



Научная статья

УДК 544.478-03+547.564.31

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-3-106-114

СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИЙ НАНОКОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ ГУАРОВОЙ КАМЕДИ КАК КАТАЛИЗАТОР ВОССТАНОВЛЕНИЯ 4-НИТРОФЕНОЛА

В.А. Варфоломеева, А.С. Шестаков, И.Ю. Самотина, В.Р. Бунина, В.В. Ремхо

Валерия Александровна Варфоломеева, студент; Александр Станиславович Шестаков, доктор хим. наук, заведующий кафедрой; Ирина Юрьевна Самотина, ассистент; Виктория Романовна Бунина, студент; Виктория Владимировна Ремхо, студент

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», 394018, Россия, г. Воронеж, Университетская пл., 1; *shestakov@chem.vsu.ru*

Ключевые слова:

Аннотация. Получен нанокомпозит серебра на матрице природного полисахарида – гуаровой камеди, сшитой боратными мостиками. Металлические наночастицы получены восстановлением ионов серебра под действием полисахарида. Образование нанокомпозитов подтверждено методами УФ-, ИК-спектроскопии и рентгеновской дифракции. Полученный полимерный нанокомпозит проявляет катализическую активность в реакции восстановления 4-нитрофенола боргидридом натрия в мягких условиях.

Для цитирования:

Варфоломеева В.А., Шестаков А.С., Самотина И.Ю., Бунина В.Р., Ремхо В.В. Серебросодержащий нанокомпозит на основе гуаровой камеди как катализатор восстановления 4-нитрофенола // От химии к технологиям шаг за шагом. 2025. Т. 6, вып. 3. С. 106-114. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/6423/view>

Введение

Нитроароматические соединения, содержащиеся в сточных водах предприятий химической промышленности, представляют опасность для водной флоры и фауны, а также для человека даже при низких концентрациях. 4-Нитрофенол отнесен ко второму классу опасности с ПДК 0,02 мг/л в воде хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Удаление этого соединения, а также других нитроароматических соединений, из сточных вод является актуальной задачей. В свою очередь восстановление 4-нитрофенола приводит к 4-аминофенолу, который используется как компонент красителей для меха, полуфабрикат при получении ряда восстановителей и сернистых красителей.

В настоящее время получило развитие направление, связанное с использованием наночастиц металлов в качестве катализаторов восстановления. Это связано как с их высокой удельной поверхностью, что приближает катализ к гомогенному типу, так и с наличием на поверхности наночастиц значительно большей доли атомов металла, чем в обычном гетерогенном катализаторе. Вводится даже термин «нанокатализ», который



рассматривается как своеобразный «мост» между гетерогенным и гомогенным катализом [1].

В качестве катализаторов восстановления были использованы наночастицы Rh, Pt, Au [2, 3], однако предпочтительным является использование наночастиц Ag [4], ввиду относительной дешевизны, каталитической активности, селективности, стабильности и возможности многократного использования. На начальном этапе были предприняты попытки катализа коллоидными растворами наноразмерных частиц серебра [5], однако такие растворы были нестабильны и разрушались в течение 20-30 дней. Для стабилизации наночастиц были использованы неорганические матрицы, такие как Cu [6], железный металлогель [7], TiO₂ [8], CeO₂ [9].

