ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 6, с. 871–881

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.64:546.56

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕЛЕНА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ РАЗНОГО ЗНАКА

© 2023 г. С. В. Валуева[a,*], М. Э. Вылегжанина[a], М. А. Безрукова[a], К. А. Митусова[a], Л. Н. Боровикова[a], А. А. Кутин[a], И. И. Гаврилова[a], Ю. И. Золотова[a], О. В. Назарова[a], Е. Ф. Панарин[a]

[a]*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия*

**e-mail: svalu67@mail.ru*

Поступила в редакцию 26.10.2022 г.
После доработки 15.12.2022 г.
Принята к публикации 20.12.2022 г.

Наночастицы селена (Se^0) были стабилизированы водорастворимыми полимерами, содержащими ионогенные группы разного знака: поли-(N,N,N-триметиламмоний)этилметакрилат йодидом (поликатион) и полистиролсульфонатом натрия (полианион). Проведено комплексное сравнительное исследование полученных селенсодержащих нанодисперсий методами УФ-видимой спектроскопии, атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопии, динамического и электрофоретического рассеяния света. Показано влияние знака заряда полимерного стабилизатора на структурно-морфологические, размерные, электрохимические и спектральные характеристики селенсодержащих нанодисперсий.

Ключевые слова: наночастицы селена, поликатион, полианион, размеры, морфология, ζ-потенциал

DOI: 10.31857/S0044453723060286, **EDN:** KDCSWJ

Селен – жизненно важный микроэлемент, который входит в состав многих ферментов-антиоксидантов и выполняет в организме функцию антиоксиданта с иммуностимулирующим и противоопухолевым действием. Существует зависимость между содержанием селена во внешней среде и частотой поражения населения злокачественными опухолями [1–5]. В клинической медицине показана эффективность использования наночастиц (НЧ) селена в нуль-валентной форме (Se^0) в комбинации с противоопухолевыми веществами [5–8]. Для расширения сферы применения НЧ Se^0 в медицине и биотехнологии разрабатываются методы их стабилизации в растворах. Известными стабилизаторами НЧ различной природы являются высокомолекулярные соединения [9–13]. Тип стабилизации НЧ-полимерами определяется природой НЧ и полимерного стабилизатора (ПС) [9–13]. Известно, что некоторые аминосодержащие полимеры (например, полиаминоалкилметакрилаты) [14, 15] способны не только выполнять функцию стабилизатора НЧ, но и служить одновременно восстановителями. Среди полиаминоалкилметакрилатов в качестве ПС наиболее широко используются полимеры на основе N,N-диметиламмониоэтилметакрилата (ДМАЭМ), так как они обладают собственными антимикробными, противовирусными свойствами, способны эффективно стабилизировать образующиеся наночастицы металлов, проявляют pH- и термочувствительность, являются наиболее перспективными полимерами для применения в генной терапии [16–19]. Среди полимеров полианионного типа повышенный интерес исследователей вызывают сульфосодержащие полимеры, которые активны в отношении различных вирусов (гриппа, ВИЧ, герпеса, бешенства и др.) [20–22]. Поэтому несомненный интерес представляет исследование как эффективности использования таких полимеров для стабилизации восстановленных ионов биогенного элемента – селена, так и физико-химических свойств селенсодержащих нанодисперсий.

Цель настоящей работы – синтез и сравнительное исследование спектральных, структурно-морфологических, размерных и электрохимических характеристик нанодисперсий на основе НЧ-селена, стабилизированных полиэлектролитами, содержащими ионогенные группы разного знака. В качестве ПС в работе были использованы поли-(*N*,*N*,*N*-триметиламмоний)этилметакрилат йодида (ПТМАЭМ, поликатион (ПК)) и полистиролсульфонат натрия (ПССNa, полиани-

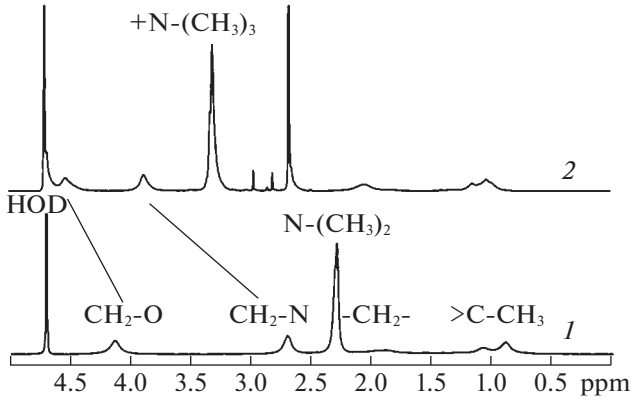
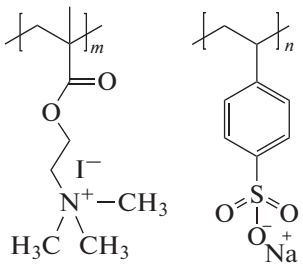


Рис. 1. ^{1}H ЯМР-спектры ПДМАЭМ (*1*) и ПТМАЭМ (*2*).

он (ПА)). Структурные формулы ПК и ПА представлены ниже:



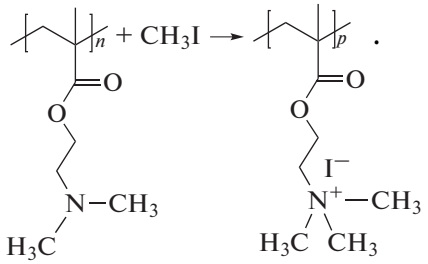
(ПК) (ПА)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Синтез поли-(N,N,N-триметиламмонио)этилметакрилата йодида (ПК)

Методом радикальной полимеризации ДМАЭМ был получен поли-(N,N-диметиламмонио)этилметакрилат (ПДМАЭМ). Полимеризация проходила при использовании в качестве инициатора 2,2'-азобис-изобутиронитрила (ДАК) в инертной атмосфере в течение 24 ч при 60°C в растворе диметилформамида (ДМФА). Для очистки от низкомолекулярных примесей полимеризационную смесь подвергали диализу против воды. Использовали диализную мембрану Spectra/Por 7 фирмы “Spectrum Lab. Inc.” (США), позволяющую удалять соединения с молекулярной массой $M \leq \leq 1000$. Полимер (ПДМАЭМ) из водного раствора выделяли лиофильной сушкой, выход составил 80% [16]. Молекулярная масса (M_{SD}) ПДМАЭМ, определенная методом седиментационно-диффузиионного анализа, составила $M_{SD} = 85 \times 10^3$. Далее проводили алкилирование полученного полимера иодистым метилом:



Реакцию проводили в растворе 2-диметилформамида при мольном соотношении [звено ДМАЭМ] : $[CH_3I] = 1 : 3$ при температуре 60°C в течение 10 ч. ПТМАЭМ (ПК) выделяли осаждением в серный эфир с повторным переосаждением. Выход ПК составил 88%. По данным ^{1}H ЯМР-спектроскопии алкилирование произошло полностью. Как видно из рис. 1, после обработки ICH_3 сигналы боковой цепи ПК сдвигаются в слабое поле, что свидетельствует о появлении положительного заряда на азоте. Пропорционально растет интенсивность сигнала присоединенных к азоту CH_3-групп.

