.V. Blinov, M.A. Pirogov**

Department of Physics and Technology of Nanostructures and Materials, North Caucasus Federal University, st. Pushkina 1, Stavropol, Russian Federation
E-mail: aablinova@ncfu.ru, zafrehman1027@gmail.com, gvozdenco.1999a@gmail.com, lexgooldman@gmail.com, blinov.a@mail.ru, pirogov.m.2002@gmail.com

This paper presents the results of the synthesis of selenium nanoparticles stabilized with ethoxylated propoxylated fatty alcohol (Rokanol). Nanoparticles were obtained by chemical reduction in an aqueous medium. Selenious acid was used as a selenium-containing precursor, ascorbic acid was used as a reducing agent, and ethoxylated propoxylated fatty alcohol Rokanol was used as a stabilizer. At the first stage of the study, an experiment planning matrix was built using the

Greco-Latin square method and the synthesis technique was optimized. As a result of optimization, a sample with the smallest average hydrodynamic radius and the highest electrokinetic potential was obtained. Next, we used mathematical data processing and obtained a three-dimensional ternary surface, which describes the relationship with the average hydrodynamic radius and the input parameters of the experiment (concentrations of precursor, reducing agent and stabilizer). Surface analysis made it possible to determine the optimal values of the input parameters for the synthesis of selenium nanoparticles with the smallest radius and the highest ζ -potential. Then the samples were examined by transmission electron microscopy: the resulting images led to the conclusion that nanosized selenium is represented by spherical particles with a diameter of 40 to 200 nm. The final stage was computer quantum chemical modeling. A model of the molecular complex of nanosized selenium and Rokanol was obtained, the electron density distribution was obtained, and the values of the total energy of the molecular system (E) and absolute chemical hardness (η) were calculated. As a result of modeling, we determined the optimal model for the interaction of selenium nanoparticles with ethoxylated alcohol, which is energetically favorable. The connection of nanosized selenium with the stabilizer passes through the hydroxyl group of the Rokanol fatty alcohol.

Key words: TEM, quantum chemical modeling, selenium nanoparticles, average hydrodynamic radius, surfactants

Для цитирования:

Блинова А.А., Рехман З.А., Гвозденко А.А., Голик А.Б., Блинов А.В., Пирогов М.А. Синтез и исследование структуры наночастиц селена, стабилизированных этоксилированным жирным спиртом. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2024. Т. LXVIII. № 2. С. 76–80. DOI: 10.6060/rcj.2024682.10.

For citation:

Blinova A.A., Rekhman Z.A., Gvozdenko A.A., Golik A.B., Blinov A.V., Pirogov M.A. Synthesis and study of the structure of selenium nanoparticles stabilized with ethoxylated fatty alcohol. *Ros. Khim. Zh.* 2024. V. 68. N 2. P. 76–80. DOI: 10.6060/rcj.2024682.10.

ВВЕДЕНИЕ

Селен – это важный микроэлемент, оказывающий положительное влияние на функционирование иммунной системы человека и животных [1]. Селен также является структурным элементом аминокислоты селеноцистеина, производящей селенопротеины и селеноферменты, такие как пероксидазы и редуктазы [2]. Наночастицы селена вызывают особый интерес благодаря своему размеру, высокой степени абсорбции и низкой токсичности по сравнению с органическими и неорганическими формами [3].

Из особо важных свойств наночастиц селена можно выделить его выраженную антиоксидантную активность и возможность использования в качестве пищевой добавки в продуктах питания [4–7]. Выявлено, что добавление наночастиц не повлияло на характеристики и консистенцию функционального йогурта [8]. Неорганическая форма селена не проявляет высокую биодоступность в организме, поэтому использование наночастиц имеет преимущества, что повышает эффективность пищевых добавок [9]. Несмотря на это, добавки с высоким содержанием селена также могут вызывать

негативные эффекты, поэтому важно контролировать суточную и терапевтическую дозы [10].

Из методов синтеза наночастиц селена можно выделить физические, химические и биологические. К физическим методам в основном относится жидкофазно-импульсная лазерная абляция [11]. Биологические методы предполагают восстановление различных соединений селена с помощью биологических агентов, таких как бактерии или растительные экстракты. Например, наночастицы селена, полученные с использованием отходов апельсиновой корки, были кристаллическими, сферическими и имели размер в диапазоне 16–95 нм [12].

