

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ОЛИГОХИТОЗАНОВ

© 2021 г. О. Я. Урюпина^{1, *}, Е. К. Уродкова^{1, 2}, В. Е. Тихонов³,
Е. С. Жаворонок², И. Н. Сенчихин¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский просп., 31, Москва, 119071 Россия

²РТУ МИРЭА (ИТХТ им. М.В. Ломоносова),
просп. Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

³Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, Москва, 119991 Россия

*e-mail: urupina635@mail.ru

Поступила в редакцию 19.06.2020 г.

После доработки 07.09.2020 г.

Принята к публикации 10.09.2020 г.

Изучен процесс формирования устойчивых дисперсий серебра с мономодальным распределением наночастиц по размеру в водных растворах олигохитозанов различной молекулярной массы. Выявлен характер взаимодействия олигохитозанов с ионами и наночастицами серебра. Спектральные исследования показали участие гидроксильных и аминогрупп олигохитозана в формировании и стабилизации водных дисперсий с наночастицами металла размером 45–90 нм, перспективных для биомедицинского применения.

DOI: 10.31857/S0023291221010146

ВВЕДЕНИЕ

Одним из активно развивающихся направлений современных исследований является синтез наночастиц (НЧ) благородных металлов в среде хитозана (ХТЗ) и его производных [1–6]. Хитозан – природный полиаминосахарид, обладающий уникальным комплексом физико-химических свойств, а также высокой антимикробной активностью и нетоксичностью по отношению к клеткам теплокровных.

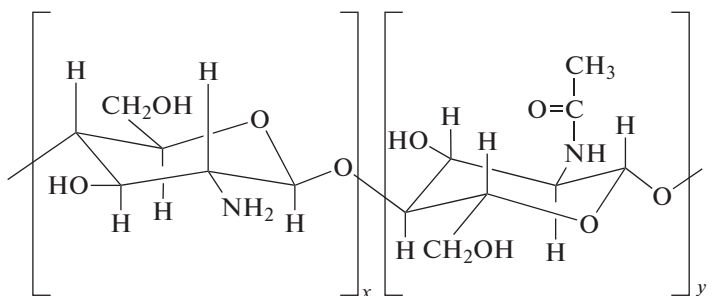
Ранее нами [7] была показана возможность синтеза в водных растворах высокомолекулярного ХТЗ ($M_w = 311 \pm 54$ кДа) относительно крупных (около 65 нм) серебряных НЧ с узким распределением по размеру. Частицы такого размера находят применение в медицине – в частности, в импульсной лазерной гипертермии [8–12]. Однако поскольку высокомолекулярный ХТЗ хорошо растворим лишь в кислых водных средах, в то время как восстановление ионов серебра происходит при $pH > 7$, формирование дисперсий серебра с достаточно узким распределением НЧ по размеру ограничивается диапазоном значений pH , соответствующим растворимости этого полимера.

Следует отметить, что в последние годы в исследованиях медицинского профиля значительное внимание уделяется олигохитозанам (ОХТ) – высшим олигомерам [13, 14] с M_w от 2 до 16 кДа. По сравнению с высокомолекулярными ХТЗ они

обладают рядом преимуществ, среди которых повышенная растворимость в воде, меньшая вязкость растворов, а также более высокая антимикробная активность [15]. Это может способствовать расширению оптимального диапазона условий получения нанодисперсий серебра. В связи с этим, в настоящей работе проведено исследование процесса формирования НЧ серебра с узким распределением по размеру в присутствии ОХТ. Для этого проведена серия экспериментов по определению таких оптимальных условий синтеза НЧ серебра в растворах ОХТ, при которых ионы Ag^+ уже начинают восстанавливаться, а ОХТ, выступающий в роли не только стабилизатора, но и восстановителя, еще не осаждается.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были взяты олигохитозаны с разными значениями молекулярной массы и содержания остаточных ацетильных групп – степени ацетилирования (СА), приведенные в табл. 1: ОХТ-6/5, ОХТ-12/5 и ОХТ-12/24. В отличие от нативного хитозана ОХТ-12/24 остальные олигомеры представляли собой гидрохлориды. Все ОХТ синтезированы по методикам [16, 17] и соответствуют общей структурной формуле



где $x > y$.

$$K_v = \frac{\sigma}{\bar{X}} \times 100\%, \quad (1)$$

В качестве прекурсора был использован нитрат серебра (99.9%, Aldrich). Растворы для синтеза, за исключением растворов ОХТ, готовили в день синтеза при $22 \pm 2^\circ\text{C}$ в свежеперегнанном водном бидистилляте, деионизированном на установке Milli-Q Synthesis (Mullipore Corp., США) и имевшем удельное сопротивление 18.4 мОм/см. Растворы ОХТ готовили таким же образом за сутки до синтеза.

где σ – среднее квадратичное отклонение, \bar{X} – среднее арифметическое.

Синтез осуществляли следующим образом: в объем бидистиллята, указанный в табл. 2, при перемешивании вводили определенный объем раствора ОХТ. Реакционную смесь интенсивно перемешивали магнитной мешалкой, нагревали до 75°C в течение 10 мин и добавляли последовательно через определенные интервалы времени растворы азотнокислого серебра и углекислого натрия в количествах, также указанных в табл. 2. Время реакции варьировали от 50 мин для реакционной смеси с pH 6 до 15 мин для систем с pH 7.8–8.1. За это время первоначально бесцветный раствор приобретал желтую окраску, после чего постепенно становился красновато-коричневым.

Показатель pH реакционных систем измеряли с помощью титратора МРТ-2, который является дополнительным модулем анализатора Zetasizer Nano ZS. Электрокинетический потенциал НЧ определяли с помощью того же прибора, используя метод МЗ-PALS. Обработку результатов проводили в программе Zetasizer Software 6.20.