Синтез полистиролсульфоната натрия (ПА)

Полимеризацию стиролсульфоната натрия проводили в токе аргона при 70°C в смеси вода : ДМФА = 1 : 1 в течение 24 ч. Концентрация мономера составляла 17 мас. %, инициатора ДАК – 1 мас. %. Для очистки от низкомолекулярных примесей полимеризационную смесь подвергали диализу против воды с использованием диализной мембраны Spectra/Por. Полимер (полистиролсульфонат натрия) из водного раствора выделяли лиофильной сушкой, выход составил 97% [22].

Синтез НЧ нуль-валентного селена

Синтез НЧ нуль-валентного селена (Se^0) осуществлялся в результате реакции между селенистой (H_2SeO_3) и аскорбиновой ($C_6H_8O_6$) кислотами:

$$H_2SeO_3 + 2C_6H_8O_6 \rightarrow Se^0 + 3H_2O + 2C_6H_6O_6. \quad (1)$$

В реакционную колбу помещали водный раствор ПС и селенистой кислоты (эту смесь перемешивали при комнатной температуре 20 мин), затем добавляли раствор аскорбиновой кислоты согласно уравнению реакции (1) в мольном соотношении селенистой кислоты к аскорбиновой 1 : 2. После введения всех компонентов раствор выдерживали при комнатной температуре в течение суток. После завершения реакции раствор приобретал красновато-оранжевый цвет. В водной нанодисперсии концентрации компонентов составляли: $C_{Полим} = C_{ПК} = C_{ПА} = 0.1$ мас. %,

C^0_{Se} = 0.01 мас. %, т.е. массовое соотношение ν компонентов составляет $\nu = C^0_{Se}/C_{Полим} = 0.1$. В отсутствие ПС в результате реакции селенистой и аскорбиновой кислот также происходило образование золя нуль-валентного красного аморфного селена, который выпадал в осадок через ~24 часа. Кроме того, через 7–10 суток селен из аморфной красной формы переходил в другую модификацию – серый кристаллический селен. Введение в реакционную среду ПК или ПА позволило получить стабильные дисперсии, с pH 3.4–3.6, сохраняющие свои физико-химические свойства в течение 2–3 месяцев. Для синтеза НЧ селена использовались селенистая и аскорбиновая кислоты ("Вектон", Санкт-Петербург).

Методы исследования

pH-метрия

Для измерения pH селенсодержащих дисперсий использовали милливольтметр И-160 МИ.

Регистрация спектров поглощения

Измерения оптической плотности (D) селенсодержащих нанодисперсий в УФ- и видимой областях спектра проводили на спектрофотометре Shimadzu UV-1180 (диапазон длин волн λ = 190–900 нм) в термостатируемом режиме при температуре 21°C, в кварцевых кюветах с толщиной фотометрического слоя 1 см. Относительная суммарная погрешность при регистрации спектров не превышала 2%.

Диффузия и скоростная седиментация

Для исследования молекулярно-конформационных характеристик ПК и ПА использовались гидродинамические методы – вискозиметрия, поступательная диффузия и скоростная седиментация. Гидродинамические характеристики определяли в водно-солевом растворителе (0.2 M NaCl). Характеристическую вязкость [η] измеряли по стандартной методике в капиллярном вискозиметре Оствальда при 21°C. Концентрационные зависимости приведенной вязкости η_{sp}/c для исходных полимеров представлены на рис. 2. Коэффициент поступательной диффузии D^* был определен методом дисперсии границы раствор-растворитель на поляризационном диффузометре Цветкова [23] при температуре 24°C. Образование границы раствор–растворитель выполняли в подслаивающей оптической кювете длиной 3 см по ходу луча света. Фотографии интерференционных полос границы раствор–растворитель обрабатывали методом максимальной ординаты и площади под интерференционной полосой [23]. По измеренным коэффициентам диффузии D^* рассчитали гидродинамический радиус эквивалентной сферы R_h по уравнению Эйнштейна–Стокса: $R_h = kT/6\pi D^*\eta_0$, где k – константа Больцмана, η_0 – вязкость растворителя, T – температура. Коэффициенты седиментации s макромолекул в центробежном поле измерены на ультрацентрифуге фирмы МОМ 3180 (Венгрия), оборудованной поляризационно-интерферометрической приставкой [23], при скорости вращения ротора 40×10^3 об/мин при температуре 24°C. Использовали двухсекторную кювету с образованием искусственной границы методом наслаивания. Толщина кюветы по ходу луча света 12 мм. Поляризационно-интерферометрическая оптика, установленная на ультрацентрифуге и диффузометре, позволила проводить измерения при концентрациях, не превышающих 0.10×10^{-2} г/см^3, и не исследовать концентрационные зависимости. По данным седиментационно-диффузионного анализа определены абсолютные молекулярные массы M_{sD} исходных полимеров методом Свedберга: $M_{sD} = (s/D^*)N_A kT/(1 - v\rho_0)$, где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, ρ_0 – плотность растворителя, v – парциальный удельный объем, измеренный пикнометрически для двух исходных образцов. Для фактора плавучести $(1 - v\rho_0)$ полимеров приняли значения 0.125 (ПК) и 0.345 (ПА). Значения гидродинамического инварианта Цветкова–Кленина рассчитывали по формуле: $A_0 = (\eta_0 D^*/T)(M_{sD}[\eta]/100)^{1/3}$ [24]. Результаты измерений представлены в табл. 1.

