



МИНПРОСВЕЩЕНИЯ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение
высшего образования
«Тульский государственный педагогический университет им.
Л.Н. Толстого»
(ТГПУ им. Л.Н. Толстого)

Кафедра химии

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
(БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)**

на тему:

**Синтез и свойства коллоидов серебра, полученных с помощью
химических восстановителей**

Выполнена:
студенткой
очной формы обучения
факультета естественных наук
4 курса группы 821261
направления подготовки 04.03.01
Химия
направленность (профиль)
Химия окружающей среды,
химическая
экспертиза и экологическая
безопасность
Тимошиной Марией Геннадьевной

Тула, 2020

**Работа выполнена на факультете естественных наук
ФГБОУ ВО «ТГПУ им. Л.Н. Толстого»**

Научный руководитель – кандидат химических наук, доцент кафедры химии Власова Юлия Николаевна.

«10» июня 2020 г.

Работа обсуждена на заседании кафедры химии (протокол № 9 от «15» мая 2020 г.) и допущена к защите:

Заведующий кафедрой химии

д.х.н., профессор Ю.М. Атрощенко

«10» июня 2020 г.

Защита состоится «23» июня 2020 г. В 9:00 часов.

Декан факультета естественных наук

И.В. Шахкельдян

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	6
1.1 ХАРАКТЕРИСТИКА СУБСТРАТА	6
1.1.2 ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	6
1.1.3 ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	6
1.1.4 ПРИМЕНЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЕБРА В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ	7
1.1.5 ПОЛУЧЕНИЕ	8
1.1.6 ПРИМЕНЕНИЕ СЕРЕБРА	9
1.1.7 ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ НАНОСЕРЕБРА.....	10
1.2. НАНОЧАСТИЦЫ	11
1.3 КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ.....	11
1.3.1 МЕТОДЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ.....	12
1.4 ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВОССТАНОВИТЕЛЯ.....	15
1.4.1 СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ.....	17
1.4.2 ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	19
1.4.3 ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	19
1.4.4 БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ.....	20
ГЛАВА 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ	21
2.1 СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА	21
2.2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФУНГИЦИДНОЙ АКТИВНОСТИ	23
2.3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВСХОЖЕСТИ И ЭНЕРГИИ ПРОРАСТАНИЯ СЕМЯН.....	28
ВЫВОДЫ	35
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	36

Введение

Актуальность темы.

На сегодняшнее время проблемой современной науки является создание различных наноматериалов. Направленный синтез наночастиц серебра обусловлен наличием у этого металла бактерицидных и противогрибковых свойств, сравнимых по силе с известными лекарственными препаратами. К тому же применение коллоидного серебра лишено недостатков, связанных с проблемой резистентности к нему патогенных микроорганизмов

Целью нашей работы явилось создание коллоидных растворов серебра, оптимизация условий синтеза и изучение их фунгицидных свойств на выборке возбудителей болезней растений.

В связи с вышеуказанной целью в данной работе были поставлены следующие задачи:

- анализировать литературные источники по теме: «Синтез и свойства коллоидов серебра, полученных с помощью химических восстановителей»;
- получить коллоидные частицы серебра, используя в качестве восстановителя - глюкозу;
- оптимизировать условия получения коллоидных частиц серебра.
- изучить влияние коллоидных частиц серебра на рост грибов-фитопатогенов;
- исследовать действие коллоидов серебра на экономически значимые биометрические показатели сельскохозяйственных культур на начальных стадиях развития (прорастание и всхожесть) действие растворов коллоидных частиц серебра

Гипотеза: предполагается, что подходящим восстановителем является глюкоза, которая обладает альдегидной группой и достаточно большой

молекулярной массой для последующей стабилизации образующегося наносеребра.

Научная новизна: проведен эксперимент по получению коллоидных частиц серебра с использованием химического восстановителя глюкозы и впервые изучено их влияние на биообъекты, такие как: *Venturia inaequalis*, *Fusarium moniliforme*, *Bipolaris sorokiniana*, *Fusarium oxysporum*, *Sclerotinia sclerotiorum*, *Pleurotus ostreatus*, *Alternaria alternata*, *Rhizoctonia solani*.

Объект исследования: изучение реакции восстановления серебра в наноразмерном состоянии из его водных растворов посредством раствора глюкозы.

Практическое применение: изучение возможности применения полученных гидрозолей серебра в качестве средств защиты растений и семян от грибов-фитопатогенов.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Характеристика субстрата

Серебро - элемент, общеизвестный с давних времен, в жизни человека всегда имел значимость. Прекрасный внешний вид, химическая устойчивость, и ценные физические свойства сделали серебро незаменимым материалом для изготовления мелких монет, посуды и украшений [1]

1.1.2 Физические свойства

Химический элемент Серебро был известен за 3000 лет до нашей эры в Египте, Персии и Китае.

Серебро имеет гранецентрированную кубическую кристаллическую решетку с параметром $a = 4,0772 \text{ \AA}$ (при 20°C). С виду серебро - это красивый белый металл, очень пластичный и легко полируемый. Из всех металлов серебро имеет самую высокую отражательную способность, равную 95% в оранжево-красной части спектра, наивысшую электропроводность и теплопроводность. [2]

1.1.3 Химические свойства

Для элементов Ib подгруппы периодической таблицы характерны химические свойства, которыми обладает серебро. Как правило он проявляет степень окисления +1. В электрохимическом ряду напряжения металлов занимает одно из последних положений, что говорит о его инертности.

Восстановительные свойства характеризует нормальный электродный потенциал, который описывается уравнением и составляет 0,7978 В:



Вступает в реакцию с O_2 или как назвал Шелле с «огненным воздухом» при увеличении t и p . [3]

Серебро не реагирует с кислородом, азотом и водородом при нормальной t °C. Взаимодействует с простыми веществами с HAl и S , образуя на поверхности из слаборастворимых галогенидов защитный слой, например, CuCl , AgBr , AgCl и сульфида серебра (черно-серые кристаллы). Подобная оболочка образуется, реагируя с сульфидом водорода и растворами [2]

При комнатной температуре серебро растворяется в HNO_3 с образованием нитрата серебра. Серебро растворяет горячая H_2SO_4 конц. при этом образуется Ag_2SO_4 . Из-за того, что образуется защитный слой слаборастворимых HAl на поверхности металла, серебро не взаимодействует с HAl в отсутствие окислителей при обычной температуре, не растворяется в царской водке.

Только Ag_2O и AgO являются устойчивыми из оксидов серебра. Оксид (I) образуется на поверхности серебра в виде тонкой пленки в результате адсорбции кислорода, которая увеличивается с повышением температуры и давления. Суспензия Ag_2O обладает антисептическими свойствами. При температуре $t = 200$ °C Ag_2O разлагается [3].

Большинство солей серебра, за исключением AgNO_3 , AgF , AgClO_4 , мало растворимы. Серебро образует комплексные соединения, которые в основном растворимы в воде. Многие из них имеют практическое значение в химической технологии и аналитической химии, например комплексные ионы $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$ [4].

Так, например, в гальваническом производстве находят применение процессы нанесения цинкового или кадмиевого покрытия из цианистых электролитов. Заводская лаборатория регулярно проводит анализ цианистых электролитов на содержание различных компонентов, в том числе и на содержание цианистого натрия. При проведении анализа на цианид ионы используется раствор аммиака и такие реактивы, как нитрат серебра. [4]

1.1.4 Применение соединений серебра в аналитической химии

В химическом анализе наиболее часто встречаются следующие случаи применения комплексных соединений [5].

1. Образование комплексных соединений с целью растворения осадков, например, растворение AgCl в NH_4OH , при этом образуется растворимое в воде комплексное соединение $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]$

2. Образование комплексных соединений с целью удаления из сферы реакции одного из ионов, мешающего обнаружению другого иона. Например, ионы Fe^{3+} связывают в бесцветный комплекс $[\text{FeF}_6]^{3-}$

3. Образование окрашенных комплексных соединений применяется в случаях, когда комплексный ион имеет более интенсивную окраску, чем составляющие его простые ионы. Например, ион Cu^{2+} с избытком аммиака образует комплексный ион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ интенсивно синего цвета.