Средний размер НЧ серебра в полученных дисперсиях определяли методом динамического рассеяния света (ДРС) на приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания). Данные ДРС, полученные после предварительного термостатирования образцов при 25°C , усредняли по пяти последовательным циклам измерений, каждый из которых, в свою очередь, был результатом автоматической обработки 10–15 “прогонов”. Обработку результатов и расчет среднего диаметра НЧ проводили с помощью программного обеспечения прибора (Zetasizer Software 6.20). Коэффициент вариации K_v , характеризующий разброс НЧ по размерам, рассчитывали по формуле [18]

ИК-спектры измеряли в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на спектрометре Nicolet 6700 (Thermo Fisher Scientific, США), используя кристалл ZnSe, в диапазоне волновых чисел $550\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} и усреднением 64 сканирований; эксперименты проводили на воздухе при 25°C . Для приготовления образцов в чашку Петри помещали необходимый объем нанодисперсии или раствора Na_2CO_3 и высушивали до постоянной массы (при анализе спектров учитывали возможное присутствие микропримесей воды, поглощающих на частотах 3500 и 1640 см^{-1}). Полученный осадок помещали на кристалл ZnSe, прижимали штатным прессом и проводили измерения. Спектры интерпретировали, используя литературные данные [19]; регистрируемый сигнал нормировали на интенсивность полос колебаний в области $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям C–H (внутренний стандарт).

Спектры экстинкции нанодисперсий серебра в ультрафиолетовой и видимой областях спектра регистрировали с помощью спектрофотометра Evolution 300 (Thermo Electron Corp., США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез НЧ серебра в водных растворах ОХТ оказался более сложной задачей, чем в растворах высокомолекулярного ХТЗ [7]. На этапе обработки синтеза НЧ в растворах высокомолекулярного ХТЗ, при строгом контроле всех параметров воспроизводились все эксперименты, однако синтез в растворах гидрохлоридов ОХТ-6/5 и ОХТ-12/5 воспроизводился недостаточно хорошо. Так,

Таблица 1. Характеристики использованных олигохитозанов

Параметр	ОХТ- 6/5	ОХТ-12/5	ОХТ-12/24
M_w , кДа	6	12	12
СА, %	5	5	24

Таблица 2. Условия синтеза и зависимость среднего размера НЧ серебра, определенного методом ДРС, от соотношения компонентов в реакционной системе при использовании олигохитозана с разной молекулярной массой

Номер образца	Условия синтеза					Характеристики размера НЧ	
	объем раствора AgNO ₃ (0.17 мас. %), мл	объем раствора ОХТ (0.05 мас. %), мл	объем H ₂ O, мл	объем раствора Na ₂ CO ₃ (0.5 мас. %), мл	pH	диаметр d _n , нм	коэффициент вариации, %
ОХТ-6/5							
1	4	10	29.7	0.3	6.6	59	5.6
2	4	10	29.5	0.5	7.1	62	3.3
3	4	10	29.1	0.9	8.1	72	18.3
4	8	10	25.7	0.3	6.1	72	4.1
5	8	10	25.5	0.5	7.3	55	6.7
6	8	10	25.1	0.9	7.7	43	8.1
7	8	20	15.2	0.8	7.5	49	5.9
ОХТ-12/5							
8	4	10	29.7	0.3	7.0	107	4.7
9	4	10	29.5	0.5	7.2	65	6.6
10	4	10	29.1	0.9	7.6	70	8.1
11	8	10	25.7	0.3	7.0	61	5.0
12	8	10	25.5	0.5	7.2	65	6.9
13	8	10	25.1	0.9	8.0	59	4.5
14	8	20	15.2	0.8	7.6	56	6.4
ОХТ-12/24							
15	4	10	29.7	0.3	7.3	119	3.9
16	4	10	29.5	0.5	7.7	90	3.3
17	4	10	29.1	0.9	8.3	77	1.1
18	8	10	25.7	0.3	6.8	74	1.8
19	8	10	25.5	0.5	7.5	68	2.0
20	8	10	25.1	0.9	7.9	77	4.2
21	8	20	15.2	0.8	7.7	82	2.4

только в пяти–шести опытах из десяти был достигнут высокий выход НЧ с мономодальным распределением по размеру.

Для выяснения причин ограниченной воспроизводимости экспериментов были измерены ИК-фурье-спектры двух видов образцов: 1) исходных порошков ОХТ и 2) пленок, сформированных из растворов ОХТ, содержащих карбонат натрия, обеспечивающий требуемое значение pH при синтезе НЧ (рис. 1).

Ранее нами было показано [7], что при добавлении Na₂CO₃ в раствор высокомолекулярного ХТЗ на спектре не наблюдается значительных изменений по сравнению со спектром исходного раствора полимера. Однако при сравнении спектров порошка ОХТ-12/5 (рис. 1, кривая 1) и пленки из этого ОХТ, полученной в присутствии Na₂CO₃ (рис. 1, кривая 2), видны существенные

различия. В ИК-спектре второго образца, по сравнению со спектром исходного ОХТ, в области 1750–1200 см⁻¹ зафиксирован не только сдвиг полос амид I и амид II [19] в область более высоких частот (1623 → 1653 см⁻¹, 1521 → 1595 см⁻¹), но и появление новых, достаточно интенсивных широких полос поглощения при 1452 и 1362 см⁻¹. Кроме того, появляется новая полоса и в низкочастотной области спектра (с максимумом вблизи 835 см⁻¹), а также заметное плечо при 1732 см⁻¹ на полосе амида I, соответствующее валентным колебаниям неионизированной карбоксильной группы. Все эти данные указывают на взаимодействие протонированных групп гидрохлорида ОХТ с Na₂CO₃. С высокой долей вероятности можно предположить, что при добавлении в водный раствор ОХТ карбоната натрия происходит частичное отщепление хлористого водорода с образова-

