

## РАЗДЕЛ 3 – MORPHOMIKA – НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ PART 3 – MORPHOMICS – NEW TECHNOLOGIES

### ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТАЛЛОУГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ В ПЕРСПЕКТИВЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ЖИВЫХ СИСТЕМАХ

Кодолов В.И.<sup>1,3</sup>, Тринева В.В.<sup>1,2</sup>, Лапин А.А.<sup>5</sup>, Мерзлякова В.М.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Научно-образовательный центр химической физики и мезоскопии, <sup>2</sup>Институт механики Удмуртского научного центра Уральского отделения Российской академии наук, <sup>3</sup>Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова, <sup>4</sup>Ижевская государственная сельскохозяйственная академия, Ижевск, Росси; <sup>5</sup>Казанский государственный энергетический университет, Казань, Россия, e-mail: vkodol.av@mail.ru

### CHARACTERISTICS OF METALLO-CARBON NANOCOMPOSITES IN PERSPECTIVE OF USE IN LIVING SYSTEMS

Kodolov VI<sup>1,3</sup>, Trineeva VV<sup>1,3</sup>, Lapin AA<sup>4</sup>, Merzlyakova VM<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Research-Educational Centre of Chemical Physics and Mesoscopy, <sup>2</sup>Institute of Mechanics of Udmurt Research Centre of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, <sup>3</sup>Kalashnikov State Technical University, <sup>4</sup>Izhevsk State Agricultural Academy, Izhevsk, Russia; <sup>5</sup>Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia, e-mail: vkodol.av@mail.ru

#### Для цитирования:

Кодолов В.И., Тринева В.В., Лапин А.А., Мерзлякова В.М. Характеристики металлоуглеродных нанокomпозитов в перспективе использования в живых системах// Морфологические ведомости.- 2018.- Том 26.- № 1.- С. 46-51. [https://doi.org/10.20340/mv-mn.18\(26\).01.46-51](https://doi.org/10.20340/mv-mn.18(26).01.46-51)

#### For the citation:

Kodolov VI, Trineeva VV, Lapin AA, Merzlyakova VM. Characteristics of metallo-carbon nanocomposites in perspective of use in living systems. *Morfologicheskie Vedomosti – Morphological Newsletter*. 2018 Mar 31;26(1):46-51. [https://doi.org/10.20340/mv-mn.18\(26\).01.46-51](https://doi.org/10.20340/mv-mn.18(26).01.46-51)

**Резюме:** В процессах регенерации живых тканей и для защиты от свободных активных радикалов в последние годы эффективно используются наноструктуры и наносистемы. В статье в качестве активных агентов в реакциях рекомбинации и в реакциях, способствующих кариокинезу охарактеризованы металлоуглеродные нанокomпозиты и их аналоги, содержащие фосфор, кремний и серу. Активность этих веществ обусловлена тем, что они состоят из металлосодержащих кластеров, находящихся в трех-четырёхслойной оболочке из углеродных волокон, которые содержат фрагменты полиена и карбина. На стыках этих фрагментов образуется делокализованный электрон, что характерно для стабильных свободных радикалов. Стабилизация образовавшейся наногранулы обеспечивается координацией металла и карбиновых фрагментов оболочки. Приведены примеры использования нанокomпозитов в качестве стимуляторов роста хвойных, цветочных и плодовых растений и перспективы их использования для изучения физиологических процессов в живых системах.

**Ключевые слова:** металлоуглеродный нанокomпозит, электронная структура, атомный магнитный момент

**Summary:** In recent years, nanostructures and nanosystems have been used effectively in the processes of regeneration of living tissues and to protect against free radicals. In the article, metallo-carbon nanocomposites and their analogs containing phosphorus, silicon and sulfur are characterized as active agents in recombination reactions and in reactions that promote karyokinesis. The activity of these substances is due to the fact that they consist of metal-containing clusters in a three-four-layer shell of carbon fibers that contain fragments of polyene and carbyne. At the junctions of these fragments, a delocalized electron is formed, which is characteristic of stable free radicals. Stabilization of the nanogranular formed is provided by coordination of metal and carbyne fragments of the shell. Examples are given of the use of nanocomposites as growth stimulators for conifers, flowering plants and fruit plants and the prospects for their use for studying physiological processes in living systems.