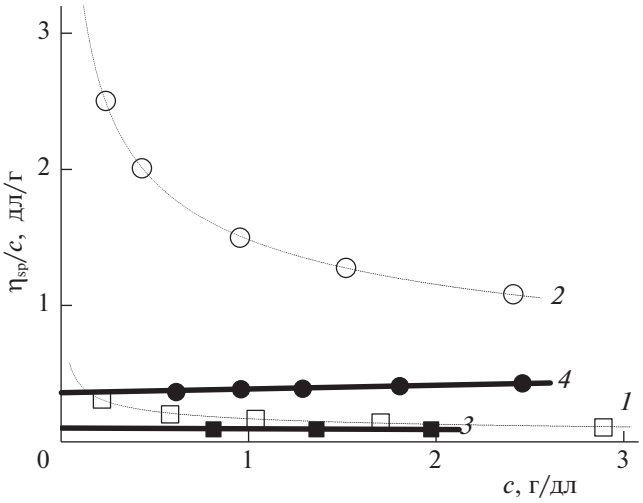


Рис. 2. Концентрационные зависимости приведенной вязкости для ПС: кривые *1* и *2* – ПК и ПА в воде; прямые *3* и *4* – ПК и ПА в 0.2 M NaCl.

Таблица 1. Гидродинамические характеристики ПС в 0.2 M NaCl

ПС	[η], дл/г	$D \times 10^7$, см^2/с	R_h, нм	S, Св	M_{sD}	$A_0 \times 10^{10}$, эрг/К
ПК	0.10	4.6	4.7	2.3	98000	3.2
ПА	0.36	3.8	5.6	3.8	80000	3.9

Изучение морфологии селенсодержащих наносистем методом атомно-силовой микроскопии (АСМ)

Исследование морфологии селенсодержащих наносистем ПК/Se^0 и ПА/Se^0 проводили методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на атомно-силовом микроскопе Nanotop NT-206 (ОДО "Микротестмашины", Беларусь). Нанодисперсии наносили на поверхность свежего скола слюды. Измерения выполняли в атмосферных условиях в контактном режиме с использованием кремниевых кантилеверов FMG01 с коэффициентом жесткости k = 3.0 Н/м и радиусом кривизны кончика острия 10 нм. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью программы Surface Explorer, в том числе рассчитывали среднеарифметическое (R_a) и среднеквадратичное (R_q) отклонение профиля для отображаемого участка поверхности[1].

Исследования селенсодержащих нанодисперсий методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)

Исследования селенсодержащих нанодисперсий методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили на электронном микроскопе BS-500 ("Tesla", Чехия) при ускоряющем напряжении U = 60 кВ, в диапазоне увеличений 9000–30000. Перед исследованием нанодисперсии наносили на медную сетку и сушили на воздухе.

Определение гидродинамических размеров и ζ-потенциала

Определение гидродинамических размеров макромолекул/наноструктур и ζ-потенциала селенсодержащих нанодисперсий проводили иономером S220-Kit (Mettler Toledo; производитель – Malvern Instruments Ltd (Великобритания), модель – Zetasizer NanoZS).

[1] ГОСТ 25142-82. Шероховатость поверхности. Термины и определения. (СТ СЭВ 1156-78). Дата введения 1983-01-01.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 представлены графические зависимости для определения характеристической вязкости ПС в водном и водно-солевом растворителях. Из их анализа следует, что в водных растворах для обоих полимеров наблюдаются полиэлектролитные эффекты, поскольку эти образцы имеют высокую плотность заряда – один заряд в каждом мономерном звене основной полимерной цепи (проекция мономерного звена на направление вытянутости основной цепи при сохранении валентных углов для ПК и ПА составляет 0.25 нм). Изученные полиэлектролиты имеют близкую по величине ММ (табл. 1), сопоставимую равновесную жесткость: A = 3.5 нм для ПК [25] и A = 3.9 нм для ПА [26], одинаковую плотность заряда, однако в воде значения приведенной вязкости η_{sp}/c, пропорциональные объему макромолекулы, для ПА существенно выше, чем для ПК. Это можно объяснить большей доступностью отрицательного заряда групп SO_3^- в молекулах ПА по сравнению с положительным зарядом на аминогруппах в макромолекулах ПК, экранированном тремя концевыми метильными группами. При добавлении в раствор низкомолекулярной соли для подавления полиэлектролитного эффекта размеры макромолекул обоих полимеров уменьшаются, но превышение размеров для ПА сохраняется, вероятно, из-за остаточного электростатического взаимодействия, что находит свое отражение в повышенном значении гидродинамического инварианта A_0. Кроме того, при подавлении полиэлектролитного эффекта в макромолекулах ПК начинает сильнее сказываться гидрофобное взаимодействие трех концевых метильных групп, дополнительно уменьшающее размер клубка. Оба этих эффекта приводят к ощутимому различию размеров молекул полимеров близкого молекулярного веса и сопоставимой равновесной жесткости. Сходная картина уменьшения гидродинамических размеров за счет внутримолекулярных гидрофобных взаимодействий ранее наблюдалась на примере ПДЭАЭМ в неионизованном состоянии [27].

Представленные на рис. 3 спектры поглощения селенсодержащих нанодисперсий отличаются друг от друга в области длин волн λ < 300 нм: для нанодисперсии ПК/Se^0 в этой области наблюдается слабо выраженное плечо (рис. 3, кривая *1*), а для ПА/Se^0 – ярко выраженный пик с максимумом при λ = 265 нм (рис. 3, кривая *2*). Следует отметить, что ПК в исследуемом диапазоне длин волн не поглощает, а ПА согласно работе [22] имеет слабо выраженную полосу поглощения при λ = 267 нм. Кроме того, для свободных НЧ Se^0 на спектрах поглощения наблюдается интенсивный пик при λ = 256–265 нм [28]. Если между компонентами дисперсии нет межмолеку-

лярного взаимодействия, ее оптическая плотность ($D_{ПС/НЧ}$) должна быть аддитивной величиной спектров двух отдельных компонентов при тех же концентрациях [29]. Если же при соответствующей длине волны величина $\Delta D = D_{ПС/НЧ} - (D_{ПС} + D_{НЧ}) \neq 0$ (как это имеет место для нанодисперсии ПС/Se^0), то это свидетельствует о взаимодействии между НЧ и ПС [30]. Учитывая тот факт, что в работе использовались ПС с близкими значениями молекулярной массы и жесткости, а концентрации селена и ПС не изменялись, то различия в спектральной картине для изученных нанодисперсий могут быть связаны с разным типом взаимодействий НЧ селена с ионогенными полимерами, содержащими заряды разного знака. Учитывая гидрофобную природу НЧ селена и наличие заряженных в кислой среде групп на ПК, можно предположить, что НЧ Se^0 будут взаимодействовать по электростерическому механизму как с гидрофобными группами ПК (например, CH_3-группами), так и с заряженными в кислой среде группами ПК, например, $-N^+(CH_3)_3$. Сульфогруппы SO_3^- полистиролсульфоната натрия способны к ионизации в широком диапазоне pH: от 2 до 12 [31], а гидрофобных CH_3-групп здесь нет, поэтому в случае ПА стабилизация будет осуществляться по электростатическому механизму. Таким образом, стабилизация гидрофобных НЧ Se^0 (селен в нулевой степени окисления представляет собой неорганический полимер) полиэлектролитами разного знака в водных растворах осуществляется по различным механизмам. Это может оказывать влияние на эффективность стабилизации.