Более перспективным представляется использование наночастиц полимеров в качестве матриц для стабилизации коллоидного серебра. В качестве подобных матриц использовали сополимеры N-изопропилакриламида [10-12], стирола [12, 13], пиррола [14], которые получают эмульсионной полимеризацией. Учитывая то, что реакция восстановления 4-нитрофенола протекает в водной среде, вполне логично использовать в качестве носителей наночастиц серебра гидрофильные природные полисахариды. Известно использование агара, пектина и карбоксиметилцеллюлозы [15], экстракта из листьев тропического растения *Cissumis maderaspatanus* [16], полиаминоциклогексстраина [17], графтсополимера хитозана с N-изопропилакриламидом и акриловой кислотой [18]. Достоинством применения этого класса полимеров является и то, что восстановление ионов Ag⁺ до Ag⁰ может происходить без участия восстановителя, в качестве которого обычно используется NaBH₄, под действием функциональных групп самого полисахарида [15, 16, 19]. Одним из наиболее распространенных полисахаридов является гуаровая камедь (Guar gum, GG). Она относится к группе галактоманнанов и в своей структуре содержит звенья (1-4) β-D-маннопиранозы, которая связана в каждом втором цикле со звеньями α-D-галактозы [20]. Гуаровая камедь находит широкое применение в нефтедобыче, медицинской химии, системах очистки воды, бумажной, текстильной, косметической, пищевой, сельскохозяйственной промышленности и других отраслях [21].

Целью настоящей работы является исследование возможности использования наночастиц серебра на матрице гуаровой камеди в качестве катализатора восстановления 4-нитрофенола.

Экспериментальная часть

УФ-спектры регистрировали на спектрофотометре W&J UV1600PC с использованием программного обеспечения LEKI ScanPro. Измерения проводили в диапазоне длин волн от 200 до 500 нм.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре Bruker Vertex 70 с преобразованием Фурье, оснащенном приставкой Platinum ATR и алмазной призмой (4000-400 см⁻¹, разрешение 2 см⁻¹).

Дифрактограммы получены с помощью дифрактометра Thermo ARL X'TRA с излучением Cu-K_α ($K_{\alpha}=1,54443 \text{ \AA}$). Применялись сила тока 35 мА и напряжение 45 кВ.



Интенсивность дифракции измерялась при скорости сканирования 2°/мин, а измеренные значения 2θ находились в диапазоне от 10 до 80°.

Синтез нанокомпозита гуаровая камедь/серебро (GG/Ag)

196 мл дистиллированной воды выдерживали при комнатной температуре при постоянном механическом перемешивании (500 об/мин), после чего добавляли в воду 4 г коммерческого образца гуаровой камеди (Индия). Через 30 мин перемешивания добавляли в раствор полисахарида 1,36 г AgNO₃ в соответствии с его конечной концентрацией в растворе (40 ммоль/л), после чего перемешивали в течение 30 мин при 500 об/мин.

Через 24 ч выдерживания в темноте наблюдали изменение цвета раствора с бесцветного на темно-коричневый. Отбирали 50 мл данного раствора и разбавляли в 50 мл воды до однородной консистенции.

С помощью шприца 5 мл гомогенизированной смеси прикалывали в стакан, содержащий 100 мл ацетона, при этом наблюдалось образование сферических гранул диаметром 2-4 мм, которые оставляли в ацетоне на 2 ч.

После этого гранулы отфильтровывали из ацетона, высушивали на воздухе в течение 1 ч и затем переносили в 100 мл 1%-го водного раствора тетрабората натрия и выдерживали в течение 4 ч для обеспечения достаточной сшивки между камедью и борат-ионами.

Гранулы отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и ацетоном до нейтральной среды по индикатору и высушивали при комнатной температуре. Высушенные гранулы уменьшились в два раза по сравнению с первоначальным размером.

Катализитическое восстановление 4-нитрофенола

В кювету спектрофотометра с длиной оптического пути 1 см, содержащую 3 мл водного раствора 4-нитрофенола с концентрацией 10 мг/л, вносили 10 мг частиц катализатора и навеску NaBH₄ из расчета, что конечная концентрация восстановителя составит 20 ммоль/л. Смесь немедленно перемешивали и помещали в кюветное отделение спектрофотометра. Ход процесса контролировали, периодически сканируя реакционную смесь в диапазоне 200-500 нм.

Основная часть

Построение нанокомпозитов серебра на основе гуаровой камеди было осуществлено по принципу «снизу-вверх» (*"bottom-up"* nanotechnology), а именно восстановлением ионов серебра до частиц размером около 10 нм с помощью первичных гидроксильных и альдегидных групп полисахарида.