**Keywords:** metallo-carbon nanocomposite, electronic structure, atomic magnetic moment

**Введение.** Проблемы регенерации тканей живых организмов связаны с локальным ростом количества активных свободных радикалов [1]. Одним из эффективных способов защиты организмов от свободных радикалов является рекомбинация, или взаимодействие активных свободных радикалов с электронными системами антиоксидантов или самого организма, которые стимулируют реакции свободных радикалов с образованием стабильных веществ, не содержащих делокализованные электроны [2]. В ряду инициаторов процессов рекомбинации эффективны стабильные свободные радикалы или вещества, содержащие ненасыщенные углерод–углеродные связи, которые взаимодействуют с активными радикалами и тем самым гасят их активность. Указанные соединения имеют отрицательный заряд и поэтому могут реагировать с положительными ионами, которые обычно присутствуют на клеточных мембранах. В некоторых клетках при этом вероятен запуск механизма кариокинеза. Металлоуглеродные нанокomпозиты представляют собой металлосодержащие кластеры в ассоциированной с ними углеродной оболочке из углеродных волокон, содержащих ненасыщенные связи и фрагменты с делокализованными электронами. Поэтому они могут быть активными агентами в реакциях рекомбинации и потенциально стимулировать кариокинез.

**Цель исследования** – охарактеризовать некоторые металлоуглеродные нанокomпозиты и показать перспективы использования их модифицированных аналогов в регуляции физиологических процессов в живых системах.

**Материалы и методы исследования.** Металлоуглеродные нанокomпозиты и их аналоги, содержащие фосфор, кремний, получают механохимическим синтезом, в результате которого происходит восстановление металлов из их оксидов, например, оксидов меди или никеля, а также фосфора и кремния соответствующих окисленных форм. Результаты механохимического процесса оценивались с помощью рентгенографии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и электронного парамагнитного резонанса. Процесс

восстановления указанных элементов сопровождается увеличением атомных магнитных моментов металлов. Исследования морфологии и состава металлоуглеродных наноконкомпозитов и их модифицированных аналогов, полученных в нанореакторах полимерных матриц [3–5], проведены с помощью лазерного анализатора, рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Средний размер получаемых этим способом частиц не превышает 25 нм. На примере медь-углеродного наноконкомпозита приведены результаты распределения по размерам наночастиц в спирте и воде (рис. 1).

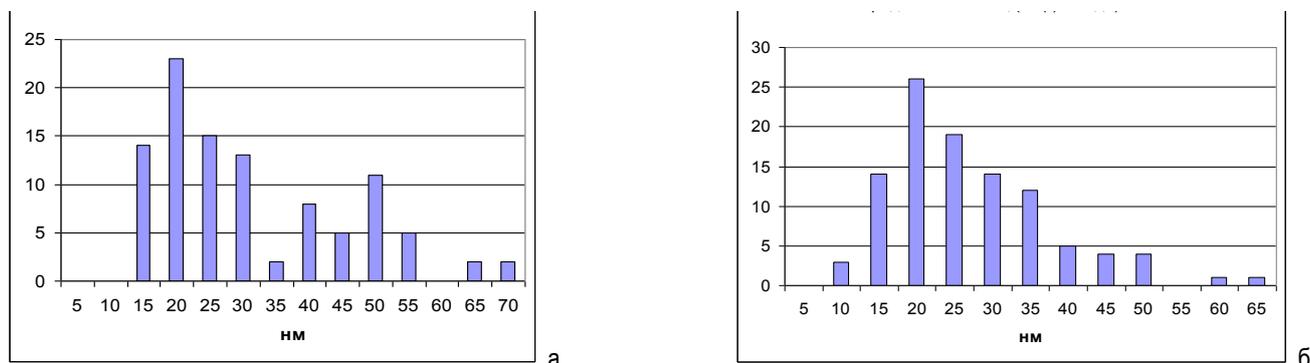
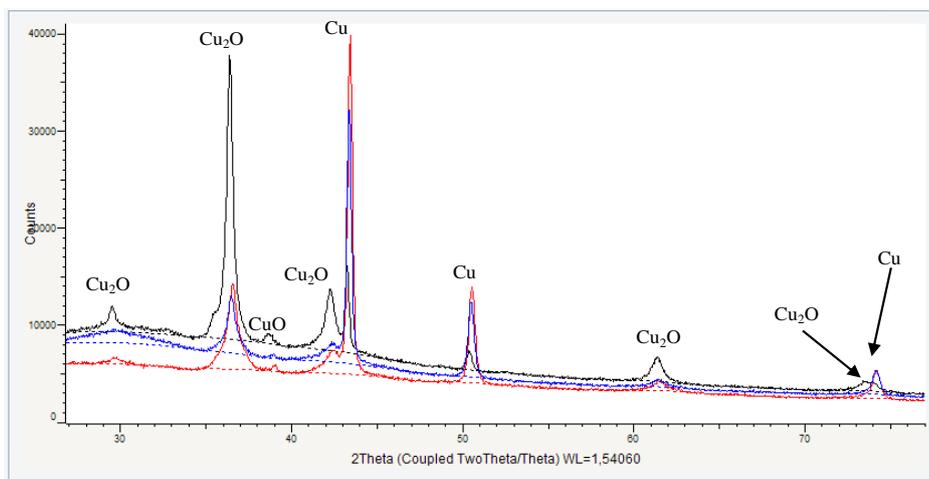


