

## ФОТОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ Au-Au<sub>2</sub>S

Н.Б. ЕГОРОВ, А.А. КУЗНЕЦОВА

Томский политехнический университет

E-mail: egorov@tpu.ru

Способность золотосодержащих наночастиц конвертировать световую энергию в тепло, достаточную для необратимого повреждения раковых клеток известно давно, что позволяет их использовать в терапевтических целях. Для воздействия излучения только на пораженные ткани необходимо проводить предварительно их визуализацию.

Более эффективно если в качестве терапевтического и контрастного агента, проникающего в пораженную ткань, применялось бы одно вещество. При использовании многофотонной спектроскопии для лечения раковых заболеваний в качестве такого многофункционального вещества предложено применять наночастицы Au-A<sub>2</sub>S, хорошо поглощающие инфракрасное излучение [1].

Целью данного исследования является фотохимический синтез многофункциональных золотосодержащих наночастиц Au-Au<sub>2</sub>S, которые могут быть одновременно использованы как для визуализации раковых клеток, так и для их уничтожения.

В качестве исходного соединения для фотохимического синтеза наночастиц Au-Au<sub>2</sub>S был выбран водный раствор дитиосульфатоаурата (I) натрия (Na<sub>3</sub>[Au(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O), который в свою очередь применяется для лечения системной красной волчанки. Синтез Na<sub>3</sub>[Au(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] осуществляли как это описано в работе [2]. В работе использовали растворы Na<sub>3</sub>[Au(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] с концентрацией от 10<sup>-4</sup> до 10<sup>-1</sup> моль/л. Водные растворы Na<sub>3</sub>[Au(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] облучали на воздухе ртутной лампой ДКБУ – 9 (λ=253,7 нм). Образующийся при фотолизе осадок отделяли от раствора центрифугированием, трехкратно промывали водой, затем этиловым спиртом и сушили в вакуумном эксикаторе. Процедуру получения осадка повторяли многократно до накопления количества, достаточного для проведения анализов.

Дифрактограммы записывали на дифрактометре D8 ADVANCE. Электронные спектры снимали на спектрофотометре Evolution 600. Морфология и размеры полученных продуктов реакции были изучены с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM – 2100F и на анализаторе размера частиц DelsaMax Pro.

На рисунке 1 представлена дифрактограмма продукта фотолиза, которая свидетельствует, что при фотолизе водных растворов Na<sub>3</sub>[Au(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] происходит образование Au-Au<sub>2</sub>S.

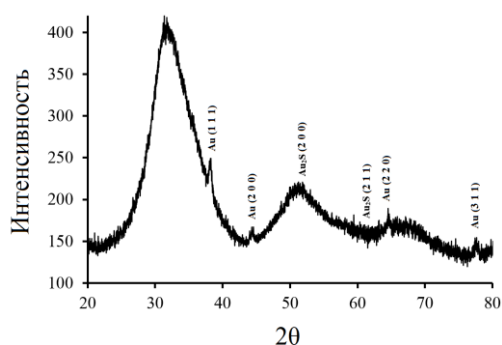


Рисунок 1 – Дифрактограмма продукта фотолиза водных растворов Na<sub>3</sub>[Au(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

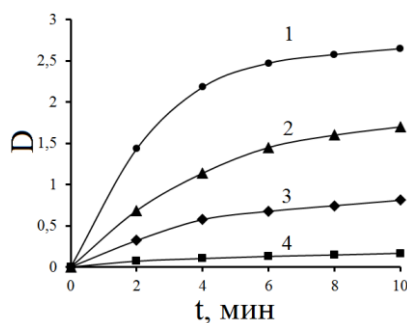


Рисунок 2 – Кинетика фотолиза водных растворов Na<sub>3</sub>[Au(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] от времени облучения: 1 – 10<sup>-1</sup> моль/л, 2 – 10<sup>-2</sup> моль/л, 3 – 10<sup>-3</sup> моль/л, 4 – 10<sup>-4</sup> моль/л (λ=400 нм)

При УФ-облучении в электронном спектре водных растворов Na<sub>3</sub>[Au(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] происходит появление поглощения в области 300–700 нм без ярко выраженного максимума, при этом

раствор окрашивается в коричневый цвет. Увеличение времени облучения приводит к росту оптической плотности фотолита (рис. 2). Скорость образования частиц Au-A<sub>2</sub>S с повышением концентрации Na<sub>3</sub>[Au(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] в растворе увеличивается.