На рис. 4 представлены АСМ-изображения поверхности пленок из селенсодержащих дисперсий ПК/Se^0 и ПА/Se^0, при массовом соотношении концентраций селена и ПС $\nu = 0.1$. Данные АСМ демонстрируют существенные изменения в морфологической картине пленки при переходе от дисперсии ПК/Se^0 к дисперсии ПА/Se^0. Так, для водной нанодисперсии ПК/Se^0 четко визуализируется большое количество дискретных наноструктур сферической формы диаметром 65–200 нм, равномерно распределенных по всей поверхности пленки (рис. 4а, табл. 2). Максимальная высота наноструктур над поверхностью составляет 40 нм. Значения среднеарифметического R_a и среднеквадратичного R_q отклонений профиля для данного участка поверхности составляют 3.8 нм и 6.0 нм соответственно. Для дисперсии ПА/Se^0 наблюдается совершенно другая картина – на фоне практически гладкой поверхности видны очень крупные редкие сферические образования диаметром 500–700 нм, высота которых над уровнем поверхности достигает 50 нм (рис. 4б, табл. 2)). Величины отклонения

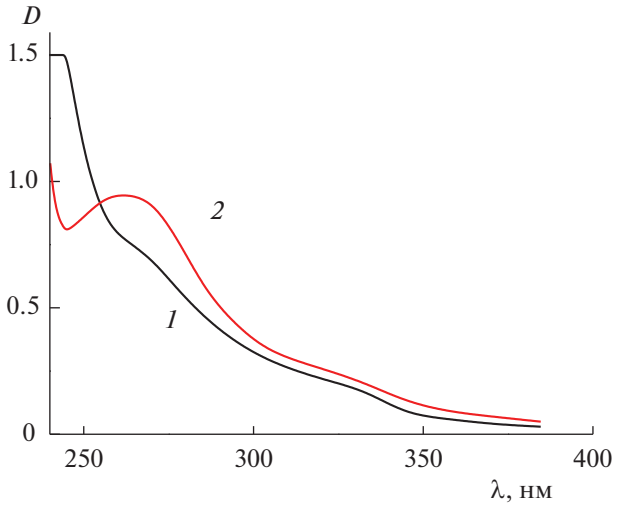


Рис. 3. Спектры поглощения селенсодержащих нанодисперсий: ПК/Se^0 (*1*) и ПА/Se^0 (*2*).

профиля также больше и составляют $R_a = 5.9$ нм и $R_q = 11.1$ нм. Таким образом, размеры наноструктур и параметры отклонений профиля для дисперсии ПА/Se^0 превосходят аналогичные параметры для дисперсии ПК/Se^0. По-видимому, в случае реализации электростерического механизма стабилизации НЧ селена поликатионом взаимодействия НЧ–ПК более сильные (кооперативный характер взаимодействий выражен ярче), чем в случае электростатического механизма стабилизации наночастиц Se^0 полианионом.

При введении в полученные водные дисперсии соли (NaCl) наблюдается иная картина (рис. 5): пленки имели очень плотную текстуру, образованную исключительно сплошными сферическими мелкими наноструктурами диаметром 50–100 нм (ПК/Se^0-NaCl) или более крупными структурами размером 150–300 нм (ПА/Se^0-NaCl). В

Таблица 2. Размеры сферических наноструктур и параметры отклонений профиля, определенные методом АСМ для пленок, полученных из селенсодержащих водных и водно-солевых нанодисперсий на основе ПК и ПА

Нанодисперсия	$D_{АСМ}$, нм	R_a, нм	R_q, нм
ПК/Se^0	65–200	3.8	6.0
ПА/Se^0	500–700	5.9	11.1
ПК/Se^0–NaCl	50–100	2.5	4.8
ПА/Se^0–NaCl	150–300	5.3	6.6