Рис. 1. Распределение частиц медь-углеродного наноконкомпозита в спирте (а) и в воде (б).

Показано, что характер распределения в этих отличающихся по полярности средах отличается: в более полярной среде – воде выявляются частицы с размером 10 нм, а содержание наночастиц с размером от 30 до 65 нм составляет менее 40%. Энергетические характеристики медь-углеродного наноконкомпозита приведены в табл. 1. Важно отметить, что поверхностная (колебательная) энергия наноконкомпозитов зависит не только от удельной поверхности, но также от массы колеблющейся наночастицы. Поэтому поверхностная энергия железоуглеродного наноконкомпозита меньше соответствующей энергии медь-углеродного наноконкомпозита. Судя по рентгенограмме в медь-углеродном наноконкомпозите преобладают восстановленные формы кластера, содержащие одновалентную медь и медь (рис. 2).



В соответствии с данными просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения полученные металлоуглеродные наноконкомпозиты представляют собой металлсодержащие кластеры, ассоциированные с углеродными волокнами, которые имеют диаметр, сопоставимый с диаметром атома углерода или C–H группой (рис. 3).

Рис. 2. Рентгенограмма медь-углеродного наноконкомпозита.

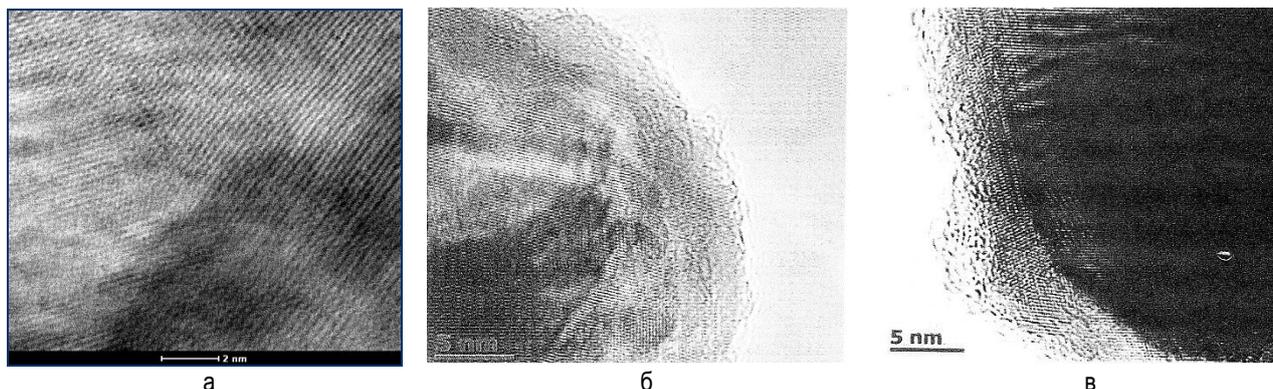


Рис. 3. Микрофотографии ПЭМ медь-углеродного (а), никель-углеродного (б) и фосфорсодержащего медь-углеродного

нанокompозита (в).

