

НАНОХИМИЯ И НАНОТЕХНОЛОГИЯ

Вестник ТвГУ. Серия "Химия". 2018.

УДК535:36;577.114; 544.35.03 ГРНТИ 31.25.15, 31.15.31;29.31.41

КОЛЛОИДНЫЕ АГРЕГАТЫ КАППА-КАРРАГИНАНА, СОДЕРЖАЩИЕ АНСАМБЛИ ЗОЛОТЫХ НАНОЧАСТИЦ

Е.Р.Гасилова¹, Н.А.Жук¹, Г.П. Александрова²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, г. Санкт-Петербург

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки. Иркутский институт химии им Фаворского Сибирского отделения Российской академии, г. Иркутск

Коллоиды, содержащие 3D ансамбли связанных плазмонов наночастиц (НЧ) Au, перспективны для высокоэффективной биодиагностики. Подобные коллоиды созданы на основе агрегирующего водорастворимого природного полисахарида каппа-каррагинана (КСГ), использованного при синтезе НЧ в качестве восстановителя и для предотвращения выпадения НЧ в осадок. Методами статического и динамического рассеяния света и спектроскопии в видимом диапазоне исследованы разбавленные растворы нанокompозитов КСГ, содержащих 2, 4 и 6 вес. % Au. В результате агрегации макромолекул КСГ созданы коллоиды достаточно больших размеров, способных вместить несколько НЧ золота. Диапазон структурно-чувствительных отношений ($0.5 < R_g/R_h < 1$) указывает на сферическую форму коллоидных агрегатов. Спектры экстинкции коллоидных агрегатов аналогичны тем, которые наблюдались для 3D ансамблей НЧ золота (Murthy *et. al.*, ACSNano, 2013).

Ключевые слова: нанобиокompозиты, светорассеяние, связанные плазмоны, каррагинан

DOI: 10.26456/vtchem15

Наноразмерные кристаллы золота и серебра обладают способностью поглощать свет в видимой области. Это явление получило название плазмонного резонанса. Наночастицы (НЧ) Au и Ag применяются в электрохимических, электрохимических, хроматографических и электрофоретических методах анализа [1–5]. Помимо этого, НЧ сами обладают иммуномодулирующими и бактерицидными свойствами [6, 7]. Наибольшей чувствительностью обладает метод гигантского Рамановского рассеяния (SERS), с помощью которого диагностируют молекулы веществ, расположенные вблизи поверхности НЧ [8]. Ансамбли близкорасположенных НЧ

гораздо более эффективные платформы для SERS-диагностики, чем одиночные НЧ. Обычно ансамбли НЧ создают на подложках с помощью микролитографии [9], однако для медицинских применений нужны и водорастворимые, биоразлагаемые и биоактивные нанокompозиты. Такие композиты могут быть созданы с помощью «зеленого» (то есть экологически безопасного) синтеза НЧ металлов непосредственно в матрице биополимеров [10]. Роль некоторых биополимеров и, в частности, полисахаридов при «зеленом» синтезе двойная – они служат как восстановителями прекурсоров металлов, так и предохраняют НЧ от осаждения.

Создание ансамблей НЧ с помощью агрегации их полимерных оболочек не изучено. В настоящей работе в качестве способного к агрегации полимерного компонента нанокompозита выбран природный линейный сульфатированный полисахарид КСГ, агрегация которого связана с температурно-чувствительным конформационным переходом спираль-клубок, так как только спиральные конформеры КСГ участвуют в образовании узлов сетки [11]. Каппа-каррагинан широко применяется в пищевой промышленности и биомедицине [11]. Структурная формула КСГ приведена на рис. 1. Синтез НЧ Au в среде КСГ описан в работе [12].

