

«ЗЕЛЕНИЙ СИНТЕЗ» НАНОЧАСТИНОК ОКСИДУ ЦЕРІЮ ЗА ДОПОМОГОЮ ЕКСТРАКТІВ РОСЛИН РОДУ МАГНОЛІЯ

*Лагута І.В.¹, Ставинська О.М.¹, Фесенко Т.В.¹, Кузема П.О.¹,
Оранська О.І.¹, Аніщенко В.М.², Іванніков Р.В.³*

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України,

²Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України,

³Національний ботанічний сад ім. М.М. Гришка НАН України, icvmtt34@gmail.com

Сфера застосування наночастинок оксиду церію (НЧ CeO₂) в біології та медицині надзвичайно широка, оскільки вони демонструють антиоксидантні, протипухлинні, антибактеріальні та противірусні властивості, здійснюють захисну дію та зменшують ішемічне ураження мозку, гальмують прогресування деяких офтальмологічних захворювань, цукрового діабету, хвороби Альцгеймера, атеросклерозу тощо.

Для біомедичних застосувань найбільш перспективними є наночастинок оксиду церію, одержані за допомогою методу «зеленого синтезу» за участі рослинних екстрактів. Відомо, що рослинні екстракти містять різноманітні сполуки, які здатні як відновлювати іони металів, так і стабілізувати НЧ, утворюючи на їх поверхні покриття, які забезпечують біосумісність та специфічність їхньої дії.

Метою даної роботи було проаналізувати склад рослинних екстрактів роду магнолія, дослідити їх антирадикальну здатність по відношенню до DPPH радикалу та їх відновлювальні властивості у синтезі наночастинок діоксиду церію.

Як сировину для одержання екстрактів використовували листя *Магнолії суланжа* та *Магнолії кобус*. Екстрагування проводили за допомогою ультразвуку та шляхом кип'ятіння. Брало дві наважки подрібненого свіжого листа по 1 г. Першу наважку заливали 100 мл 70%-го етанолу і кип'ятили зі зворотнім холодильником протягом 2 год. Другу наважку заливали 20 мл 70%-го етанолу і екстрагували під дією ультразвуку при 60 °С. Через 30 хв екстракт зливали, а процедуру екстракції повторювали ще 4 рази. Рослинні екстракти, одержані з використанням ультразвуку, мають позначку (УЗ), а екстракти, одержані кип'ятінням – (кип).

Якісний аналіз складу екстрактів проводили за допомогою методів вискоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) та мас-спектрометрії з матрично-активованою лазерною десорбцією/іонізацією (МАЛДІ МС).

Для оцінки антирадикальної активності екстрактів використовували реакцію зі стабільним вільним радикалом 2,2-дифеніл-1-пікрилгідрозилом (DPPH). За стандартною процедурою DPPH тесту, 1 мл досліджуваного екстракту додають до 2 мл 70%-го етанолу та 2 мл 0,15 мМ розчину DPPH у 70%-му етанолі. Суміш перемішують, концентрацію стабільних радикалів у різний час після початку реакції визначають спектрофотометрично за зміною оптичної густини при максимумі поглинання розчину DPPH 520 нм. Як контроль використовують розчин з такою ж концентрацією DPPH, але без антиоксидантів. Оскільки всі дослідженні екстракти виявили дуже велику активність в реакції, перед тестуванням всі екстракти були розведені у 10 разів.

Синтез НЧ CeO₂ проводили таким чином. Як джерело іонів металу використовували сіль амонію-церію (IV) нітрату. До 100 мл 0,01 М водного розчину солі додавали 10 мл рослинного екстракту. Реакційну суміш перемішували протягом 5 год при температурі 80 °С. Після цього суміш охолоджували та витримували при кімнатній температурі 2 доби, одержаний осад відпалювали упродовж 2 год при 600 °С.

Для визначення фазового складу НЧ CeO₂ використовували метод рентгенструктурного аналізу. Дифрактограми зразків реєстрували на дифрактометрі ДРОН-4-07 з геометрією зйомки по Бреггу-Брентано у відфільтрованому нікелем CuK_α випромінненні (λ=1.5418 Å), в інтервалі кутів дифракції (2θ) 20-80°. Ідентифікацію фаз проводили за допомогою рентгенівської бази даних JCPDS. Середній розмір кристалітів, d_{ср}, розраховували за уширенням ліній дифрактограм за формулою Шеррера.

За допомогою методів ВЕРХ та МАЛДІ МС встановлено якісний склад та визначено кількісний вміст основних груп біологічно активних речовин, присутніх у екстрактах, зокрема флавоноїдів та фенольних кислот. Флавоноїди в екстрактах переважно представлені катехінами та глікозидами кверцетину, кемпферолу, лютеоліну і апігеніну. Фенольні кислоти – похідними оксикоричних кислот та похідними галової і елагової кислот.