Поэтому можно предположить, что углеродные волокна состоят из фрагментов карбина и полиена (рис. 3-а). Аналогичное строение наблюдается для никель-углеродного нанокompозита (рис. 3-б) и фосфорсодержащего медь-углеродного нанокompозита (рис. 3-в). Разница последних двух рисунков от первого (рис. 3а) состоит в том, что на микрофотографиях (рис. 3-б и 3-в) видны пряди волокон. На основании полученных результатов можно представить металл-углеродный нанокompозит как металлсодержащий кластер, содержащий восстановленные или частично восстановленные металлы, которые координационными связями связаны с образованными С=С и НС=СН фрагментами волокон. Если в волокне чередуются те и другие фрагменты, то в местах их соединения должны быть делокализованные электроны. С увеличением количества таких стыков возрастает количество электронов и гибкость волокон, что способствует объединению их в пряди. Этот эффект может быть подтвержден исследованиями с привлечением методов электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Исследования методом рентгеноэлектронной спектроскопии проводились на рентген-электронном магнитном спектрометре с разрешением  $10^{-4}$ , светосилой прибора – 0,085% при возбуждении АlK $\alpha$  линией 1486,5 эВ, в вакууме  $10^{-8}$  –  $10^{-10}$ . Технологическая направленность рентгеноэлектронных магнитных спектрометров обусловлена тем, что магнитный

энерго-анализатор конструктивно отделен от вакуумной камеры спектрометра.

Таблица 1

Энергетические характеристики медь-углеродного нанокompозита

Относительное содержание меди и углерода, %	50/50
Плотность медь-углеродного нанокompозита, г/см <sup>3</sup>	1,71
Суммарная масса медь-углеродного нанокompозита, ае	36,75
Средний линейный размер медь-углеродного нанокompозита, d, нм	25
Удельная поверхность медь-углеродного нанокompозита, м <sup>2</sup> /г	160
Частота скелетных колебаний нанокompозита, с <sup>-1</sup>	$4 \cdot 10^{11}$
Средняя колебательная энергия медь-углеродного нанокompозита, эрг	$1,6 \cdot 10^{13}$

На основе теории Ван-Флека разработана модель, описывающая связь параметров мультиплетного расщепления Cu3s спектров с изменением числа нескомпенсированных d электронов и атомным магнитным моментом в металлах наноструктур. Проведены исследования железа, никель и медь-углеродных нанокompозитов

и их модифицированных аналогов. В качестве примера наиболее полно представлены результаты исследований медь-углеродного нанокompозита, а также его фосфор-, кремний- и никельсодержащего модифицированных аналогов в виде спектров C1s, Cu3s, Si2p и P2p (рис. 4, 5, 6). Приведены также сравнительные результаты по атомным магнитным моментам для меди нанокompозита Cu-C и его аналогов, модифицированных фосфор, кремний и никельсодержащими веществами (табл. 2).

Таблица 2

Параметры мультиплетного расщепления 3s спектров в медь-углеродных нанокompозитах, модифицированных фосфор, кремний и никельсодержащими веществами

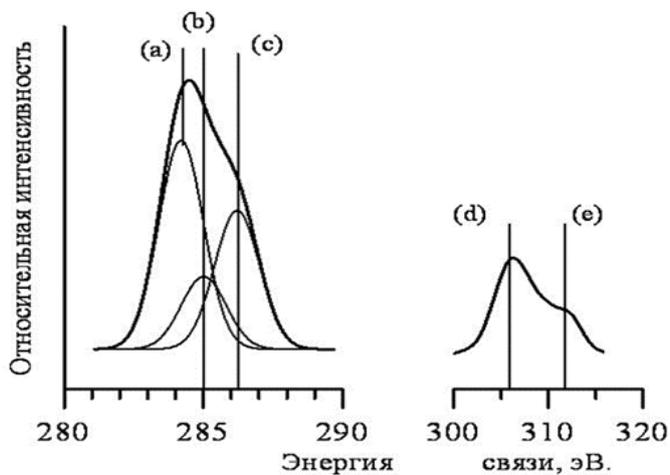
Образец	$I_2/I_1$	$\Delta$ , eV	$\mu$ met, $\mu_B$
Cu3s <sub>нано</sub>	0.2	3,5	1.3
Cu3s <sub>нано</sub> (P)	0.4	3,5	2.0
Cu3s <sub>нано</sub> (P*2)	0.4	3,5	2.0
Cu3s <sub>нано</sub> (P*1/2)	0.85	3,5	4.2
Cu3s <sub>нано</sub> (Si)	0,6	3,0	3,0
Cu3s <sub>нано</sub> (Si1/2)	0.6	3,0	3.0
Cu3s <sub>нано</sub> (Ni)	$0.4_{Cu}/0,4_{Ni}$	$3_{Cu}/2_{Ni}$	$2_{Cu}/2.3_{Ni}$

