

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.57

СИНТЕЗ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В СРЕДЕ  
СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННОГО ПОЛИЭФИРОПОЛИАМИНА, МОРФОЛОГИЯ  
И АГРЕГАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА  
МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНОГО НАНОКОМПОЗИТА

© 2023 г. В. А. Прытков<sup>а</sup> (ORCID: 0000-0001-9275-8684), А. А. Ханнанов<sup>а</sup> (ORCID: 0000-0001-5119-8449),  
В. Г. Евтюгин<sup>а</sup> (ORCID: 0000-0002-3859-6124), А. Р. Гатаулина<sup>а</sup> (ORCID: 0000-0002-9649-5022),  
М. П. Кутырева<sup>а, \*</sup> (ORCID: 0000-0001-6674-8685)

<sup>а</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова,  
ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008 Россия

\*e-mail: mkutyreva@mail.ru

Поступила в редакцию 28.10.2022 г.

После доработки 07.01.2023 г.

Принята к публикации 10.02.2023 г.

Разработана методика одностадийного синтеза металлополимерного наноконкомпозита на основе наночастиц серебра и сверхразветвленного полиэфира второй псевдогенерации, функционализированного по периферии 3-[(2-аминоэтил)амино]пропионатом. В условиях синтеза в среде H<sub>2</sub>O или ДМСО сверхразветвленный полиэфир, декорированный этилендиаминовыми фрагментами, может выступать в роли и восстановителя, и стабилизатора наноразмерного состояния серебра. Синтезированный композитный наноматериал представляет собой агрегаты сверхразветвленного полиэфираполиамина, допированные нанокластерами и наночастицами Ag(0) сфероидной симметрии с гранцентрированной кубической кристаллической решеткой. Гидродинамический диаметр агрегатов и диаметр частиц увеличиваются с ростом мольного соотношения  $n_{\text{Ag}^+/\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2}$  и составляют 34–90 и 7–14 нм соответственно.

**Ключевые слова:** наночастицы серебра, сверхразветвленные полимеры, композитные материалы

**DOI:** 10.31857/S0044457X22601857, **EDN:** SMKOPD

## ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы серебра, обладающие высокой поверхностной энергией, электропроводностью, спектральной активностью, широким спектром действия на все виды микроорганизмов независимо от природы, являются перспективными объектами для создания биосовместимых композитных материалов, смарт-материалов для медицины, фармакологии [1–7]. Преимущество использования наночастиц металлов в дизайне биоактивных композитов состоит в том, что, в отличие от антибиотиков, они не вызывают резистентность, эффективно разрушают устойчивые пленки патогенов на различных поверхностях и способны реализовывать два механизма взаимодействия с биологическими объектами с формированием локальных и глобальных повреждений клеточных структур [8–10].

Функциональные свойства наночастиц серебра определяются их морфологией, составом, свойствами поверхности и локального окруже-

ния [1, 2, 5, 11, 12]. Показано, что диаметр сферических наночастиц серебра определяет специфичность биологической активности [2, 10], а с уменьшением размера наночастиц наблюдается увеличение антибактериальной, антимикотической и противовирусной активности [10]. Не менее значимым свойством является форма наночастиц серебра. Так, наибольшим спектром биоцидной активности обладают сферические наночастицы [10]. Обе эти характеристики определяются способом получения и природой стабилизатора [1, 2, 5, 11–13]. Важен также выбор соединений, используемых для синтеза композитных наночастиц серебра, который впоследствии влияет на токсичность наноматериала [14–18].

К настоящему времени известно достаточное количество подходов к синтезу наночастиц серебра [2, 13, 19–22]. Одним из наиболее широко применяемых подходов является химический синтез наночастиц серебра в виде гидро- или органонолей путем восстановления прекурсоров – солей металлов электронодонорными восстано-

вителями (такими как тетрагидроборат натрия, гидразин, амины и т.д.) при умеренных температурах [13, 19]. При этом в реакционную систему дополнительно вводят стабилизаторы: ПАВ, цитраты, дендримеры и полимеры различных классов [2, 5, 13, 20]. Таким образом, синтез наночастиц металлов, как правило, осуществляется в многокомпонентных реакционных системах, что приводит к нежелательной хемосорбции на поверхности наночастиц реагентов и/или продуктов реакции. Следствием этого является флуктуация агрегационных свойств, полидисперсность наночастиц и неустойчивость их целевых функциональных характеристик. Использование такого подхода, как синтез наночастиц металлов в двухкомпонентной системе, когда восстановитель и стабилизатор наночастиц является одним и тем же веществом [13, 20], позволяет повысить чистоту наноматериала, контролировать его агрегационные свойства и снизить токсичность.

Сверхразветвленные полиэфиры и их производные являются перспективными нетоксичными биodeградируемыми макромолекулярными платформами для создания гибридных материалов медицинского и фармацевтического назначения [23–25]. Архитектура макромолекулы обеспечивает ее стабилизационные свойства при формировании наночастиц благородных металлов [26, 27], а большое число периферийных функциональных групп, доступных для модификации, позволяет настроить функциональную активность полимера, в том числе придать макромолекуле восстановительную активность. В предыдущих работах нами было показано, что сверхразветвленный полиэфирополиол в мягких условиях при комнатной температуре не проявляет восстановительную активность по отношению к ионам переходных  $3d$ -металлов и формирование наночастиц полимеркомпозитного материала происходит только при использовании активного восстановителя [28–30]. При этом известно, что алифатические амины могут являться успешными восстановителями для формирования наночастиц благородных металлов [13, 19]. В предыдущих работах нами была представлена методика синтеза сверхразветвленного полиэфира (СРП), содержащего в терминальном положении 3-[(2-аминоэтил)амино]пропионатные группы, и продемонстрированы возможности аминифункционированной платформы полиэфира для предорганизации и стабилизации ионов меди(II) [31]. Синтезированные медьсодержащие аминифункционированные СРП позиционированы как перспективные соединения с антираковой активностью. Следует отметить, что в литературе отсутствуют данные об использовании сверхразветвленных полимеров или их функциональных производных в роли восстановителей при синтезе композитных наноматериалов, допированных наночастицами металлов. Можно

предположить, что результатом взаимодействия аминифункционированного полиэфирополиола с ионами  $Ag(I)$  может стать их восстановление с последующим формированием нанокластеров и/или наночастиц серебра в составе супрамолекулярного агрегата на основе СРП.

