

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ХИТОЗАНАХ РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ

Создание дисперсий металлических частиц в экологически благоприятных средах является актуальным направлением развития современной нанохимии. Один из примеров подобных систем – наночастицы (НЧ) серебра в водных растворах хитозана. Биосовместимость и нетоксичность хитозана и выраженные антибактериальные свойства НЧ обуславливают привлекательность композиций на их основе в биомедицинских применениях.

Синтезу серебряных наночастиц в среде хитозана посвящено большое число работ, однако зачастую усилия исследователей в них сфокусированы на получении систем с частицами небольшого размера, в то время как для ряда медицинских задач требуются достаточно крупные (≈ 70 нм) частицы.

Стоит отметить, что хитозан способен выступать не только в роли восстановителя Ag^+ , но и обеспечивать стабильность дисперсии. Однако трудность синтеза подобных систем состоит в том, что хитозан, как правило, хорошо растворим в кислых средах, тогда как серебро восстанавливается при более высоких значениях рН растворов. Кроме того, определенный интерес представляет зависимость стабильности нанодисперсий от молекулярной массы биополимера. В связи с этим целью настоящей работы являлась разработка метода синтеза наночастиц серебра заданных размеров в водных растворах хитозанов различной молекулярной массы.

В качестве основных объектов исследования были выбраны хитозан с $M_w = 311$ кДа и СД = 80% («Биопрогресс», Россия), $M_w = 6$ и 12 кДа и СД $\approx 95\%$ (синтезированы Благодатских И.В. и сотр. / в группе Тихонова В.Е., ИНЭОС РАН [1]). В качестве прекурсора металла использовали нитрат серебра (о.с.ч., Aldrich).

На первом этапе работы синтез вели в среде высокомолекулярного хитозана [2]. В данном случае нам удалось синтезировать наночастицы с мономодальным распределением по размерам в достаточно широком диапазоне соотношений концентраций реагентов. Концентрации для наиболее удачных

образцов представлены в таблице 1. Из таблицы видно, что при увеличении содержания прекурсора (8 мл) наблюдается явная зависимость размеров частиц, определяемых с помощью метода динамического рассеяния света (ДРС), от pH систем: с увеличением содержания Na_2CO_3 средний размер уменьшается (№№ 6, 7, 8).

Таблица 1 – Зависимость среднего размера наночастиц от содержания реагентов в системах

№ 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

Также было исследовано поведение самой полимерной цепи в сильно разбавленном растворе с концентрацией, соответствующей содержанию хитозана в системах с серебром. Данные динамического рассеяния света показали достаточно узкое распределение с максимумом 276 нм.

Характер взаимодействия полимера с ионами и наночастицами серебра изучался с помощью ИК-спектроскопии. Спектры хитозана (1), хитозана с углекислым натрием (2) и системы «серебро – хитозан» (3) представлены на рисунке 1. В процессах формирования и стабилизации серебряных наночастиц участвуют гидроксильные и аминогруппы полимера, о чем свидетельствует снижение интенсивности полос колебаний этих групп в спектрах систем хитозана с серебром относительно спектра исходного полимера.

Известно, что олигохитозаны (хитозаны с ММ от 2 до 16 кДа) наряду с высокомолекулярными имеют ряд преимуществ [3]. Например, они лучше растворяются в водных средах, а вязкость таких растворов у них ниже. Поэтому следующим этапом работы было проведение синтеза в растворах олигомерных хитозанов, находящихся в форме гидрохлоридов, с ММ = 6 и 12 кДа и СД \approx 95% [1].