Примечание:  $I_2/I_1$  – отношение интенсивностей максимумов линий мультиплетного расщепления;  $\Delta$  - энергетическое расстояние между максимумами мультиплетного расщепления в Me3s- спектрах.

При расшифровке C1s спектров, кроме составляющей, которую относят к C–H связи, появляются составляющие, соответствующие sp, sp<sup>2</sup>, sp<sup>2</sup> гибридизации углерода. По относительной интенсивности этих составляющих в сравнении с интенсивностью основного пика можно определить содержание полиеновых и карбиновых фрагментов в волокне, а по отношению интенсивностей составляющих для sp<sup>2</sup> и sp<sup>3</sup> гибридизации и их сателлитов определяется форма частиц нанокompозита. При равенстве интенсивностей форма приближается к форме цилиндра, как в случае никель-углеродного нанокompозита. При росте соотношения составляющих sp<sup>2</sup> гибридизации по сравнению с составляющей для sp<sup>3</sup> гибридизации форма нанокompозита близка к

эллипсоидной, что характерно для медь-углеродного нанокompозита (рис. 4). В случае модификации металлоуглеродных нанокompозитов соединениями, содержащими элементы с положительной степенью окисления, за счет электронов углеродной оболочки наногранулы происходят редокс процессы с восстановлением соответствующих элементов, что видно из P2p и Si2p спектров модифицированных фосфор- и кремнийсодержащих медь-углеродных нанокompозитов (рис. 5). На спектрах появляются пики, характерные для восстановленных форм фосфора и кремния, причем степень превращения при модификации фосфорсодержащими веществами больше по сравнению с аналогичными кремний содержащими веществами. При модификации фосфорсодержащими веществами возможно внедрение фосфора в оболочку наногранулы с образованием фаз, содержащих медь и фосфор. Это подтверждается при расшифровке рентгенограммы фосфорсодержащего модифицированного медь-углеродного нанокompозита (рис. 6). При модификации оксидом никеля

происходит также редокс процесс, но с распределением участвующих в процессе электронов между металлами: медью и никелем (рис. 7). Это подтверждается соответствующим расчетом атомных магнитных моментов.



а б  
Рис. 4. Рентгеноэлектронный спектр C1s медь-углеродного нанокompозита (а) и его спутников (б).

Из сопоставления атомных магнитных моментов меди (табл. 2) следует, что наибольшее увеличение атомного магнитного момента меди достигается для фосфорсодержащего нанокompозита, полученного при соотношении медь-углеродного нанокompозита к полифосфату аммония, равном 2 (магнитный момент равен 4,2  $\mu_B$ ). При соотношении реагентов равном единице магнитный момент уменьшается более, чем в два раза. Этот результат можно объяснить снижением скорости квантования электрона при росте толщины слоя полифосфата аммония. Уменьшение толщины слоя модификатора в случае получения кремнийсодержащего нанокompозита не приводит к изменениям атомного магнитного момента меди. Все параметры остаются на том же уровне (табл. 2). При модификации медь-углеродного нанокompозита оксидом никеля отмечено изменение атомных магнитных моментов меди и никеля.

Увеличение атомного магнитного момента меди за счет «распаривания» d электронов и сдвига их