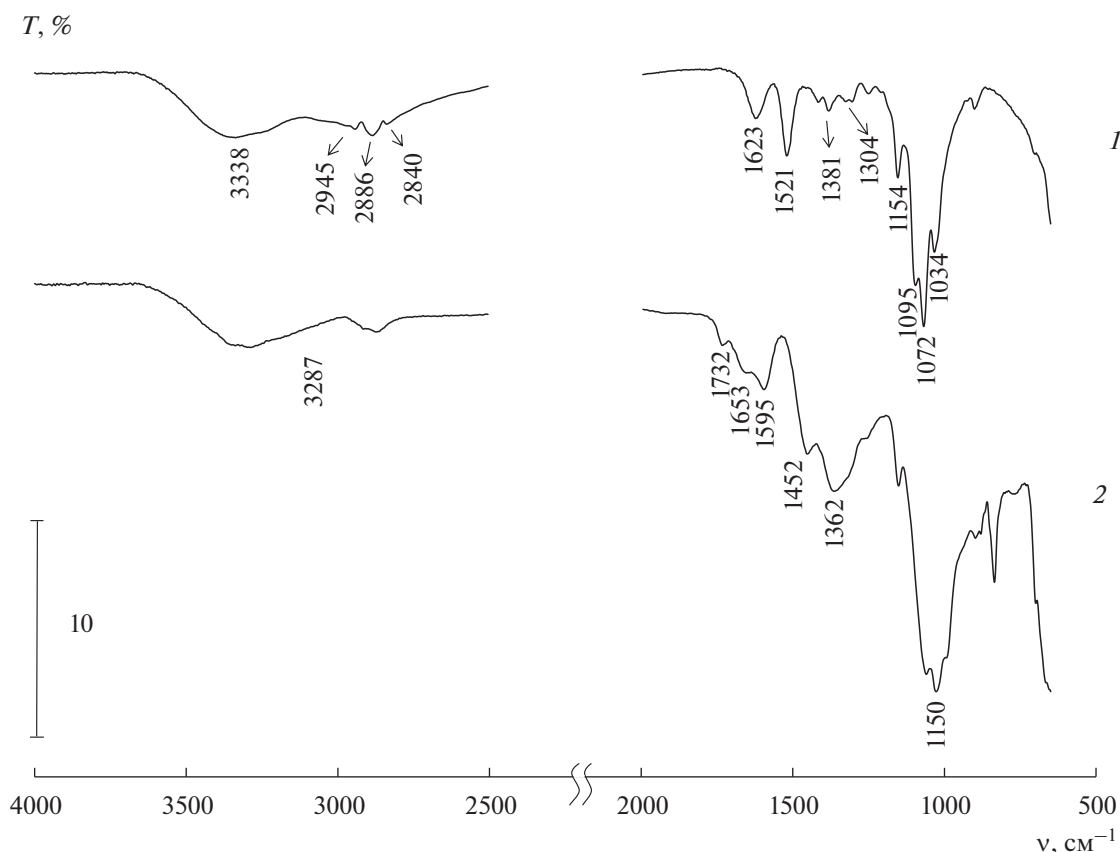
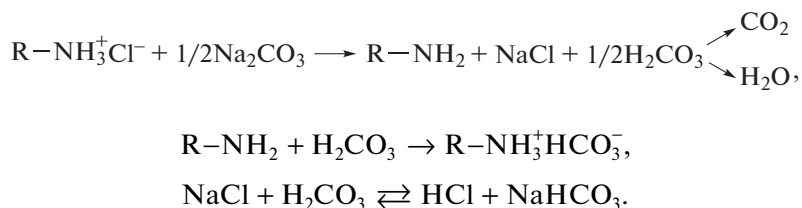


Рис. 1. Типичные ИК-спектры олигохитозанов: (1) порошок ОХТ-12/5, (2) образец, полученный из раствора ОХТ-12/5, содержащего Na₂CO₃.

нием свободного основания хитозана и неустойчивой угольной кислоты. Последняя может протонировать хитозан-основание с образованием гидрокарбоната хитозана. Находящиеся в рас-

творе ионы натрия также могут взаимодействовать с угольной кислотой, образуя гидрокарбонат натрия. Соответствующие реакции приведены ниже.



Именно эти соли проявляются в спектре образца ОХТ-Na₂CO₃, и именно их присутствие способно повлиять на результаты синтеза НЧ серебра в растворах гидрохлоридов ОХТ.

Для предотвращения появления таких соединений, а также во избежание образования нерастворимого карбоната серебра протокол синтеза, разработанный в [7] для случая высокомолекулярного ХТЗ, потребовал изменений. Если в ре-

акциях получения НЧ в растворах ХТЗ с M_w = 311 кДа карбонат натрия вводили сразу после раствора прекурсора, то в случае ОХТ был выдержан экспериментально подобранный десятиминутный интервал между добавлением в реакционную смесь азотнокислого серебра и Na₂CO₃, чтобы дать время для образования промежуточных комплексов Ag⁺ с функциональными группами молекулы ОХТ. В этих условиях воспроизводи-