1.1.5 Получение

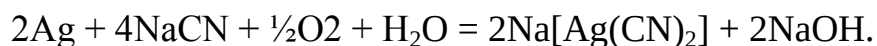
Большая часть серебра (около 80%) добывается одновременно из полиметаллических руд, а также из золотых и медных руд.

Распространенность в природе

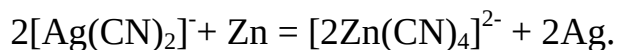
Ag – самый распространённый из благородных металлов; содержание в земной коре $8 \cdot 10^{-6}\%$ по массе, в морской воде $1,5 \cdot 10^{-8} - 2,9 \cdot 10^{-7}\%$, пресной – $2,7 \cdot 10^{-8}\%$. Известно более 60 содержащих серебро минералов: серебро самородное и природные сплавы Ag с Cu и Au; халькогениды (аргентит Ag_2S , пираргирит Ag_3SbS_3 , прустит Ag_3AsS_3 и др.); галогениды (кераргирит AgCl) и др [6]

Однако, природных запасов для нужд современной промышленности недостаточно, а выделение его из руд является дорогостоящим процессом. Следовательно, пути нахождения его выделения из соединений является актуальной задачей.

Метод цианирования- растворение серебра в щелочном растворе цианида натрия с доступом воздуха, используется при извлечении серебра из серебряных и золотых руд [3]:



Серебро выделяют восстановлением цинком или алюминием из растворов комплексных цианидов [3]:



Сначала из черновой меди и медных руд выплавляют серебро, затем образуется анодный шлам при электролитической очистке меди (сплав Доре). [7]

1.1.6 Применение серебра

Серебро используется для изготовления кино- и фотоматериалов [8] , сплавов с Pd, Au, Cu, Zn, контактов, припоев, проводящих слоёв[9], элементов реле в электротехнике и электронике [10], стоматологических сплавов с Au, Cu, Hg, Sn, серебряно-цинковых аккумуляторов, обладающих высокой энергоёмкостью (космическая и оборонная техника), оксидно-серебряных элементов питания часов, монет, ювелирных изделий, украшений, столовой посуды, зеркал, аппаратов в пищевой промышленности, катализаторов (дожигания CO, восстановления NO, эпексидирования этилена, процессов окисления в органическом синтезе) , так же используется в пищевой промышленности для производства фруктовых соков .[11]

1.1.7 Применение в качестве наносеребра

Благодаря высокоразвитой поверхности, нанообъекты из серебра и других драгоценных металлов активно используются уникальным оптическим и биологическим свойствам, таким как поверхностный плазмонный резонанс, гигантское комбинационное рассеяние, гашение или усиление флуоресценции в оптике, аналитической химии, биологии и медицине.

Плазмоника - манипулирование электромагнитным излучением ниже дифракционного предела является одним из наиболее интенсивных применений наночастиц благородных металлов; и создание материалов с отрицательным оптическим показателем преломления (метаматериалов). [12]

Наносеребро используется для подавления (торможения) герпеса и ВИЧ, как бактериальный компонент, так же для изучения биологических эффектов. Используются в медицине для лечения заболеваний. К примеру, для лечения дерматита используют мазь на основе наночастиц серебра, для лечения анемии- капсулы наноразмерные, нанодисперсный SiO_2 для лечения отравлений, для лечения инфаркта миокарда рибофлавин и липолевая кислота (липофлавин). [13-14]

В состав косметических и лечебных средств входит коллоидное серебро для защиты от солнечных ожогов. [15]

В области онкологии НЧ серебра становятся более популярным. Противораковые препараты, которые состоят из наносеребра могут привести к смерти всех клеток, исключить из организма клетки A549 человеческого немелкоклеточного рака легких. Фармацевтический диспергатор карбопол порошок сферических наночастиц серебра диаметром 1–5 нм, глюкоза, триэтаноламин и чистая вода в качестве разбавителя – все это входит в состав препаратов для лечения рака легких. [16]

1.2. Наночастицы

Наночастицы - это частицы размером от 1 до 100 нанометров. В нанотехнологиях частицы являются небольшими объектами и ведут себя как одно целое, принимая во внимание их транспортабельность и их свойства. [17] Частицы классифицируются в соответствии с их диаметром и подразделяются на крупные частицы (охватывают диапазон от 2500 до 10000 нанометров), мелкие частицы (от 100 до 2500 нм) и ультратонкие частицы (наночастицы - от 1 до 100 нм). [18]

Физико-химические параметры могут значительно изменяться по сравнению с собственными параметрами в массивном состоянии из-за большой доли поверхностных атомов, свойственных наночастицам. Наноразмерное состояние многих веществ существенно отличается от массивного состояния. [13]

В то же время с присущим им наноразмерным эффектом многие функциональные материалы точно образуют наночастицы.

1.3 Коллоидные растворы

Коллоидная химия – это наука о физических и химических свойствах дисперсных систем и поверхностных явлениях. Объектами ее изучения являются гетерофазные системы, и одна из фаз находится в раздробленном состоянии. Она стала самостоятельной научной дисциплиной, благодаря накоплению теоретического и практического материала и из-за крайне высокой значимости коллоидных систем и коллоидно-химических процессов в различных областях техники и человеческой деятельности. [19]

Коллоидными растворами называются гетерогенные высокодисперсные системы, в которых вещество, хотя бы одно, находится в коллоидном состоянии. [20]

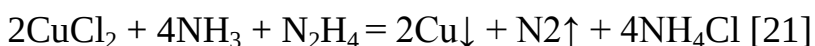
1.3.1 Методы восстановления наночастиц

Существует большое количество методов получения коллоидных растворов, а именно:

Химическое восстановление солей металлов

является наиболее распространенным методом получения коллоидных суспензий. С этой целью, в зависимости от того какой тип металла могут использоваться различные восстановители.

Чтобы получить коллоиды меди, платины, платино-палладиевых биметаллических частиц, золота и применялся гидрат диамина (гидразин-гидрат).

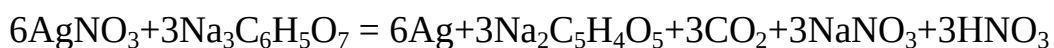


Вместе с другими авторами Глаузингер использовали диамид, формиат натрия, натрия, боран диметиламин, гидроксилламин гидрохлорид, формальдегид, тетрагидридоборат и др.



Метод Туркевича - Цитратный метод

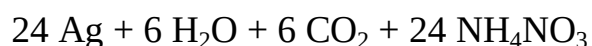
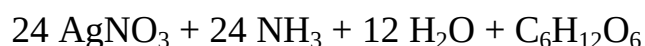
Цитратный метод часто применяется для получения НЧ серебра, хотя у этого метода имеются значительные недостатки. Концентрацию ионов можно определить с помощью процессов роста Мн наночастиц, и скоростью восстановления. Уравнение реакции цитратного восстановления серебра можно выразить следующим образом:



Преимуществом метода является то, что цитрат-анион выступает одновременно как восстановитель и как стабилизатор образующихся частиц.

Изначально происходит образование кластеров. После их взаимодействия с цитрат-анионом происходит агрегация в крупные частицы. Когда достигается критический размер 50-100 атомов серебра или диаметр кластера 1-1,5 нм, рост по механизму конденсации прекращается. Так же нужно отметить, что если размеры частиц увеличиваются, то это ведет к уменьшению ионов серебра на поверхности кластера. Наночастицы серебра, образованные этим механизмом, имеют сферическую форму, узкое распределение по размерам и устойчивы к агрегации. [23]

С помощью глюкозы НЧ серебра получали в водных растворах путем восстановления ионов серебра. Декстроза является сразу и восстановителем, и стабилизатором. Полученные частицы исследовали на спектрофотометре. Для того, чтобы увеличить скорость протекания реакции использовали NH_4OH . В различных условиях проводили реакцию восстановления. [24].