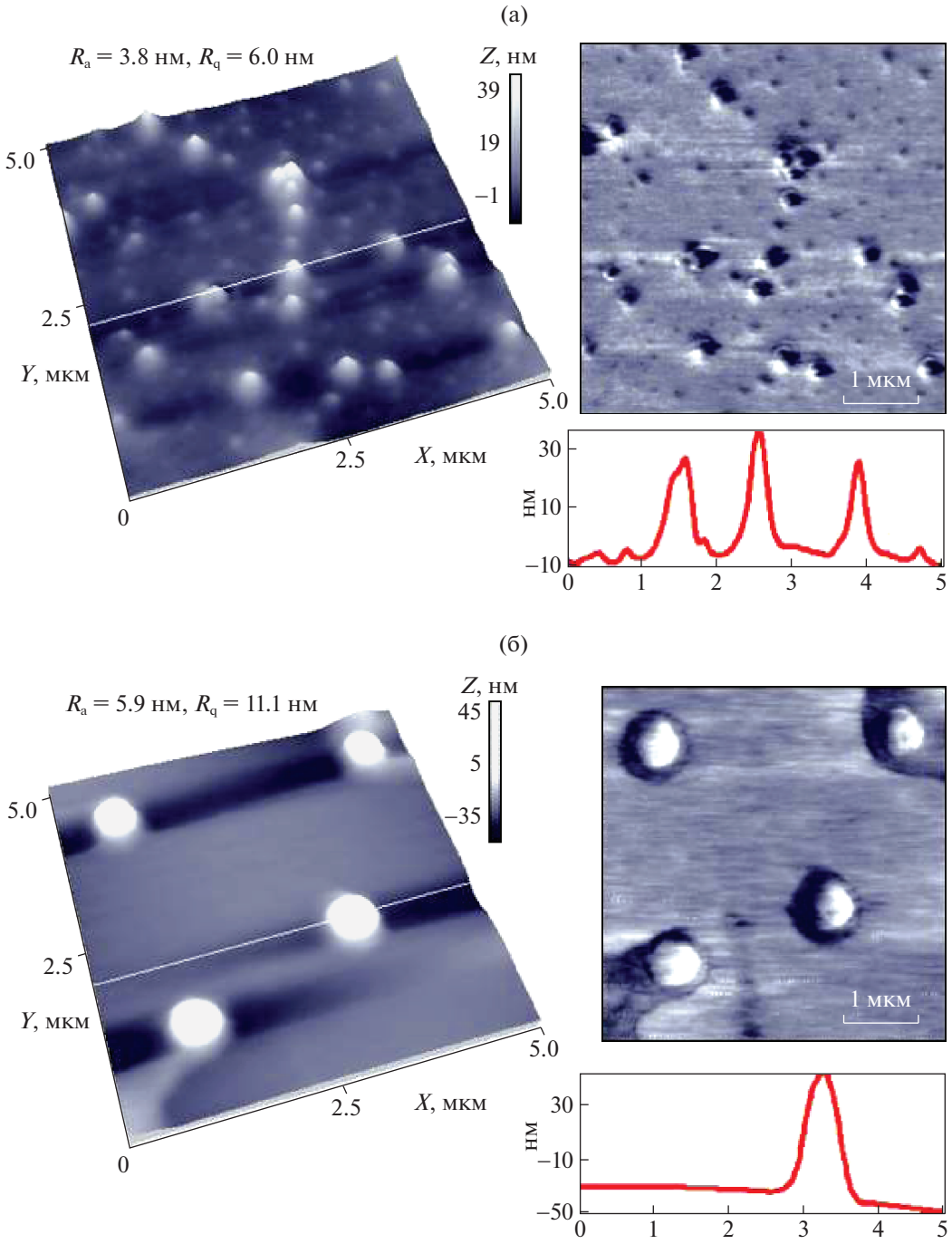


Рис. 4. АСМ-изображения (3D и torsion) поверхности пленок, полученных из нанодисперсий ПК/Se^0 (а) и ПА/Se^0 (б).

обоих случаях, по сравнению с бессолевой средой, наблюдались наноструктуры меньших размеров.

Для водной и водно-солевой дисперсий ПК/Se^0 и ПК/Se^0-NaCl методом ПЭМ (рис. 6) были проведены сравнительные исследования размеров наночастиц селена: размеры НЧ Se^0 в воде и в соли оказались близки и составили 18–36 нм. Однако тенденция к агрегации в водно-солевой среде выражена сильнее, чем в воде.

В дисперсных системах на поверхности частиц (на границе раздела частица–дисперсионная среда) возникает двойной электрический слой (ДЭС). Двойной электрический слой представляет собой слой ионов, образующийся на поверхности частицы в результате адсорбции ионов из рас-

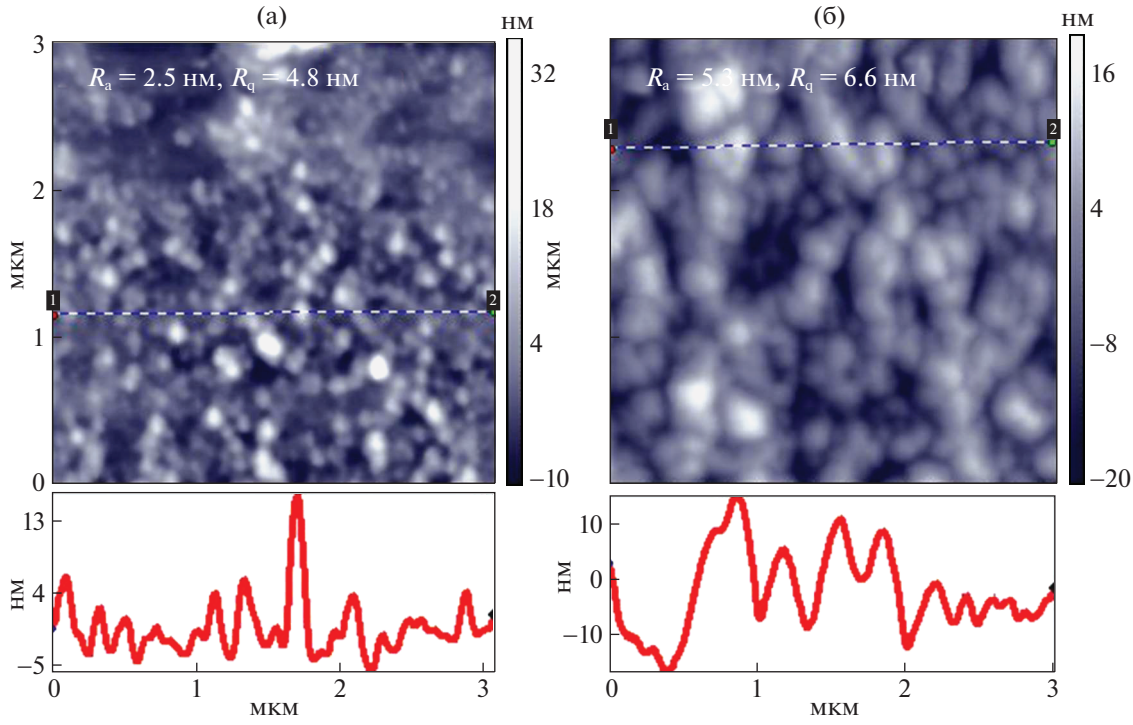


Рис. 5. АСМ-изображения топографии (высоты) поверхности пленок, полученных из селенсодержащих нанодисперсий ПК/Se^0 (а) и ПА/Se^0 (б) с добавлением соли.

