

УДК 546.57

О.В. Ларина, В.П. Смагин,

Восстановление ионов серебра в стабилизированных системах

O.V. Larina, V.P. Smagin

Reduction of Silver Ions in Stabilized Systems

Исследован процесс восстановления ионов серебра в системе $\text{CF}_3\text{COOAg} - \text{Qr} - \text{ЭА}$, где Qr — кверцетин, ЭА — этилацетат, в присутствии полиэтиленгликоля (ПЭГ). В работе использован полиэтиленгликоль с молекулярной массой 1500 и 6000 а.е.м. Различные количества полиэтиленгликоля разной молекулярной массы вводили в растворы реагентов до начала окислительно-восстановительной реакции и через промежутки времени после ее начала. Регистрировали изменение оптической плотности в максимуме спектральной полосы, отнесенной к поглощению коллоидных частиц элементного серебра, образующегося в ходе реакции. О влиянии стабилизатора на протекание реакции судили по изменению хода зависимостей $A = f(t)$. В результате выявили, что введение ПЭГ приводит к замедлению окислительно-восстановительной реакции. Уменьшение скорости восстановления ионов серебра (I) связано с преобладанием комплексообразования полиэтиленгликоля с трифторацетатом серебра и с диффузным фактором при увеличении молекулярной массы и концентрации стабилизатора.

Ключевые слова: восстановление ионов металлов в органических средах, восстановление ионов серебра (I) в малополярных органических средах, коллоидные растворы металлов, стабилизация коллоидных растворов, полиэтиленгликоль.

DOI 10.14258/izvasu(2014)3.1-39

В современных технологиях значительную роль играют наноразмерные объекты, в частности частицы металлов и металлосодержащие композиции. Они характеризуются необычными физическими и химическими свойствами. Их применяют в различных областях науки и техники [1, с. 1350; 2, с. 92; 3; 4, с. 180; 5, с. 332; 6, с. 1]. Наноразмерные частицы металлов синтезируют физическими и химическими методами. Синтез может сопровождаться образованием коллоидных растворов. Коллоидные растворы металлов применяются в производстве порошковых, пленочных и иных материалов, в частности квантовых точек, закрепленных в оптически прозрачных полимерных матрицах [7, с. 221; 8; 9, с. 48]. Значительные проблемы коллоидных систем связаны с их малой устойчи-

The process of silver ions reduction in $\text{CF}_3\text{COOAg} - \text{Qr} - \text{EA}$ system where Qr is quercetin, EA — ethyl acetate in the presence of polyethylene glycol (PEG). Polyethylene glycol with molecular weight of 1500 amu and 6000 amu has been used in the work. Various amounts of polyethylene glycol of different molecular weight have been introduced into the solutions of reagents prior to redox reaction and at various time intervals after its beginning. The absorbance change in the spectral band maximum fallen into the absorption of colloidal element silver particles formed in the course of the reaction have been recorded. The effect of stabilizer on the reaction has been estimated in terms of dependencies course change $A = f(t)$. As a result it has been found that the introduction of polyethylene glycol leads to slowing of the redox reaction. Decrease in speed of silver ions (I) reduction is associated with the predominance of complexation of PEG with silver trifluoroacetate and with diffuse factor at molecular weight and stabilizer concentration increase.

Key words: metals ions reduction in organic media, silver ions (I) reduction in low-polarity organic media, colloidal solutions of metals, stabilization of colloidal solutions, polyethylene glycol.

востью. Для увеличения устойчивости применяются стабилизаторы. Стабилизаторы, замедляя процессы разрушения коллоидных систем, оказывают влияние на образование коллоидных частиц, изменяют технологические процессы. Проблема поиска эффективных стабилизаторов и оптимальных условий стабилизации коллоидных систем является весьма актуальной.

Цель работы заключалась в исследовании влияния полиэтиленгликоля на восстановления ионов серебра (I) в этилацетате.

Серебро и серебросодержащие функциональные материалы применяются в медицине и в биологии [6, с. 1; 9, с. 48; 10, с. 21; 11]. Трифторацетат серебра хорошо растворяется в малополярных органических растворителях, в том числе в этилацетате, акриловых

мономерам и полимерам [12]. Он обеспечивает доставку необходимого количества ионов серебра в раствор. Кверцетин характеризуется умеренной восстановительной активностью по отношению к ионам металлов в органических средах [11]. Полиэтиленгликоль среди других веществ применяется в качестве стабилизатора коллоидных растворов элементарных металлов и их соединений [8; 13; 14].

