

А.Б. ЩЕРБАКОВ  
В.К. ИВАНОВ

ПО НАНОМАТЕРИАЛАМ  
И НАНОТЕХНОЛОГИЯМ



## Дорогие друзья!

Представляем вашему вниманию новую книгу «Практикум по наноматериалам и нанотехнологиям», которая будет опубликована в издательстве «Наука» осенью 2018 года. Предлагаем вам начать знакомство с ней на примере одной из глав.

Замысел книги родился у авторов в результате научно-исследовательской работы, проводившейся ими на протяжении ряда лет и направленной на создание и изучение уникальных свойств наноматериалов. Все изложенные в книге экспериментальные методики соответствуют самому современному уровню развития химии и материаловедения и неоднократно проверены «на себе». Мы надеемся, что представленные в книге сведения и наработки окажутся полезными в проектной деятельности школьников, интересующихся нанотехнологиями, химическими и биологическими науками, а также в научной работе студентов вузов.

Будем рады ответить на ваши вопросы:

[cerofom@gmail.com](mailto:cerofom@gmail.com) (А. Б. Щербаков), [vk.ivanov@gmail.com](mailto:vk.ivanov@gmail.com) (В. К. Иванов).

- **Щербаков Александр Борисович** – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник отдела проблем интерферона и иммуномодуляторов ИМВ НАНУ. Работает в области синтеза и исследования физико-химических свойств новых функциональных материалов, коллоидных систем и наночастиц, их применения в фармакологии, а также занимается популяризацией науки. Автор свыше 100 научных публикаций, 3 монографий и более 10 патентов на изобретение.
- **Иванов Владимир Константинович** – доктор химических наук, член-корреспондент Российской академии наук, действительный член Королевского химического общества (Великобритания) и Ирландского химического института. Директор Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН. Специалист в области новых функциональных материалов, включая наноматериалы и биоматериалы. Автор более 300 статей в ведущих российских и международных журналах, 7 монографий и 11 патентов на изобретение.

## НАНОЧАСТИЦЫ ЭЛЕМЕНТАРНОГО СЕЛЕНА

### Описание объекта исследований

В последние годы наблюдается возрастающий интерес к микроэлементу селену, который участвует в функционировании антиоксидантной системы защиты организма и применяется в терапии ряда заболеваний, в том числе онкологических [1, 2]. В качестве препаратов селен представлен преимущественно в виде оксианионов – селената или селенита, которые при высоких концентрациях являются токсичными и могут представлять угрозу с точки зрения экологии. По сравнению с ионными формами наноразмерный селен менее токсичен и обладает повышенной биодоступностью, при этом он не только приостанавливает, но и предотвращает развитие злокачественных опухолей [2]. Наночастицы селена в отличие от антибиотиков обладают пролонгированным антимикробным действием [3].

### Описание задачи

Получение зольей элементарного селена методом конденсации.

К конденсационным методам получения зольей нанодисперсных материалов относятся методы замены растворителя (золь куркумина, см. главу 1), ионного обмена (золи фторидов РЗЭ, см. главу 25), гидролиза (см. главу 18), а также методы изменения степени окисления. В последнем случае из водорастворимых солей можно получить золи простых веществ – металлов или неметаллов. В частности, восстановление аура-иона в соответствующих условиях приводит к образованию золя золота (золотые наночастицы, см. главы 10–14), а окисление  $\text{Se}^{2-}$  позволяет получить золь элементарного селена.

### Реактивы, необходимые для работы

1. Кислота соляная, HCl, 1 М раствор.
2. Сульфит натрия, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>.
3. Элементарный селен (порошок).
4. Селеносульфат натрия, Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub> (опционально).
5. Поливинилпирролидон, ПВП 20–40, (C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NO)<sub>n</sub>.
6. Вода дистиллированная.



### Оборудование, необходимое для работы

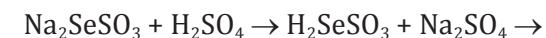
1. Стекланный стакан объёмом 200 мл – 2 шт.
2. Мерный цилиндр объёмом 250 мл – 1 шт.
3. Стекланная палочка – 1 шт.
4. Пипетка объёмом 5 мл – 1 шт.
5. Чашка Петри – 1 шт.
6. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
7. Магнитная мешалка с нагревом.
8. Диализный мешок с размером пор, отвечающим молекулярной массе 3–5 кДа (опционально).
9. Флакон с плотно завинчивающейся крышкой (опционально).

### Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

1. Спектрофотометр.
2. Прибор для анализа коллоидных растворов методом динамического светорассеяния.
3. Электронный микроскоп.

### Описание эксперимента

При подкислении селеносульфата образуется неустойчивая селеносерная кислота, которая диспропорционирует с выделением элементарного селена:



Селеносульфат можно приобрести (опционально), а можно и приготовить самим: элементарный селен при нагревании растворяется в растворе сульфита натрия:

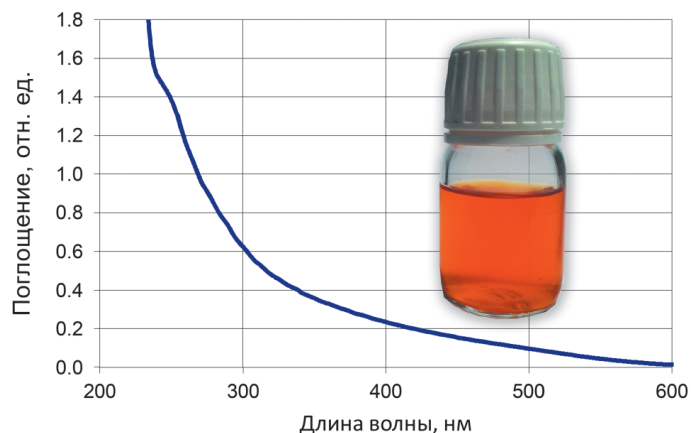


С целью стабилизации получаемого золя селена в систему вводят полимеры, например полисахариды [4] или поливинилпирролидон [5].