Образование наночастиц серебра (до стадии сшивания борат-ионами) подтверждается объективными данными, а именно поверхностным плазмонным резонансом, что приводит к появлению максимума поглощения в УФ-спектре. Обычно наночастицы серебра дают отдельный пик поглощения между 390 и 420 нм. В нашем



случае (рис. 1) размытый максимум поглощения при 428 нм свидетельствует об изменении размеров, формы или состава частиц. Скорее всего, сдвиг в длинноволновую область обусловлен отклонением от сферичности образующихся частиц, а не увеличением размеров [22].

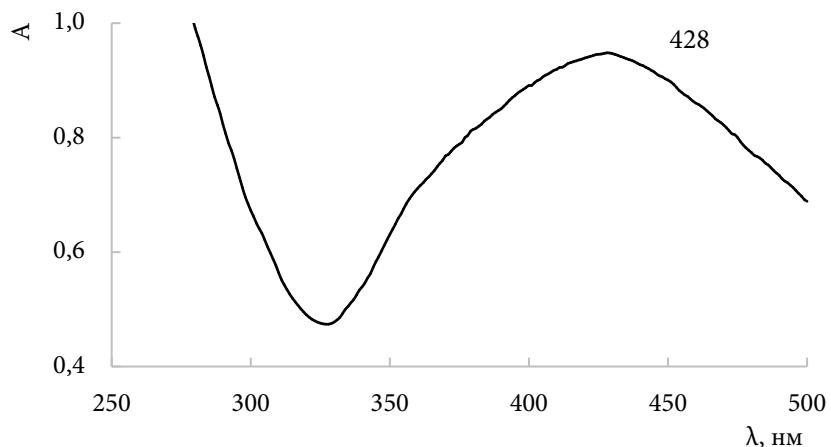


Рис. 1. УФ-спектр раствора гуаровой камеди с наночастицами серебра

Для порошкообразного образца, полученного после высушивания, был снят спектр рентгеновской дифракции. Спектр исходного образца гуаровой камеди (рис. 2) представляет бимодальное аморфное гало с выраженным рефлексом при $2\theta = 20,5^\circ$. Аналогичный спектр приведен и в литературных данных [23].

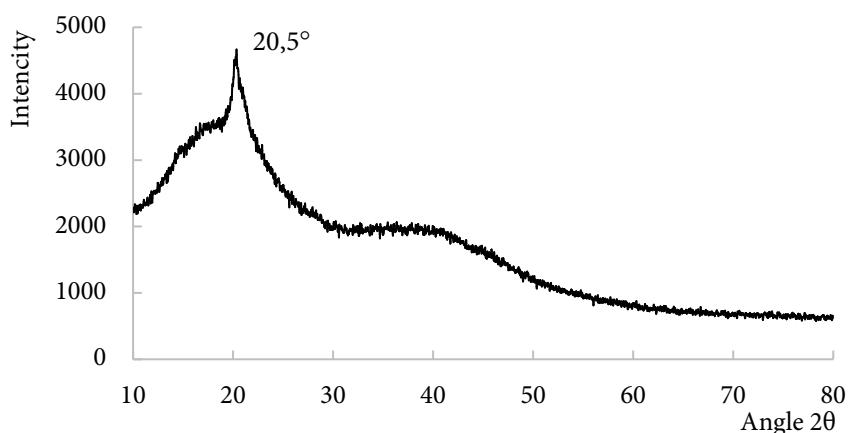


Рис. 2. Дифрактограмма исходной гуаровой камеди

Спектр полисахарида (рис. 3), содержащего наночастицы серебра, подтверждает их присутствие в образце. Так, выраженный рефлекс при $2\theta = 39,3^\circ$ соответствует плоскости 111 гранецентрированной кубической решетки. Рефлекс при $2\theta = 46,4^\circ$ соответствует плоскости 200. Значения выглядят несколько завышенными по отношению к классическим значениям ($38,1^\circ$ и $44,3^\circ$ соответственно), однако, как и в случае с УФ-спектрами, это можно объяснить искажениями кристаллической решетки, вызванной ее неполной сформированностью и отклонениями от правильной формы. Рефлексы при $2\theta = 21,5^\circ$ и $23,8^\circ$ относятся к кристаллическим структурам гуаровой камеди.