При химическом восстановлении используются соединения, которые восстанавливают элемент, его соль или соединения, а в качестве стабилизатора используются поверхностно-активные вещества, белки, аминокислоты. Известно, что использование поверхностно-активных веществ позволяет добиться оптимального размера и формы наночастиц [13–15].

Поэтому целью данной статьи является синтез и исследование структуры наночастиц селена, стабилизированных этоксилированным жирным спиртом.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез наночастиц селена проводили методом химического восстановления в водной среде. В качестве стабилизатора использовали этоксилированный жирный спирт (*Rokanol*) (ВитаРеактив, г. Дзержинск). В качестве селеносодержащего прекурсора использовали селенистую кислоту (ч.д.а., ИНТРЕХИМ, г. Санкт-Петербург), в качестве восстановителя – аскорбиновую кислоту (ч.д.а., ЛенРеактив, г. Санкт-Петербург).

Синтез образцов наночастиц селена, стабилизированных *Rokanol* проводили следующим образом: готовили растворы с различным соотношением количества *Rokanol* к количеству селенистой кислоты. Для этого в 100 см³ 0,036 М раствора селенистой кислоты растворяли от 0,68 г до 5,24 г *Rokanol* в зависимости от заданного соотношения. На втором этапе готовили 0,088 М раствор восстановителя путем растворения 773,8 мг аскорбиновой кислоты в 50 см³ дистиллированной воды. На третьем этапе в раствор селенистой кислоты и стабилизатора при интенсивном перемешивании по каплям добавляли раствор аскорбиновой кислоты и перемешивали полученный образец в течение 5 – 10 мин.

Для оптимизации параметров эксперимента проводили многофакторный эксперимент с тремя входными параметрами и тремя уровнями варьирования. В качестве выходных параметров выступали средний гидродинамический радиус частиц (r_{cp}) и электрокинетический потенциал. Также предварительно оценены уровни варьирования переменных (концентрации селенистой кислоты (а), *Rokanol* (б) и аскорбиновой кислоты (в)) [16 – 19].

На основании уровней варьирования переменных была построена матрица эксперимента, которая приведена в табл. 1.

Таблица 1

Матрица планирования эксперимента

| № опыта | а (моль/л) | б (моль/л) | в (моль/л) |
|---------|------------|------------|------------|
| 1 | 0,003 | 0,003 | 0,033 |
| 2 | 0,003 | 0,024 | 0,264 |
| 3 | 0,003 | 0,195 | 2,12 |
| 4 | 0,030 | 0,003 | 0,264 |
| 5 | 0,030 | 0,024 | 2,12 |
| 6 | 0,030 | 0,195 | 0,033 |
| 7 | 0,23 | 0,003 | 2,12 |
| 8 | 0,23 | 0,024 | 0,033 |
| 9 | 0,23 | 0,195 | 0,264 |

Математическая обработка результатов эксперимента осуществлялась в пакете прикладных программ *Neural Statistica Network*, а также с помощью прикладных программ была сформирована нейронная сеть.

Исследование размера наночастиц селена проводили методом динамического рассеяния света (*DLS*) на приборе *Photocor-Complex* (ООО «Антек-97», Российская Федерация). Компьютерную обработку полученных результатов осуществляли с использованием программного обеспечения *DynaLS*.

Исследование ζ-потенциала проводили методом акустической и электроакустической спектроскопии на установке *DT-1202* (*Dispersion Technology Inc.*, США).

Исследование структуры образцов наночастиц селена проводили на просвечивающем электронном микроскопе *Osiris* (США). Величина ускоряющего напряжения термоэмиссионной пушки ПЭМ составляла 200 кВ.

Квантово-химическое моделирование процесса наночастиц селена, стабилизированных *Rokanol* проводили в программе *QChem* с использованием молекулярного редактора *IQmol*. Расчет осуществлялся на оборудовании центра обработки данных (*Schneider Electric*) ФГАОУ ВО Северо-Кавказского федерального университета. Расчет полной энергии и других характеристик проводили при следующих параметрах: расчет: *Energy*, метод: *HF*, базис: *3-21G*, *convergence* – 5, силовое поле – *Ghemical*.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 представлены значения средних гидродинамических радиусов 9 исследованных образцов.