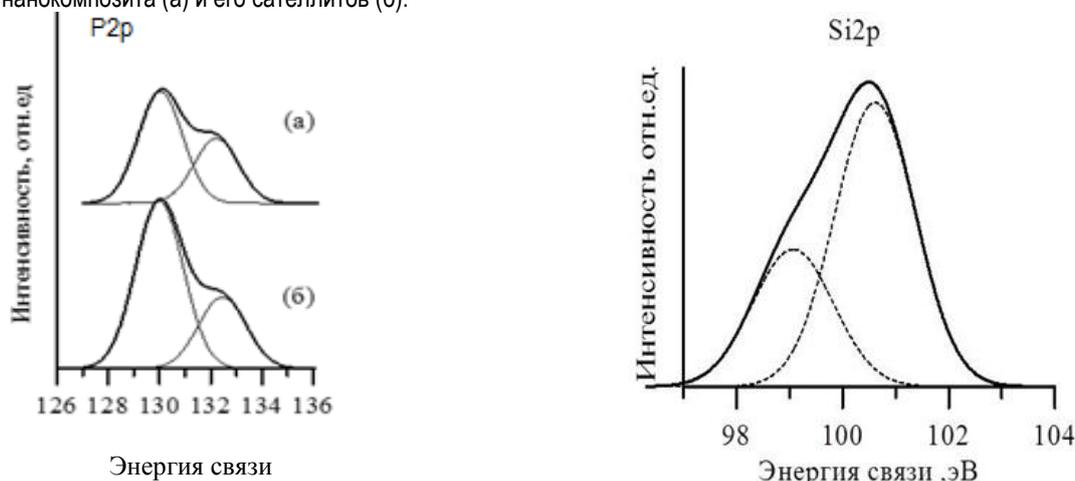


Рис. 5. Рентгеноэлектронные спектры P2p фосфорсодержащего (а) и Si2p кремнийсодержащего (б) медь-углеродных нанокompозитов. EP2p, равная 130 эВ, соответствует P<sup>0</sup>, а ESi2p, равная 99 эВ, - Si<sup>0</sup>.

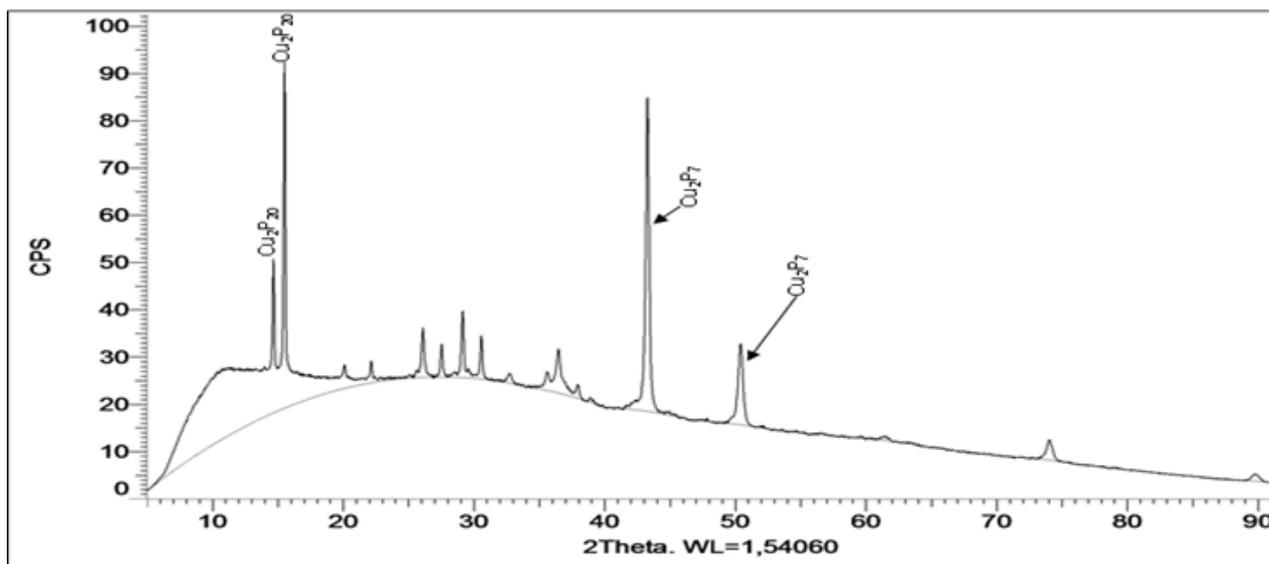


Рис. 6. Рентгенограмма фосфорсодержащего медь-углеродного нанокompозита.

на верхние уровни в определенной степени подтверждается ростом на два порядка числа спинов на грамм на углеродной оболочке наногранулы фосфорсодержащего медь-углеродного нанокompозита, полученного при соотношении НК/ПФА=2. Результат получен при ЭПР исследовании соответствующего образца.