Трифторацетат серебра синтезирован взаимодействием свежесосажденного $\text{Ag}_2\text{O} \times n\text{H}_2\text{O}$ с трифторуксусной кислотой в водной среде, выделен упариванием растворителя, высушен и идентифицирован методом ИК-спектроскопии с использованием данных [15; 16, с. 147, 17, с. 1212]. Также при выполнении работы использованы кверцетин («х.ч.», $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$, ЛАСНЕМА), промышленные стандартные образцы полиэтиленгликоля квалификации «х.ч.» с молекулярной массой 1500 (ПЭГ₁₅₀₀) и 6000 а.е.м. (ПЭГ₆₀₀₀).

ИК-спектры зарегистрированы на Фурье-спектрометре «Infracum FT 801» в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Электронные спектры поглощения растворов записаны на спектрофотометре «Specord UV VIS» в диапазоне $200\text{--}800\text{ нм}$. Оптическая плотность в максимуме аналитической полосы поглощения (529 нм) измерена на спектрофотометре СФ-46 относительно этилацетата. Калибровка фотометрической шкалы СФ-46 проведена по методике [18, с. 237].

Результаты и их обсуждение.

Для исследования приготовлены разведенные более концентрированных исходные растворы трифторацетата серебра и кверцетина в этилацетате. Концентрация веществ в растворах составляла $4,00 \times 10^{-4}$ моль/л, что соответствует условиям получения достаточно устойчивых коллоидных растворов в системе $\text{CF}_3\text{COOAg} - \text{Qr} - \text{ЭА}$ [17, с. 1212]. При введении растворов кверцетина в растворы трифторацетата серебра или наоборот, растворы постепенно приобретали розовую окраску. Интенсивность окраски увеличивалась с течением времени. Растворы постепенно становились красными. В электронных спектрах растворов наблюдалась полоса поглощения с максимумом 529 нм . Зарегистрировано изменение оптической плотности растворов с течением времени. Построена зависимость $A = f(t)$ (рис. 1). Полученная зависимость аналогична представленной в работе [17, с. 1212]. Первый участок зависимости (1, рис. 1) соответствует накоплению продуктов с постепенным увеличением скорости реакции. Продолжительность индукционного периода составляет ~ 5 мин. На втором участке, продолжительностью ~ 50 мин, оптическая плотность увеличивается линейно (2, рис. 1). Скорость реакции не изменяется. Третий участок (3, рис. 1) характеризует завершение окислительно-восстановительной реакции с постепенным уменьшением скорости в связи с исчезновением реагентов.

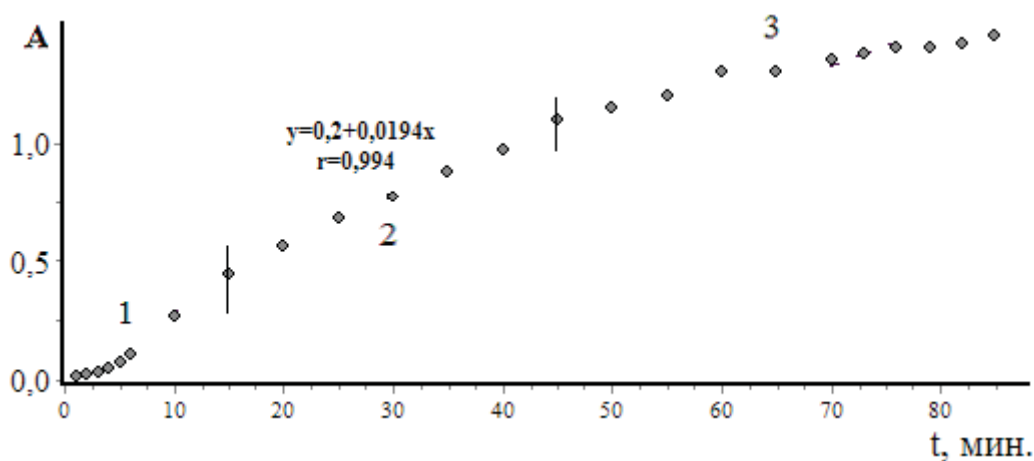


Рис. 1. Зависимость $A = f(t)$ для системы $\text{CF}_3\text{COOAg} - \text{Qr} - \text{ЭА}$, $C_{\text{Ag}} : C_{\text{Qr}} = 1 : 1$, $C_{\text{Ag}} = C_{\text{Qr}} = 4,00 \times 10^{-4}$ моль/л

Влияние ПЭГ₁₅₀₀ и ПЭГ₆₀₀₀ на восстановление ионов серебра (I) определяли по изменению хода зависимостей $A = f(t)$. Полиэтиленгликоль предварительно растворяли в минимальном количестве этилацетата и на различных стадиях окислительно-восстановительной реакции вводили в растворы, содержащие трифторацетат серебра и кверцетин. Пример зависимости, полученной после введения в систему ПЭГ₁₅₀₀ до начала окислительно-восстано-

вительной реакции в молярном соотношении к реагентам, равном $1 : 1 : 1$, приведен на рисунке 2. В результате продолжительность индукционного периода увеличилась до ~ 30 мин. Третий участок, характерный для исходной зависимости (3, рис. 1), не проявился в течение всего времени исследования. При изменении последовательности введения реагентов и стабилизатора в систему влияния на ход реакции не зарегистрировано.