Таблица 2

Результаты исследования среднего гидродинамического радиуса наночастиц селена, стабилизированных *Rokanol*

| № опыта | Параметры | |
|---------|-----------------|---------------|
| | ζ-потенциал, мВ | r_{cp} , нм |
| 1 | 7,01 | 267 |
| 2 | 9,28 | 49 |
| 3 | -4,18 | 20 |
| 4 | 3,15 | 35 |
| 5 | 4,12 | 26 |
| 6 | -4,21 | 153 |
| 7 | -5,16 | 292 |
| 8 | 9,21 | 19 |
| 9 | 7,09 | 23 |

Анализ результатов исследования образцов методом динамического рассеяния света показал, что во всех золях наблюдалось мономодальное распределение. Также установлено, что наименьший размер имеют образцы №3 (20 нм), №4 (35 нм), №8 (19 нм) и №9 (23 нм). Стоит отметить, что исследование электрокинетического потенциала образцов

методом акустической и электроакустической спектроскопии показало, что у образца №8 наблюдается наибольшее значение ζ -потенциала (9,21 мВ) среди выбранных образцов.

В результате математической обработки данных получена трехмерная тернарная зависимость, представленная на рис. 1.

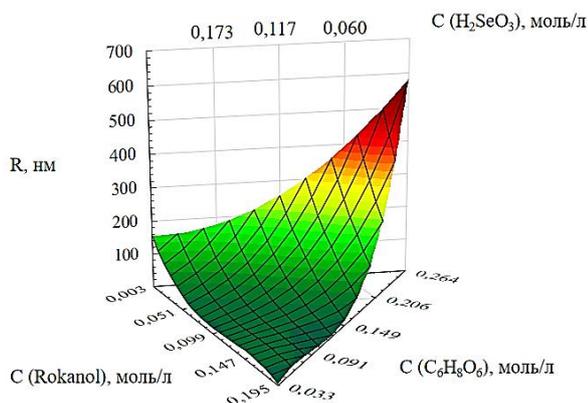


Рис. 1. Тернарная поверхность, описывающая связь со средним гидродинамическим радиусом и концентрациями аскорбиновой кислоты, H_2SeO_3 и *Rokanol*

Анализ тернарной поверхности показал, что концентрация стабилизатора незначительно влияет на размер частиц, а концентрации восстановителя и селеносодержащего прекурсора оказывают значительное влияние. Так, при концентрации аскорбиновой кислоты менее 0,2 моль/л и селенистой кислоты более 0,12 моль/л, средний гидродинамический радиус наночастиц селена варьируется от 20 до 100 нм. В свою очередь, оптимальными параметрами для синтеза наночастиц селена, стабилизированных *Rokanol*, являются следующие значения концентраций: аскорбиновая кислота – 0,033 моль/л, селенистая кислота – 0,23 моль/л,

Rokanol – 0,195 моль/л. При данных параметрах радиус частиц составляет около 20 нм.

Следующим этапом проводили исследование структуры образцов на микроскопе *Osiris*. Полученный снимок представлен на рис. 2.

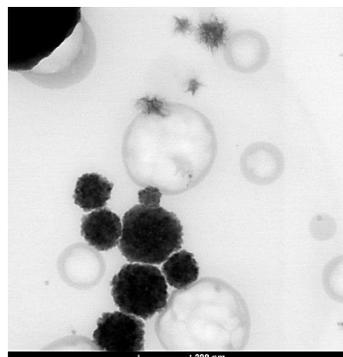


Рис. 2. ПЭМ-микрофотография наночастиц селена, стабилизированных *Rokanol*

Из рис. 2 видно, что полученные наночастицы селена, стабилизированные *Rokanol*, имеют сферическую форму и диаметр от 80 до 200 нм.

На следующем этапе было проведено компьютерное квантово-химическое моделирование наночастиц селена, стабилизированных *Rokanol*. Полученные данные представлены на рис. 3 и табл. 3.