Таким образом, цель настоящей работы – оценка процессов формирования нанокластеров и наночастиц серебра в среде сверхразветвленного аминифункционированного полиэфирополиола, а также дизайн и оценка свойств композитного материала на основе сверхразветвленного полиэфирополиамина, допированного нанокластерами и наночастицами серебра.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Оборудование и используемые реагенты.** Для синтеза нанокompозитного материала использовали  $AgNO_3$  (99%, Alfa Aesar). В качестве восстановителя и стабилизатора наночастиц серебра применяли сверхразветвленный полиэфир второй псевдогенерации – **НВРЕ** (hyperbranched polyester, ядро – пентаэритрит, мономер – 2,2-дигидроксиметилпропановая кислота), функционализированный 3-[(2-аминоэтил)амино]пропионатом, – полиэфирополиамин **НВРЕ-РА** (hyperbranched polyester polyamine, аминное число  $413 \pm 8$  мг/г  $HCl$ , процентное содержание аминных групп 21.24 мас. %,  $C_{NHEtNH_2} = 5.7$  ммоль/г) [31]. Растворителями для синтеза и выделения наночастиц служили ДМСО и деионизированная вода (сопротивление 16.8 МОм · см). ДМСО предварительно обезвоживали и очищали согласно стандартным методикам [32].

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Lambda 750 (Perkin Elmer) в интервале 200–1000 нм при  $25.00 \pm 0.01^\circ C$  с использованием термостатирующей системы, включающей термостатируемый держатель кювет, проточный термостат Julabo MB-5A и термостат Пельте РТР-1. Для измерения использовали полипропиленовые кюветы толщиной 1 см. Точность измерения оптической плотности ( $A$ ) составляла  $\pm 1\%$ .

ИК-спектры диффузного отражения исследуемых соединений регистрировали на Фурье-спектрометре Spectrum 400 (Perkin Elmer) с применением приставки диффузного отражения Diffuse ATR в режиме автофокуса без извлечения образца в диапазоне  $4000–400$   $cm^{-1}$  с разрешением  $1$   $cm^{-1}$  с частотой 1 спектр/мин.

Концентрацию ( $C$ , частиц/мл) и гидродинамический диаметр ( $d_h$ , нм) наночастиц в растворе определяли методом анализа траекторий наночастиц (Nanoparticle Tracking Analysis, NTA) на приборе NanoSight LM-10 (Malvern Instruments). В качестве детектора применяли CMOS камеру

C11440-50B с датчиком захвата изображения FL-280 Hamamatsu Photonics (Япония). Измерения проводили в специальной кювете для водных растворов, снабженной лазером с длиной волны 405 нм (версия CD, S/N 2990491), уплотнительное кольцо выполнено из материала Kalrez. Температуру в камере определяли с помощью контактного термометра OMEGA HH804 (Engineering, Inc) для всех измерений.

Морфология поверхности синтезированных наночастиц была оценена методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на оборудовании Междисциплинарного центра “Аналитическая микроскопия” Казанского федерального университета. Изображения ПЭМ регистрировали на просвечивающем электронном микроскопе Hitachi HT7700 Exalens при ускоряющем напряжении 100 кВ, а размер и форму гибридных наночастиц оценивали с помощью AxioVision rel.48.

**Синтез металлополимерного композита, допированного нанокластерами и наночастицами серебра (AgNPs).** Синтез зольей композитного материала проводили методом химического восстановления при варьировании мольного соотношения  $\text{Ag}^+ / (\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)$ -фрагменты НВРЕ-РА в среде ДМСО для образцов AgNPs-1–AgNPs-3 и в водной среде для образца AgNPs-4. Навеску полиэфирополиамины растворяли в соответствующем растворителе при комнатной температуре и в полученный раствор вносили навеску нитрата серебра. Соотношение  $n_{\text{Ag}^+} / n_{\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2}$  составило 1 : 4 для образцов AgNPs-1 и AgNPs-4, 1 : 2 для образца AgNPs-2 и 1 : 1 для образца AgNPs-3. Реакционную смесь выдерживали при магнитном перемешивании в течение 30 мин. По мере формирования зольей образцов цвет растворов менялся от желтого до темно-коричневого. По окончании перемешивания коллоиды хранили в закрытых стеклянных сосудах в темном месте, перед проведением исследований растворы выдерживали в ультразвуковой ванне в течение 60 мин для разрушения агрегатов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для целей медицины и фармакологии перспективным направлением является разработка методик синтеза наночастиц металлов, проявляющих биологическую активность или способных выступать носителем молекул лекарственных препаратов, без участия активного восстановителя [2, 5, 7, 11–13, 15, 16, 19, 20]. Природа компонентов синтеза и их количества определяют морфологию нанофазы и функциональные свойства металлополимерного композита. Переход к системам, в которых макромолекулярный стабилизатор выполняет функции и восстановителя иона

металла-предшественника, является подходом к снижению токсичности материала.