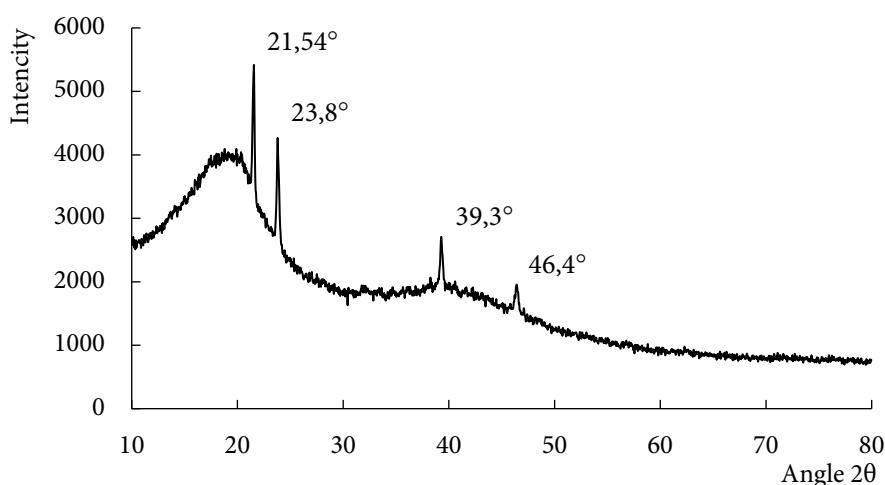


Рис. 3. Дифрактограмма гуаровой камеди с наночастицами серебра

В ИК-спектре камеди с наночастицами серебра практически не наблюдается существенных отличий от аналогичного спектра исходной гуаровой камеди. Однако отличия появляются после обработки гранул раствором тетрабората натрия. В ИК-спектрах полисахаридов наиболее информативным и чувствительным к изменениям в структуре является диапазон от 1200 до 1000 cm^{-1} , в котором наблюдаются полосы поглощения 1148 cm^{-1} (валентные колебания C–O в фрагменте CH_2OH), 1059 cm^{-1} (асимметричные валентные колебания $\text{C}_6\text{–O–C}_1$), 1015 cm^{-1} (крутильные колебания $-\text{CH}_2-$). При сравнении спектров камеди до и после обработки $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (рис. 4) заметно меняется интенсивность полос поглощения в этом диапазоне. Происходит смещение в длинноволновую область полос поглощения 1015 cm^{-1} (до 1030 cm^{-1}) и 1059 cm^{-1} (до 1070 cm^{-1}).

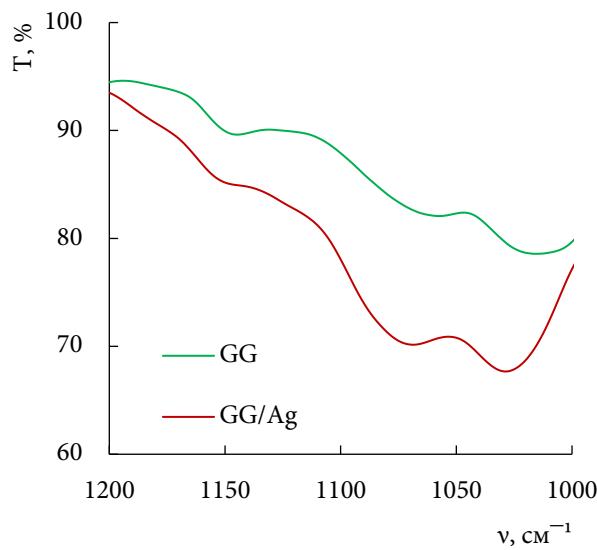


Рис. 4. ИК-спектры исходной и модифицированной камеди

Для проведения катализа требовалось сформировать частички катализатора, которые можно было бы удобно вносить в реагирующую смесь, извлекать и использовать повторно. Гуаровая камедь, являясь хорошо растворимым в воде полимером, в то же время нерастворима в ряде смешивающихся с водой растворителей (этанол, метанол, ацетон). Это было использовано нами для получения гранул полимера,