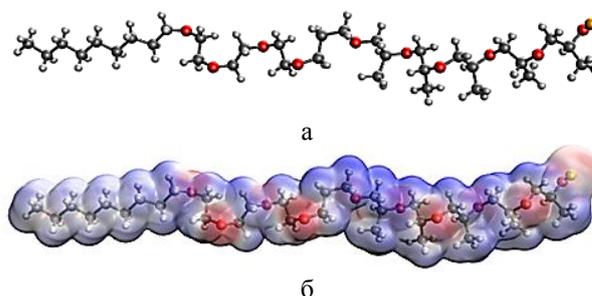


Рис. 3. Результаты моделирования наночастиц селена, стабилизированных *Rokanol*: модель молекулярного комплекса (а), распределение электронной плотности (б)

Таблица 3

Результаты компьютерного квантово-химического моделирования взаимодействия наночастицы селена с *Rokanol*

| Система | Взаимодействие | E , ккал/моль | ΔE , ккал/моль | η , эВ |
|-------------------|----------------------|-----------------|------------------------|-------------|
| <i>Rokanol</i> | – | -2050,52 | - | 0,149 |
| <i>Se-Rokanol</i> | Через O ⁻ | -4450,16 | 2399,63 | 0,092 |

В результате компьютерного квантово-химического моделирования установлено, что полная энергия молекулы *Rokanol* составила -2050,52 ккал/моль, а энергия молекулярной системы *Se - Rokanol* составила -4450,16 ккал/моль. Разница полной энергии молекулы *Rokanol* и молекулярной системы *Se - Rokanol* составляет более 2399 ккал/моль, что свидетельствует об энергетической

выгоде процесса образования химической связи между селеном и *Rokanol*.

ВЫВОДЫ

Таким образом, разработали метод синтеза наночастиц селена, стабилизированных этоксилированным жирным спиртом (*Rokanol*). Проводили оптимизацию метода синтеза наночастиц, изучали

влияние входных параметров (концентрации прекурсора, восстановителя и стабилизатора) на радиус и электрокинетический потенциал образцов. Установили, что оптимальный образец обладает радиусом 19 нм и ζ -потенциалом 9,21 мВ. В результате математической обработки построили тернарную поверхность, связывающую входные параметры со средним гидродинамическим радиусом. Анализ данных показал, что наименьший средний гидродинамический радиус частиц наблюдается при параметрах: аскорбиновая кислота – 0,033 моль/л, селенистая кислота – 0,23 моль/л, *Rokanol* – 0,195 моль/л.