твора или диссоциации поверхностных соединений. Поверхность частицы “покрыта” слоем ионов определенного знака, равномерно распределенным по поверхности и создающим на ней поверхностный заряд. Эти ионы называют потенциалопределяющими (ПОИ). К поверхности частицы из жидкой среды притягиваются ионы противоположного знака, их называют противоионами (ПИ). Таким образом, ДЭС состоит из потенциалопределяющих ионов и слоя противоионов, расположенных в дисперсионной среде. Слой противоионов состоит из двух слоев: 1) адсорбционный (плотный) слой, примыкающий непосредственно к межфазной поверхности, этот слой формируется в результате электростатического взаимодействия с потенциалопределяющими ионами и специфической адсорбции; 2) диффузный слой, в котором находятся противоионы, которые притягиваются к частице за счет электростатических сил [32–35]. При движении частицы двойной электрический слой разрывается. Место разрыва при перемещении твердой и жидкой фаз друг относительно друга называется плоскостью скольжения. Плоскость скольжения лежит на границе между диффузными и адсорбционными слоями, либо в диффузном слое вблизи этой границы. Потенциал на плоскости скольжения называют электрокинетическим или дзета-потенциалом (ζ-потенциал), т.е. дзета-потенциал – это разность потенциалов дисперсионной среды и неподвижного слоя жидкости, окружающего частицу. По величине ξ-потенциала удобно судить об устойчивости коллоидной системы. Коллоиды с высоким ξ-потенциалом являются электрически стабилизированными, в то время, как коллоиды с низким ξ-потенциалом склонны коагулировать или флокулировать. Этот параметр очень важен для медицинских применений. Он может быть использован для характеристики биомедицинских полимеров, эффективности мембран, микрофлюидов, а также электрокинетического транспорта частиц или клеток крови [36–39]. Как правило, более высокие (абсолютные) значения ζ-потенциала соответствуют большей стабильности для электростатически стабилизированных систем. Предполагается, что значение ζ-потенциала превышает ±30 мВ для стабильных водных систем [32–35]. Для измерения ζ-потенциала в данной работе использовался метод электрофоретического рассеяния света [40]. Этот метод основан на методе динамического рассеяния света в конфигурации лазерного допплеровского анемометра (ЛДА), который используется для измерения скоростей потоков жидкости и газа. Для измерения заряда частиц в исследуемый образец помещается пара электродов, на которые подается постоянное напряжение. Частицы в образце

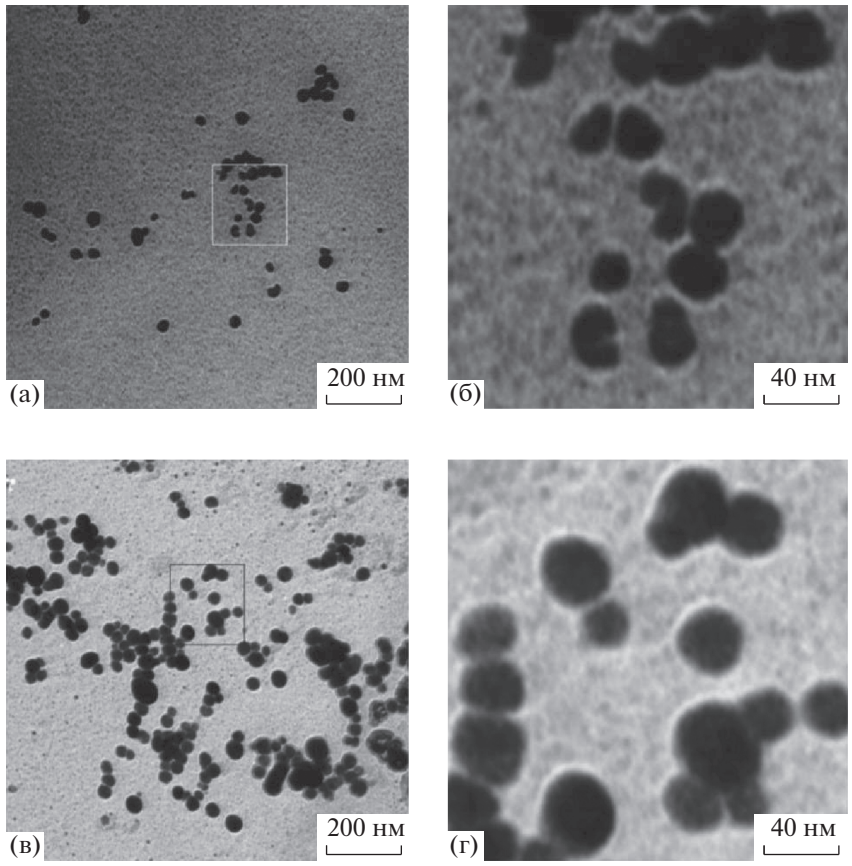


Рис. 6. Микрофотографии нанодисперсий ПК/Se^0 в воде (а, б) и ПК/Se^0 с добавлением соли (в, г).

будут двигаться к электроду противоположного заряда с определенной скоростью. Скорость движения частиц измеряется с помощью ЛДА. В режиме измерения скорости в спектре рассеянного света появляется компонента, смещенная относительно несущей частоты на величину допплеровской частоты, которая пропорциональна скорости движущихся частиц. В современных анализаторах электрофоретической подвижности для увеличения точности измерений используется специальный метод анализа допплеровского сигнала – PALS (Phase analysis light scattering). PALS процессор измеряет сдвиг фазы падающего лазерного луча при рассеянии света, вызванном движением частиц. Скорость движения частиц в поле, рассчитанная из фазовой функции, позволяет определить электрофоретическую подвижность частиц μ_E, которая пересчитывается в ζ-потенциал с использованием теории Смолуховского и применением поправок для различной толщины двойного электрического слоя:

$$\mu_E = \frac{2\varepsilon\zeta}{3\eta},$$

где ζ – дзета-потенциал, μ_E – электрофоретическая подвижность, ε – диэлектрическая проницаемость, η – вязкость.

На рис. 7 приведены диаграммы распределения рассеивающих частиц по гидродинамическим размерам D_h^* по данным ДРС для свободных молекул стабилизаторов и соответствующих селенсодержащих наноструктур. Так, для ПК наблюдается бимодальность (рис. 7а): в образце присутствуют две фракции со средними гидродинамическими размерами $D_h^* = 70$ и 344 нм; для ПА регистрируется один широкий пик, которому соответствует диаметр $D_h^* = 352$ нм (рис. 7б). Из рис. 7 видно, что самое узкое унимодальное распределение по размерам имеет нанодисперсия ПК/Se^0 (рис. 7в). Среднее значение гидродинамического диаметра наноструктур в этом случае составляет $D_h^* = 44$ нм (рис. 7в); для нанодисперсии ПА/Se^0 этот параметр существенно выше и составляет $D_h^* = 80$ нм (рис. 7г). Таким образом, переход от водных растворов полимеров к селенсодержащим нанодисперсиям приводит к уменьшению размеров исследуемых объектов, причем