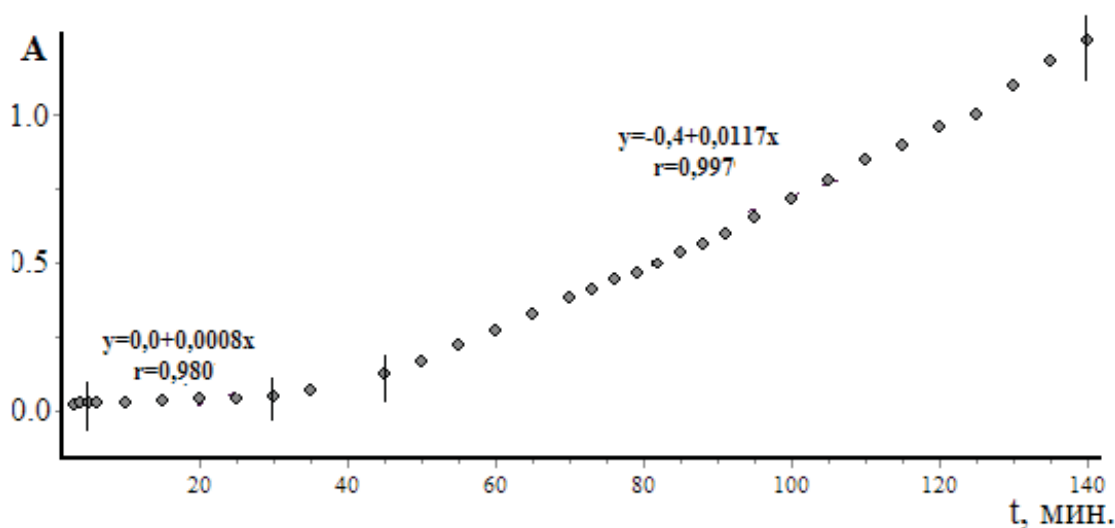


Рис. 2. Зависимость $A = f(t)$ для системы $\text{CF}_3\text{COOAg} - \text{Qr} - \text{ПЭГ}_{1500} - \text{ЭА}$, $C_{\text{Ag}} : C_{\text{Qr}} : C_{\text{ПЭГ}} = 1 : 1 : 1$, $C_{\text{Ag}} = C_{\text{Qr}} = C_{\text{ПЭГ}} = 4,00 \times 10^{-4}$ моль/л, при введении ПЭГ_{1500} до начала реакции (последовательность введения веществ в систему: CF_3COOAg , ПЭГ_{1500} , Qr)

На рисунке 3 приведен пример зависимости, полученной для системы, в которую ПЭГ_{1500} введен через 20 мин после начала окислительно-восстановительной реакции. Это время соответствует выходу зависимости $A = f(t)$ на линейный участок. Полученная зависимость

представляет собой комбинацию кривых, приведенных на рисунке 1 до 20 мин и рисунке 2 после 20 мин. При этом наблюдали уменьшение скорости реакции на линейном участке. Это подтверждает уменьшение углового коэффициента в уравнении зависимости.