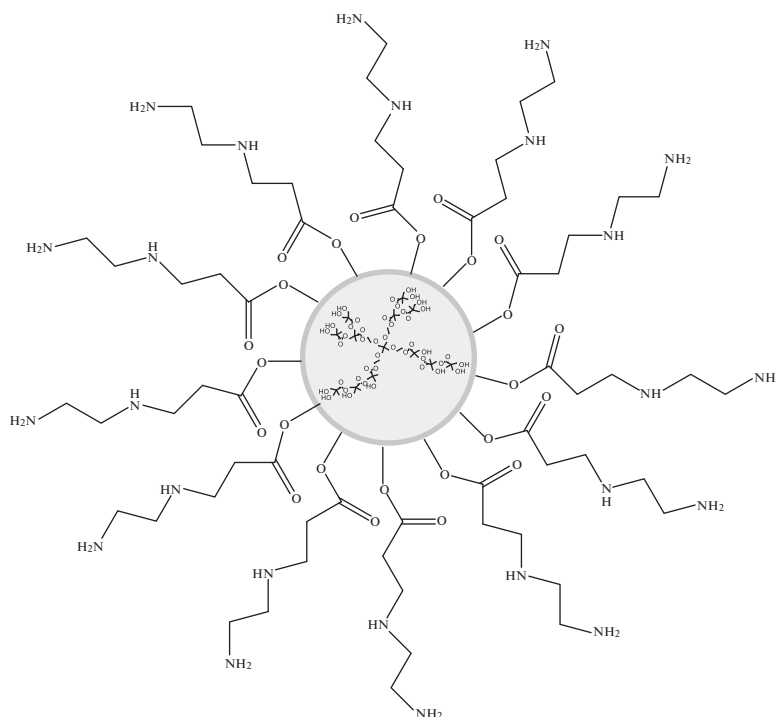
Для создания нанокомпозита, содержащего наночастицы серебра, нами были выбраны сверхразветвленные полиэфирополиолы, сочетающие в себе широкие возможности для стабилизации, а также биodeградируемость и низкую цитотоксичность [23]. В работе [31] представлена методика синтеза сверхразветвленного полимера, содержащего периферические этилендиаминовые фрагменты. Полученный полиэфирополиамин может являться восстановителем ионов металлов, а наличие разветвленной структуры и агрегационной активности полимера позволяет реализовывать матричную стабилизацию наночастиц серебра [33].

Синтез наночастиц серебра выполняли методом химического восстановления соли-предшественника  $\text{AgNO}_3$  в среде ДМСО для AgNPs-1–AgNPs-3 и в среде  $\text{H}_2\text{O}$  для AgNPs-4. В качестве стабилизатора и восстановителя использовали сверхразветвленный полиэфир второй псевдогенерации НВРЕ, содержащий в терминальных положениях группы 3-[(2-аминоэтил)амино]пропionato, – полиэфирополиамин НВРЕ-РА (рис. 1) [32]. Синтез наночастиц серебра проводили восстановлением смеси, содержащей соль  $\text{AgNO}_3$  и полиэфирополиамин, при варьировании  $n_{\text{Ag}^+} / n_{\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2}$  (рис. 2).

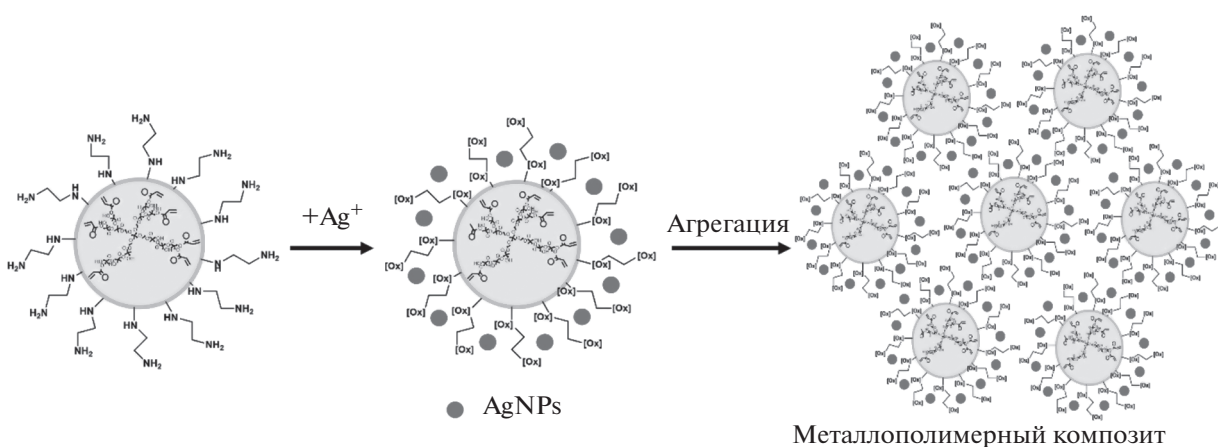
При восстановлении ионов  $\text{Ag}^+$  в ходе синтеза наблюдали изменение окраски коллоидного раствора от светло-желтого для раствора полиэфирополиамины до желтого для AgNPs-1, светло-коричневого для AgNPs-2 и темно-коричневого для AgNPs-3, что может свидетельствовать об изменении диаметра частиц нанофазы [5, 21, 34].

Для подтверждения образования наночастиц серебра и изучения процессов созревания в ДМСО и  $\text{H}_2\text{O}$  были использованы данные электронной спектроскопии поглощения. Нормализованные электронные спектры поглощения, характеризующие изменения оптической плотности интермедиатов и наночастиц в системе в течение 2.5 мес. для образцов AgNPs-1–AgNPs-3, синтезированных в ДМСО, и образца AgNPs-4, синтезированного в  $\text{H}_2\text{O}$ , представлены на рис. 3. Интенсивные полосы в диапазоне длин волн от 290 до 370 нм можно отнести к низкоразмерным кластерным интермедиатам наночастиц **I**, **II** в соответствии с рис. 3 [21, 35]. Широкие полосы поглощения при длинах волн в диапазоне от 390 до 450 нм соответствуют положению полос поверхностного плазмонного резонанса наночастиц металлического серебра [11, 34].

При увеличении  $n_{\text{Ag}^+} / n_{\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2}$  в синтезе наблюдается батохромный сдвиг полосы плазмонного резонанса (ППР) наночастиц серебра и,



**Рис. 1.** Сверхразветвленный полиэфир, функционализированный 3-[(2-аминоэтил)амино]пропионатом, — полиэфирополиамин НВРЕ-РА [32].



**Рис. 2.** Схема допирования НВРЕ-РА нанокластерами или наночастицами серебра.

по всей видимости, смена механизма созревания наночастиц с дигестивного [36] на прямой Оствальдовский [37]. На это указывают уменьшение оптической плотности при длинах волн интермедиатов для образцов AgNPs-2 и AgNPs-3 и рост интенсивности ППР с течением времени. В то же время при высоком содержании полимера стабилизатора для образца AgNPs-1 с течением времени интенсивность ППР снижается с одновременным увеличением интенсивности полосы поглощения низкоразмерных кластерных интер-

медиатов. При смене среды синтеза с ДМСО на H<sub>2</sub>O в образце AgNPs-4 наблюдается картина, аналогичная таковой для образца AgNPs-1. Однако при длительном хранении происходит частичное растворение наночастиц серебра с миграцией атомов и увеличением концентрации низкоразмерных интермедиатов. Предположительно, это связано с дополнительным участием ДМСО в электростатической стабилизации.

