

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОЧАСТИЦ ZnO С АМИНОУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ pH

Благодаря уникальным свойствам наночастицы оксидов металлов имеют большие перспективы для биомедицинских применений. В частности, наночастицы оксида цинка (ZnO) могут быть составляющими косметических мазей [1], антимикробных препаратов [2] и биосенсоров [3]. Поэтому в рамках биологических приложений изучение взаимодействия наночастиц с биомолекулами является очень актуальной задачей.

Для моделирования биологической среды специалисты на первом этапе исследования используют аминокислоты, имеющие аминогруппу и 3D структуру белка. Знания о природе связывания поверхности частиц с отдельными сегментами белка вносят значительный вклад в создание систем управления поведением материалов в биологической матрице. В настоящее время показано, что на механизм и степень адсорбции низкомолекулярных аминокислот оказывает большое влияние значение pH, состав среды, наличие электролитов [4]. Не смотря на опубликованные данные по адсорбции аминокислот на наночастицах Cu, SiO<sub>2</sub>, Au, TiO<sub>2</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, до сих пор отсутствуют работы по влиянию размера наночастиц ZnO на адсорбцию аминокислот в широком интервале pH. В настоящей работе мы определяли влияние pH на степень адсорбции и агрегационные свойства наночастиц в растворе аминокислотной кислоты.

В работе исследовали плазмохимические наночастицы ZnO с разным размером, обозначенные как ZnO-100 и ZnO-200, закупленные, соответственно, в Plasmotherm и Эмпилс (Россия). В качестве источника аминокислот использовали аминокислотную кислоту (глицин, NH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, ГОСТ РФ 5860-75).

Морфологию наночастиц и их агрегатов исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM 2100F (Jeol, Япония). Удельную поверхность нанопорошков определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью SorbiPrep (МЕТА, Россия) по БЭТ-теории.

Полученную площадь использовали для вычисления среднеповерхностного размера частиц  $d$ , допуская, что все частицы одного диаметра и их форма сферическая.

Суспензии наночастиц с концентрацией 0,02 г/мл готовили путем добавления навески наночастиц (весы AGN-200, Axis, Польша,  $\pm 0,0001$  г) к 1 М водному раствору глицина и перемешивали с помощью магнитной мешалки (марка HeidolphMRHei-Тес, 700 об/мин) в течение 45 минут. В суспензии после выдерживания методом динамического рассеяния света определяли средний размер и  $\xi$ -потенциал частиц с помощью анализатора Malvern ZetaSizer (Malvern, США), и отбирали аликвоту (2,5 мл) для дальнейшего определения коэффициента адсорбции методом ИК спектроскопии. Растворы готовили на основе дистиллированной воды ( $\text{pH}=6,11\pm 0,2$ , проводимость 0,2 мкС, дистиллятор D-30938, Gesellschaft Labortechnik mbH) при  $22\pm 2^\circ\text{C}$ . pH растворов (4, 6, 7, 8 и 10) доводили с помощью кислотно-основного титрования 0,1 М растворами NaOH и HNO<sub>3</sub>. Значение pH контролировали с помощью pH-метра «Эксперт-001» (ООО «Электроникс-Эксперт», Россия).

Аликвоту суспензии разделяли на центрифуге HETTICH EBA 20 (Германия, 60 мин, 5500 об/мин). В центрифугате, нанесенном на подложку в виде слоя толщиной 0,005...0,1 мм, определяли ИК-спектры с помощью ИК-Фурье спектрометра Thermo Nicolet 380 при 4000...400 см<sup>-1</sup>. Для расчета коэффициента адсорбции глицина использовали высоту пика, характерного для аминогрупп при 1330,71 см<sup>-1</sup>. Коэффициент адсорбции (Ads, М/м<sup>2</sup>) кислоты на поверхности частиц рассчитывали, как число молей адсорбированной кислоты в единице объема с единицы поверхности [5].

Результаты исследования показали, что наночастицы ZnO-100 и ZnO-200 имели удельную поверхность (средний размер), соответственно, 5,1 м<sup>2</sup>/г (209 нм) и 6,1 м<sup>2</sup>/г (178 нм), а согласно данным ПЭМ размер частиц / агрегатов составлял, соответственно, 105 нм / 3,2 мкм и 234 нм / 9,5 мкм.

Экспериментально показано, что добавление глицина способствует дезагрегации наночастиц: например, при pH=7 размер агрегатов уменьшается в 1.8 и 2.9 раз (рис.1), соответственно, для ZnO-100 и ZnO-200, при этом абсолютное значение  $\xi$ -потенциала исследуемых частиц возросло в 1.9 и 1.7 раз (рис.2), соответственно.

Изменение кислотно-основных условий позволило установить, что для обоих порошков с увеличением pH уменьшается степень агрегации: например, в ряду pH 4...7...10 величина  $d_{\text{cp}}$  ZnO-200 составляет 867...187...130 нм (рис.1). При этом максимальное

влияние pH на размер и заряд частиц установлено для обоих порошков в кислой среде: при pH=6...7 для ZnO-200, а для ZnO-100 – при переходе pH от 4 до 6. Очевидно, что при избытке ионов OH<sup>-</sup> для обоих образцов влияние pH на степень агрегации и заряд частиц не значительно. В целом, в суспензии 1М раствора глицина при pH=8 удалось достичь минимального среднего размера агрегатов 87.4 и 117.34 нм (рис.1), а также заряда -31.73 и -33.27 мВ (рис.2) для частиц ZnO-100 и ZnO-200, соответственно.