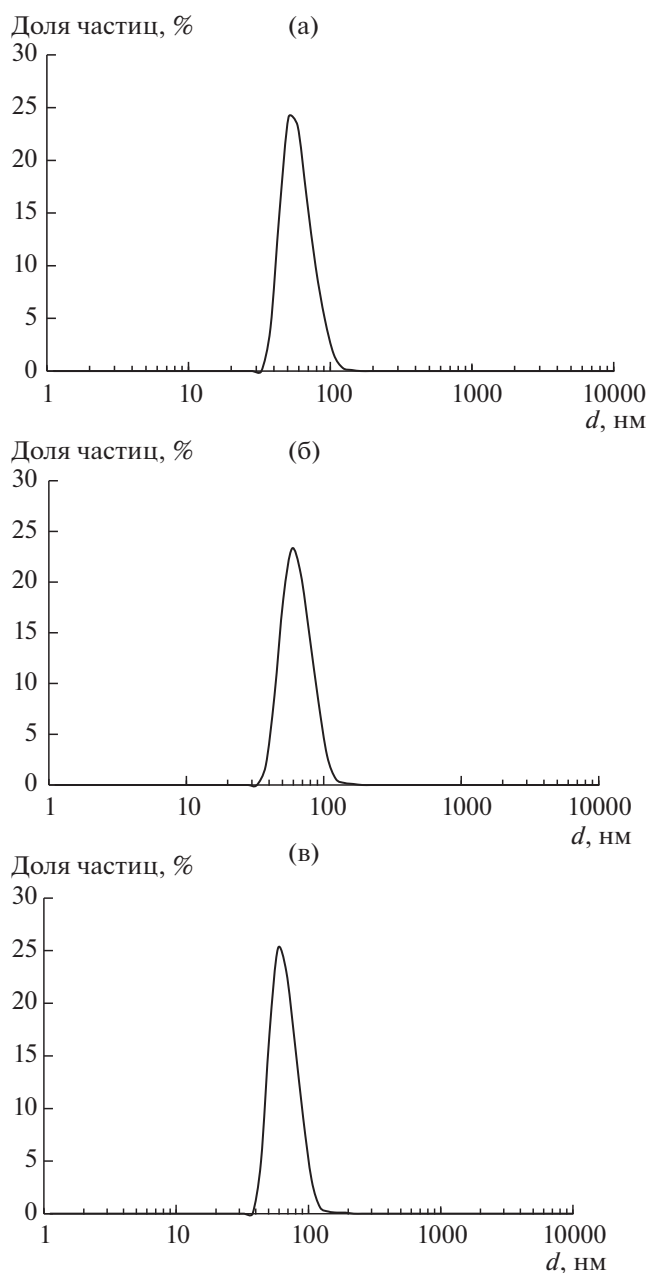


Рис. 2. Типичные распределения числа НЧ Ag по размеру в дисперсиях, синтезированных в растворах (а) ОХТ-6/5, (б) ОХТ-12/5 и (в) ОХТ-12/24, по данным ДРС.

лись все эксперименты по синтезу НЧ серебра в водной среде, содержащей ОХТ-12/5 или ОХТ-6/5.

Образование НЧ серебра в растворах ОХТ было подтверждено методом ДРС. При этом получены мономодальные распределения числа частиц по размеру (рис. 2). В пользу образования именно НЧ серебра свидетельствует также наличие на спектре экстинкции (рис. 3) пика с максимумом вблизи 425 нм, характерного для плазмонного резонанса НЧ этого металла [20–22]. Согласно ли-

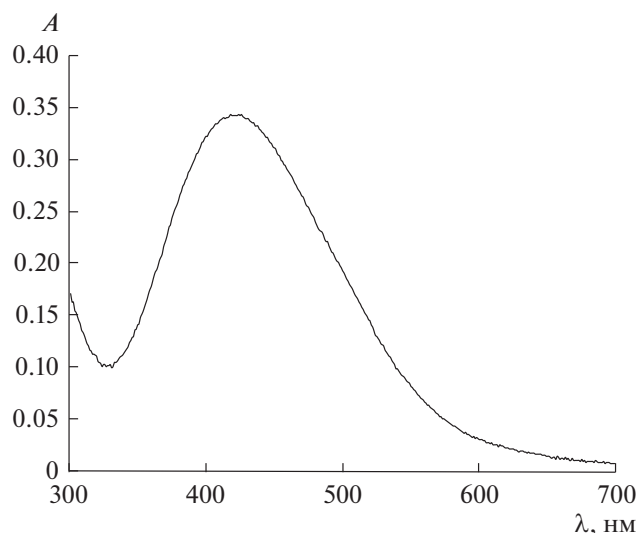


Рис. 3. Типичный спектр экстинкции дисперсии серебра, синтезированной в растворе ОХТ-6/5.

тературным данным [22, 23], наблюдаемый для полученной дисперсии максимум поглощения на длине волны $\lambda = 428$ нм соответствует плазмонному резонансу сферических НЧ Ag со средним диаметром d около 50 нм, что находится в соответствии с данными ДРС.

Результаты экспериментов, выполненных при разных соотношениях реагентов, представлены в табл. 2, в которой приведены среднечисловые диаметры d_n частиц и соответствующие коэффициенты вариации именно для таких размеров. Кроме того, при анализе полученных дисперсий учитывали и характер распределений по интенсивности и объему. Таким образом, достаточно узкие мономодальные распределения НЧ по всем трем указанным параметрам имели следующие дисперсии: в случае ОХТ-6/5 – №№ 2 и 4, в случае ОХТ-12/5 – №№ 11, 12 и 13, а в случае ОХТ-12/24 – все, кроме образца № 15. Относительно воспроизводимости экспериментов стоит упомянуть, что отклонения результатов разных опытов от среднего находятся в пределах 10–15%.

Важными характеристиками нанодисперсий серебра являются их стабильность, средний размер НЧ и их разброс по размерам. Анализируя результаты табл. 2, можно выделить области концентраций реагентов, отвечающие формированию стабильных (электрокинетический потенциал НЧ – не менее 30 мВ) коллоидных растворов, содержащих практически монодисперсные НЧ серебра требуемого размера (45–90 нм).