Процессы окисления сверхразветвленного полиэфирополиамины изучены по данным ИК-

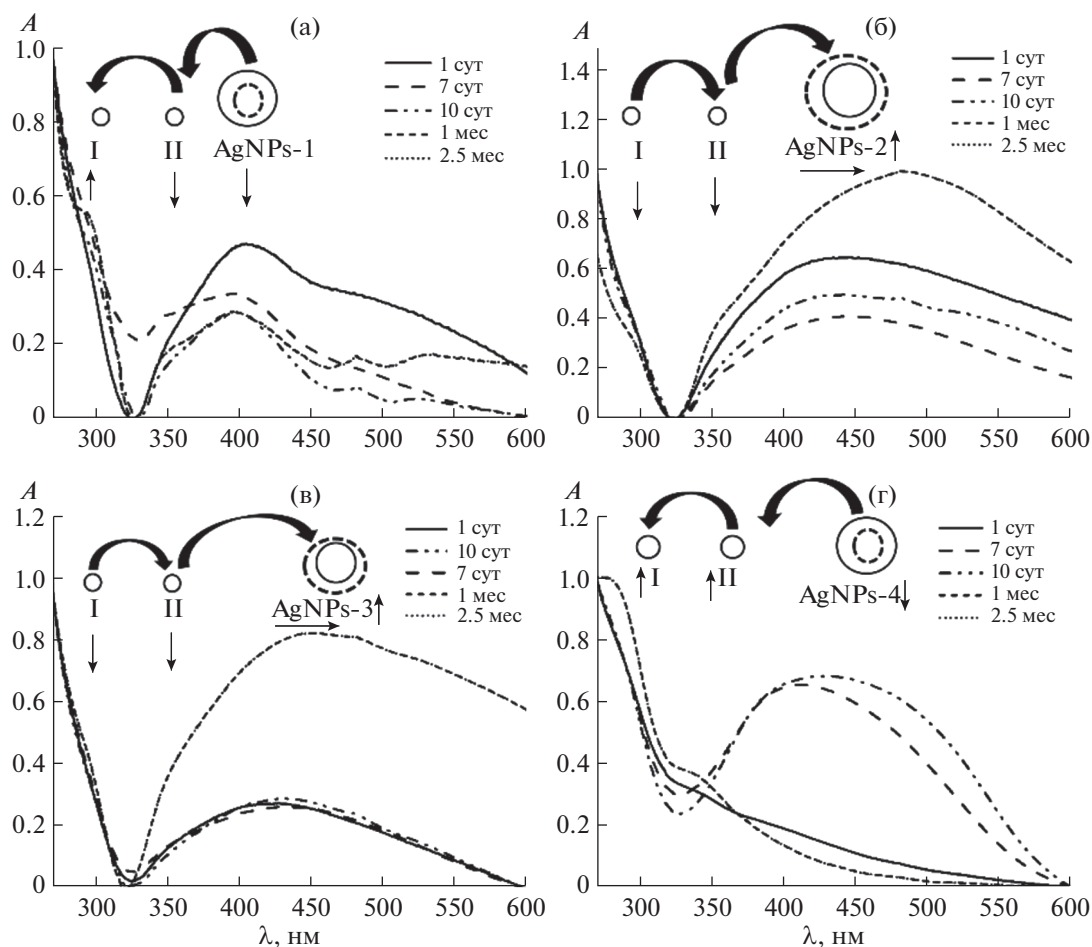


Рис. 3. Эволюция электронных спектров поглощения в системе полиэфирополиамин– $\text{Ag}^+$  для образцов AgNPs-1 (а), AgNPs-2 (б), AgNPs-3 (в), AgNPs-4 (г).

спектроскопии диффузного отражения. Сверхразветвленный 3-[(2-аминоэтил)амино]пропионат выступает и в роли восстановителя, и в роли стабилизатора наночастиц серебра. В рамках работы сделана попытка изучения процесса окисления полиамина методом инфракрасной спектроскопии диффузного отражения. Согласно литературным данным, в процессе восстановления ионов металла с образованием наночастиц могут участвовать первичные и вторичные аминогруппы этилендиаминовых фрагментов [13, 19].

Окисление аминов протекает сравнительно легко ввиду их основной природы. В отличие от третичных аминов, которые наиболее легко окисляются и образуют N-окиси (рис. 4а), являющиеся биполярными ионами, вторичные амины образуют N,N-диалкилгидроксиламины в результате миграции протона (рис. 4б, 4в). Механизм окисления первичных аминов более сложный, так как производное гидроксиламина, образующееся на первых стадиях, может окисляться до нитрозосоединений. Если при  $\alpha$ -углеродном атоме находится

атом водорода, образующееся нитрозосоединение изомеризуется в оксим (рис. 4г) [38].

В ИК-спектре диффузного отражения в области  $1800\text{--}900\text{ см}^{-1}$  (рис. 5) присутствуют полосы поглощения валентных колебаний группы C=O и сложноэфирного фрагмента COC при  $1731$  и  $1141\text{ см}^{-1}$  соответственно. Также наблюдаются полосы поглощения деформационных колебаний аминогрупп этилендиаминовых фрагментов при  $1676$ ,  $982\text{ см}^{-1}$  ( $\text{NH}_2$ ) и  $1585$ ,  $1070\text{ см}^{-1}$  (NH). Ввиду неполного замещения гидроксильных фрагментов в процессе синтеза полиэфирополиамина [31] в спектре присутствуют полосы поглощения деформационных колебаний OH-групп при  $1328$  и  $914\text{ см}^{-1}$ .