Методы контроля размера наночастиц, используемые в научной практике, включают в себя: использование полимерных матриц, позволяющих контролировать размер нанокластеров, защиту полимеров; физические методы контроля размеров (обработка ультразвуком, рентгеновское облучение и использование токов высокой чистоты). Изменение размера нанокластеров металлов также достигается изменением природы восстановителя. [24]

В пределах 2-8 нм. позволяет получать НЧ при восстановлении - NaBH_4 . Когда, например, восстанавливаешь $\text{NH}_2\text{-NH}_2$, т.е более мягким восстановителем это приводит к образованию крупных Ме НЧ с размерами от 15 до 30 нм. Можно получить практически монодисперсные серебрянные НЧ, если изменить условия восстановления. [25]

От условия реакции: концентрации и t зависят структура и размер продукта. К примеру сказать, в конечном продукте превышают НЧ с некорректной формой, только тогда, когда идет температурный спад до 120 или подъем до 190. Ме серебро выпадет в осадок, если начальная концентрация AgNO_3 превысит 0,1 М. При увеличении времени реакции могут быть получены НЧ серебра различных размеров.

Известны в неводных средах способы получения НЧ серебра [3]. Серебряные НЧ определенного размера синтезированы с использованием модифицированного процесса с высокой молекулярной массой, где AgNO_3 в присутствии стабилизаторов восстанавливается этандиолом-1,2, таких как повидон. Предполагается, что морфологию определяет селективная адсорбция повидона (ПВП) на различных кристаллографических поверхностях серебра. Тогда как принцип селективности для этих систем еще не полностью исследован.

Процесс разрушения наночастиц проникал в запрещенную энергетическую зону и вызывал процесс испускания или поглощения электромагнитного излучения атомами (многофотонный процесс), так же наблюдался при прохождении через энергию активации (энергетический барьер): количество энергии, необходимое для разрушения наночастиц. В этаноле оптические измерения НЧ серебра показывают при 395 нм. максимум, и он относится к поверхностному плазмонному резонансу, что соответствует сферическим серебряным наночастицам 5-8 нм. [23]

Для получения монодисперсных НЧ серебра в однофазных системах в роли других органических восстановителей используют этиленгликоль, [26-27] системы три-*n*-октил-фосфин-три-*n*-октилфосфиноксид, олеиновая кислота—олеиламин [28-29], три-*n*-октил-фосфин, [30] *N,N*-диметилформамид, [31] этанол, [32] и др.

2) Фотохимический синтез коллоидов

Двумя способами может протекать фотохимический синтез коллоидов может: радиолитическим восстановлением солей металлов под действием сольватированных электронов и свободных радикалов или фотолизом фотолабильных комплексов металлов. В многочисленных работах Хенлайна и Белони описывается получение переходных коллоидов Cd, Tl, Sn, благородных и цветных металлов путем радиолиза. При фотолизе в УФ и видимой областях спектра получены коллоиды Au, Ag, Pt в растворах полимеров, поверхностно-активных веществ и в микроэмульсиях. [33]

3) Переходные металлы металлоорганических соединений их термическое разложение

Для получения металлических коллоидов при термическом разложении в мягких условиях широко используется способность ряда металлоорганических соединений переходных металлов. Таким образом, в результате разложения карбониллов металлов подгруппы VI, Co, Fe, Ni, Pd и Pt были получены соответствующие коллоиды металлов. [3]

1.4 Общая характеристика восстановителя

Глюкоза, или сахар виноградный, или декстроза (D-глюкоза), $C_6H_{12}O_6$ - органическое соединение, моносахарид (гидроксиальдегид с шестью атомами, гексоза), на планете в живых организмах, является одним из самых распространенных источников энергии. Мы его можем встретить в соке, во фруктах и ягодах, в том числе и винограда, из него происходит название этого вида сахара. Звено глюкозы является рядом дисахаридов (мальтоза, лактоза и сахароза) и частью полисахаридов (целлюлоза, крахмал, гликоген), которые, например, в пищеварительном тракте распадаются на глюкозу и фруктозу.

Глюкоза кристаллизуется в мёде и, вероятнее всего, была известна людям давно. В чистом виде его выделили через большой промежуток времени: получил его в 1747 году из виноградного сока немецкий химик А. Маргграф. Из того же виноградного сока осадил кристаллы α -D-глюкозы Ж. Л. Пруст в 1801 году. При помощи этих экспериментов название виноградного сахара закрепилось за глюкозой.

К. С. Кирхгоф получил сладкое сиропообразное вещество нагреванием картофельного крахмала с серной кислотой. Он получил сироп, в результате оптимизации процесса, который кристаллизовался при стоянии. Так же Кирхгоф хотел сжать полученную массу в твёрдый продукт и продать ее. Ему это сделать не удалось, потому что поставки сахара были восстановлены, т.к Наполеон потерпел поражение.

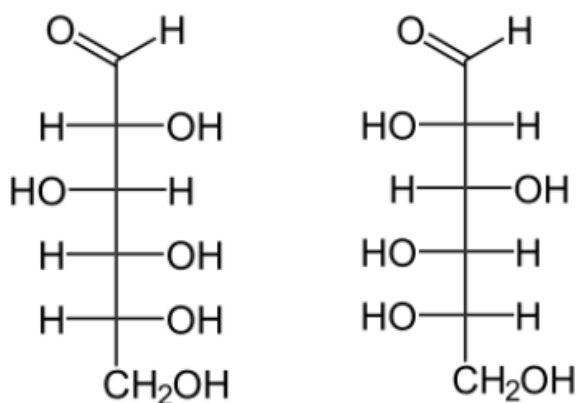
Французским химиком Соссюром был изучен процесс производства глюкозы. Он обнаружил, что крахмал гидролизуеться, в результате чего разрушаются связи между углеводными фрагментами, и одна молекула воды расходуется на разрыв. Также было обнаружено, что сладости, сделанные из глюкозных сиропов, не такие сладкие, как сладости, сделанные из сахарозы. Именно поэтому производство глюкозы было организовано в Германии и других европейских странах.

Тогда промышленная декстроза получалась в форме сиропа, так как была недостаточно чистой. Её кристаллизовали из воды или использовали органические растворители. Единственной твердой формой, высвобождаемой в больших количествах, была расплавленная глюкоза: сироп выливали в формы, где он затвердевал.

В 1923 году Уильям Б. Ньюкирк в США запатентовал промышленный процесс производства глюкозы. В этом методе был полный контроль условий кристаллизации, благодаря этому глюкоза в виде чистых крупных кристаллов осаждалась из раствора. [34]

1.4.1 Строение молекулы

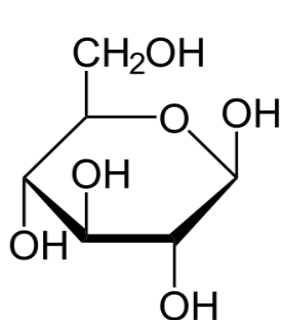
К классу альдогексоз относится декстроза, это шестиатомный полигидроксиальдегид, который содержит, СНО группу и пять ОН групп. Хиральными по своей структуре являются 4 атома углерода, следовательно, существует шестнадцать стереоизомерных альдогексоз: одни получают синтетическим путем, другие встречаются в природе. В конце XIX Э.Фишер создал особую конфигурацию хиральных центров глюкозы. С помощью разложения углеродной цепи сахаров и реакций накопления ему удалось это сделать. Всем известен моносахарид, который встречается в природе - D-глюкоза, но также существует его энантиомер - L-глюкоза, и он не распространён в природе. [35]



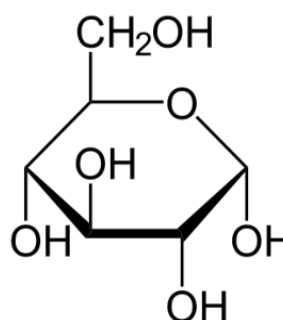
D-глюкоза (слева) и L-глюкоза (справа)

D-глюкоза существует в циклической форме, образованной в результате присоединения ОН-группы при углероде С-5 к альдегидной группе, но довольно часто она представлена в линейном виде. Полученный циклический полуацеталь стабилен: в растворах и в кристаллической форме в растворах и кристаллической форме D-глюкоза более чем на 99 % находится в форме полуацетала. В общем, эту форму называют пиранозной (от названия пиран — шестичленный гетероцикл с одним атомом кислорода), а циклическую D-глюкозу называют D-глюкопиранозой. В полуацетальном