Следует отметить, что результаты, полученные с использованием разных образцов ОХТ, несколько различаются. Для систем с гидрохлоридом ОХТ-6/5 (табл. 2) в образцах с низким содержанием прекурсора (№№ 1–3) при увеличении

pH реакционной смеси от 6.6 до 8.1 наблюдается заметный рост d_n , от 59 до 72 нм. При этом образец № 2 (с 0.5 мл раствора Na_2CO_3) имеет самое узкое распределение НЧ по размеру – значение K_v , рассчитанного по формуле (1), составило всего 3.3%. Однако даже незначительное повышение pH реакционной системы (образец № 3) приводит к получению дисперсии с очень широким распределением НЧ по размерам: $K_v = 18.3\%$. При увеличении концентрации прекурсора в два раза (образцы №№ 4–6) при подобном варьировании pH реакционной смеси наблюдается обратная тенденция к уменьшению среднего размера частиц от 72 до 43 нм. В данных опытах минимальный K_v (4.1%) наблюдается для образца с самым низким значением pH; по мере роста pH значение K_v также возрастает (до 6.7 и 8.1%), но не столь сильно, как для образца № 3. Повышение содержания ОХТ в системе в 2 раза по сравнению с предыдущим опытом приводит к очень незначительному увеличению среднего размера НЧ.

При получении НЧ серебра в среде, содержащей гидрохлорид ОХТ-12/5, наблюдаются две явно выраженные тенденции (табл. 2). Средний размер синтезируемых частиц уменьшается как при увеличении концентрации прекурсора, так и с ростом pH реакционной среды. При этом в случае образца с низким содержанием азотнокислого серебра и низким pH наблюдается самый большой средний размер частиц (107 нм), в то же время значения d_n НЧ в остальных образцах находятся в интервале 60–70 нм. Необходимо отметить, что уменьшение d_n при увеличении pH реакционной смеси имело место и в серии опытов с высокомолекулярным ХТЗ [7]. При этом повышение концентрации ОХТ в реакционной системе практически не влияет на размер НЧ (56 нм).

Для дисперсий серебра, получаемых в среде ОХТ-12/24 с большей степенью ацетилирования, но с той же молекулярной массой, что и у ОХТ-12/5, при наименьших концентрациях прекурсора с повышением pH реакционной среды наблюдается уменьшение среднего размера частиц: d_n равен 119, 90 и 77 нм (табл. 2). Аналогичная тенденция имела место и при использовании ОХТ-12/5: $d_n = 107, 65$ и 70 нм. Однако при повышении концентрации прекурсора в этих системах в два раза заметной зависимости размера частиц от pH реакционной смеси уже не наблюдалось ($d_n = 74, 68$ и 77 нм соответственно). Интересно, что увеличение концентрации этого ОХТ в реакционной смеси приводит, в отличие от двух предыдущих серий экспериментов, к заметному увеличению размеров НЧ (до 82 нм).

Таким образом, мономодальные распределения НЧ серебра в исследованных системах зафиксированы в достаточно узких диапазонах

концентраций реагентов. Дисперсии с наиболее узкими распределениями НЧ по размеру получены при мольном соотношении ОХТ : AgNO_3 : Na_2CO_3 , равном 1 : 48 : 29 в случае использования ОХТ-6/5 и 1 : 192 : 58 в случае ОХТ-12/5 и ОХТ-12/24 (образцы №№ 2, 12 и 19 соответственно). При этом нанодисперсии на основе ОХТ-12/24 характеризуются меньшими коэффициентами вариации, чем образцы на основе других ОХТ (табл. 2), и более высокими (по модулю) значениями электрокинетического потенциала. Так, в случае ОХТ-12/24 K_v составляет от 1 до 4%, тогда как для систем с ОХТ-12/5 и ОХТ-6/5 – от 4.5 до 8% и от 3.3 до 18% соответственно. Визуальные наблюдения показали, что нанодисперсии на основе ОХТ-12/24 устойчивы в течение не менее 6 месяцев, в то время как в некоторых образцах на основе гидрохлоридов ОХТ за это время образуется осадок.

Выявленные зависимости размера НЧ серебра и K_v от состава и pH реакционных систем, вероятно, связаны с молекулярной структурой (содержанием ацилированных аминогрупп) и надмолекулярной организацией ОХТ в растворах. В связи с этим нами были исследованы методом ДРС растворы двух образцов ОХТ с одинаковой молекулярной массой ($M_w = 12$ кДа) – ОХТ-12/5 и ОХТ-12/24. Концентрации этих растворов ОХТ и значения их pH соответствовали параметрам соответствующих дисперсий серебра. В результате были получены растворы с мономодальным распределением числа полимерных частиц по размеру (рис. 4).

Несмотря на то, что за последние десятилетия накоплен значительный объем экспериментальных и теоретических данных о свойствах растворов ХТЗ (см., например, [24–26]), вопросу о его надмолекулярной организации в растворах уделяется большое внимание [27]. Так, известно, что в разбавленных растворах высокомолекулярного ХТЗ его макромолекулы находятся в виде агрегатов, размеры и плотность упаковки которых зависят как от pH и ионной силы раствора, так и от степени деацетилирования полимера [28–32]. Вместе с тем, сведения о надмолекулярной организации олигомерных ХТЗ в растворах отсутствуют. Можно предположить, что регистрируемые методом ДРС рассеивающие свет частицы также представляют собой агрегаты макромолекул ОХТ.

Из приведенных на рис. 4 данных следует, что средний размер частиц в растворе ОХТ-12/24 (примерно 350 нм) существенно больше, чем в растворе ОХТ-12/5 (250–270 нм). Такое отличие, вероятно, связано с тем, что молекулы ОХТ-12/24, содержащие большее число достаточно объемных ацетильных групп, склонны к образованию более рыхлых агрегатов в растворе, чем молекулы ОХТ-12/5. При этом различие в размерах агрегатов хитозана и образующихся в его рас-

творе НЧ серебра может быть обусловлено изменением конформации молекул ОХТ в процессе синтеза НЧ.