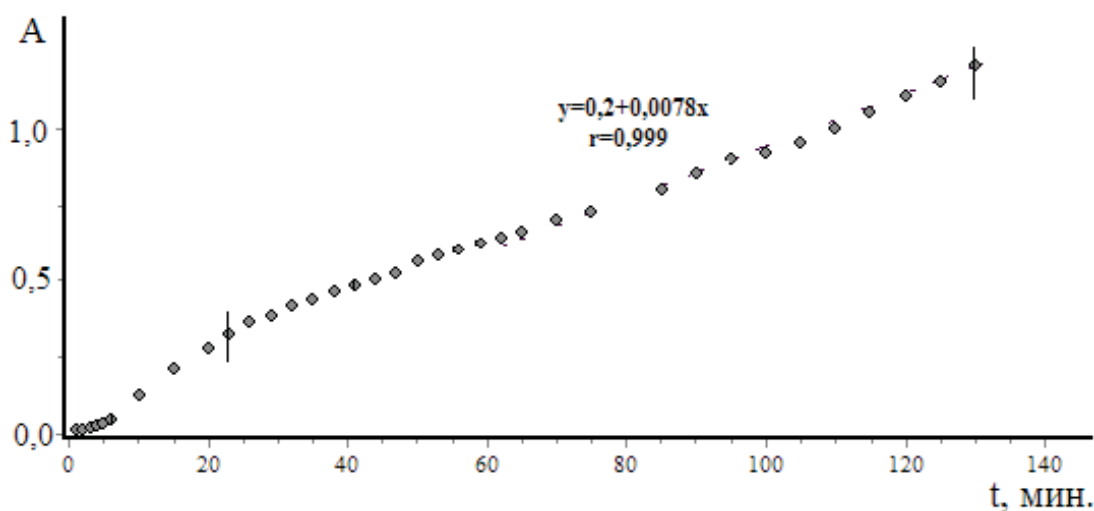


Рис. 3. Зависимость $A = f(t)$ для системы $\text{CF}_3\text{COOAg} - \text{Qr} - \text{ПЭГ}_{1500} - \text{ЭА}$, $C_{\text{Ag}} : C_{\text{Qr}} : C_{\text{ПЭГ}} = 1 : 1 : 1$, $C_{\text{Ag}} = C_{\text{Qr}} = C_{\text{ПЭГ}} = 4,00 \times 10^{-4}$ моль/л, при введении ПЭГ_{1500} через 20 мин после начала реакции

На рисунке 4 показан пример зависимости для системы, в которую ПЭГ_{1500} введен на 55-й минуте после начала реакции. Данное время соответствует завершению линейного участка зависимости $A = f(t)$ (2, рис. 1). Результат представляет собой комбинацию зависимостей, приведенных на рисунке 1 до введения в систему ПЭГ_{1500} и на рисунке 3 после введения в систему ПЭГ_{1500} .

В дальнейшем аналогично исследованы системы, содержащие ПЭГ_{1500} и ПЭГ_{6000} в концентрациях, равных $1,00 \times 10^{-4}$, $8,00 \times 10^{-4}$ и $16,00 \times 10^{-4}$ моль/л, что соответствует молярным соотношениям веществ $\text{CF}_3\text{COOAg} : \text{Qr} : \text{ПЭГ}$, равным $1 : 1 : 0,25$; $1 : 1 : 2$; $1 : 1 : 4$. Примеры зависимостей для систем, содержащих ПЭГ_{1500} , приведены на рисунках 5 и 6. Увеличение молярного

соотношения реагенты : ПЭГ₁₅₀₀ до 1 : 4 приводило к увеличению индукционного периода до ~ 50 мин. Наблюдалось увеличение скорости реакции на вто-

рой стадии (рис. 6). На это указывает характер изменения величины углового коэффициента в уравнении зависимости.