1. В стекланный стакан загружают 19 г Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (150 ммоль), 790 мг порошка элементарного селена (10 ммоль) и наливают 100 мл дистиллированной воды (для полноты протекания реакции растворения селена используют значительный избыток сульфита натрия). Устанавливают стакан на магнитную мешалку, накрывают чашкой Петри, включают нагрев и перемешивают при температуре 80–90°C до полного растворения селена и образования прозрачного раствора (8–12 ч).

2. В стекланный стакан наливают 45 мл воды, растворяют 200 мг ПВП и добавляют 5 мл 0.1 М раствора селена в составе селеносульфата натрия (0.5 ммоль, или ~40 мг селена). При интенсивном перемешивании медленно, по каплям титруют 1 М раствором соляной кислоты. Первые капли вызывают образование исчезающей окраски; прикапывают кислоту до устойчивого окрашивания раствора. При этом значение водородного показателя устанавливается около 4.0. (Осторожно! В ходе реакции образуется сернистый газ! Работы проводить под тягой или на открытом воздухе!)

Ярко-алый прозрачный золь селена с концентрацией примерно 10 мМ (0.8 г/л Se) может некоторое время храниться в тёмном прохладном месте в хорошо укупоренной таре. В процессе хранения наблюдается осаждение на стенки и дно флакона красного аморфного селена, который со временем темнеет, переходя в чёрную аллотропную модификацию. Для повышения стабильности золя и/или дальнейшего биомедицинского применения золь может быть очищен диализом против дистиллированной воды в диализном мешке с размером пор, отвечающим молекулярной массе 3–5 кДа.



### Примечания

1. Вместо соляной кислоты можно использовать серную или уксусную кислоту соответствующей концентрации.
2. Внимание! Все соли селена ядовиты!

### Дополнительные факты

- Золь селена по внешнему виду похож на золь золота, и на первый взгляд их можно легко перепутать. Например, существует заблуждение, что кремлёвские звёзды своей окраской обязаны наночастицам золота, входящим в состав стекла. Это и правда наночастицы, только не золота, а селена. «Селеновый рубин» звёзд Кремля, изготовленный когда-то на заводе в Константиновке (Донецкая область), дешевле и ярче «золотого».

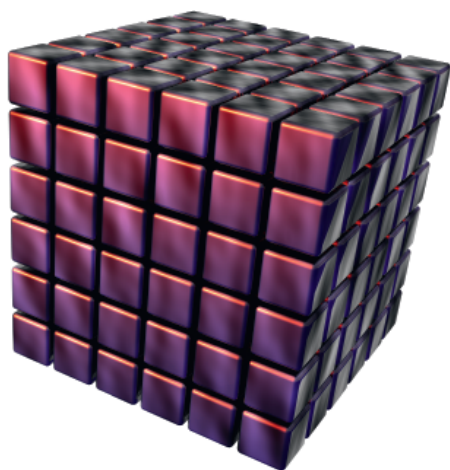
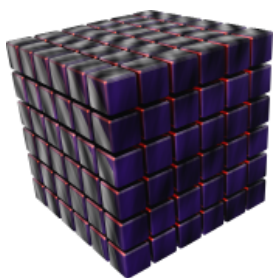
- По аналогичной методике можно получить золь элементарной серы (если вместо селеносульфата использовать раствор тиосульфата такой же концентрации). При использовании смеси селеносульфата и тиосульфата в соотношении 1:2 (мольн.) образуются жёлто-оранжевые



наночастицы смешанного состава  $\text{SeS}_2$ . Это соединение называют дисульфид селена (или просто сульфид селена, сокращенно сульсен). Коллоидный сульсен – действенное антисеборейное средство, издавна используемое в шампунях против перхоти.

### Полезная литература

1. Rayman M. P. Selenium and human health // *The Lancet*. 2012. V. 379 (9822). P. 1256–1268.
2. Kong L., Yuan Q., Zhu H. et al. The suppression of prostate LNCaP cancer cells growth by selenium nanoparticles through Akt/Mdm<sup>2</sup>/AR controlled apoptosis // *Biomaterials*. 2011. V. 32 (27). P. 6515–6522.
3. Tran P. A., Webster T. J. Selenium nanoparticles inhibit *Staphylococcus aureus* growth // *International Journal of Nanomedicine*. 2011. V. 6. P. 1553.
4. Chen T., Wong Y. S., Zheng W. et al. Selenium nanoparticles fabricated in *Undaria pinnatifida* polysaccharide solutions induce mitochondria-mediated apoptosis in A375 human melanoma cells // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2008. V. 67 (1). P. 26–31.
5. Song J. M., Zhu J. H., Yu S. H. Crystallization and shape evolution of single crystalline selenium nanorods at liquid-liquid interface: from monodisperse amorphous Se nanospheres toward Se nanorods // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2006. V. 110 (47). P. 23790–23795.



**МОСКВА**

**2018**