которые впоследствии было удобно использовать в реакциях каталитического восстановления. Раствор полимера, нагруженного наночастицами серебра, с различной концентрацией вносили с помощью медицинского шприца в стакан с ацетоном, где быстро образовывались сферические гранулы диаметром 2-4 мм. Наиболее удобным для образования изолированных гранул оказался 1%-ный раствор камеди. В этом случае образовывались устойчивые к слипанию отдельные гранулы. При использовании 2%-ого раствора истечение через сопло медицинского шприца происходило очень медленно, что приводило к образованию вытянутых частиц. Структура образовавшихся гранул была закреплена прочными ковалентными межмолекулярными связями, образуемыми борат-ионами.

Полученные гранулы катализатора были использованы для восстановления 4-нитрофенола. Реакция восстановления 4-нитрофенола термодинамически разрешена, однако в отсутствие катализатора протекает очень медленно. Без внесения катализатора оптическая плотность в кювете остается практически неизменной (рис. 5).

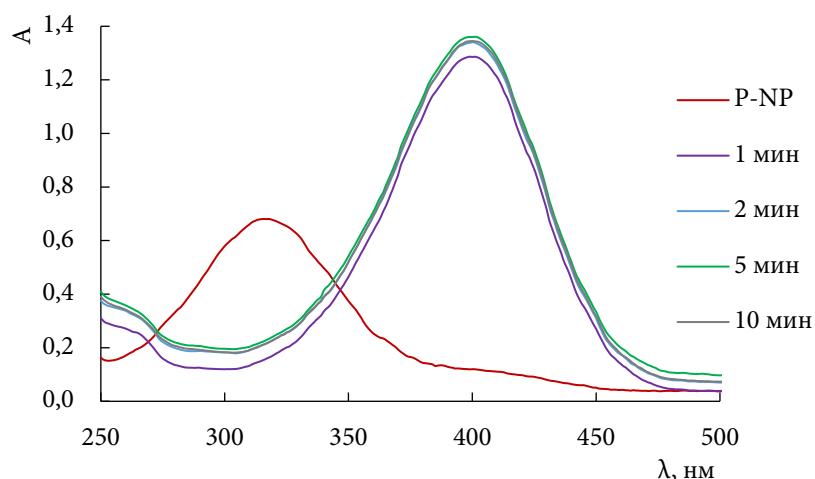


Рис. 5. УФ-спектры 4-нитрофенола в отсутствие и в присутствии боргидрида натрия

Исходный спектр 4-нитрофенола характеризуется максимумом поглощения при 316 нм, однако в присутствии боргидрида натрия происходит батохромный сдвиг и максимум поглощения смещается в область 400 нм. После добавления боргидрида натрия происходит постепенное уменьшение поглощения при 400 нм и соответствующее нарастание оптической плотности при 300 нм (рис. 6), что связано с возрастанием концентрации 4-аминофенола. В ходе этого процесса водород, образующийся из NaBH_4 , способствует перемешиванию раствора и удаляет воздух, предотвращая окисление 4-аминофенола на воздухе. Вместе с тем, пузырькиказываются на корректности измерения оптической плотности, в некоторых случаях делая это практически невозможным.