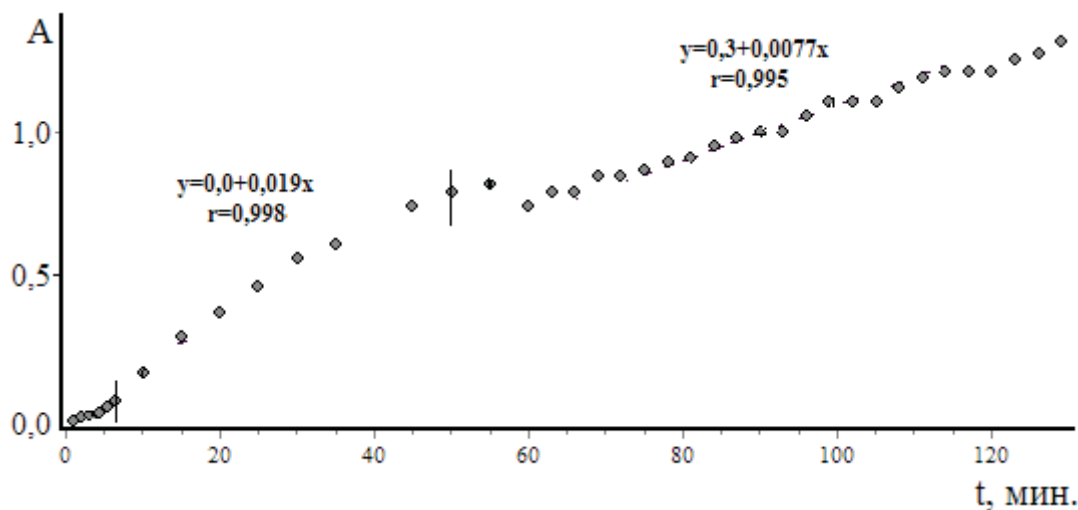


Рис. 4. Зависимость $A = f(t)$ для системы $\text{CF}_3\text{COOAg} - \text{Q}_r - \text{ПЭГ}_{1500} - \text{ЭА}$, $C_{\text{Ag}} : C_{\text{Qr}} : C_{\text{ПЭГ}} = 1 : 1 : 1$, $C_{\text{Ag}} = C_{\text{Qr}} = C_{\text{ПЭГ}} = 4,00 \times 10^{-4}$ моль/л, при введении в систему ПЭГ₁₅₀₀ на 55-й минуте после начала реакции

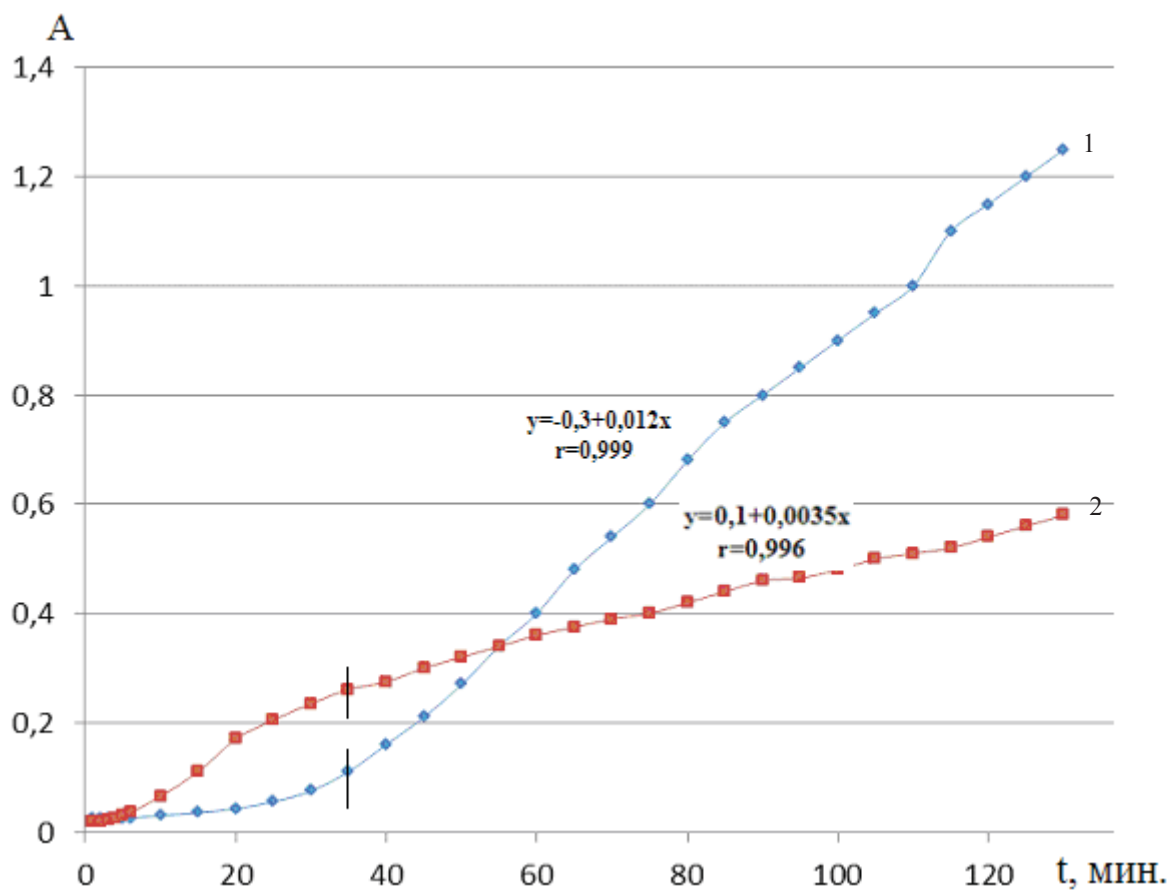


Рис. 5. Зависимости $A = f(t)$ для системы $\text{CF}_3\text{COOAg} - \text{Q}_r - \text{ПЭГ}_{1500} - \text{ЭА}$, $C_{\text{Ag}} : C_{\text{Qr}} : C_{\text{ПЭГ}} = 1 : 1 : 2$, $C_{\text{Ag}} = C_{\text{Qr}} = 4,00 \times 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{ПЭГ}} = 8,00 \times 10^{-4}$ моль/л с введением ПЭГ₁₅₀₀ в систему:
1 — до начала реакции; 2 — через 20 мин после начала реакции