Таким образом, предложенная гипотеза о «распаривании» и сдвиге d электронов меди на углеродную оболочку наногранулы для восполнения расхода в редокс процессе подтверждается рентгенограммами, рентгеноэлектронными и ЭПР исследованиями. При этом следует сказать, что число электронов, участвующих в процессе, определяет величину роста атомного магнитного момента меди. Можно предположить, что такой механизм управления атомными магнитными моментами атомов металлов будет проявляться для d и f элементов более высоких периодов в большей степени.

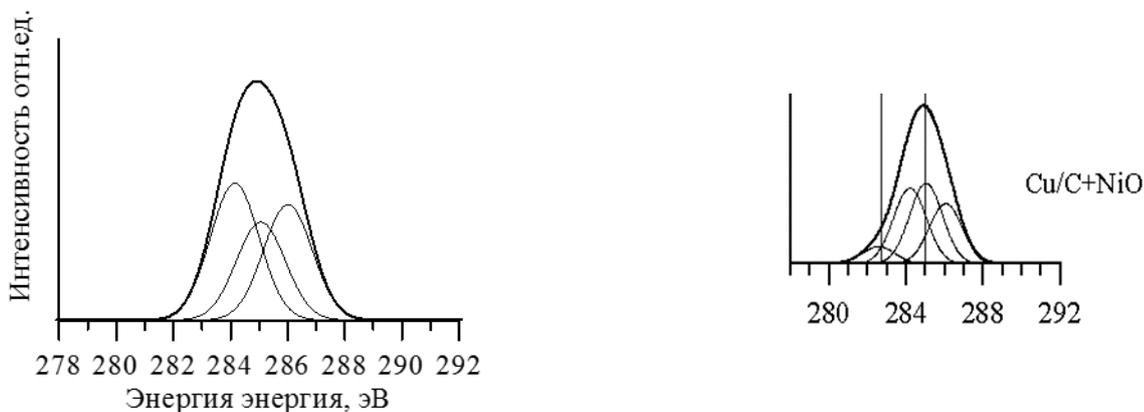


Рис. 7. Рентгеноэлектронные С1s спектры модифицированных фосфорсодержащего(а) и никельсодержащего (б) медь-углеродных нанокompозитов.

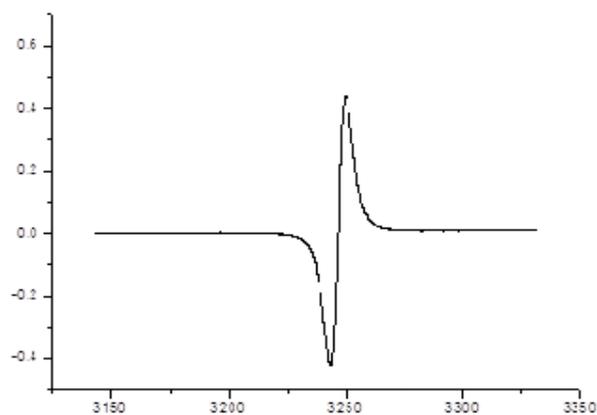


Рис. 8. ЭПР спектр медь-углеродного нанокompозита.

Участие в окислительно-восстановительных процессах металлоуглеродных нанокompозитов в качестве активных восстановителей при механохимическом взаимодействии в течение трех минут, что соответствует затрате энергии 220 кДж/моль, свидетельствует о потенциальных возможностях участия этих веществ в радикальных процессах рекомбинации. Примерами участия металлоуглеродных нанокompозитов в процессах кариокинеза (митоза) можно считать, по нашему мнению, исследования по стимулированию ростовых процессов при определении всхожести семян сосны [6], при выращивании лилий [7], а также при корнеобразовании черенков винограда [8]. В первом случае [6], использование тонкодисперсной суспензии медь-углеродного нанокompозита, стабилизированного в сахарном сиропе, с концентрацией активного вещества 0,05% приводит к повышению всхожести

семян сосны на 70%, профилактике негативного влияния почвенных организмов и к улучшению посевных показателей сосны обыкновенной.