атоме углерода, при описанной циклизации, появляется новый стереоцентр, поэтому D-глюкопираноза может существовать в форме двух диастереомеров, называемых аномерами: α -D-глюкопираноза и β -D-глюкопираноза (или кратко: α -D-глюкоза и β -D-глюкоза; α -аномеро и β -аномеро). Циклические формы углеводов удобно представлять, используя проекции Хеуорса - шестичленные идеализированные циклы с заместителями над и под плоскостью цикла. [35]

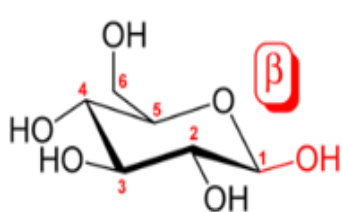


β -D-Глюкопираноза

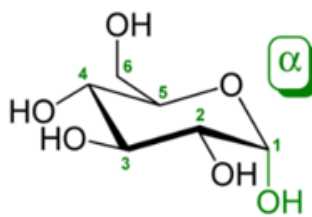


α -D-Глюкопираноза

Структура молекулы глюкозы может быть показана с помощью конформации «кресло». С этой точки зрения все гидроксильные группы D-глюкопиранозы находятся в экваториальных положениях (за исключением аномерной, которая может находиться в аксиальном или экваториальном положении в зависимости от аномера). Экваториальные позиции по сравнению с аксиальными более выгодны: это объясняет, почему глюкоза является наиболее распространенным моносахаридом.

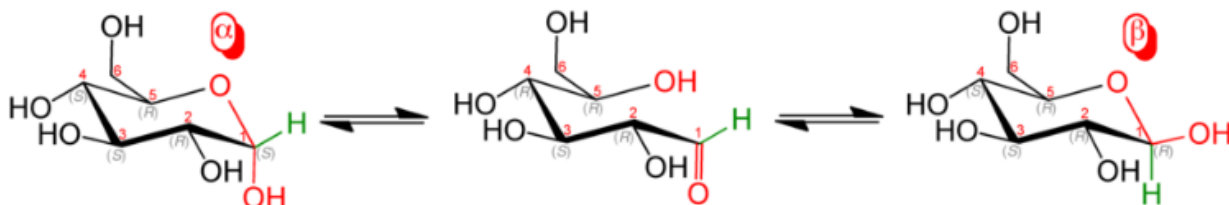


β -D-Глюкопираноза



α -D-Глюкопираноза

α -D-глюкопиранозы и β -D-глюкопиранозы в растворах взаимопревращаются и находятся в равновесии благодаря образованию формы с открытой цепью. Равновесная доля α -аномера при 31 ° C составляет 38%, а более стабильный β -аномер составляет 62%. Чистые аномеры могут быть получены в кристаллической форме: α -аномер кристаллизуется из воды в форме моногидрата, а β -аномер кристаллизуется из пиридина.



Равновесие между конформерами D-глюкозы [36]

1.4.2 Физические свойства

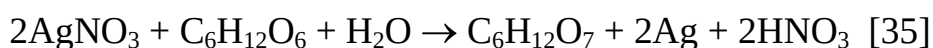
Декстроза - кристаллическое вещество не имеет запаха и цвета. На вкус сладкая. D-глюкоза представлена в трех кристаллических формах: безводная α -D-глюкопираноза, моногидрат α -D-глюкопиранозы и безводная β -D-глюкопираноза (хотя также описывается моногидрат β -D-глюкопиранозы). Безводные формы имеют орторомбические кристаллы и моноклинный гидрат. Эти 3 формы различаются по $t_{пл}$: при 146 °C плавится α -аномер, при 83 °C - его моногидрат, 148–150 °C - β -аномер.

Аномеры D-глюкопиранозы являются оптически активными: удельное вращение α -аномера составляет + 112,2 °, β -аномера составляет + 18,9 °. При растворении оба аномера становятся мутаротированными, то есть они становятся равновесной смесью, состоящей из 62% β -аномера и 38% α -аномера. Удельное вращение этой смеси составляет + 52,7 °. [36]

1.4.3 Химические свойства

Глюкоза может быть восстановлена до гексатома (сорбита). Окисление глюкозы, согласно методу окисления, может привести к трем продуктам: глюконовая кислота (окисление альдегидной группы), глюкуровая кислота (первичная группа OH также окисляется) или глюкуроновая кислота (окисление только первичной группы OH).

Из-за высокой восстановительной способности глюкозы на начальной стадии образуется огромное количество небольших кластеров, что приводит к дальнейшей необратимой агрегации более крупных агломератов. Декстроза является одновременно стабилизатором и восстановителем. Продукт окисления глюкозы – глюконовая кислота – может адсорбироваться на поверхности НЧ и контролировать их рост. В этих условиях полученные серебряные наночастицы не имеют тенденции к агрегации. Примерная схема химической реакции:



Декстроза Альдоновая кислота (D-глюконовая)

Для получения наночастиц (НЧ) серебра применяется реакция Толленса [37]



где RCHO – альдегид или углевод.

1.4.4 Биологическая роль

Глюкоза - продукт, который образуется в цикле Кальвина и является фундаментальным в фотосинтезе.

Глюкоза у животных и людей приходится важнейшим и общезначимым энергетическим источником для обменных процессов. Декстроза представляет собой гликолизный субстрат, во время которого она может окисляться в анаэробных условиях до солей молочной кислоты

(лактаты), а в аэробных условиях до солей пировиноградной кислоты (пируваты). [38]

Полимер глюкозы - целлюлоза является основным компонентом клеточных стенок всех высших растений. Глюкоза откладывается у растений в виде крахмала, у животных в виде гликогена. Животным глюкоза помогает пережить морозы. Так, у некоторых видов лягушек уровень глюкозы в крови повышается до зимы, поэтому их тела способны противостоять замерзанию во льду.

ГЛАВА 2. Обсуждение результатов исследования

2.1 Синтез наночастиц серебра

Для того чтобы исследовать влияние концентрации восстановителя на свойства коллоида металла, было получено пять растворов коллоидного серебра с разной степенью разбавления (таблица 1).

Таблица 1. Условия проведения синтеза коллоидов серебра

При комнатной температуре или при нагревании до 40 °С					
$C_6H_{12}O_6$	4,25 мл	4,25 мл	4,25 мл	4,25 мл	4,25 мл
	0,0001	0,001	0,01	0,1	1
	моль/л	моль/л	моль/л	моль/л	моль/л
NH_4OH	pH=8,9,10,1	pH=8,9,10,1	pH=8,9,10,1	pH=8,9,10,1	pH=8,9,10,1
	1	1	1	1	1
$AgNO_3$	Гидрозоль	Коллоид	Коллоид	Наилучший	Наилучший
25 мл	не	быстро	быстро	выход и	выход и
0,0001	образовался	разрушался	разрушался	стаб.	стаб.
моль/л				наночастиц	наночастиц
	Коллоидны	Коллоидны	Коллоидны	Коллоидны	Коллоидны

	й раствор 1	й раствор 2	й раствор 3	й раствор 4	й раствор 5
--	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------

Для получения раствора соли 0,0001 г химически чистого нитрата серебра растворяли в 1 л воды.

Важной задачей является использование методов «зеленой химии» при осуществлении синтеза, то есть создание наночастиц без применения токсичных растворителей и реагентов. Подходящим восстановителем является глюкоза, которая обладает альдегидной группой и достаточно большой молекулярной массой для последующей стабилизации образующегося наносеребра. Для получения растворов восстановителя с нужной концентрацией на аналитических весах брали навеску х/ч глюкозы 18,016 г и растворяли в конической колбе на 100 мл. Последующие концентрации были получены последовательным разбавлением исходного раствора. Все используемые концентрации представлены в таблице 1.

Синтез проводился при постоянном перемешивании при комнатной температуре или при легком нагревании в течение 10 минут. В более высоких концентрациях гидрозоли выпадали в течение 10 минут. При использовании менее концентрированных растворов время могло увеличиваться до нескольких часов.