Закономерности изменения интенсивности поглощения аминных фрагментов при  $1676$  (рис. 6а) и  $1585\text{ см}^{-1}$  (рис. 6б), гидроксильных фрагментов при  $1328\text{ см}^{-1}$  (рис. 6в), а также появление и увеличение интенсивности полосы поглощения валентных колебаний связи N–O при

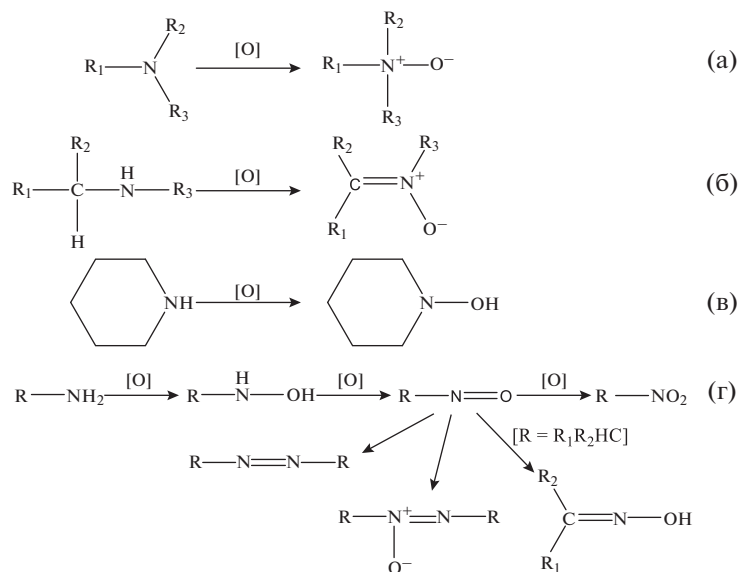


Рис. 4. Теоретическая схема окисления третичных (а), вторичных (б) и первичных (в, г) аминов.

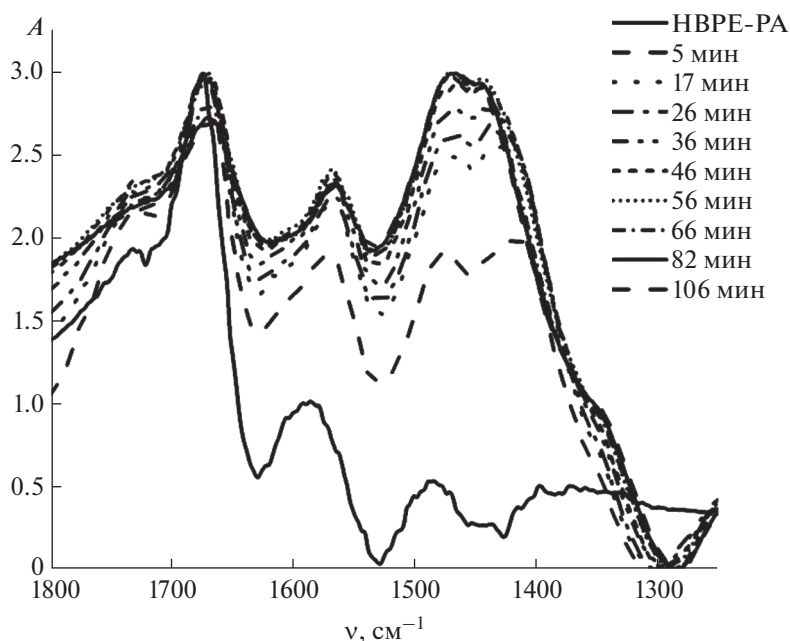


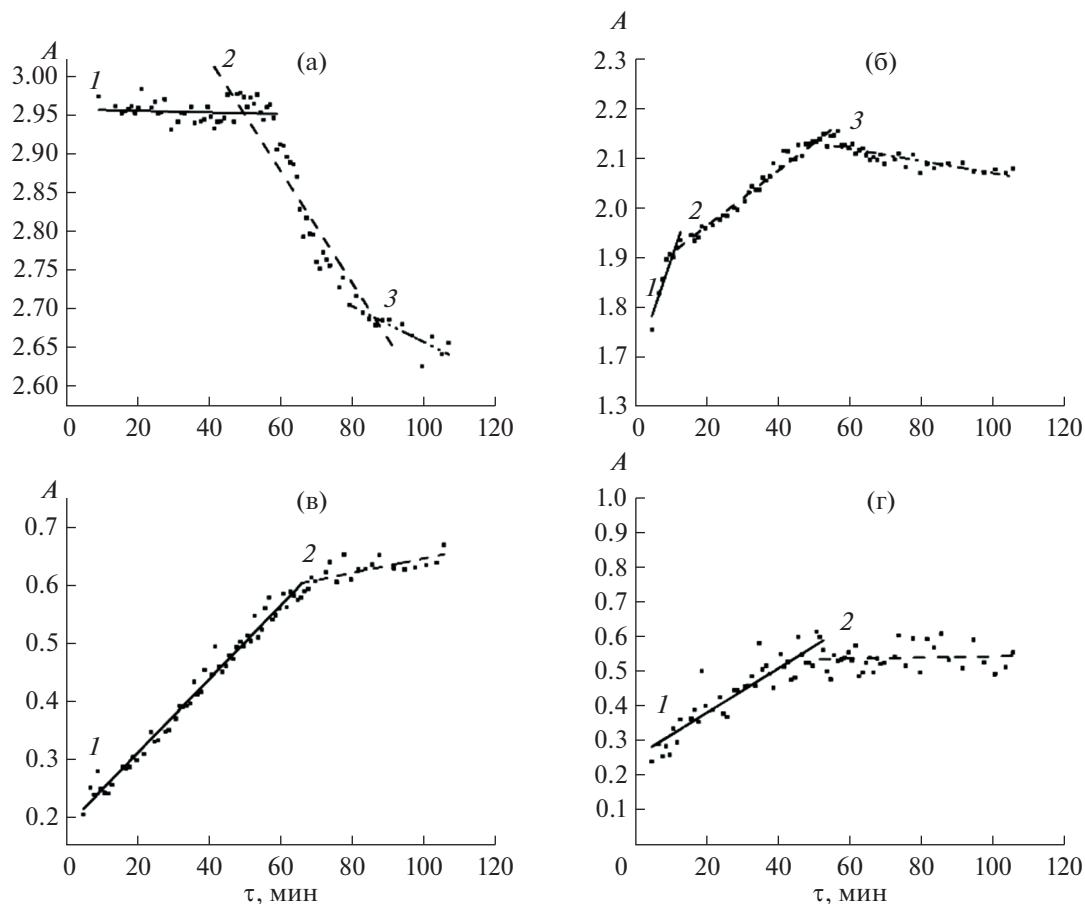
Рис. 5. ИК-спектр диффузного отражения сверхразветвленного полиε-капролактама NBPE-PA.