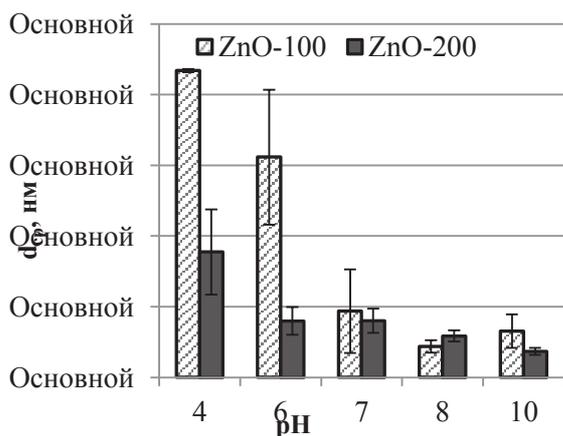


Рис. 1. Влияние pH на средний размер ( $d_{cp}$ , нм) наночастиц.

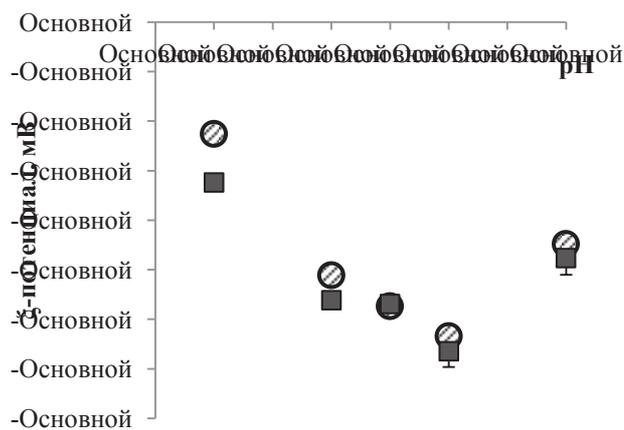
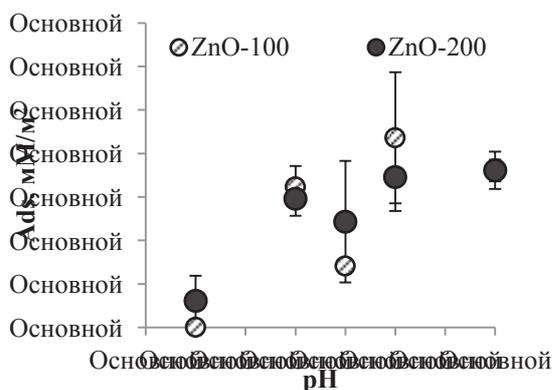


Рис. 2. Влияние pH на  $\xi$ -потенциал, мВ наночастиц.



с)

Рис.3. Влияние pH на коэффициент абсорбции глицина ( $Ads$ , мМ/м<sup>2</sup>) наночастиц.

Данные о влиянии pH на дисперсионные свойства частиц согласуются с анализом их адсорбционных свойств. Показано, что со сдвигом pH в правую сторону коэффициент адсорбции увеличивается, при этом адсорбция глицина протекает наиболее эффективно в области оснований. Например, в ряду pH 4...6...8

величина Ads для ZnO-200 равна 0,61...2,96...3,46 мМ/м<sup>2</sup> (рис.3). Также показано, что изменение размера частиц не сильно изменило их адсорбционные свойства. Например, при уменьшении размера от 200 до 100 нм при рН=8 величина Ads уменьшилась от 4,4 до 3,5 мМ/м<sup>2</sup> (рис.3), но данное изменение находится в пределах ошибки. Поэтому можно предположить, что частицы ZnO-100 и ZnO-200 адсорбируют глицин при выбранных условиях с одной эффективностью, что можно связать с тем, что даже при увеличении среднего размера частиц в 2 раза, оба порошка обладают примерно одинаковой удельной поверхностью, согласно данным метода БЭТ.

*Работы выполнены при поддержке гранта РФФИ № 18-33-00438.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Khatami, M., Alijani, H.Q., Heli, H., Sharifi, I. Rectangular shaped zinc oxide nanoparticles: green synthesis by Stevia and its biomedical efficiency / Ceramic International. – 2018. – Vol.14. – P.15596–15602.
2. Raghunath, A., Perumal, E. Metal oxide nanoparticles as antimicrobial agents: a promise for the future / International Journal of Antimicrobial Agents. – 2017. – Vol.49. – P.137–152.
3. De Crozals, G., Bonnet, R., Farre, C., Chaix, C. Nanoparticles with multiple properties for biomedical applications: A strategic guide / Nano Today. – 2016. – Vol.11. – P.435–463.
4. Costa, D., Savio, L., Pradier, C-M. Adsorption of amino acids and peptides on metal and oxide surfaces in water environment: a synthetic and prospective review / Physical Chemistry. Part B. – 2016. – Vol.120. – No.29. – P.7039-7052.
5. Papina, J., Godymchuk, A., Kutukov, A., Kuznetsov, D., & Baisalova, G. Amino acids adsorption in differently aged and concentrated aqueous suspensions of ZnO and TiO<sub>2</sub> nanoparticles / Journal of Physics: Conference Series – 2019. – 1145(012022).