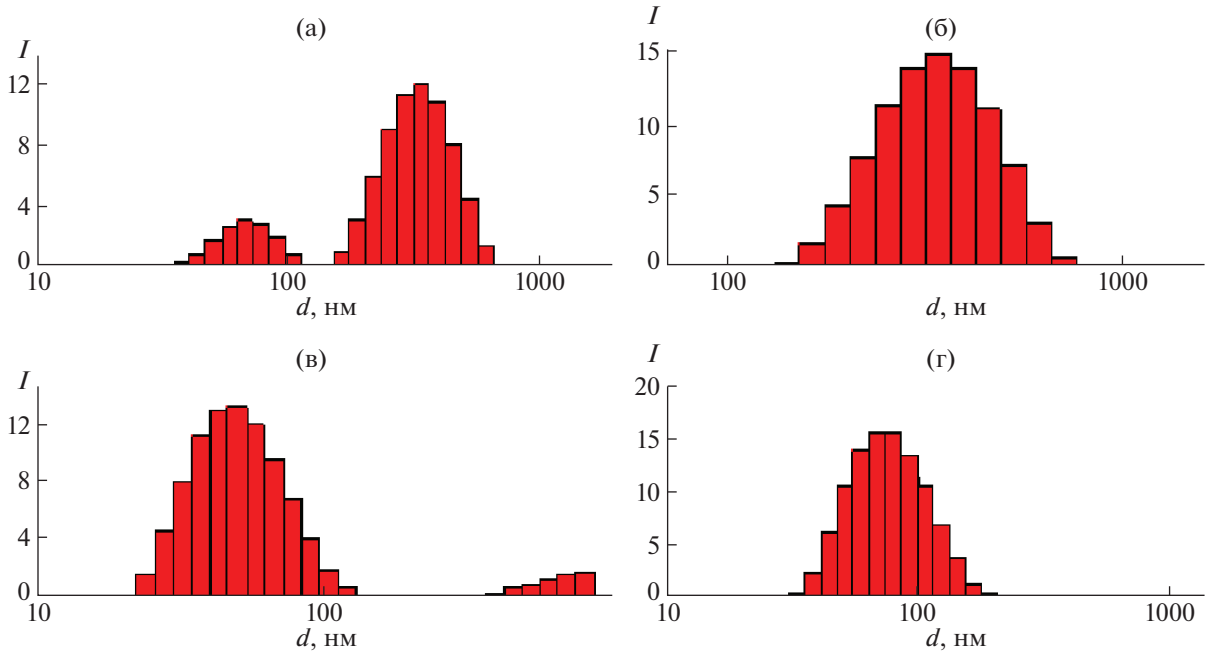


Рис. 7. Распределения рассеивающих объектов по гидродинамическим размерам (диаметр (D_h), нм), по данным динамического рассеяния света, для водных растворов полимеров: ПК (а) и ПА (б) и соответствующих нанодисперсий: ПК/Se^0 (в) и ПА/Se^0 (г).

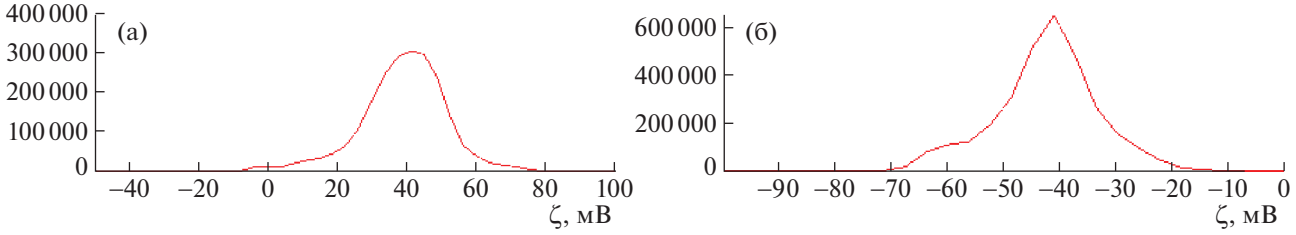


Рис. 8. Величины ζ-потенциала, полученные методом электрофоретического рассеяния света, для нанодисперсий ПК/Se^0 (а) и ПА/Se^0 (б).

более компактные наноструктуры образуются при стабилизации НЧ селена поликатионом.

Для селенсодержащих нанодисперсий были определены значения ζ-потенциала: в случае ПК величина ζ-потенциала составила +38.8, а в случае ПА ζ = –42.5 (рис. 8а,б). Полученные значения ζ-потенциала превышают пороговую величину этого параметрам ζ = ±30 мВ, что указывает на высокую степень стабильности изученных селенсодержащих нанодисперсий [32–35]. Разница в абсолютном значении величины ζ-потенциала для селенсодержащих нанодисперсий может быть следствием различий в механизме стабилизации НЧ селена ПК и ПА.

Таким образом, методами УФ-видимой спектроскопии, атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопии, динамического и электрофоретического рассеяния света проведено сравнительное исследование наночастиц селена, стабилизированных полиэлектролитами (ПК и ПА) разного знака, которые имеют близкую по величине ММ и сопоставимую равновесную жесткость. Данные АСМ демонстрируют существенные изменения в морфологической картине пленки при переходе от дисперсии ПК/Se^0 к дисперсии ПА/Se^0, обусловленные различием в механизме стабилизации поликатионом и полианионом наночастиц селена. Методом динамического рассеяния света показано, что переход от водных растворов полимеров к селенсодержащим нанодисперсиям приводит к уменьшению размеров исследуемых объектов, причем более компактные наноструктуры образуются при стабилизации наночастиц селена поликатионом. Кроме того,

установлено, что селенсодержащие нанодисперсии характеризуются высокой степенью стабильности: значения ζ-потенциала превышают пороговую величину этого параметрам ζ = ±30 мВ.