Ранее [7] нами было показано, что при формировании нанодисперсий серебра в растворах высокомолекулярного ХТЗ этот полимер выполняет функции как восстановителя ионов серебра, так и стабилизатора образующихся НЧ. При этом главную роль играют амино- и гидроксильные группы высокомолекулярного ХТЗ. В настоящей работе, для выявления особенностей поведения ОХТ, были проведены аналогичные исследования методом ИК-спектроскопии.

На рис. 5 и 6 приведены спектры пленок, сформированных из растворов ОХТ-12/5 и ОХТ-12/24 (кривые 1) и из полученных в этих растворах нанодисперсий серебра (кривые 2). Видно, что спектры таких нанодисперсий значительно отличаются от спектров исходных ОХТ, причем изменение полос колебаний гидроксильных групп в спектрах обоих образцов практически одинаково. Так, на обеих кривых 2 составная полоса валентных колебаний гидроксильных и аминогрупп (согласно [19]) с максимумами при 3338 см^{-1} (ОХТ-12/5) и 3279 см^{-1} (ОХТ-12/24) становится менее интенсивной и сдвигается в сторо-

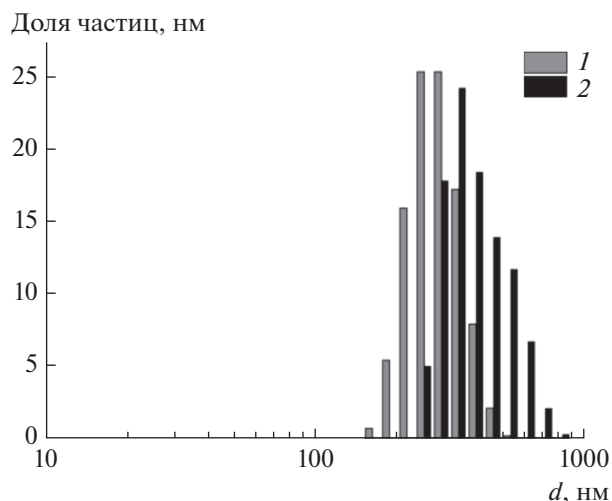


Рис. 4. Распределение числа частиц по размеру в разбавленных растворах ОХТ-12/5 (1) и ОХТ-12/24 (2).

ну больших значений длин волн. Интенсивность полос поглощений, относящихся к $\nu(\text{C}-\text{O})$ гидроксильных групп, также сильно уменьшается. Отношение интенсивностей полосы деформационных колебаний $\text{C}-\text{O}$ гидроксильных групп и

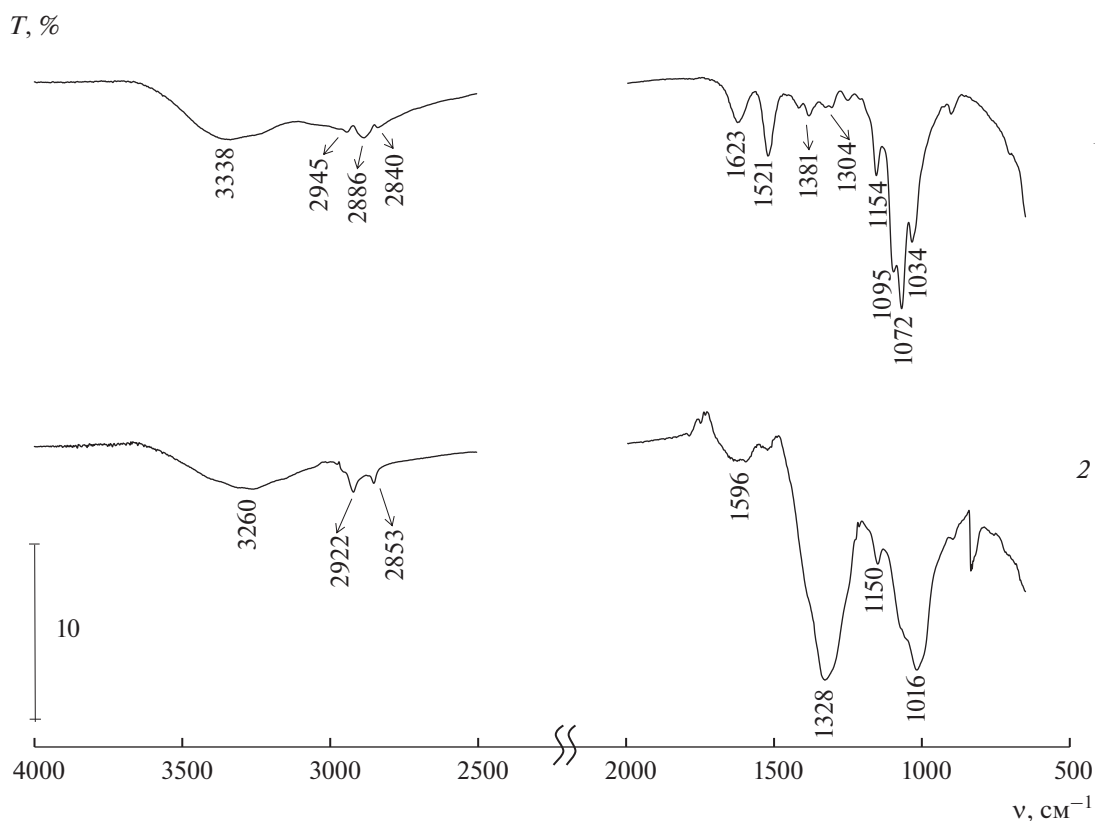


Рис. 5. ИК-фурье-спектры систем на основе ОХТ-12/5: 1 — спектр пленки из исходного раствора ОХТ-12/5, 2 — спектр пленки из нанодисперсии серебра в растворе ОХТ-12/5.