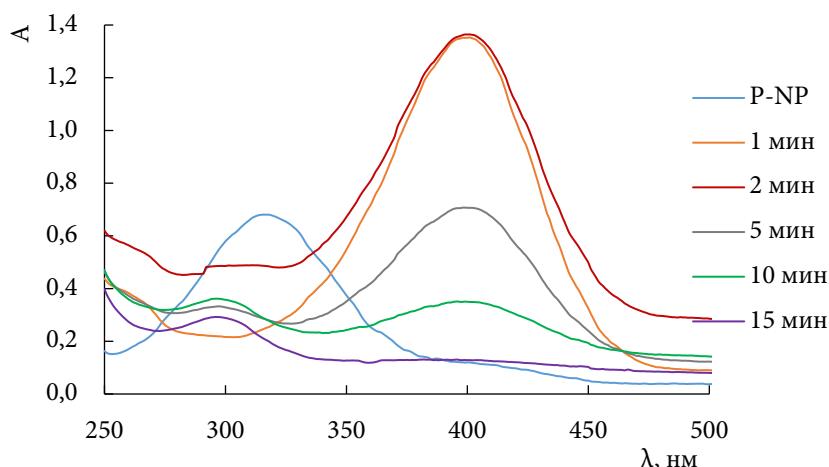


Рис. 6. УФ-спектры 4-нитрофенола и продуктов его восстановления

На рис. 7 и рис. 8 представлены зависимости оптической плотности 4-нитрофенола и 4-аминофенола для сшитого тетраборатом катализатора при 400 и 300 нм. Как видно, реакция завершается за 15 мин, что свидетельствует об эффективности используемого катализатора.

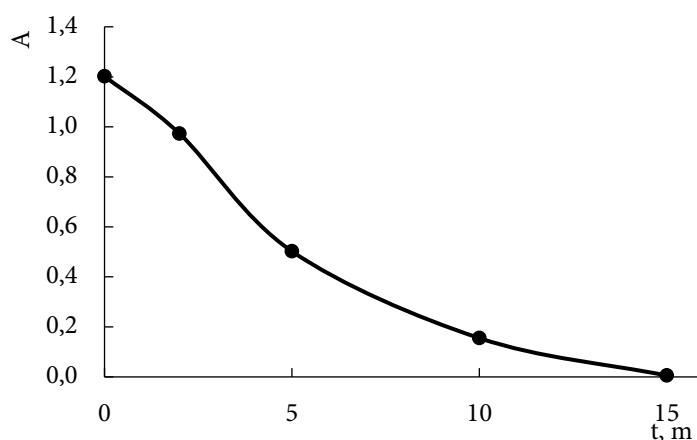


Рис. 7. Зависимость оптической плотности 4-нитрофенола при 400 нм в процессе восстановления

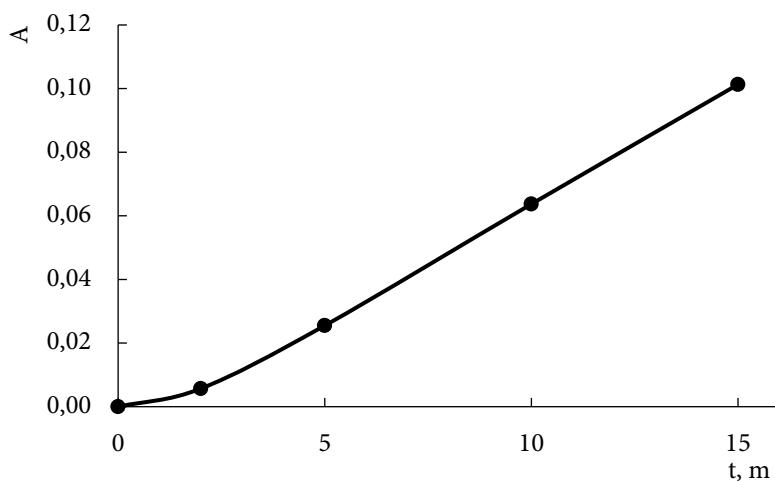


Рис. 8. Зависимость оптической плотности 4-аминофенола при 300 нм в процессе восстановления



Выводы

Получен нанокомпозит серебра на полимерной матрице гуаровой камеди, сшитой боратными мостиками. Наночастицы серебра получены восстановлением ионов серебра функциональными группами полисахарида. Образование нанокомпозита подтверждено методами УФ-, ИК-спектроскопии и рентгеновской дифракции. Полученный полимерный нанокомпозит проявляет каталитическую активность в реакции восстановления 4-нитрофенола боргидридом натрия при комнатной температуре в минутной шкале времени.