Результаты опытов по исследованию влияния водных золей медь-углеродного нано-композита с изменением его концентрации от 0,01 до 0,05% при обработке луковиц лилий на их биометрические показатели такие, как высота цветоносного побега в фазе начала бутонизации, количество бутонов, диаметр раскрытого цветка и высота стебля при срезке, приведены в работе [7]. При этом определена эффективная концентрация нанокompозита в 0,01%. Отмечено также улучшение качества листа по длине, ширине и насыщенности цвета. В работе [8] впервые показана возможность использования медь-углеродного нанокompозита как стимулятора роста корнеобразования на примере зеленых черенков винограда культурного. При использовании 0,01% тонкодисперсной суспензии медь-углеродного нано-композита наблюдается увеличение количества корней на один черенок в 2,5 раза, рост средней длины одного корня на 17%.

**Заключение.** Таким образом, из анализа результатов применения металлоуглеродных нанокompозитов различными исследователями в качестве стимулятора роста различных растений следует, что этот активный нанопродукт может представлять интерес для регулирования жизненно важных процессов. Представленные результаты исследований металлоуглеродных нанокompозитов и их модифицированных аналогов, а также примеры их использования как стимуляторов роста клеток и потенциальных участников реакции рекомбинации свободных радикалов свидетельствуют о перспективности их использования в жизненно важных процессах.

## ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Shul'kin A.V., Kolesnikov A.V., Nikolaev M.N., Barenina O.I. Rol' svobodnyh radikalov v regeneracii epiteliya rogovicy// *Fundamental'nye issledovaniya.*- 2013.- №7-2.- S. 451-455.
2. Vladimirov Yu.A. Svobodnye radikaly v biologicheskikh sistemah// *Sorosovskij obrazovatel'nyj zhurnal.*- 2000.- T. 6.- № 12.- S. 13-19.
3. Sposob polucheniya uglerodnyh metallsoderzhashchih nanostruktur. Zayavitel' i derzhatel' patenta - AO "IEMZ - KUPOL".- Patent RF 2393110.- 2010.
4. Kodolov V.I., Trineeva V.V. Novoe nauchnoe napravlenie - himicheskaya mezoskopika// *Himicheskaya fizika i mezoskopiya.*- 2017.- T. 19.- № 3.- S. 454-465.
5. Shabanova I.N., Kodolov V.I., Terebova N.S., Trineeva V.V. Rentgenoelektronnaya spektroskopiya v issledovanii metall/uglerodnyh nanosistem i nanostrukturirovannyh materialov. - M.-Izhevsk: Izd-vo "Udmurtskij universitet", 2012.– 252s.
6. Sposob predposevnoj obrabotki semyan sosny obyknovенnoj. Patent RF 2532043.- 2014.
7. Lapin A.A., Merzlyakova V.M., Kodolov V.I. Issledovanie vodnyh zolej med'uglerodnogo nanokompozita pri vyrashchivanii lilij// *Butlerovskie soobshcheniya.*- 2017.- T.52.- № 11.- S. 131-137.
8. Fedorov A.V., Lekonceva T.G., Zorin D.A., Hudyakova A.V., Trineeva V.V. Effektivnost' med'uglerodnogo nanokompozita v kachestve stimulyatora korneobrazovaniya na zelenyh cherenkah vinograda kul'turnogo// *Sovremennye nauchnye issledovaniya i razrabotki.*- 2017.- №7(15).- S. 345-347.

#### Авторская справка

**Кодолов Владимир Иванович**, доктор химических наук, профессор, Научно-образовательный центр химической физики и мезоскопии Удмуртского научного центра Уральского отделения Российской академии наук, заведующий кафедрой «Химия и химическая технология», Ижевский государственный технический университет имени М.Т.Калашникова, Ижевск, Россия; e-mail: vkodol.av@mail.ru

**Тринеева Вера Владимировна**, доктор технических наук, старший научный сотрудник лаборатории «Химические системы», Научно-образовательный центр химической физики и мезоскопии и Институт механики Удмуртского научного центра Уральского отделения Российской академии наук, Ижевск, Россия; e-mail: vkodol.av@mail.ru

**Лапин Анатолий Андреевич**, кандидат химических наук, доцент кафедры «Водные биоресурсы и аквакультура», Казанский государственный энергетический университет, Казань, Россия; e-mail: vkodol.av@mail.ru

**Мерзлякова Вера Михайловна**, кандидат сельскохозяйственных наук, доцент кафедры «Химия», Ижевская государственная сельскохозяйственная академия, Ижевск, Россия; e-mail: vkodol.av@mail.ru