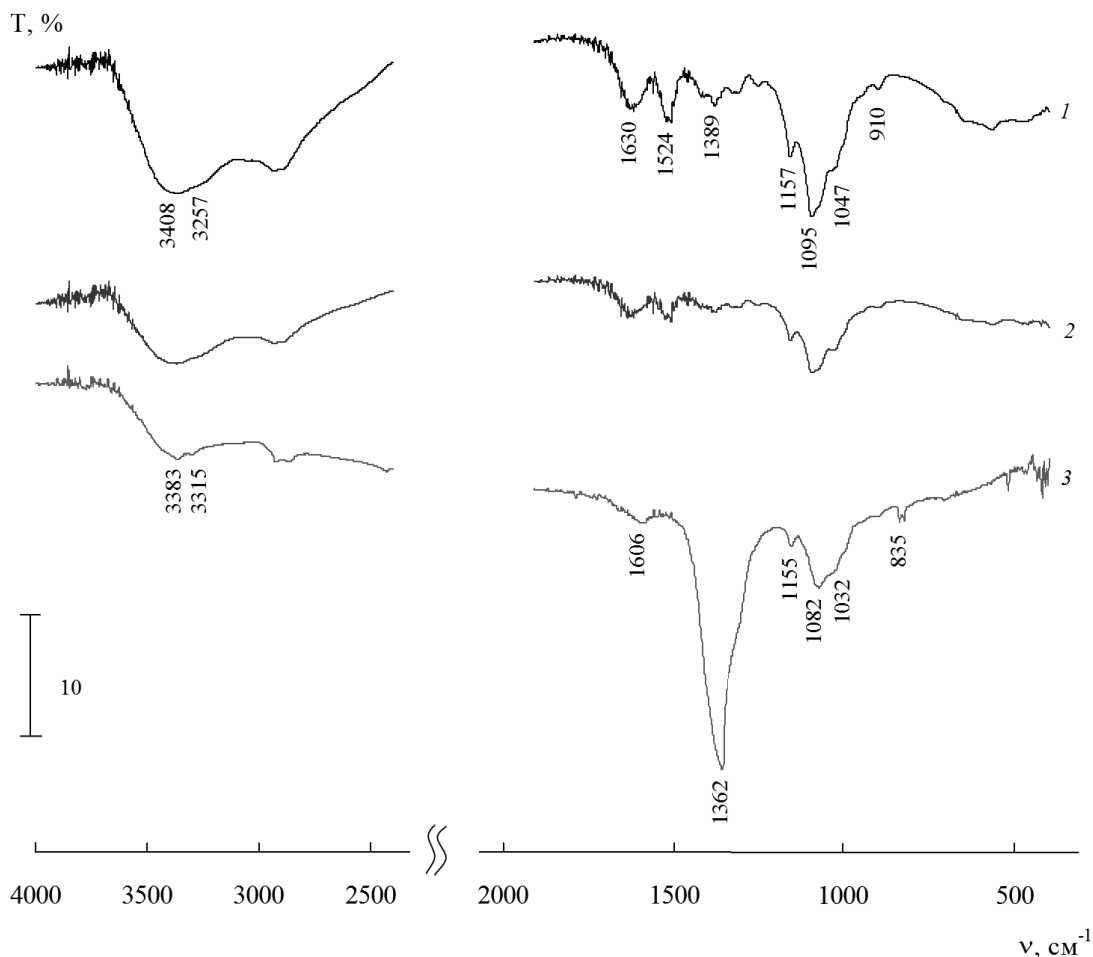


Рисунок 1 – Типичные ИК-спектры водного раствора олигохитозана (1), олигохитозана с Na_2CO_3 (2) и серебряной нанодисперсии в олигохитозане (3).

Как и предполагалось, синтез в растворах таких олигохитозанов оказался сложнее. Он носил статистический характер, и мономодальные распределения были получены в очень узком диапазоне соотношения концентраций. Для $M_w = 6$ кДа молярное соотношение хитозан : AgNO_3 : Na_2CO_3 составило 1 : 50 : 3, для $M_w = 12$ кДа – 1 : 190 : 6. Средний размер НЧ в растворах олигомеров такой же, как и в случае высокомолекулярного хитозана, составил (по

данным ДРС) 65 нм. Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) было показано, что форма НЧ близка к сферической, а их размеры согласуются со значениями, полученными с помощью ДРС. Кроме того, было установлено, что полисахариды образуют оболочку толщиной до 5 нм на поверхности НЧ серебра.

Характер взаимодействия олигомеров с ионами и наночастицами серебра, судя по данным ИК-спектроскопии, аналогичен таковому для высокомолекулярного хитозана: в восстановлении и стабилизации серебра участвуют гидроксильные и аминоксигруппы олигохитозанов.

Таким образом, были синтезированы серебряные наночастицы со средним размером 65 нм в водных растворах хитозанов разной молекулярной массы, и с помощью ИК-спектроскопии исследован характер формирования и стабилизации наночастиц серебра.

ЛИТЕРАТУРА

1. Blagodatskikh I.V., Kulikov S.N., Vyshivannaya O.V., Bezrodnykh E.A., Tikhonov V.E. N-Acetylated Oligochitosan: pH Dependence of Self-Assembly Properties and Antibacterial Activity // *Biomacromolecules*. 2017. V. 18. № 5. P. 1491-1498.
2. Uryupina O.Ya., Urodkova E.K., Zhavoronok E.S., Vysotskii V.V., Senchikhin I.N. Synthesis of monodisperse silver nanoparticles in chitosan solutions // *Colloid journal*. 2019. T. 81. № 2. С. 194-198
3. Blagodatskikh I.V., Bezrodnykh E.A., Abramchuk S.S., Muranov A.V., Sinitsina O.V., Khokhlov A.R., Tikhonov V.E. Short chain chitosan solutions: self-assembly and aggregates disruption effects // *Journal of Polymer Research*. 2013. V. 20. № 2. 73.