Благодарности

Результаты исследований частично получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета (ЦКП ВГУ). URL: <http://ckp.vsu.ru>

Список источников

1. Попов Ю.В., Мохов В.М., Небыков Д.Н., Будко И.И. Наноразмерные частицы в катализе: получение и использование в реакциях гидрирования и восстановления (обзор). *Известия ВолгГТУ (Сер. «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 12): межвуз. сб. науч. ст.* – Волгоград, 2014, 7(134), 5-44. URL: <https://www.vstu.ru/uploadiblok/files/izvestiya/archive/11/2014-07.pdf> (дата обращения 17.07.2025).
2. Zhang K., Suh J.M., Choi J.-W., Jang H.W. Shokouhimehr M., Varma R.S. Recent advances in the nanocatalyst-assisted NaBH₄ reduction of nitroaromatics in water. *ACS Omega*, 2019, 4(1), 483-495. DOI: 10.1021/acsomega.8b03051.
3. Begum R., Rehan R., Farooqi Z.H., Butt Z., Ashraf S. Physical chemistry of catalytic reduction of nitroarenes using various nanocatalytic systems: past, present, and future. *J. Nanopart. Res.*, 2016, 18(8), 231. DOI: 10.1007/s11051-016-3536-5.
4. Dong X.-Y., Gao Z.-W., Yang K.-F., Zhang W.-Q., Xu L.-W. Nanosilver as a new generation of silver catalysts in organic transformations for efficient synthesis of fine chemicals. *Catal. Sci. Technol.*, 2015, 5, 2554-2574. DOI: 10.1039/C5CY00285K.
5. Pradhan N., Pal A., Pal T. Silver nanoparticle catalyzed reduction of aromatic nitro compounds. *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2002, 196(2-3), 247-257. DOI: 10.1016/S0927-7757(01)01040-8.
6. Zhang W., Tan F., Wang W., Qiu X., Qiao X., Chen J. Facile, template-free synthesis of silver nanodendrites with high catalytic activity for the reduction of p-nitrophenol. *J. Hazard. Mater.*, 2012, 217-218, 36-42. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.01.056.
7. Sharma M., Sarma P.J., Goswami M.J., Bania K.K. Metallogel templated synthesis and stabilization of silver-particles and its application in catalytic reduction of nitro-arene. *J. Colloid Interface Sci.*, 2017, 490, 529-541. DOI: 10.1016/j.jcis.2016.11.065.
8. Shanmugaraj K., Campos C.H., Singh D.P., Gracia-Pinilla M.A., Díaz de Leon V., Aepuru R., Mangalaraja R.V. Edge-site selective decoration of silver nanoparticles on TiO₂ nanosheets for the rapid catalytic reduction of nitroarenes. *J. Environm. Chem. Eng.*, 2024, 12(3), 112588. DOI: 10.1016/j.jece.2024.112588.
9. Черных М.В., Михеева Н.Н., Зайковский В.И., Мамонтова Г.В. Влияние содержания Ag на активность катализаторов Ag/CeO₂ в восстановлении 4-нитрофенола при комнатной температуре и атмосферном давлении. *Кинет. катал.*, 2020, 61(5), 708-715. DOI: 10.31857/S0453881120050020.
10. Begum R., Naseem Kh., Ahmed E., Sharif A., Farooqi Z.H. Simultaneous catalytic reduction of nitroarenes using silver nanoparticles fabricated in poly(N-isopropylacrylamide-acrylic acid-acrylamide) microgels. *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Asp.*, 2016, 511, 17-26. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2016.09.076.