Далее структуру полученных частиц исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии. Установили, что образец представлен частицами сферической формой с размером от 80 до 200 нм. На последнем этапе проводили компьютерное моделирование, в результате которого было описано, что разница полной энергии стабилизатора и стабилизированных наночастиц составляет более 2399 ккал/моль. В связи с этим можно заключить, что процесс взаимодействия наночастиц селена и этоксилированного спирта *Rokanol* является энергетически выгодным.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-16-00120, <https://rscf.ru/project/23-16-00120/>.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. *Khurana A., Tekula S., Saifi M., Venkatesh P., Godugu C.* Biomedicine & Pharmacotherapy. 2019. V. 111. P. 802–812. DOI: 10.1016/j.biopha.2018.12.146.
2. *Xu C., Qiao L., Guo Y., Ma L., Cheng Y.* Carbohydrate polymers. 2018. V. 195. P. 576–585. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.04.110.
3. *Bhattacharjee A., Basu A., Bhattacharya S.* The Nucleus. 2019. V. 62. P. 259–268. DOI: 10.1007/s13237-019-00303-1.
4. *Bai K., Hong B., He J., Huang W.* Nutrients. 2020. V. 12. N 3. P. 857. DOI: 10.3390/nu12030857.
5. *Bai K., Hong B., Huang W., He J.* Pharmaceutics. 2020. V. 12. N 1. P. 43. DOI: 10.3390/pharmaceutics12010043.
6. *Singh M., Sharma N., Paras H., Hans N., Singh N., Sarin A.* Environmental Progress & Sustainable Energy. 2019. V. 38. N 2. P. 721–726. DOI: 10.1002/ep.13006.
7. *Garza-García J. J. O., Hernandez-Diaz A. J., Zamudio-Ojeda A., Leon Morales M. J., Guerrero-Guzman A., Sanchez-Chipres R. D., Lopez-Velazquez C. J., Garcia-Morales S.* Biological Trace Element Research. 2021. P. 1–21. DOI: 10.1007/s12011-021-02847-3. *Salama H. H., El-Sayed S. H., Abd-Rabou S. N., Hassan R. M. Z.* Journal of Food Processing and Preservation. 2021. V. 45. N 6. P. e15510. DOI: 10.1111/jfpp.15510.
8. *Hosnedlova B., Kepinska M., Skalickova S., Fernandez C., Ruttkay-Nedecky B., Peng Q., Baron M., Melcova M., Opatrilova R., Zidkova J., Bjorklund G., Sochor J., Kizek R.* International journal of nanomedicine. 2018. V. 13. DOI: 10.2147/IJN.S157541.
9. *Alam H., Khatoon N., Raza M., Ghosh C. P., Sardar M.* Bio Nano Science. 2019. V. 9. N 1. P. 96–104. DOI: 10.1007/s12668-018-0569-5.
10. *Menazea A. A., Ismail M. A., Awwad S. N., Ibrahim A. H.* Journal of Materials Research and Technology. 2020. V. 9. N 5. P. 9598–9606. DOI: 10.1016/j.jmrt.2020.06.077.
11. *Salem S. S., Badawy M. E. S. M., Al-Askar A. A., Arishi A. A., Elkady M. F., Hashem H. A.* Life. 2022. V. 12. N 6. P. 893. DOI: 10.3390/life12060893.
12. *Blinov A. V., Maglakelidze D. G., Rekhman Z. A., Yasnaya M. A., Gvozdenko A. A., Golik A. B., Blinova A. A., Kolodkin M. A., Alharbi N. S., Kadaikunnan S., Thiruvengadam M., Shariati M. A., Nagdalian A. A.* Micromachines. 2023. V. 14. N 2. P. 433. DOI: 10.3390/mi14020433.
13. *Blinov A. V., Nagdalian A. A., Siddiqui S. A., Maglakelidze D. G., Gvozdenko A. A., Blinova A. A., Yasnaya M. A., Golik A. B., Rebe-zov M. B., Jafari S. M., Shah M. A.* Scientific Reports. 2022. V. 12. N 1. P. 21975. DOI: 10.1038/s41598-022-25884-x.
14. *Blinov A. V., Maglakelidze D. G., Yasnaya M. A., Gvozdenko A. A., Blinova A. A., Golik A. B., Slyadneva K. S., Pirogov M. A.* Russian Journal of General Chemistry. 2022. V. 92. N 3. P. 424–429. DOI: 10.1134/S1070363222030094.
15. *Гвозденко А.А., Блинов А.В., Голик А.Б., Рехман З.А., Колодкин М.А., Облогин Я.А., Кузнецов Е.С.* Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2024. Т. 67. Вып. 6. С. 94–99. DOI: 10.6060/ivkkt.20246706.6966. *Gvozdenko, A. A., Blinov, A. V., Golik, A. B., Rekhman, Z. A., Kolodkin, M. A., Oblogin, Y. A., & Kuznetsov, E. S.* ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2024. V. 67. N. 6. P. 94–99. DOI: 10.6060/ivkkt.20246706.6966.
16. *Блинов А.В., Нагдаян А.А., Гвозденко А.А., Голик А.Б., Сляднева К.С., Пирогов М.А.* Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2022. Т. 65. Вып. 7. С. 45–53. DOI: 10.6060/ivkkt.20226507.6571. *Blinov, A. V., Nagdalyan, A. A., Gvozdenko, A. A., Golik, A. B., Slyadneva, K. S., & Pirogov, M. A.* ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2022. V. 65. N. 7. P. 45–53. DOI: 10.6060/ivkkt.20226507.6571.
17. *Гвозденко А.А., Блинов А.В., Сляднева К.С., Блинова А.А., Голик А.Б., Маглакелидзе Д.Г.* Рос. хим. ж. 2022. Т. LXVI. №1. С. 76–85. *Blinov A. V., Maglakelidze D. G., Brazhko E. A., Blinova A. A., Gvozdenko A. A., Pirogov M. A.* Ros. Khim. Zh. 2022. V. LXVI. N 1. P. 86–92. DOI: 10.6060/rcj.2022661.12
18. *Блинов А.В., Блинова А.А., Рехман З.А., Гвозденко А.А., Голик А.Б., Колодкин М.А., Облогин Я.А.* Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2024. Т. 67. Вып. 4. С. 46–52. DOI: 10.6060/ivkkt.20246704.6938. *Blinov A. V., Blinova A. A., Rekhman Z. A., Gvozdenko A. A., Golik A. B., Kolodkin M. A., Oblogin Ya. A.* ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2024. V. 67. N 4. P. 46–52. DOI: 10.6060/ivkkt.20246704.6938.

Поступила в редакцию (Received) 12.01.2024
Принята к опубликованию (Accepted) 25.05.2024