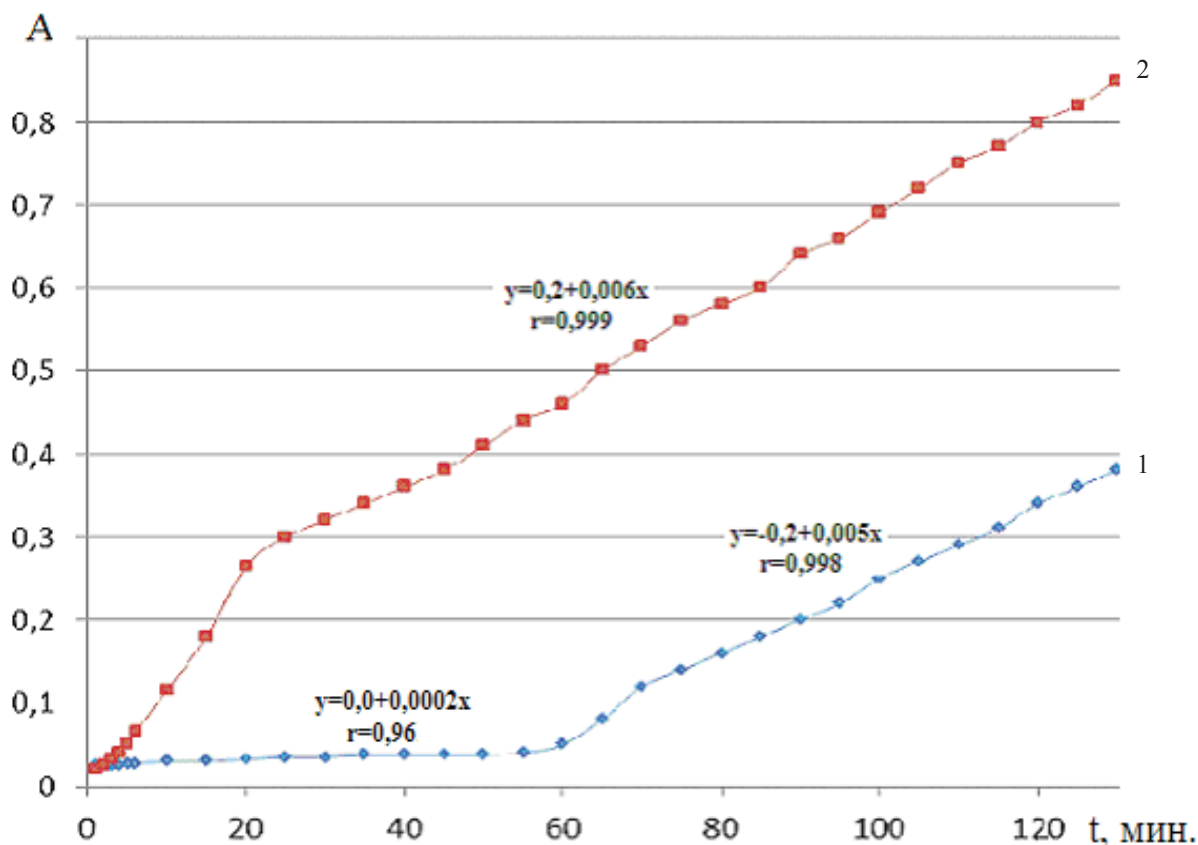


Рис. 6. Зависимости $A = f(t)$ для системы $\text{CF}_3\text{COOAg} - \text{Qr} - \text{ПЭГ}_{1500} - \text{ЭА}$, $C_{\text{Ag}} : C_{\text{Qr}} : C_{\text{ПЭГ}} = 1 : 1 : 4$, $C_{\text{Ag}} = C_{\text{Qr}} = 4,00 \times 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{ПЭГ}} = 16,0 \times 10^{-4}$ моль/л с введением ПЭГ_{1500} в систему: 1 — до начала реакции; 2 — через 20 мин после начала реакции

Сопоставление зависимостей (рис. 1–6) показывает, что наибольшее влияние на процесс восстановления ионов серебра (I) кварцетином в системах, содержащих реагенты и ПЭГ_{1500} , проявлялось при введении полиэтиленгликоля до начала реакции в молярных отношениях с реагентами, равными 1 : 1 : 4. Похожий эффект наблюдался в системе с молярным соотношением компонентов 1 : 1 : 1. В этом случае эффект, вероятно, связан с преобладанием комплексообразования полиэтиленгликоля с трифторацетатом серебра в среде малополярного этилацетата. При увеличении концентрации полиэтиленгликоля возрастала вязкость растворов. При молярных соотношениях реагентов и полиэтиленгликоля, равных 1 : 1 : 4, дополнительно проявлялся диффузный фактор, который усиливал эффект.