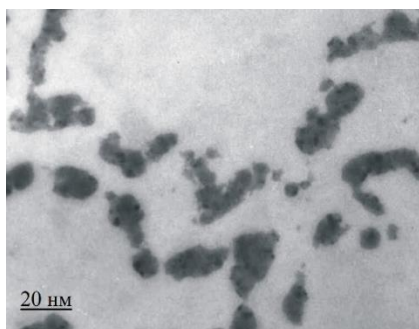


Рисунок 3 – Микрофотография наночастиц, образующихся при УФ-облучении водных растворов Na<sub>3</sub>[Au(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (1×10<sup>-3</sup> моль/л) в течение 4 мин

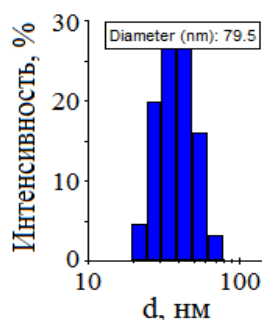
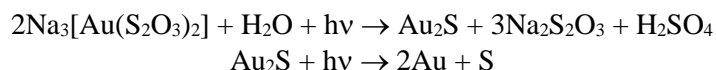


Рисунок 4 – Гистограмма распределения по размерам частиц, полученных при УФ – облучении водных растворов Na<sub>3</sub>[Au(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (1×10<sup>-3</sup> моль/л) в течение 2 мин

В первоначальный момент в растворе образуются наночастицы Au-Au<sub>2</sub>S, которые имеют неправильную форму и обладают размерами от 20 до 120 нм.

Интенсивности рефлексов отражения в дифрактограмме (рис. 1) указывают на то, что содержание Au<sub>2</sub>S в осадках фотолита больше, чем содержание Au. Это позволяет сделать вывод, что основным продуктом фотолита водных растворов Na<sub>3</sub>[Au(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] является Au<sub>2</sub>S, а Au образуется в результате восстановления Au<sub>2</sub>S при воздействии излучения. Подобный процесс наблюдали в работе [3] с получением наночастиц Ag<sub>2</sub>S-Ag.

Исходя из этого предположения образование смешанных наночастиц Au-Au<sub>2</sub>S возможно по следующим схемам:



На основании полученных данных можно сделать следующие выводы:

1. При УФ-облучении водных растворов Na<sub>3</sub>[Au(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] образуются наночастицы Au-A<sub>2</sub>S, концентрация которых повышается в растворе с увеличением времени облучения.
2. Установлено, что в растворах с концентрацией Na<sub>3</sub>[Au(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 10<sup>-2</sup> моль/л и более образуются наночастицы Au-A<sub>2</sub>S устойчивые к коагуляции, а в более разбавленных растворах устойчивость наночастиц понижается и зависит от времени облучения.
3. Показано, что образующиеся наночастицы Au-A<sub>2</sub>S имеют неправильную форму и обладают размерами от 20 до 120 нм, что позволяет их использовать для лечения раковых заболеваний.

#### Список литературы

1. Day E.S., Bickford L.R., Slater J.H., Riggall N.S., Drezek R.A., West J.L. Antibody-conjugated gold-gold sulfide nanoparticles as multifunctional agents for imaging and therapy of breast cancer // International Journal of Nanomedicine. – 2010. – № 5. – P. 445–454.
2. Brown H. Sodium aurothiosulfate. A simple method for its preparation // J. Am. Chem. Soc. – 1927. – V. 49. – P. 958–959.
3. Ремпель С.В., Кузнецова Ю.В., Герасимов Е.Ю., Ремпель А.А. Влияние облучения на свойства коллоидных наночастиц сульфида серебра (Ag<sub>2</sub>S) // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59. – № 8. – С. 1604–1