930  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 6г) позволяют предположить, что окисление терминальных фрагментов полиамина идет до гидросиламина. Детальное изучение процессов окисления требует дальнейшего изучения.

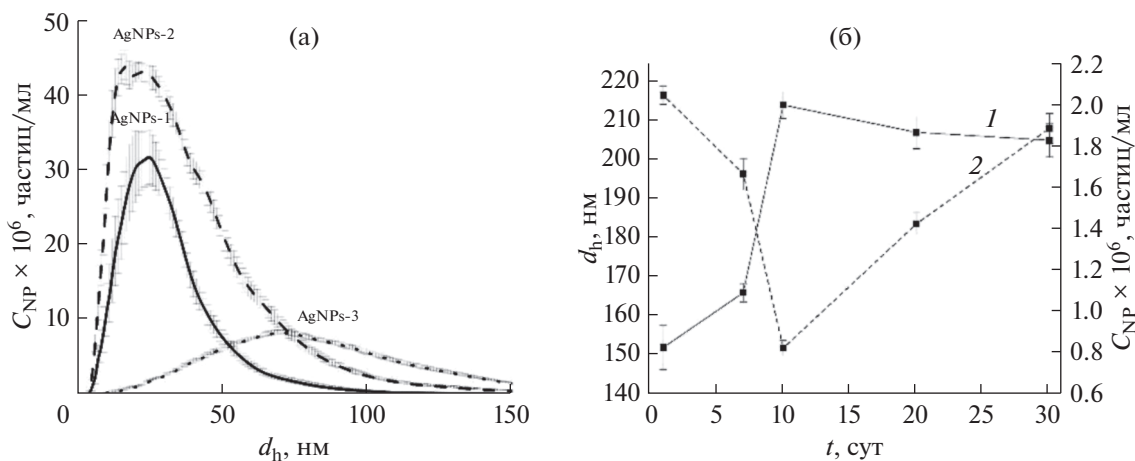
Агрегационные характеристики дисперсий AgNPs изучены удобным и наглядным методом анализа траекторий наночастиц (НТА). Этим методом нами были оценены гидродинамический диаметр частиц и концентрация частиц в системе в ДМСО для образцов AgNPs-1–AgNPs-3 и в  $\text{H}_2\text{O}$

для образца AgNPs-4 (рис. 7а). Помимо этого, были получены зависимости среднего гидродинамического диаметра частиц и их концентрации в системе от времени для образца AgNPs-4 (рис. 7б).

Для образцов наночастиц, синтезированных в ДМСО, наблюдается увеличение среднего значения гидродинамического диаметра  $d_h^{\text{mean}}$  и  $d_h$  основной фракции ( $d_h^{\text{mode}}$ ) с ростом концентрации соли-предшественника в синтезе (табл. 1).



**Рис. 6.** Зависимости изменения ИК-спектров диффузного отражения системы  $\text{AgNO}_3$ –полиε-капролактон–полиамин НВРЕ-РА при значениях волновых чисел деформационных колебаний групп  $-\text{NH}_2$  (а) ( $\chi_1^2 = 1.68\text{E-}4$ ,  $\chi_2^2 = 1.3\text{E-}3$ ,  $\chi_3^2 = 2.37\text{E-}4$ ),  $-\text{NH}-$  (б) ( $\chi_1^2 = 4.2\text{E-}4$ ,  $\chi_2^2 = 1.4\text{E-}4$ ,  $\chi_3^2 = 1.5\text{E-}4$ ),  $-\text{OH}$  (в) ( $\chi_1^2 = 2.44\text{E-}4$ ,  $\chi_2^2 = 2.61\text{E-}4$ ) и валентных колебаний  $\text{N}-\text{O}$  (г) ( $\chi_1^2 = 1.7\text{E-}3$ ,  $\chi_2^2 = 1.4\text{E-}3$ ).



**Рис. 7.** Агрегационные характеристики образцов  $\text{AgNPs-1}$ – $\text{AgNPs-3}$  в ДМСО, образца  $\text{AgNPs-4}$  в  $\text{H}_2\text{O}$  (а); зависимость изменения среднего значения гидродинамического диаметра (1) и концентрации (2) частиц  $\text{AgNPs-4}$  в водном растворе от времени (б) по данным НТА.



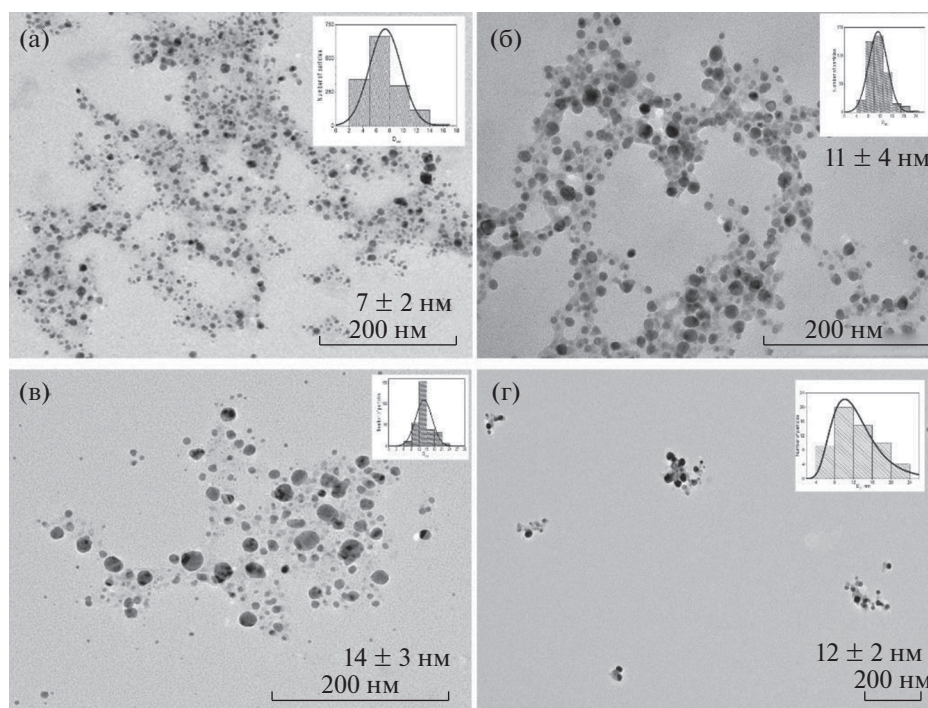
**Таблица 1.** Положение полосы плазмонного резонанса, размер и концентрация частиц AgNPs по данным методов НТА и ПЭМ