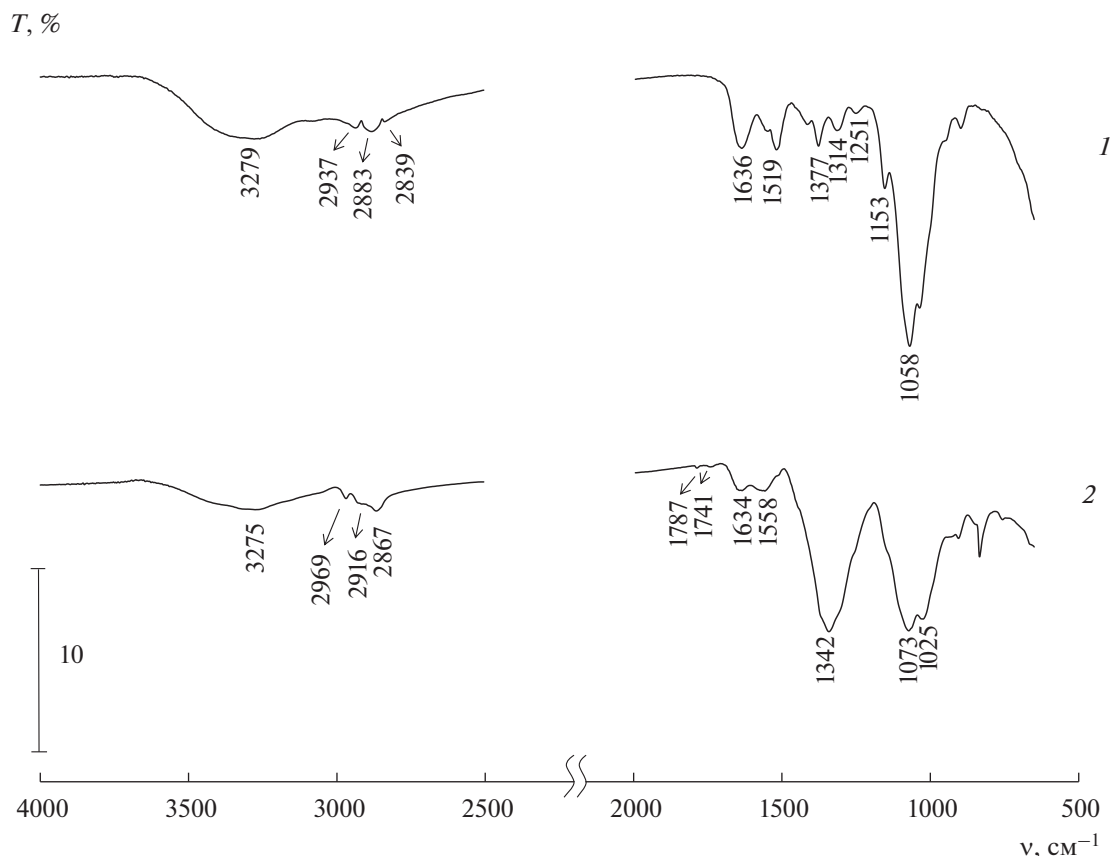


Рис. 6. ИК-фурье-спектры систем на основе ОХТ-12/24: 1 – спектр пленки из исходного раствора ОХТ-12/24, 2 – спектр пленки нанодисперсии серебра в растворе ОХТ-12/24.

полосы валентных колебаний С–Н (I_{1058}/I_{2867}), являющейся внутренним стандартом, в спектре ОХТ-12/5 равно 8.5, в спектре ОХТ-12/24 – 10, а в спектрах дисперсий серебра на их основе оно составляет соответственно 4.5 и 5.0. Другими словами, концентрация гидроксильных групп ОХТ в нанодисперсиях серебра становится примерно в два раза ниже, чем в исходном ОХТ. Это однозначно свидетельствует об участии ОН-групп обоих олигохитозанов в формировании НЧ.

Что касается проявлений колебаний амидных и аминных групп в спектрах, то здесь ситуация более сложная. В спектре гидрохлорида ОХТ присутствуют две полосы поглощения – при 1623 и 1521 cm^{-1} . Необходимо помнить, что у этого ОХТ СА = 5%, т.е. амидных групп в молекуле очень мало. Если первая полоса однозначно относится к колебаниям С=О амидной группы [19], то вторая, более интенсивная, несомненно, является суммой колебаний NH аминных и амидных групп. В спектре системы НЧ–гидрохлорид ОХТ в этой области наблюдается лишь одна достаточно размытая полоса низкой интенсивности. Последнее обстоятельство свидетельствует не только об участии групп NH_2 в формировании НЧ серебра в

растворе ОХТ, но и о серьезных изменениях конфигурации ацетамидных групп в молекулах олигохитозана в процессе синтеза НЧ в его растворе.

В спектре исходного ОХТ-12/24 в области 1700–1500 cm^{-1} также присутствуют полоса амид I (1635 cm^{-1}) и сложная полоса с максимумом на 1519 cm^{-1} и плечом при 1568 cm^{-1} , которая относится к колебаниям как NH амидной группы, так и аминных групп ОХТ. В спектре дисперсии Ag, полученной с использованием ОХТ-12/24, в отличие от предыдущего образца, видны 2 четкие полосы поглощения, причем положение полосы, отвечающей колебаниям С=О амидной группы полимера, практически не изменяется (1635 → 1634 cm^{-1}). Плечо на полосе 1519 cm^{-1} ОХТ становится максимумом полосы поглощения в случае дисперсии НЧ, а полоса 1519 cm^{-1} исчезает. Подобные эффекты были отмечены нами ранее [7] и могут быть связаны с комплексообразованием между первичными аминогруппами ХТЗ и катионами серебра, а также с образованием ионных пар этими аминогруппами и анионами NO_3^- прекурсора. Так как СА данного ОХТ-12/24 составляет 24%, т.е. ацетамидных групп в молекуле ОХТ

много, то большая их часть остается практически в неизменной конфигурации.