На рисунке 7 приведены зависимости для систем, содержащих ПЭГ_{6000} в различных соотношениях к реагентам. Стабилизатор вводили в растворы до начала окислительно-восстановительной реакции. Увеличение молекулярной массы ПЭГ должно

усилить действие диффузного фактора. Увеличение концентрации ПЭГ_{6000} в растворах (молярного соотношения реагенты : ПЭГ_{6000} от 1 : 1 : 0,25 до 1 : 1 : 4) приводило к практически полному исчезновению индукционного периода и уменьшению скорости реакции. Полученный результат вполне согласуется с предложенным объяснением эффектов. Однако, как следует из величины угловых коэффициентов (рис. 6 и 7), уменьшение скорости реакции при введении в системы ПЭГ_{1500} значительнее, чем при введении ПЭГ_{6000} при аналогичных условиях. Из этого можно заключить, что роль комплексообразования весьма существенна.

Таким образом, в результате исследования показано влияние ПЭГ на образование коллоидов элементного серебра в среде этилацетата. Наблюдаемые эффекты связаны с комплексообразованием полиэтиленгликоля с трифторацетатом серебра и с увеличением вязкости растворов при увеличении его концентрации и молекулярной массы.

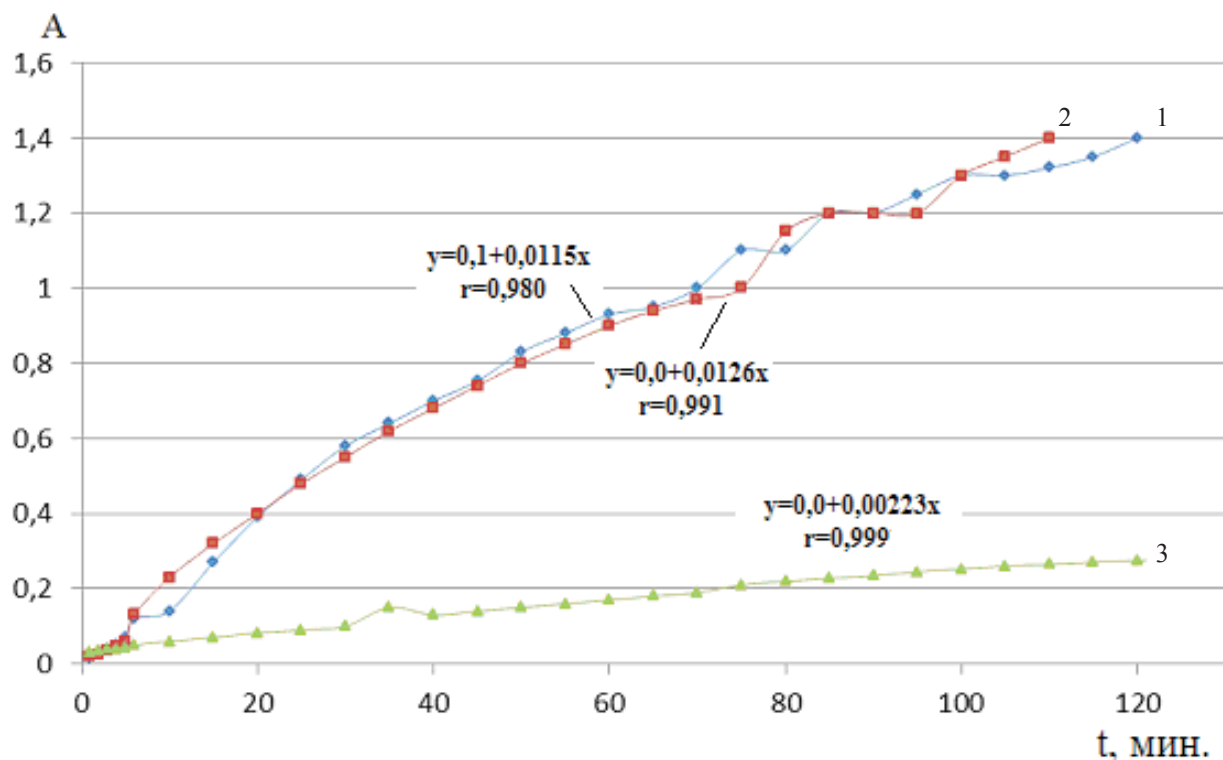


Рис. 7. Зависимости $A = f(t)$ для систем $\text{CF}_3\text{COOAg} - \text{Qr} - \text{ПЭГ}_{6000} - \text{ЭА}$ при введении ПЭГ_{6000} до начала реакции, молярные соотношения и концентрации веществ:
 1 — $\text{C}_{\text{Ag}}:\text{C}_{\text{Qr}}:\text{C}_{\text{ПЭГ}} = 1:1:0,25$, $\text{C}_{\text{Ag}} = \text{C}_{\text{Qr}} = 4,00 \times 10^{-4}$ моль/л, $\text{C}_{\text{ПЭГ}} = 1,00 \times 10^{-4}$ моль/л;
 2 — $\text{C}_{\text{Ag}}:\text{C}_{\text{Qr}}:\text{C}_{\text{ПЭГ}} = 1:1:1$, $\text{C}_{\text{Ag}} = \text{C}_{\text{Qr}} = \text{C}_{\text{ПЭГ}} = 4,00 \times 10^{-4}$ моль/л;
 3 — $\text{C}_{\text{Ag}}:\text{C}_{\text{Qr}}:\text{C}_{\text{ПЭГ}} = 1:1:4$, $\text{C}_{\text{Ag}} = \text{C}_{\text{Qr}} = 4,00 \times 10^{-4}$ моль/л, $\text{C}_{\text{ПЭГ}} = 16,00 \times 10^{-4}$ моль/л

Библиографический список

- Губин С.П., Кособудский И.Д. Металлические кластеры в полимерных матрицах // Успехи химии. — 1983. — Т. LI, вып. 8.
- Штыков С.Н., Русанова Т.Ю. Наноматериалы и нанотехнологии в химических и биохимических сенсорах: возможности и области применения // Рос. хим. журнал. — 2008. — Т. LI, № 2.
- Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. — М., 2000.
- Смагин В.П. Оптически прозрачные металлсодержащие полимерные материалы // Обзорный журнал по химии. — 2013. — Т. 3, № 2.
- Егорова Е.М., Ревина А.А., Ростовщикова Т.Н., Киселева О.И. Бактерицидные и каталитические свойства стабильных металлических наночастиц в обратных мицеллах // Вестник МГУ. Сер. 2: Химия. — 2001. — Т. 42, № 5.
- Сосенкова Л.С., Егорова Е.М. Наночастицы серебра малого размера для исследований биологических эффектов // Журнал физической химии. — 2011. — Т. 85, № 2.
- Серова В.Н. Нанокompозиты на основе прозрачных полимеров // Вестник Казан. технолог. ун-та. — 2010. — № 9.
- Бирюков А.А. Одностадийный синтез дисперсий и нанокompозитов CdS/полиакрилат с участием оптического облучения: автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Томск, 2010.
- Музалев П.А., Кособудский И.Д., Кульбацкий Д.М., Ушаков Н.М. Полимерные композиционные материалы на основе полиметилметакрилата с наночастицами серебра, синтез и оптические свойства // Материаловедение. — 2011. — № 5.
- Ясная М.А., Юрков Г.Ю., Синельников Б.М. и др. Получение наночастиц серебра, стабилизированных на поверхности микросфер полистирола // Неорганические материалы. — 2009. — Т. 45, № 1.
- Егорова Е.М. Наночастицы металлов в растворах: биохимический синтез, свойства и применение: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. — М., 2011.
- Смагин В.П., Майер Р.А., Мокроусов Г.М., Чупахина Р.А. Полимеризуемый состав для получения прозрачных полимерных материалов. Пат. СССР № 1806152 А3 // Б.И. 1993. № 12.
- Логонов А.В., Алексеева Л.В., Горбунова В.В., Логонова Н.Н. Патент РФ № 2082822. Заявл. 15.11.1993 г. Оpubл. 27.06.1997 г.

14. Горелова А.В., Коломиченко Н.С., Маньшина А.А. и др. // Современные проблемы науки и образования. — 2013. — № 3 [Электронный ресурс]. — URL: <http://www.science-education.ru/109-9294>.

15. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. — М., 1991.

16. Карпова Е.В. Синтез, строение и свойства фторзамещенных ацетатов меди (II) и серебра (I) в конденсированной и газовой фазах : дис. ... канд. хим. наук. — М., 2000.

17. Смагин В.П., Фадин И.М. Взаимодействие трифторацетата серебра с кверцетином в малополярных органических средах // Журнал неорганической химии. — 2013. — Т. 58, №9.

18. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. — М., 1976.