Авторы выражают благодарность ведущему научному сотруднику ИВС РАН, к.ф.-м.н. Добродумову А.В. за анализ ^{1}H ЯМР-спектров.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Валуева С.В., Боровикова Л.Н., Коренева В.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 1. С. 1329. https://doi.org/10.31857/S0044453720080294
2. *Валуева С.В., Суханова Т.Е., Матвеева Н.А. и др.* // Сб. статей Второй междунар. научно-практической конф. “Высокие технологии, фундаментальные и прикладные исследования в физиологии и медицине” (PhysioMedi). 26–28 октября 2011. Санкт-Петербург, Россия. С. 130.
3. *Валуева С.В., Азизбекян С.Г., Кучинский М.П. и др.*// Нанотехника. 2012. Т. 32. № 4. С. 53.
4. *Valueva S.V.* // Sciences of Europe. 2018. V. 1. № 32. P. 46.
5. *Валуева С.В., Боровикова Л.Н., Вылегжанина М.Э. и др.* // Матер. междунар. научно-практической конференции “Противоопухолевые препараты”. 17–19 мая 2012. Минск, Республика Беларусь, с. 14 / Онкологический журнал (Общественного объединения “Белорусское общество онкологов”). 2012. Т. 6. № 2. С. 25.
6. *Wang Y., Hang H., Yan L.* // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2016. V. 140. P. 297. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2016.02.025
7. *Amit Khurana, Sravani Tekula, Mohd Aslam Saifi et al.* // Biomedicine and Pharmacotherapy. 2019. V. 111. P. 802. https://doi.org/10.1016/j.biopha.2018.12.146
8. *Nath Dipak, Kaur Loveleen, Sohal Harvinder Singh et al.* // Anti-cancer agents in medicinal chemistry. 2022. V. 22. № 15. P. 2715. https://doi.org/10.2174/1871520622666220215122756
9. *Валуева С.В., Боровикова Л.Н.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 1. С. 113. https://doi.org/10.1134/S0044453719010308
10. *Валуева С.В., Боровикова Л.Н., Кутин А.А., Плющенко А.В.* // Там же. 2019. Т. 93. № 2. С. 269. https://doi.org/10.1134/S0044453719020304
11. *Валуева С.В., Вылегжанина М.Э., Боровикова Л.Н. и др.* // Там же. 2020. Т. 94. № 8. С. 1248. https://doi.org/10.31857/S004445372008029
12. *Valueva S.V. and Borovikova L.N.* Self-Organization and Morphological Characteristics of the Selenium Containing Nanostructures on the Base of Strong Polyacids. In book: “The Delivery of Nanoparticles”. Chapter 16. In Tech. 2012. 540 pages P. 333. http://www.intechopen.com/books/the-delivery-of-nanoparticles/self-organization-and-morphological-characteristics-of-the-selenium-containing-nano-structures-on-the.
13. *Валуева С.В., Вылегжанина М.Э., Алексеева П.Е., Суханова Т.Е.* // ЖТФ. 2018. Т. 88. Вып. 9. С. 1290. https://doi.org/. 2018.09.46411.2585 https://doi.org/10.21883/JTF
14. *Sun H., Gao Z., Yang L., Gao L.* // Collod Polym Sci. 2010. V. 288. P. 1713. https://doi.org/10.1007/s.00396-010-2290-y
15. *Ishii T., Otsuka H., Kataoka K., Nagasaki Y.* // Langmuir. 2004. V. 20. P. 561. https://doi.org/10.1021/la.035653i
16. *Slita A.V., Kasyanenko N.A., Nazarova O.V. et al.* // J. Biotechnology. 2007. V. 127. № 4. P. 679. https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2006.07.016
17. *Lim D.W., Yeom Y.I., Park T.G.*// Bioconjugate. Chem. 2000. V. 11. № 5. P. 688. https://doi.org/10.1021/bc000014u
18. *Van de Wetering P., Cherng J.Y., Talsma H. et al.* // J. Control. Release. 1998. V. 53. № 1–3. P. 145. https://doi.org/10.1016/s0168-3659(97)00248-4
19. *Nouri A., Castro R., Kairys V. et al.* // J. Mater. Sci: Mater Med. 2012. V. 23. № 12. P. 2967. https://doi.org/10.1007/s10856-012-4753-9
20. *Anderson R.A., Irvine D.S., Balfour C. et al.* // Hum. Reprod. 1998. V. 13. № 4. P. 920.
21. *Контаров Н.А., Ермакова А.А., Гребенкина Н.С. и др.* // Вопр. вирусологии. 2015. Т. 60. № 4. С. 5. ISSN: 0507-4088 eISSN: 2411-2097.
22. *Некрасова Т.Н., Нестерова Н.А., Фишер А.И. и др.* // Докл. АН. Химия, науки о материалах. 2022. Т. 503. С. 16. https://doi.org/10.31857/S2686953522020054
23. *Tsvetkov V.N.* Rigid-Chain Polymers. 1989. Consult. Bureau. Plenum. N.Y. London. 502 p.
24. *Tsvetkov V.N., Lavrenko P.N., Bushin S.V.* // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22. № 11. P. 3447. https://doi.org/10.1002/pol.1984.170221160.
25. *Андреева Л.Н., Бушин С.В., Безрукова М.А. и др.* // ЖПХ. 2012. Т. 85. № 3. С. 445.
26. *Павлов Г.М., Зайцева И.И., Губарева А.С. и др.* // Там же. 2006. Т. 79. № 9. С. 1506.
27. *Nekrasova T.N., Andreeva L.N., Nazarova O.V. et al.* // Polymer. 2015. V. 77. P. 246. https://doi.org/10.1016/j.polimer.2015.09.043
28. *Плющенко А.В.* Супрамолекулярные комплексы химотрипсина с наночастицами биогенных элементов (селена и серебра). Дис.... канд. физ.-мат. наук. Санкт-Петербург, 2021. 152 с.
29. *Гапоненко С.В., Розанов Н.Н., Ивченко Е.Л. и др.* Оптика Наноструктур. СПб: Недра, 2005. 326 с.
30. *Borovikova L.N., Titova A.V., Kipper A.I., Pisarev O.A.* // Rus. J. of General Chemistry. 2017. V. 87. № 5. P. 1031. https://doi.org/10.7868/S0044453717090006
31. *Валуева С.В., Киппер А.И., Любина С.Я. и др.*// ВМС. 1992. Т. 34А. № 12. С. 35.
32. *Sperling R.A., Parak W.J.* // Phil. Trans. R. Soc. A. 2010. V. 368. P. 1333. https://doi.org/10.1098/rsta.2009.0273

33. *Akagi T., Watanabe K., Kim H., Akashi M.* // Langmuir. 2010. V. 26. № 4. P. 2406. https://doi.org/10.1021/la902868g

34. *Elsabahy M., Karen L.* // J. Chem. Phys. 2017. V. 147. 020901. https://doi.org/10.1063/1.4990501

35. *Elsabahy M., Karen L.* // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. № 7. P. 2545. https://doi.org/10.1039/c2cs15327k

36. *Werner C., König U., Augsburg A. et al.* // Colloids Surf A. 1999. V. 159. P. 519.

37. *Minerick A.R., Ostafin A.E., Chang H.C.* // Electrophoresis. 2002. V. 23. P. 2165. https://doi.org/10.1002/c1522-2683(200207)23:14<2165::AID-ELPS2165>3.0.CO;2-#

38. *Shim Y., Lee H.J., Lee S., Moon S.H., Cho J.* // Env. Sci. Technol. 2002. V. 36. P. 3864. https://doi.org/10.1021/es015880b

39. *Ross D., Johnson T., Locascio L.E.* // Anal Chem. 2001. V. 73. P. 2509. https://doi.org/10.1021/ec001509f

40. *Werner C., König U., Augsburg A. et al.* // Colloids Surf. A. 1999. V. 159. P. 519. https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00290-3