За даними ВЕРХ та МАЛДІ МС встановлено, що екстракти рослин *Магнолії кобус* містять більше біологічно активних речовин у порівнянні з екстрактами *Магнолії суланжа*. Загальна концентрація поліфенольних сполук у екстрактах становить $6,16 \div 8,01$ мг на г сировини для *Магнолії суланжа* та $13,82 \div 20,32$ мг/г для *Магнолії кобус*. Ще один висновок, який можна зробити з одержаних даних, – це, те, що ультразвукова екстракція збільшує вихід біологічно активних речовин із сировини.

Результати аналізу складу екстрактів методами ВЕРХ та МАЛДІ МС узгоджуються з дослідженнями антирадикальної здатності екстрактів щодо інгібування DPPH радикалів. Як видно з рис. 1 і 2, рослинні екстракти виявляють дуже високу антирадикальну здатність, хоча й відрізняються за своїми властивостями. Найвищу активністю має екстракт *Магнолія кобус*, одержаний за допомогою способу екстракції з використанням ультразвуку.

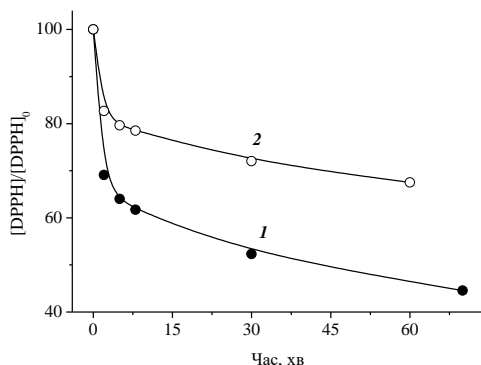


Рис. 1 Інгібування радикалів DPPH екстрактами *Магнолія суланжа* (УЗ) (1) та (кип) (2)

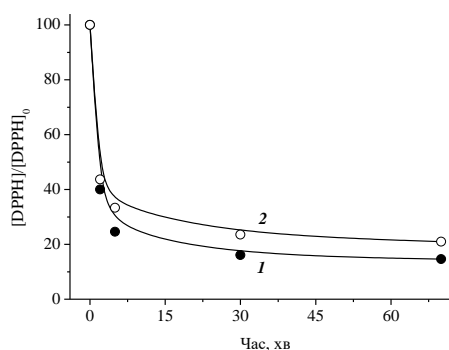


Рис. 2 Інгібування радикалів DPPH екстрактами *Магнолія кобус* (УЗ) (1) та (кип) (2)

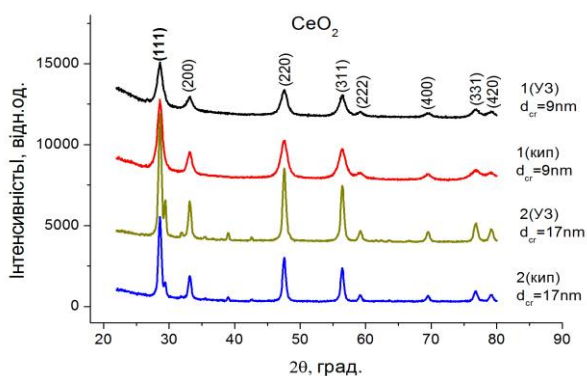


Рис. 3 Дифрактограми зразків НЧ CeO₂, одержані за участі екстрактів *Магнолія суланжа* 1(УЗ), 1(кип) та *Магнолія кобус* 2(УЗ), 2(кип)

На рис. 3 наведено дифрактограми синтезованих НЧ CeO₂ за участі досліджуваних екстрактів. Вони свідчать про утворення нанокристалічного CeO₂ кубічної симетрії (JCPDS №75-120). Середній розмір кристалітів CeO₂, розрахований за уширенням лінії (111), має значення 9 і 17 нм для зразків, синтезованих з використанням екстрактів *Магнолія суланжа* і *Магнолія кобус*, відповідно. Тобто екстракти *Магнолія кобус*, що містять більшу кількість відновлюючих агентів, сприяють утворенню кристалітів CeO₂ більшого розміру.

Таким чином, одержані результати показують, що екстракти рослин роду магнолія є ефективними антиоксидантами / відновниками, які можуть бути використані для «зеленого синтезу» кристалічних НЧ CeO₂, розмір кристалітів яких може регулюватись вибором рослинного екстракту. Екстракти містять велику кількість поліфенольних сполук; ці сполуки можуть діяти як відновники і як стабілізуючі речовини, що перешкоджають росту частинок під час синтезу.