Для исследования структуры и размеров коллоидов нанобиокompозитов в настоящей работе применены методы динамического (ДРС) и статического (СРС) рассеяния света, а также изучены спектры экстинкции. Метод ДРС является стандартным при исследовании коллоидных НЧ - с его помощью определяют коэффициент поступательной диффузии D , из которого оценивают гидродинамический радиус коллоидов R_h [13]. Метод СРС используется реже, хотя он позволяет установить радиус инерции (R_g) коллоидов и, таким образом, появляется возможность оценить форму и/или распределение плотности внутри коллоидов с помощью структурно-чувствительного отношения R_g/R_h [14]. Спектры экстинкции позволяют судить о размере и форме НЧ золота, о присутствии полимерной оболочки и об образовании ансамблей связанных плазмонов [15, 16].

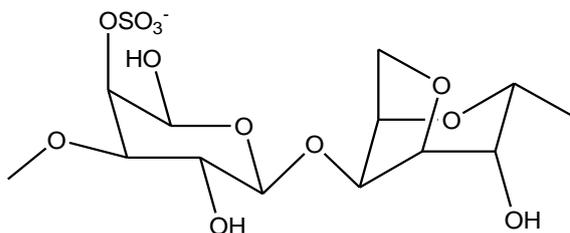


Рис. 1. Структурная формула звена каппа-каррагинана.

Методика

Измерения интенсивности рассеянного света (I) проводили на установке Фотокор. Источником света служили лазеры с длиной волны $\lambda=632$ нм. Угол рассеяния θ варьировали от 40 до 130°. Измерительные ячейки помещались в иммерсионную жидкость (декалин), температура которой контролировалась с точностью до 0.1°. Измерения проводили при температуре 25 °С. С целью подавления электростатических взаимодействий отрицательно заряженных сульфо-групп КСГ, измерения вели в растворе 0.1 М NaCl. Растворитель предварительно фильтровали с помощью мембранного полиамидного фильтра Chromafil с диаметром пор 0.2 мкм. Исследованы композиты КСГ содержащие 2, 4 и 6 вес. % НЧ Au. Нанкомпозиты были охарактеризованы при помощи рентгено-дифракционного анализа просвечивающей электронной микроскопии [12].

Методом ДРС находили среднее время релаксации, соответствующее максимуму распределения $I(\tau)$. При каждом угле рассеяния определяли кажущийся коэффициент диффузии $D_{app}=(q^2\tau)^{-1}$, где $q=4\pi n\sin(\theta/2)/\lambda$ - волновой вектор (n – показатель преломления жидкости). Экстраполяцией D_{app} к $\theta\rightarrow 0$ и $c\rightarrow 0$ определяли истинное значение D . Радиус R_h рассчитывали из соотношения Стокса-Эйнштейна для непроницаемых сфер:

$$R_h = \frac{kT}{6\pi\eta D}$$

где k – константа Больцмана, T – абсолютная температура, η – вязкость растворителя.

С помощью метода СРС определяли радиус инерции R_g , используя представление Зимма:

$$\frac{Kc}{I_q(\theta, c)} = \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{q^2}{3} \langle R_g^2 \rangle \right) + 2A_2c$$

где $I_q(\theta, c)$ – Рэлеевское отношение избыточного рассеяния света, A_2 – второй вириальный коэффициент, M_w – средневесовая молекулярная масса, K – оптическая постоянная раствора, c – концентрация полимера.

Спектры экстинкции измерены на спектрофотометре СФ-256 УВИ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характерные результаты ДРС и СРС, на основании которых определяли размеры коллоидов нанобиокомпозитов, представлены на Рис 2.