Таким образом, согласно полученным результатам, в восстановлении ионов серебра из нитрата и стабилизации НЧ как в случае высокомолекулярного ХТЗ [7], так и в олигохитозанах, участвуют и аминокислоты, и гидроксильные группы молекул.

Проведенные эксперименты показали возможность синтеза достаточно крупных монодисперсных НЧ серебра. Предложен протокол, позволяющий получать (в определенных узких диапазонах значений pH и температуры) устойчивые дисперсии серебра с мономодальным распределением НЧ по размеру при их среднем размере от 45 до 90 нм.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны за возможность использования при проведении экспериментов оборудования ЦКП ИФХЭ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по заданию Министерства науки и высшего образования РФ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tiwari A.D., Mishra F.K., Arotiba O.A., Mamba B.B.* // Int. J. Biol. Macromol. 2011. V. 48. P. 682.
2. *Di Carlo G., Curulli A., Toro R.G.* // Langmuir. 2012. V. 28. P. 5471.
3. *Александрова В.А., Широкова Л.Н., Бондаренко Г.Н., Петросян А.С.* // Высокомолек. соед. А. 2013. Т. 55. С. 176.
4. *Широкова Л.Н., Александрова В.А.* // Докл. АН. 2015. Т. 464. С. 440.
5. *Wei D., Qian W.* // Colloids Surf. B. 2008. V. 62. P. 136.
6. *Чащин И.С., Григорьев Т.Е., Абрамчук С.С.* // Докл. АН. 2016. Т. 469. С. 437.
7. *Урюпина О.Я., Уродкова Е.К., Жаворонок Е.С., Высоцкий В.В., Сенчихин И.Н.* // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 263.
8. *Voca S.C., Potara M., Gabudean A.-M., Juhem A., Baldeck P.L., Astilean S.* // Cancer Lett. 2011. V. 311. P. 131.
9. *Nombona N., Maduray K., Antunes E., Karsten A., Nyokong T.* // J. Photochem. Photobiol. B. 2012. V. 107. P. 35.
10. *Дементьева О.В., Мальковский А.В., Филиппенко М.А., Рудой В.М.* // Коллоид. журн. 2008. Т. 70. С. 607.
11. *Дементьева О.В., Филиппенко М.А., Карцева М.Е., Рудой В.М.* // Коллоид. журн. 2009. Т. 71. С. 569.
12. *Карцева М.Е., Дементьева О.В., Филиппенко М.А., Рудой В.М.* // Коллоид. журн. 2011. Т. 73. С. 334.
13. *Тихонов В.Е.* // Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана. Материалы Девятой международной конференции, 2008. С. 42.
14. *Тихонов В.Е.* // Хитозан. Под ред. Скрябина К.Г., Михайлова С.Н., Варламова В.П. М.: Центр "Биоинженерия" РАН, 2013. С. 49.
15. *Хайруллин Р.З., Филиппова Ю.А., Шакирова Д.Р., Куликов С.Н.* // Инфекция и иммунитет. 2012. Т. 2. № 1–2. С. 335.
16. *Blagodatskikh I.V., Kulikov S.N., Vyshivannaya O.V., Bezrodnykh E.A., Tikhonov V.E.* // Biomacromolecules. 2017. V. 18. P. 1491.
17. *Kulikov S.N., Tikhonov V.E., Blagodatskikh I.V., Bezrodnykh E.A., Lopatin S.A., Kharullin R., Philippova Y.E., Abramchuk S.S.* // Carbohydr. Polym. 2012. V. 87. P. 545.
18. *Кириллов А.В., Глазунова Е.З.* Статистика. Часть 1. Общая теория статистики. Самара: Изд-во СГАУ, 2012.
19. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностранной литературы, 1963.
20. *Kerker M.* // J. Colloid Interface Sci. 1985. V. 105. P. 297.
21. *Ролдугин В.И.* // Успехи химии. 2000. Т. 69. С. 899.
22. *Paramelle D., Sadovoy A., Gorelik S., Free P., Hobley J., Fernig D.G.* // Analyst. 2014. V. 139. P. 4855.
23. *Kalenskii A.V., Zvekov A.A., Nikitin A.P., Anan'eva M.V., Aduiev B.P.* // Opt. Spectrosc. 2015. V. 118. P. 978.
24. *Philippova O.E., Korchagina E.V.* // Polymer Sci. A. 2012. 54. P. 552.
25. *Вихорева Г.А., Тюкова И.С.* // Хитозан. Под ред. Скрябина К.Г., Михайлова С.Н., Варламова В.П. М.: Центр "Биоинженерия" РАН, 2013. С. 162.
26. *Morris G.A., Castile J., Smith A., Adams G.G., Harding S.E.* // Carbohydr. Polym. 2009. V. 76. P. 616.
27. *Давыдова В.Н., Ермак И.М.* // Биофизика. 2018. Т. 63. С. 648.
28. *Апрятина К.В.* Полимерные композиции на основе хитозана медико-биологического назначения. Дис. ... канд. хим. наук. Нижний Новгород: Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 2018.
29. *Anthonsen M.W., Vårum K.M., Hermansson A.M., Smidsrød O., Brant D.A.* // Carbohydr. Polym. 1994. V. 25. P. 13.
30. *Tsaih M.L., Chen R.H.* // J. App. Polym. Sci. 1999. V. 73. P. 2041.
31. *Popa-Nita S., Alcouffe P., Rochas C., David L., Domard A.* // Biomacromolecules. 2010. V. 11. P. 6.
32. *Korchagina E.V., Philippova O.E.* // Biomacromolecules. 2010. V. 11. P. 3457.