Образец	Среда/ стабилизатор	$n_{\text{Ag}^+} : n_{\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2}$	$\lambda_{\text{ППР}}$ , нм	$d_{\text{h(NTA)}}^{\text{mean}}$ , нм	$d_{\text{h(NTA)}}^{\text{mode}}$ , нм	$C_{\text{NP(NTA)}} \times 10^6$ , частиц/мл	$d_{\text{(ПЭМ)}}$ , нм
AgNPs-1	DMSO/НВРЕ-РА	1 : 4	400	$34 \pm 1$	$23 \pm 1$	23	$7 \pm 2$
AgNPs-2	DMSO/НВРЕ-РА	1 : 2	483	$41 \pm 1$	$19 \pm 2$	30	$11 \pm 4$
AgNPs-3	DMSO/НВРЕ-РА	1 : 1	450	$90 \pm 1$	$69 \pm 2$	6.8	$14 \pm 3$
AgNPs-4	H <sub>2</sub> O/НВРЕ-РА	1 : 4	430	$205 \pm 4$	$163 \pm 12$	1.9	$12 \pm 2$

Также от образца AgNPs-1 к образцу AgNPs-2 наблюдается рост концентрации агрегатов металлополимерного композита в растворе ДМСО, что может быть связано с ростом числа наночастиц металла, стабилизированных полиэфирополиамином. Переход к образцу AgNPs-3 сопровождается значительным снижением концентрации частиц, что связано с увеличением  $d_{\text{h}}$  их агрегатов. Смена среды синтеза с ДМСО на H<sub>2</sub>O для наночастиц AgNPs-4 приводит к увеличению среднего гидродинамического диаметра частиц в системе от 34 до 205 нм (табл. 1). Вероятно, данный эффект связан с отсутствием дополнительной электростатической стабилизации молекулами ДМСО. Для образца AgNPs-4 можно сопоставить данные эволюции электронных спектров поглощения и данные НТА (рис 7б). Так, до 10-го дня наблюдается увеличение интенсивности и bathochromный сдвиг ППР наночастиц серебра, что соответствует росту

среднего гидродинамического диаметра агрегатов металлополимерного композита. Далее средний диаметр частиц при этом изменяется незначительно.

Морфология синтезированного нанокompозита была оценена методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 8). Установлено, что для всех образцов нанокompозита характерно наличие сфероидных структур. Металлическая фаза стабилизируется в составе матрицы полиэфирополиамина. Данные электронной дифракции аналогичны для всех образцов AgNPs и подтверждают образование металлической фазы серебра с гранецентрированной кубической кристаллической решеткой (рис. 9). Увеличение концентрации соли предшественника в синтезе, а также смена среды синтеза с ДМСО на H<sub>2</sub>O приводят к росту диаметра наночастиц серебра аналогично данным НТА. Морфология синтезированных наночастиц позволяет



**Рис. 8.** Данные ПЭМ образцов AgNPs-1–AgNPs-4 (а–г), диаграммы распределения частиц.



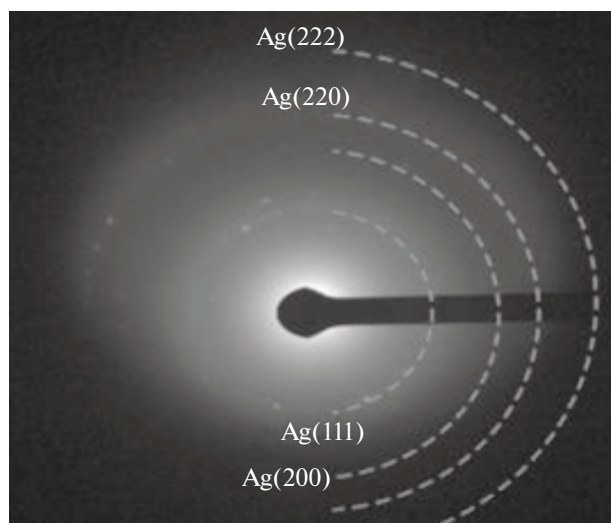


Рис. 9. Электронная дифрактограмма AgNPs-1.

позиционировать их для дальнейшего биомедицинского применения. Работы будут связаны с оптимизацией состава полимер-металлического композитного материала для обеспечения его монокристаллической структуры в растворе.

Таким образом, показана возможность использования сверхразветвленного полиэфира, содержащего в терминальном положении 3-[(2-аминоэтил)амино]пропионатные группы, в роли восстановителя и стабилизатора при синтезе наночастиц серебра методом химического восстановления в растворах ДМСО и  $H_2O$  и разработана методика одностадийного синтеза Ag-содержащего нанокompозита. Установлено, что созревание нанофазы серебра в матрице сверхразветвленного полиэфира, функционализированного 3-[(2-аминоэтил)амино]пропионатом, характеризуется наличием двух типов низкоразмерных кластерных интермедиатов и фазой наночастиц. Увеличение начальной концентрации ионов серебра в синтезе приводит к смене механизма созревания наночастиц с дигестивного на прямой Оствальдовский. Синтезированный композитный наноматериал представляет собой агрегаты сверхразветвленного полиэфирополиамина, допированные нанокластерами и наночастицами Ag(0) сфероидной симметрии с гранецентрированной кубической кристаллической решеткой. Увеличение начальной концентрации ионов серебра в синтезе и замена растворителя ДМСО на  $H_2O$  приводят к увеличению диаметра наночастиц серебра.

