

УДК 541.18

**ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХИТОЗАНА****Уродкова Е.К.^{1,2}, Урюпина О.Я.¹, Жаворонок Е.С.², Сенчихин И.Н.¹**¹ *Лаборатория физикохимии коллоидных систем ИФХЭ РАН**119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: urodkovakatja@mail.ru*² *РТУ МИРЭА, ИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

Получены наночастицы серебра в растворах хитозана, выступающего в роли восстановителя и стабилизатора. При определенных температурном режиме и значениях рН размер наночастиц изменяется в диапазоне 40–70 нм. Исследован характер взаимодействия полисахарида с прекурсором металла.

Silver NPs were obtained in chitosan, which acts as a reducing agent and a stabilizer. The size of NPs varies in the range of 40-70 nm at certain temperature and pH values. The nature of the interaction of the polysaccharide with metal precursor was investigated.

Наноразмерные частицы серебра обладают рядом уникальных свойств, обеспечивающих их востребованность, поэтому методы их получения активно развиваются [1]. Выбор среды синтеза таких наночастиц (НЧ) определяет направление практического использования полученных систем. К перспективным средам для восстановления ионов серебра относится хитозан — природный полимер, пригодный для использования в медицинских целях благодаря способности к биodeградации, низкой токсичности и др. [2]. Кроме того, использование хитозана не требует создания сложных многофазных систем, так как он выполняет роль и восстановителя и стабилизатора. Поэтому исследование формирования НЧ Ag в водных растворах хитозана является актуальной задачей. Именно ей и посвящена настоящая работа.

В результате были получены наночастицы серебра в водных растворах хитозана с молекулярной массой 320000 без использования дополнительных восстановителей, при этом средний размер частиц составил 65 нм.

Как известно [3], сам хитозан растворим в кислых средах, поэтому при синтезе НЧ возникает проблема, так как процесс восстановления Ag^+ обычно протекает в щелочных средах (иногда – в нейтральных). Следовательно, наша задача состояла в подборе условий, при которых хитозан еще не коагулирует, а серебро уже восстанавливается. Синтез осуществляли следующим образом: в бидистиллированную воду добавляли раствор хитозана, который нагревали до 75°C при постоянном

перемешивании, затем добавляли растворы AgNO_3 (0.017%) и Na_2CO_3 (0.5%). Время синтеза варьировали в зависимости от pH раствора. За процессом восстановления наблюдали по изменению окраски раствора от светло-жёлтой до тёмно-коричневой.

Измерения размеров НЧ серебра проводили на приборе Zetasizer Nano ZS. Наилучшие результаты показали образцы, представленные в таблице 1. В образце №1 концентрация полимера невысока, что указывает на возможность получения НЧ без введения дополнительных восстановителей. Однако в случае образца №2 произошла коагуляция, что свидетельствует о чувствительности таких систем к изменениям pH. Увеличение концентрации хитозана (образцы №№ 3–5) позволило получить более устойчивые системы. Из анализа образцов №№6–8 с большей концентрацией прекурсора следует, что с рост pH приводит к уменьшению размера наночастиц.

В литературе конформация молекул хитозана описывается моделью свободно или частично протекаемого клубка [4]. Размер «клубков» с концентрацией, соответствующей его содержанию в системах с серебром, представлен в таблице под номером 9, в среднем он составляет 276 нм.

Таблица 1. Зависимость среднего размера наночастиц серебра от соотношения компонентов в реакционной системе

№ образца	объем 1.7 г/л AgNO_3 , мл	объем 0.5 г/л ХТЗ, мл	объем бидист., мл	объем 5 г/л Na_2CO_3 , мл	pH	Средний диаметр, нм
1	4.0	5.0	34.7	0.3	6.5	63
2	4.0	5.0	34.5	0.5	6.8	осадок
3	4.0	10.0	29.7	0.3	6.9	58
4	4.0	10.0	29.5	0.5	7.3	65
5	4.0	10.0	29.1	0.9	7.9	61
6	8.0	10.0	25.7	0.3	6.5	69
7	8.0	10.0	25.5	0.5	7.1	56
8	8.0	10.0	25.1	0.9	7.7	43
9	–	10.0	34.0	–	5.3	276

Анализ данных ИК-спектроскопии показал, что в высокочастотной области спектра хитозана наблюдаются колебания $-\text{NH}-$ и $-\text{NH}_2$ групп (3257 см^{-1}) и водородносвязанных OH -групп (3408 см^{-1}). Максимумы 1630 и 1524 см^{-1} свойственны для амидов I и II соответственно. В области 1000 – 1200 см^{-1} выделяются полосы, соответствующие валентным колебаниям связей $\text{C}-\text{O}$ в первичных и вторичных группах молекулы (1095 и 1047 см^{-1}) и колебанию мостикового $\text{C}-\text{O}$ в пиранозном кольце (1157 см^{-1}). Обработка полимера в условиях, необходимых для систем «хитозан – серебро»,

является слишком мягкой и значительных изменений молекулы не вызывает, поскольку все полосы сохраняются. На спектре же системы «хитозан – серебро» уже наблюдаются значительные изменения. Уменьшение интенсивностей полос колебаний всех гидроксильных групп свидетельствует об усилении водородных связей с ОН-группами. Уширение и размытость полос колебаний $\nu(\text{C-O})$ указывают на конформационные изменения молекулы полимера. Максимум 1372 см^{-1} представляет анион NO_3^- . Эта полоса очень интенсивная, она накладывается на полосу поглощения свободной карбоксильной группы. Изменения полосы поглощения NH_2 -группы указывает на её участие в реакции: она уменьшилась и стала более четкой. Возможно, что движущей силой стабилизации наночастиц является взаимодействие катиона Ag^+ с аминогруппой, т.к. последняя обладает высокой комплексообразующей способностью [6]. Исчезновение полосы амид II авторы работы [7] объясняли изменением транс-конформации пептидов на цис-форму. В нашем эксперименте эти изменения в спектре могут отражать взаимодействие ацетамидных групп с поверхностью наночастиц.

Таким образом, серия проведенных экспериментов показала возможность получения монодисперсных наночастиц серебра со средним размером 65 нм в водных растворах хитозана, а методом ИК-спектроскопии было обнаружено и исследовано участие гидроксильных и аминогрупп в восстановлении катионов серебра до металла.

Литература

1. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // Успехи химии. 2008 г. Т.77. №3. С.242-269.
2. Хитозан: сборник статей. /Под редакцией: Скрыбина К.Г., Михайлова С.Н., Варламова В.П. – М.: Центр «Биоинженерия» РАН, 2013. – 593 с.
3. Blagodatskikh I.V., Kulikov S.N., Vyshivannaya O.V., Bezrodnykh E.A., Tikhonov V.E. // Biomacromolecules, 2017. Vol.18. №5, pp 1491-149.
4. Colfen H., Berth G., Dautzenberg H.// Carbohydr. Polym. 2001/ Vol. 45, p. 373.
5. Yoshihiro Shigemasa, Hiroaki Matsuura, Hitoshi Sashiwa, Hiroyuki Saimoto // Int. J. Biol. Macromol. 1996, vol. 18, p. 237.
6. Апрятина К.В., Мочалова А.Е., Грачева Т.А., Смирнова Л.А. // ВМС, серия Б, 2015, том 57, № 2, с. 154.
7. Alexander I. Loskutov, Olga A. Guskova, Sergey N. Grigor'ev, Vadim B. Oshurko, Aleksei V. Tarasiuk, Olga Ya. Uryupina // J. Nanopart. Res. 2016. Т. 18, №8, с. 239-245.