В результате чего образовывались коллоидные растворы от светло-коричневого до серо-зеленого цвета в зависимости от концентрации глюкозы и количества аммиака.

Из литературных источников известно, что серебро лучше выпадает из щелочных растворов. [39] Поэтому в нашем исследовании мы проводили синтез при разных значениях pH (8-11), который создавался водным раствором аммиака (Таблица 1).

Снятие спектра в области длин волн от 320 до 630 нм однозначно доказывает присутствие сферических наночастиц серебра, для которых

характерна полоса поверхностного плазмонного резонанса (ППР) в области 410-440 нм. Результаты представлены на рис.1



Рис.1 Полоса поверхностного плазмонного резонанса

Интересно отметить тот факт, что при нагревании коллоидные растворы как быстрее образовывались, так и быстрее теряли свои свойства (частицы металлического серебра оседали на дно).

Также при использовании концентрации восстановителя (глюкозы) 0,0001 моль/л коллоидные растворы ни при одном значении pH получить не удалось. При восстановлении серебра раствором глюкозы с концентрацией 0,001 моль/л коллоид быстро разрушался, о чем свидетельствовало отсутствие пика плазмонного резонанса при снятии спектра.

2.2 Определение фунгицидной активности

Полученные гидрозоли изучали на наличие противогрибковой активности *in vitro* в лаборатории микробиологии ТГПУ им. Л.Н.Толстого.

Исследуемые коллоидные растворы были проверены на 8 грибах-фитопатогенах.

-*Fusarium oxysporum*, *Fusarium moniliforme* – возбудителях фузариозов зерновых колосовых культур.

Alternaria alternata- паразитирует в организме растения, животного и человека. Относится к роду плесневых грибов.

-*Venturia inaequalis* – возбудитель парши яблони.

-*Bipolaris sorokiniana* – возбудителе корневых гнилей.

-*Pleurotus ostreatus* – съедобный гриб.

-*Sclerotinia sclerotiorum* – возбудитель белой гнили.

- *Rhizoctonia solani* - поражает клубни, стебли, столоны и корни картофеля.

Перед экспериментом подготовили посуду. Для это промывали чашки Петри, ополоснули дистиллированной водой, завернули в бумагу и погрузили в автоклав для стерилизации.

Приготовление картофельно-сахарозной агаризованной питательной среды осуществлялось следующим образом: брали 200 г картофеля и отваривали в 1 л воды в течении одного часа. Жидкость, которая образовалась после варки картофеля процеживали через марлю. Затем добавляли 20 г сахарозы и 20 г агар-агара. Для их полного растворения содержимое колбы нагревали.

Дисперсные системы серебра с использованием химического восстановителя - глюкозы анализировались в полученной концентрации. Затем отбирали 5 мл исследуемого раствора и добавляли 45 мл питательной среды. Для стерилизации колбы закрывали ватными пробками и помещали в автоклав.

Питательная картофельно-сахарозная агаризованная среда является контрольной пробой.

Для достоверности полученных результатов эксперимент проводился в трех повторностях (в таблице представлено среднее значение).

Затем производилась маркировка на чашках Петри, где обязательно указывался вид гриба и концентрация полученного наносеребра. Разливали

среду с препаратом в чашки Петри и оставляли при комнатной температуре до того момента, когда произойдет полное застывание агар-агара. Далее осуществляли посев грибов-фитопатогенов на поверхность питательной среды посредством бактериологической петли, прокаленной над пламенем спиртовой горелки.

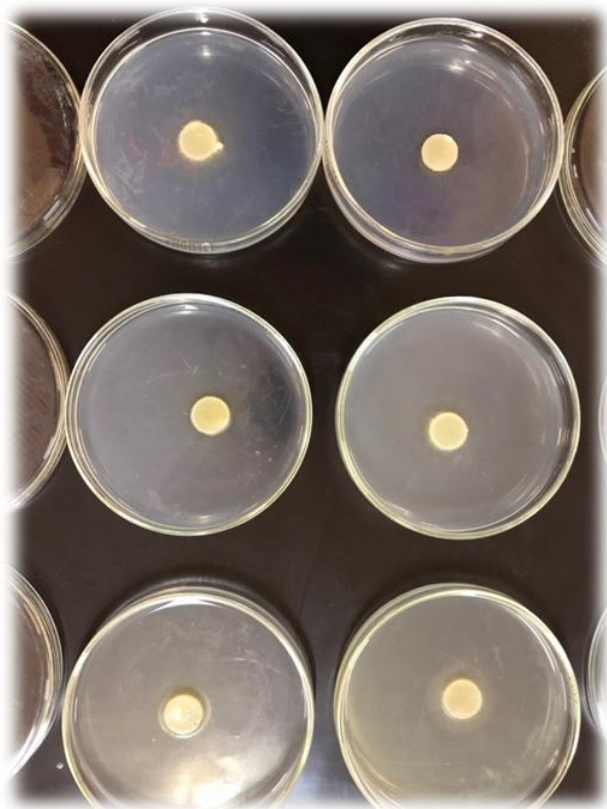


Рис. 2 Рост мицелия

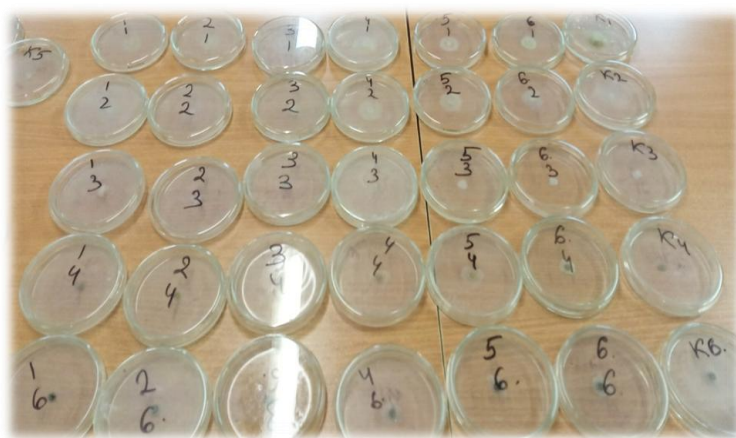


Рис. 3 Изображение чашек Петри после посева 8 штаммов

Биологическую эффективность рассчитывали по формуле Эбботта:

$$B = \frac{(R_x - R_o)}{R_x} \cdot 100\%,$$

где B – биологическая эффективность, %;

R_x – показатель развития болезни в контроле;

R_o – показатель развития болезни в опыте.

Результаты изучения фунгицидной активности на 3-е сутки представлены в таблице 2.

Таблица 2. Средний диаметр зоны распространения грибов-фитопатогенов.

В-во Гриб	1. Кол.р-р с конц. глюкозы 0,001 моль/л	2. Кол.р-р с конц. глюкозы 0,01 моль/л	3. Кол.р-р с конц. глюкозы 0,1 моль/л	4. Кол.р-р с конц. глюкозы 1 моль/л	Контроль (H ₂ O)	Средняя величина биолог. эффек-ти
1 <i>Sclerotinia sclerotiorum</i>	4	7	9	9	9,5	23,65%
2 <i>Alternaria alternata</i>	14	15	14,5	13	22,5	37,25%
3 <i>Fusarium moniliforme</i>	20	29	17	16	35	45,5%

4	11	16	16	15	23	36,75%
<i>Pleurotus ostreatus</i>						
5	15	19	16	14	21	23,9%
<i>Bipolaris sorokiniana</i>						
6	10	27	13	12	36	57%
<i>Rhizoctonia solani</i>						
7	10	15	7,5	5	18	47,75%
<i>Venturia inaequalis</i>						
8	21,5	28	18	17	34,5	39%
<i>Fusarium oxysporum</i>						

Таким образом, данные показывают, что синтезированные наночастицы существенно ингибируют рост микроорганизмов по сравнению с контролем в качестве, которого выступала дистиллированная вода. Максимальное подавление роста происходит у грибов вида *Fusarium*, которые паразитируют на зерновых культурах, *Venturia inaequalis* – возбудителе парши яблони и *Rhizoctonia solani* – поражающий картофель. Наиболее эффективными являются растворы коллоидного серебра, полученные из раствора AgNO_3 с молярной концентрацией глюкозы 1 и

0,1 моль/л.