11. Begum R., Farooqi Z.H., Aboo A.H., Ahmed E., Sharif A., Xiao J. Reduction of nitroarenes catalyzed by microgel-stabilized silver nanoparticles. *J. Hazard. Mater.*, 2019, 377, 399-408. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.05.080.
12. Naseem Kh., Begum R., Farooqi Z.H., Wu W., Irfan A. Core-shell microgel stabilized silver nanoparticles for catalytic reduction of aryl nitro compounds. *Appl. Organomet. Chem.*, 2020, e5742. DOI: 10.1002/aoc.5742.
13. Liao G., Chen J., Zeng W., Yu Ch., Yi Ch., Xu Z. Facile preparation of uniform nanocomposite spheres with loading silver nanoparticles on polystyrene-methyl acrylic acid spheres for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *J. Phys. Chem. C.*, 2016, 120(45), 25935–25944. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b09356.
14. Giri S., Das R., van der Westhuyzen Ch., Maity A. An efficient selective reduction of nitroarenes catalyzed by reusable silver-adsorbed waste nanocomposite. *Appl. Catal. B: Environmental*, 2017, 209, 669-678. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.03.033.
15. Baran T. Bio-synthesis and structural characterization of highly stable silver nanoparticles decorated on a sustainable bio-composite for catalytic reduction of nitroarenes. *J. Mol. Struct.*, 2019, 1182, 213-218. DOI: 10.1016/j.molstruc.2019.01.057.
16. Sivagami M., Asharani I.V. Catalytic reduction of nitroarenes by Cucumis maderaspatanus L. leaves extract mediated silver nanoparticles. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2023, 104981. DOI: 10.1016/j.jtice.2023.104981.
17. Russo M., Armetta F., Riela S., Martino D.Ch., Lo Meo P., Noto R. Silver nanoparticles stabilized by a polyaminocyclodextrin as catalysts for the reduction of nitroaromatic compounds. *J. Molecular Cat. A.: Chem.*, 2015, 408, 250-261. DOI: 10.1016/j.molcata.2015.07.031.
18. Ahmad A., Roy Pr.Jh., Zhou Sh., Irfan A., Kanwal F., Begum R., Farooqi Z.H. Fabrication of silver nanoparticles within chitosan based microgels for catalysis. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2023, 240, 124401. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.124401.
19. Zheng Y., Zhu Y., Tian G., Wang A. *In situ* generation of silver nanoparticles within crosslinked 3D guar gum networks for catalytic reduction. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2015, 73, 39-44. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2014.11.007.
20. Sundharaiya K., Kabilan M., Karuthamani M., Sathish G., Santha S., Muthuramalingam S., Jayakumar M. Guar gum: A comprehensive review of its potential applications in pharmaceuticals, biomedicine, and the food industry. *Ann. Phytomed.*, 2025, 14(1), 187-198. DOI: 10.54085/ap.2025.14.1.18.
21. Sharma G., Sharma Sh., Kumar A., Al-Muhtaseb A.H., Naushad M., Ghfar A.A., Mola G.T., Stadler F.J. Guar gum and its composites as potential materials for diverse applications: A review. *Carbohydr. Polym.*, 2018, 199, 534-545. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.07.053.
22. Petryayeva E., Krull U.J. Localized surface plasmon resonance: Nanostructures, bioassays and biosensing. A review. *Anal. Chim. Acta*. 2011, 706(1), 8-24. DOI: 10.1016/j.aca.2011.08.020.
23. Khan N., Kumar D., Kumar P. Silver nanoparticles embedded guar gum/gelatin nanocomposite: Green synthesis, characterization and antibacterial activity. *Coll. Interface Sci. Commun.*, 2020, 35, 100242. DOI: 10.1016/j.colcom.2020.100242.

Поступила в редакцию 22.07.2025

Одобрена после рецензирования 07.08.2025

Принята к опубликованию 20.08.2025