Разработанный подход позволит синтезировать широкий круг композитных наноматериалов на основе сверхразветвленных аминокфункционализированных полиэфиров с потенциальной биоцидной активностью.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета “Приоритет-2030”.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Терентьева Е.А., Аяри В.В., Кочук С.Г. и др. // Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 11. С. 978. <https://doi.org/10.1134/S1061934817110107>
2. Vishwanath R., Negi B. // Curr. Res. Green Sustain. Chem. 2021. V. 4. P. 100205. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100205>
3. Prasher P., Sharma M., Mudila H. et al. // Colloid Interface Sci. Commun. 2020. V. 35. P. 100244. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2020.100244>
4. Skóra B., Krajewska U., Nowak A. et al. // Sci. Rep. 2021. V. 11. № 1. P. 13451. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-92812-w>
5. Pryshchepa O., Pomastowski P., Buszewski B. // Adv. Colloid Interface Sci. 2020. V. 284. P. 102246. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102246>
6. Gomes H.I.O., Martins C.S.M., Prior J.A.V. // Nanomaterials. 2021. V. 11. № 4. P. 964. <https://doi.org/10.3390/nano11040964>
7. Dawadi S., Katuwal S., Gupta A. et al. // J. Nanomater. 2021. V. 2021. P. 6687290. <https://doi.org/10.1155/2021/6687290>
8. Meleshko A.A., Afinogenova A.G., Afinogenov G.E. et al. // Russ. J. Infect. Immun. 2020. V. 10. № 4. P. 639. <https://doi.org/10.15789/2220-7619-AIA-1512>
9. Yin I.X., Zhang J., Zhao I.S. et al. // Int. J. Nanomed. 2020. V. 15. P. 2555. <https://doi.org/10.2147/IJN.S246764>
10. Кричевский Г.Е. // НБИКС-Наука. Технологии. 2020. Т. 12. № 4. С. 32.
11. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
12. Михайлов М.Д. Химические методы получения наночастиц и наноматериалов. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2012. 259 с.
13. Olenin A.Yu., Lisichkin G.V. // Russ. Chem. Rev. 2011. V. 80. № 7. P. 605. <https://doi.org/10.1070/RC2011v080n07ABEH004201>
14. Gul A.R., Shaheen F., Rafique R. et al. // Chem. Eng. J. 2021. V. 407. P. 127202. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127202>
15. Jalab J., Abdelwahed W., Kitaz A. et al. // Heliyon. 2021. V. 7. № 9. P. e08033. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e08033>
16. Mani M., Pavithra S., Mohanraj K. et al. // Environ. Res. 2021. V. 199. P. 111274. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111274>

17. *Anees Ahmad S., Sachi Das S., Khatoon A. et al.* // Mater. Sci. Energy Technol. 2020. V. 3. P. 756. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2020.09.002>
18. *Xu L., Wang Y.Y., Huang J. et al.* // Theranostics. 2020. V. 10. № 20. P. 8996. <https://doi.org/10.7150/thno.45413>
19. *Mourdikoudis S.* // The Royal Society of Chemistry. 2021. P. 482. <https://doi.org/10.1039/9781839163623>
20. *Malassis L., Dreyfus R., Murphy R.J. et al.* // RSC Adv. 2016. V. 6. № 39. P. 33092. <https://doi.org/10.1039/c6ra00194g>
21. *Ершов Б.Г.* // Рос. хим. журн. 2001. Т. 45. № 3. С. 20.
22. *Hileuskaya K.S., Mashkin M.E., Kraskouski A.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 8. P. 1128. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21080067>
23. *Кутырева М.П., Улахович Н.А., Кутырев Г.А. и др.* Биологически активные гиперразветвленные полимеры и их металлокомплексы. М.: Прометей, 2014. 172 с.
24. *Suraj Belgaonkar M., Kandasubramanian B.* // Eur. Polym. J. 2021. V. 147. P. 110301. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110301>
25. *Saadati A., Hasanzadeh M., Seidi F.* // TrAC Trends Anal. Chem. 2021. V. 142. P. 116308. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116308>
26. *Esumi K., Torigoe K.* // Adsorpt. Nanostructure. 2001. V. 117. P. 80. [https://doi.org/10.1007/3-540-45405-5\\_15](https://doi.org/10.1007/3-540-45405-5_15)
27. *Esumi K., Suzuki A., Yamahira A. et al.* // Langmuir. 2000. V. 16. № 6. P. 2604. <https://doi.org/10.1021/la991291w>
28. *Medvedeva O.I., Kambulova S.S., Ulakhovich N.A. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2017. V. 87. № 9. P. 1985. <https://doi.org/10.1134/S1070363217090146>
29. *Khannanov A.A., Rossova A.A., Ignatyeva K.A. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2022. V. 547. P. 168808. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168808>
30. *Evtugyn G., Porfireva A., Stepanova V. et al.* // Sensors. 2013. V. 13. № 12. P. 16129. <https://doi.org/10.3390/s131216129>
31. *Gataulina A.R., Prytkov V.A., Ulakhovich N.A. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2020. V. 90. № 3. P. 425. <https://doi.org/10.1134/S1070363220030159>
32. *Беккер Г.* Органикум. Практикум по органической химии. М.: Мир, 1979. Т. 1. 454 с.
33. *Balogh L., Valluzzi R., Laverdure K.S. et al.* // J. Nanopar. Res. 1999. V. 1. P. 353. <https://doi.org/10.1023/A:1010060404024>
34. *Amirjani A., Firouzi F., Haghshenas D.F.* // Plasmonics. 2020. V. 15. № 4. P. 1077. <https://doi.org/10.1007/s11468-020-01121-x>
35. *Kuzub L.I., Gur'eva L.L., Grishchuk A.A. et al.* // Polymer Sci., Ser. B. 2015. V. 57. № 6. P. 608. <https://doi.org/10.1134/S1560090417050062>
36. *Irzhak T.F., Irzhak V.I.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. № 7. P. 1439. <https://doi.org/10.1134/S0036024420070146>
37. *Garcia P.R.A.F., Prymak O., Grasmik V.* // Nanoscale Adv. 2020. V. 2. № 1. P. 225. <https://doi.org/10.1039/c9na00569b>
38. *Murahashi S.I., Imada Y.* // ChemInform. 2008. V. 36. № 45. P. 497. <https://doi.org/10.1002/9783527619405.ch5o>