Результаты анализа фунгицидной активности грибов-фитопатогенов под влиянием глюкозы с разной концентрацией на 3 сутки.

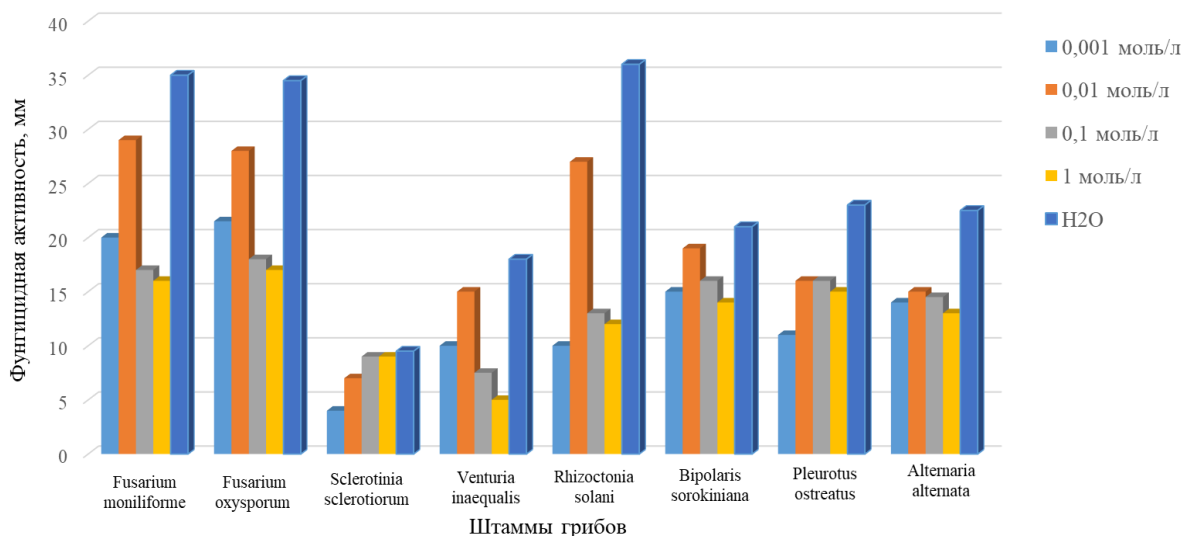


Рис 4. Результаты анализа фунгицидной активности

2.3. Определение всхожести и энергии прорастания семян

Известно, что немаловажную роль в сельском хозяйстве играет защита посевного материала от различного вида патогенных микроорганизмов. Вследствие этого факта мы изучали такие характеристики семян, как всхожесть и энергия прорастания. В качестве объекта исследования была выбрана пшеница мягкая озимая сорта «Омская 4», предоставленная сотрудниками Тульского НИИСХ филиала ФИЦ «Немчиновка» Плавского района.

Семена пшеницы выдерживали течение 2 с в 0,25%-ном растворе KMnO_4 , затем помещали в чашку Петри на фильтровальную бумагу. В чашку Петри добавили исследуемый раствор в соответствии с таблицей 1 и среду Кнопа с микроэлементами по Хонгланду в соотношении 10:1. В контрольных экспериментах использовали все растворы глюкозы, раствор нитрата серебра и дистиллированную воду со средой Кнопа.

Согласно ГОСТу 12038-84 контроль энергии прорастания осуществлялся на 3 сутки, а всхожести на 7 сутки и определялся в процентах от общего количества семян. Эксперимент проводили в трех повторностях, для усреднения и повышения достоверности полученных данных.

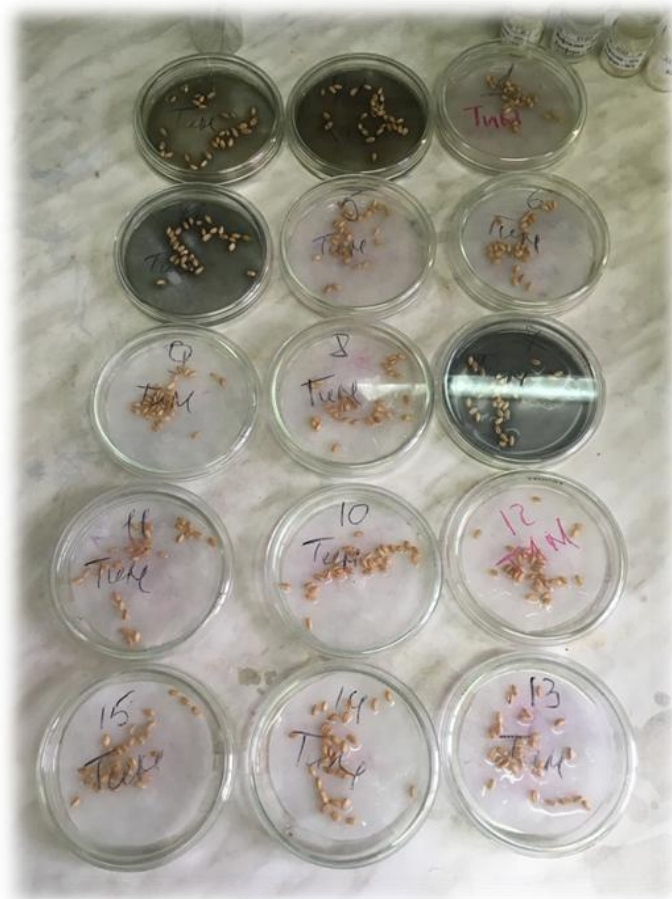


Рис. 5 Посев пшеницы- 3-е сутки

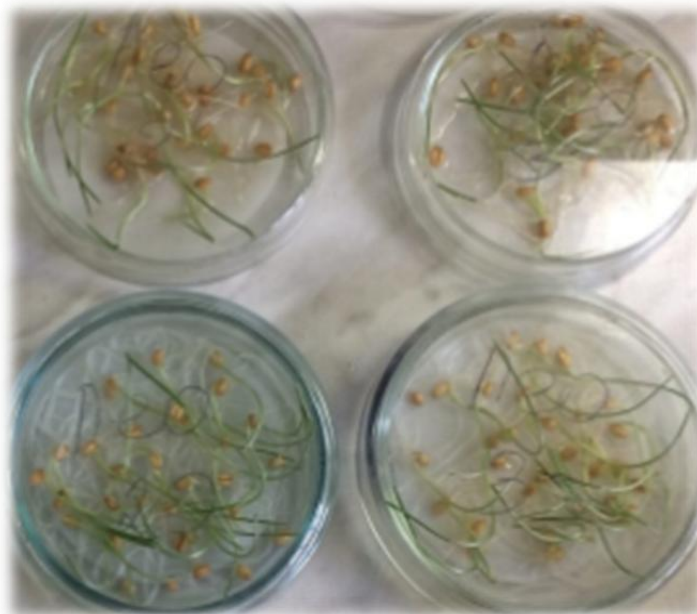


Рис. 6 Проросшая пшеница на 7-е сутки

В ходе исследования, были получены следующие данные (средние значения), указанные в Таблицах 3-5.

Таблица 3. Прорастание семян с концентрацией $C_6H_{12}O_6 = 0,01$ моль

№ чашки	рН	3 день	6 день	9 день
1	8	24	26	29
2	9	16	19	27
3	10	17	25	26
4	11	11	20	27
контроль (H ₂ O)		16	16	20
контроль нитрат серебра		15	19	20

По таблице 3 можем заметить, что прорастание семян с раствором глюкозы 0,01 моль/л в течении 9 дней значительно увеличилось.

Таблица 4. Прорастание семян с концентрацией $C_6H_{12}O_6 = 0,001$ моль

№ чашки	рН	3 день	6 день	9 день
1	8	15	25	22
2	9	18	25	25
3	10	18	26	26
4	11	0	0	0
Контроль (H ₂ O)		16	16	20
контроль нитрат серебра		15	19	20

В чашке Петри в которой находился 0,001 моль/л раствор глюкозы при рН=11 ничего не проросло, возможно, оба фактора является не благоприятной средой, для прорастания семян.