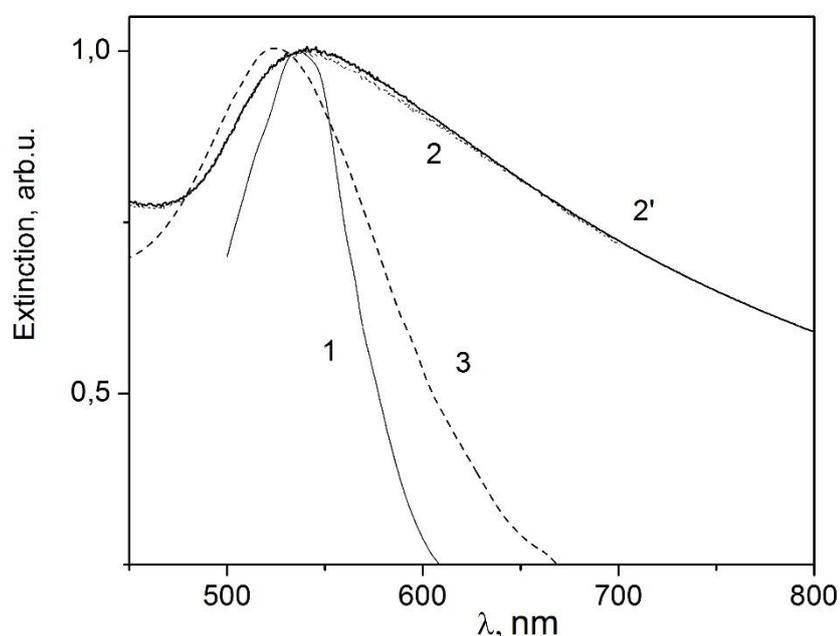
На Рис. 2а показаны угловые зависимости I_q в координатах Зимма, из угла наклона которых определяют R_g . Видно, что эти зависимости линейны. Методом ДРС в композитах, в основном,

Радиусы коллоидов нанобиокомпозитов и макромолекул исходного каппа-каррагинана в 0.1M NaCl

Au, вес. %	R_g , нм	R_h , нм	R_g/R_h
0*	62	28	2.2
2	88	95	0.9
4	50	96	0.5
6	88	93	1.0

*) по результатам [17]

На Рис. 3 приведены спектры экстинкции коллоидных НЧ Au, созданных на основе арабиногалактана – полисахарида, неспособного к агрегации и на основе КСГ сразу после приготовления нанокompозитов и через несколько лет хранения.



Р и с. 3. Спектры экстинкция водных растворов нанокompозита КСГ с 6 вес. % НЧ Au сразу после получения по результатам [15] (1) и после хранения в течение 4-х (2) и 5 лет (2'), а также спектры композита арабиногалактана с 3.1 вес. % Au [18].

Спектры нанобиокомпозита с арабиногалактаном и свежеприготовленного нанобиокомпозита с КСГ находятся вблизи длины волны плазмонного резонанса НЧ золота (520 нм), небольшое смещение максимума поглощения в красную область вызвано присутствием полимера вблизи поверхности НЧ [15]. В результате

хранения при комнатной температуре, спектры нанокompозитов с КСГ изменились: произошел небольшой сдвиг плазмонного максимума в красную область и его существенное расширение. Такие спектральные изменения характерны для образования 3D кластеров НЧ золота [9, 18]. Спектры композитов НЧ золота с арабиногалактаном не изменялись при хранении.

Изменения спектров экстинкции нанокompозитов КСГ#AuNP в результате хранения объясняется тем, что температура синтеза НЧ (70 °С) намного превышала температуру перехода спираль-клубок КСГ (20 °С). Таким образом, НЧ формировались в условиях отсутствия агрегации связанных с НЧ макромолекул КСГ. По-видимому, в процессе хранения при комнатной температуре макромолекулы КСГ приобрели спиральные конформации, способные к агрегации, и тем самым связали воедино оболочки нескольких НЧ.

ВЫВОДЫ

Исследовано динамическое (ДРС) и статическое (СРС) рассеяние света разбавленных водно-солевых растворов нанокompозитов КСГ, с НЧ золота. Диапазон структурно-чувствительных отношений радиусов коллоидов нанокompозитов, определенных методами ДРС и СРС, $0.5 < R_g/R_h < 1$ указывают на то, что коллоиды представляют собой сферы. Спектры экстинкции водных растворов нанокompозитов в видимой области свидетельствуют о взаимной связи плазмонов близкорасположенных НЧ, т.е. указывают на то, что коллоидные агрегаты нанокompозитов содержат несколько НЧ золота.

Авторы выражают благодарность с.н.с. ИВС РАН Некрасовой Т.Н. за помощь в измерении спектров экстинкции нанокompозитов.

