

ФОТОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ Au-Au₂S

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-A₂S, хорошо поглощающие инфракрасное излучение [1].

Целью данного исследования является фотохимический синтез многофункциональных золотосодержащих наночастиц Au-Au₂S, которые могут быть одновременно использованы как для визуализации раковых клеток, так и для их уничтожения.

В качестве исходного соединения для фотохимического синтеза наночастиц Au-Au₂S был выбран водный раствор дитиосульфатоурата (I) натрия (Na₃[Au(S₂O₃)₂]·2H₂O), который в свою очередь применяется для лечения системной красной волчанки. Синтез Na₃[Au(S₂O₃)₂] осуществляли как это описано в работе [2]. В работе использовали растворы Na₃[Au(S₂O₃)₂] с концентрацией от 10⁻⁴ до 10⁻¹ моль/л. Водные растворы Na₃[Au(S₂O₃)₂] 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 Na₃[Au(S₂O₃)₂] происходит образование Au-Au₂S.

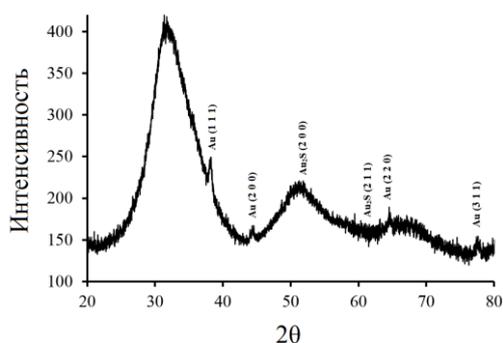


Рисунок 1 – Дифрактограмма продукта фотолиза водных растворов Na₃[Au(S₂O₃)₂]

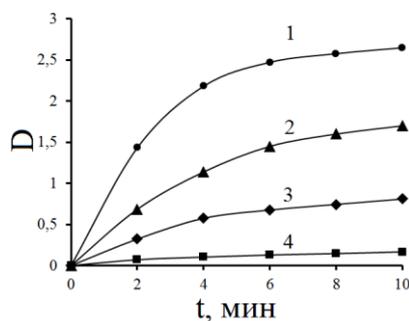


Рисунок 2 – Кинетика фотолиза водных растворов Na₃[Au(S₂O₃)₂] от времени облучения: 1 – 10⁻¹ моль/л, 2 – 10⁻² моль/л, 3 – 10⁻³ моль/л, 4 – 10⁻⁴ моль/л (λ=400 нм)

При УФ-облучении в электронном спектре водных растворов Na₃[Au(S₂O₃)₂] 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-A₂S с повышением концентрации Na₃[Au(S₂O₃)₂] в растворе увеличивается.

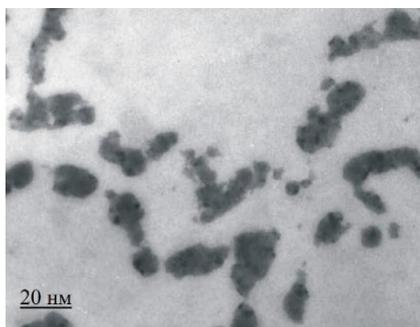


Рисунок 3 – Микрофотография наночастиц, образующихся при УФ-облучении водных растворов Na₃[Au(S₂O₃)₂] (1×10⁻³ моль/л) в течение 4 мин

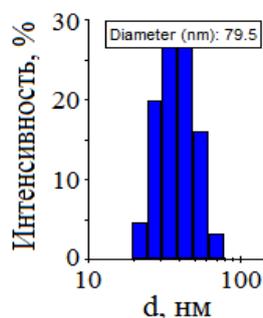
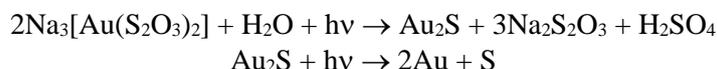


Рисунок 4 – Гистограмма распределения по размерам частиц, полученных при УФ – облучении водных растворов Na₃[Au(S₂O₃)₂] (1×10⁻³ моль/л) в течение 2 мин

В первоначальный момент в растворе образуются наночастицы Au-Au₂S, которые имеют неправильную форму и обладают размерами от 20 до 120 нм.

Интенсивности рефлексов отражения в дифрактограмме (рис. 1) указывают на то, что содержание Au₂S в осадках фотолита больше, чем содержание Au. Это позволяет сделать вывод, что основным продуктом фотолита водных растворов Na₃[Au(S₂O₃)₂] является Au₂S, а Au образуется в результате восстановления Au₂S при воздействии излучения. Подобный процесс наблюдали в работе [3] с получением наночастиц Ag₂S-Ag.

Исходя из этого предположения образование смешанных наночастиц Au-Au₂S возможно по следующим схемам:



На основании полученных данных можно сделать следующие выводы:

1. При УФ-облучении водных растворов Na₃[Au(S₂O₃)₂] образуются наночастицы Au-A₂S, концентрация которых повышается в растворе с увеличением времени облучения.
2. Установлено, что в растворах с концентрацией Na₃[Au(S₂O₃)₂] 10⁻² моль/л и более образуются наночастицы Au-A₂S устойчивые к коагуляции, а в более разбавленных растворах устойчивость наночастиц понижается и зависит от времени облучения.
3. Показано, что образующиеся наночастицы Au-A₂S 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 (Ag₂S) // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59. – № 8. – С. 1604–1