В связи с вышеуказанными значениями, мы видим, что растворы наночастиц серебра полученные при концентрации восстановителя 0,01 моль/л при значениях рН 8 и 9 улучшают тестируемые показатели качества семян по сравнению с водой.

Следует отметить, что растворы, содержащие глюкозу в концентрации 0,001 моль/л были сопоставимы с контролем.

Коллоид с 0,1 М и с 1 М раствором глюкозы не дал никаких результатов, семена не проросли. Возможно, это связано с превышением допустимого содержания сахара в среде для прорастания.

Таблица 5. Длина побегов (15 р-ров)

1ч	2ч	3ч	4ч	5ч	6ч	7ч	8ч	9ч	10ч	11ч	12ч	13ч	14ч	15ч
5,4	8,5	6,6	7,2	11,2	13,3	13,7	47,7	0	7,85,5	11,8	12,8	36,4	15,2	14,6
8,6	7,6	6,3	6,5	6,42,4	14,0	11,9	12,5		8,88,1	15,2	12,2	13,4	14,1	14,6
7,4	6,7	6,9	8,1	2,512,	11,9	10,8	9,69,6		7,08,6	13,5	13,1	14,5	12,2	11,1
7,9	3,9	7,2	8,0	912,	14,2	11,4	9,611,		6,25,0	16,6	15,8	14,3	12,3	15,1
8,4	9,6	7,5	5,0	514,	11,5	17,8	11,11,		7,26,0	13,4	13,7	69,7	11,6	13,12,
6,1	6,4	8,6	7,4	012,	10,1	14,7	65,5		5,25,4	16,2	11,7	12,6	8,68,8	611
6,9	2,6	6,3	6,4	010,	13,5	13,6	14,6		5,84,1	14,5	9,214,	9,313,	11,8	13,3
6,2	9,4	5,6	6,3	312,	12,3	10,9	13,3		2,518,	18,2	213,	814,	16,2	13,5
7,5	3,2	8,2	5,5	99	12,7	11,13	9,16,4			14,5	210,	713,	14,3	1113,
4,7	4,3	7,3	7,1	10,7	12,0	98,4	11,5			15,0	511,	11,9,3	14,5	23,6
5,2	7,5	5,4	3,2	12,5	6,412,	14,3	84,5			10,0	813,	16,6	13,3	6,24,2
2,5	8,6	4,3	3,5	10,8	013,	9,314,	5,43,2			13,3	414	15,5	14,4	6,75
1,2	2,2	6,6	4,4	11,9	210,	210,	1,7			13,1	15,1	14,9	13,12,	5,7
5,3	3,5	8,4	2,7	912,	10,9	10,2				15,0	9,76,3	7,87,1	512,	
2,3		5,4	8,7	310	11,7	10,8				4,13,8	6,33,8	7,16,2	25	
3,8		4,6	3,4	7,813,	6,07,5	3,31,2				5,17,0	1,32,7		53,5	
4,1		2,3	5,0	14,5	6,14,9					7,63	2,0		3,2	
2,1		2,5	5,3	3,13,6	5,57,2					76,4			2,1,1	
1,4		2,2		2,03,0	3,2					5,07,5				

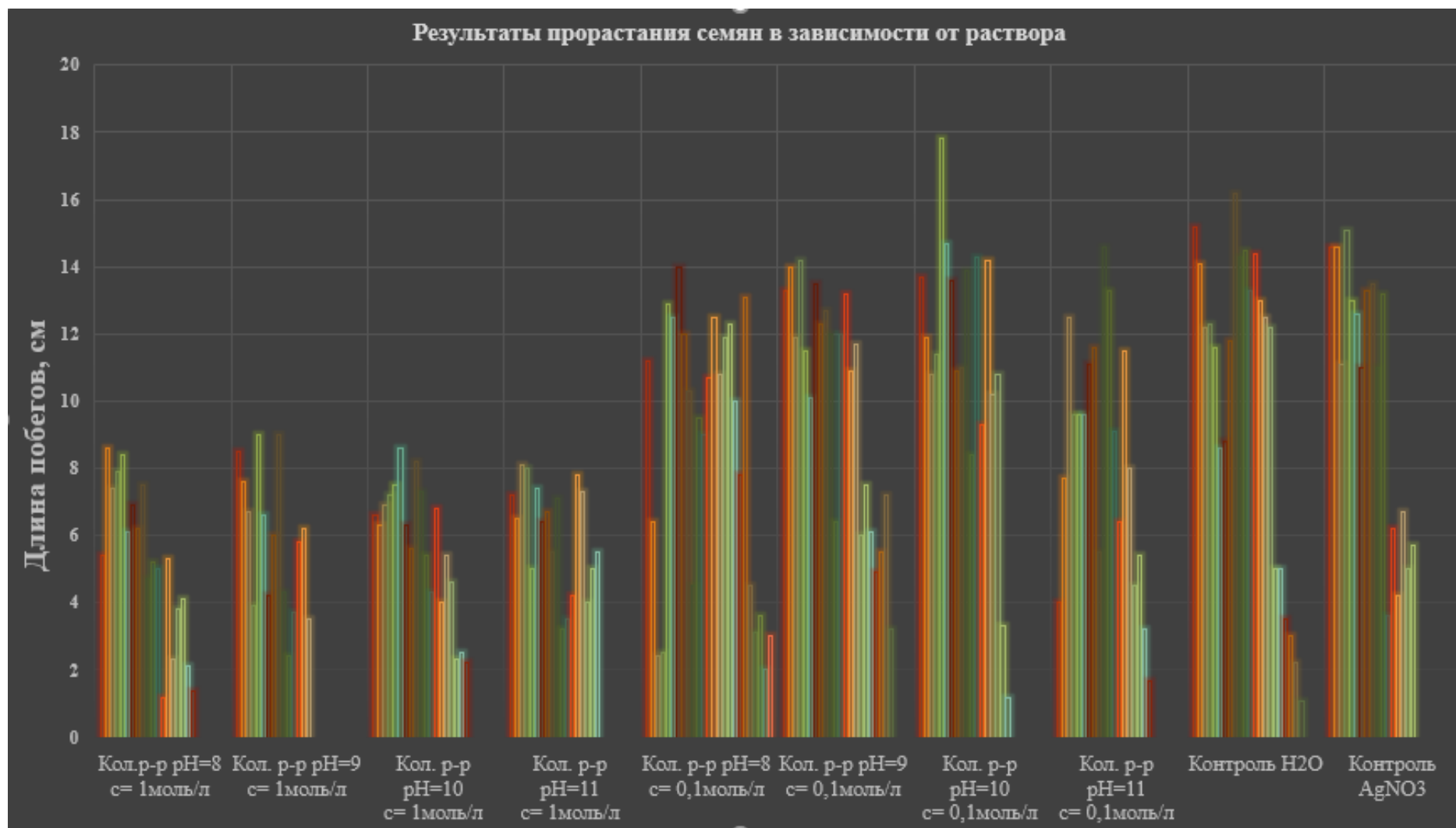


Рис 7. Результаты прорастания семян

На гистограмме мы можем увидеть, что побеги в коллоидных растворах при $\text{pH} = 8,9,10,11$ с концентрацией 1 моль глюкозы по сравнению с контролем проросли хуже. Возможно, это связано с превышением допустимого содержания сахара в среде для прорастания.

В растворах с концентрацией = 0,1 моль/л при $\text{pH} = 8,9,11$ длина побегов сопоставима с контролем, а в растворе при $\text{pH} = 10$ энергия прорастания максимальна.

Выводы

Согласно задачам и цели, а также по результатам проведенной работы были сформулированы следующие выводы:

1. Оптимальными условиями синтеза и дальнейшего устойчивого состояния являются: концентрация глюкозы, используемой в качестве восстановителя, 1 и 0,1 моль /л; нормальные условия (20-25 °С), концентрация нитрата серебра 10^{-3} моль/л, водно-аммиачная среда (pH=8-10).
2. Синтезированные наночастицы существенно ингибируют рост микроорганизмов по сравнению с дистиллированной водой, в особенности для грибов рода *Fusarium*, *Venturia inaequalis* и *Rhizoctonia solani*. Максимальная эффективность достигается при концентрацией глюкозы 1 и 0,1 моль/л.
3. Полученные растворы наночастиц серебра в целом способствуют всхожести и лучшему проростанию семян зерновых культур.

Результаты работы были доложены на XXXII международной научно-практической конференции: «Научный форум: Медицина, биология и химия». Москва 2020 г.

Список литературы

1. Пятницкий И. В. Аналитическая химия серебра. / Пятницкий И. В., Сухан В. В., - М.: Наука, 1975. - 264 с.
2. Справочник химика. Основные свойства неорганических и органических соединений. / под ред. Б. П. Никольского. - Л: Химия, 1971 – 1168 с.
3. Методы получения мелкодисперсных наночастиц коллоидного серебра. / Игнатов И., Мосин О. В. [Электронный ресурс]. - URL: <https://naukovedenie.ru/PDF/85TVN314.pdf>
4. Тураев Д. Ю. Извлечение серебра и других ценных компонентов реагентным способом из раствора, образующегося после анализа на цианиды аргентометрическим титрованием промышленных электролитов цианистого цинкования и кадмирования/ Тураев Д. Ю. // Успехи в химии и химической технологии. – 2011. – 9 (125). – 67-70.
5. Шапиро С.А. Аналитическая химия. Изд. 2-е, переработ. Учебник для техникумов. / Шапиро С.А., Шапиро М.А. – М.: «Высш. Школа», 1971 – 342 с.
6. Лидин Р. А. Химические свойства неорганических веществ. / Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. - М.: АРГАМАК-МЕДИА, 2014 – 480 с.
7. Карабасов Ю.С. Металлургия и время. / Карабасов Ю.С., Черноусов П.И., Коротченко Н.А. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2018 – 216 с.
8. ГОСТ Р ИСО 5817-2009. Сварка. Сварные соединения из стали, никеля, титана и их сплавов, полученные сваркой плавлением (исключая лучевые способы сварки). Уровни качества. - М.: Стандартиформ, 2011. – 18 с.
9. ГОСТ 6836-2002. Серебро и сплавы на его основе. Марки. – М.: Стандартиформ, 2006. – 12 с.

10. ГОСТ Р 53177-2008. Вакуумная техника. Определение характеристик масс-спектрометрического метода контроля герметичности. – М.: Стандартинформ, 2009. – 8 с.
11. ГОСТ Р 52186-2003. Консервы. Соки фруктовые восстановленные. Технические условия. - М.: Стандартинформ, 2010. – 14 с.
12. Низамов Т.Р. Синтез и химическое модифицирование поверхности анизотропных наночастиц серебра. / Низамов Т.Р. – Москва, 2014. – 153 с.
13. М.Г. Григорьев. Использование наночастиц серебра против социально значимых заболеваний / М.Г. Григорьев, Л.Н. Бабич. // Молодой ученый. - 2015. - № 9. – С. 396–401.
14. Л.С. Сосенкова. Наночастицы серебра малого размера для исследований биологических эффектов / Л.С. Сосенкова, Е.М. Егорова. // Журнал физической химии. - 2011. - Т. 85. № 2. – С. 1–10.
15. В.А. Теплов. Лечебно-косметическое средство для защиты кожи от солнечных ожогов // Патент РФ № 2460797, 2013. Бюлл. № 5.
16. L. Jinjun, S. Weiyi, L. Qiangbay. Nano-silver anti-cancer composition for treating lung cancer as well as preparation method and application thereof // Patent CN № 103933067, 2014.
17. Module 3: Characteristics of Particles - Particle Size Categories. [Электронный ресурс]. - URL: <http://www.epa.gov/apti/bces/module3/category/category.htm>
18. Small particles, big impacts: A review of the diverse applications of nanofluids. / Robert Taylor, Sylvain Coulombe, Todd Otanicar и др. [Электронный ресурс]. - URL: <https://asu.pure.elsevier.com/en/publications/small-particles-big-impacts-a-review-of-the-diverse-applications->
19. В. Ф. Марков. Коллоидная химия электронное учебное пособие «Уральский Федеральный университет им. Б. Н. Ельцина» / В. Ф. Марков, Т.

- А. Алексеева, Л. А. Брусницына и др. – Екатеринбург.: Издательство Уральского университета - 2015 – 188.
20. Гельфман М.И. Коллоидная химия / М.И. Гельфман, О.В. Ковалевич, В.П. Юстратов. – СПб.: Лань, 2003. – 336.
21. Н.Н Беглецова. Получение коллоидного раствора наночастиц меди с использованием катионного поверхностно-активного вещества. / Н.Н Беглецова, Е.И Селифонова, А.М Захаревич и др. // Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г Чернышевского, г.Саратов, Россия.
22. Пугачёв А.Д. Синтез наночастиц серебра боргидридным методом и их применение. / Пугачёв А.Д., Колесников В.А. // Научное сообщество студентов XXI столетия. Технические науки. – НП «Сибирская ассоциация консультантов», 2012 – 130-138 с.
23. Крутяков Ю.А. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы. / Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю. // Успехи химии – Москва, 2008 – 269 с.
24. Вегера А.В. Синтез и физико-химические свойства наночастиц серебра / Вегера А.В., Зимон А.Д. // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2006. - №5 – С. 60-64.
25. Кузьмина, Л.Н.Получение наночастиц серебра методом химического восстановления [Текст] / Л.Н.Кузьмина, Н.С.Звиденцова, Л.В Колесников // Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. – 2007. - Т. 30 – С.7 -12.
- 26.P.-Y.Silvert «Preparation of colloidal silver dispersions by the polyol process/ P.-Y.Silvert, R.Herrera-Urbina, N.Duvauchelle // J.Mater. Chem., 1996–573 - 577 с.
27. Y.Sun Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles/. Y.Sun, Y.Xia. // Science, 2002–298 с.

28. M.Green Synthesis of dispersed and stabilized silver nanoparticles in acidic media/ M.Green ,N.Allsop, G.Wakefield // J. Mater. Chem., 2002–12 с.
29. S.-W.Kim Synthesis of monodisperse palladium nanoparticles/ S.-W.Kim, J.Paark, Y.Jang. // Nano Lett., 2003–3 с.
30. Z.Chen Ultrasonic-assisted synthesis of starch-stabilized silver nanoparticles/ Z.Chen, L.Gao.// Mater. Res. Bull., 2007–42 с.
31. LPastoriza-Santos A green method for synthesis of silver nanodendrites/ LPastoriza-Santos , L.M. Liz-Marzan.// Pure Appl. Chem., 2000–72 с.
32. X. Wang General Strategy for Nanocrystal Synthesis/ X. Wang J. Zhuang, Q.Peng // Nature (London), 2005–121-124 с.
33. Платонова О.А. Формирование наночастиц металлов в организованных полимерных системах: диссертация, кандидат химических наук. – Москва, 1999. – 117 с.
34. Schenck F. W. Glucose and Glucose-Containing Syrups/ Schenck F. W. // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. —2006. – 28 с.
35. Емельянов В.В. Биохимия. / Емельянов В.В., Максимова Н.Е., Мочульская Н.Н. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета. 2016. – 132 с.
36. Шелгаев В.Н. Углеводы. Моносахариды. / Шелгаев В.Н. // МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИКОСТОМАТОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ имени А.М. ЕВДОКИМОВА. – 2013. – 30 с.
37. Коляда Л.Г. Синтез и исследование наночастиц серебра и возможность их использования в пищевой упаковке. / Коляда Л.Г., Медяник Н.Л., Ефиомва Ю.Ю. и др. // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. – 2015 - №2 – С. 65-69.
38. Н. К. Кочетков, А. Ф. Бочков, Б. А. Дмитриев, А.И. Усов О. С. Чижов, В. Н. Шibaев. Химия углеводов, М., Химия, 1967, 674 с.

39. Y.Yin, Synthesis and characterization of stable aqueous dispersions of silver nanoparticles through the Tollens process/ Y.Yin, Z.-Y.Li, Z.Zhong. // J. Mater. Chem., 2002 – 12 c.