Список литературы

1. Guo S.J., Wang E.K. // *Anal. Chim. Acta*. 2007. V. 598. N 2. P. 181–192.
2. Вертелов Г.К., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // *Журн. аналит. химии*. 2007. Т. 62. N 9. С. 903–915.
3. Nilsson C., Birnbaum S., Nilsson S. // *J. Chromatogr. A*. 2007. V. 1168. N 1-2. P. 212–224.
4. Škora D., Kačička V., Mikšik I., Řezanka P., Záruba K., Matějka P., Král V. // *J. Sep. Sci.* 2010. V.33. N 3. P. 372–387.
5. Штыков С.Н., Русанова Т.Ю. // *Рос. хим. ж.* 2008. Т. 52. N 2. С. 92-100.
6. Дубровина В.И., Витязева С.А., Коновалова Ж.А., Юрьева О.В., Старовойтова Т.П., Войткова В.В., Александрова Г.П., Половинкина В.С. Иммуномодулирующее действие металлосодержащих нанокompозитов. Иркутск, Мегаринт, 2017. 77 с.

7. Александрова Г.П., Грищенко Л.А., Фадеева Т.В., Сухов Б.Г., Трофимов Б.А. // *Нанотехника*. 2010. Т. 3. N 23. С.34-42.
8. Fleishmann M., Hendra P.J., McQuillan A.J. // *Chem. Phys. Lett.* 1974. V. 26. N 2. P. 163–166.
9. Halas N. J., Lal S., Chang W-Sh., Link S., Nordlander P. // *Chem. Rev.* 2011.V. 111. N 6.P. 3913–3961.
- 10.Niemeyer C.M. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001.V. 40.N 22. P. 4128–4158.
- 11.Silva T.H., Alves A., Pora E.G., Reys L.L., Gomes M.E., Sousa R.A., Silva S.S., Mano J.F., Reis R.L. // *Biomatter*. 2012. V. 2. N 4. P. 278–289.
- 12.Lesnichaya M.V., Sukhov B.G., Aleksandrova G.P., Gasilova E.R., Vakul'skaya T.I., Khutsishvili S.S., Sapozhnikov A.N., Klimenkov I.V., Trofimov B.A. // *Carbohydr. Polym.* 2017. V. 175. P. 18–26.
- 13.Brar S.K., Verma M. // *Trends in Analytical Chemistry*. 2011. V. 30. N 1. P. 4–17.
- 14.Burchard W. *Light scattering from polysaccharides as soft materials* / Ed. by R. Borsali, R. Pecora. Netherlands: Springer, 2008. P. 528–536.
- 15.Amendola V., Pilot R., Frasconi M., Maragio O. M., Lati M.A. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2017. V. 29. P. 203002- 203050.
- 16.Murthy A.K., Stover R.J., Borwankar A.U., Nie G.D., Gourisankar S., Truskett T.M., Sokolov K.V., Johnston K.P. // *ACS Nano*. 2013. V. 7. N 1. P. 239–251
- 17.Gasilova E.R., Aleksandrova G.P. // *International Journal of Polymer Anal. Charact.* 2017. V. 22. N 8. P. 669–676.
- 18.Gasilova E.R., Aleksandrova G.P. // *J. Phys. Chem. C*. 2011. V. 115. N 50. P. 24627–24635.

**COLLOIDAL AGGREGATES OF KAPPA-CARRAGEENAN
CONTAINING GOLD NANOPARTICLE ENSEMBLES
E. R.Gasilova¹, N.A.Zhuk¹, G.P. Aleksandrova²**

¹Institute of macromolecular compounds, Russian Academy of Sciences,
St.-Petersburg

²Irkutsk Institute of chemistry, Siberian Division of Russian Academy of Sciences, Irkutsk

Colloids containing 3D ensembles of coupled plasmons of Au nanoparticles are perspective for highly effective biodiagnostics. Such colloids are created on the base of aggregating water-soluble polysaccharide kappa-carrageenan (KCG) that was used as reducing and capping agents in the NP synthesis. Dilute solutions of composites of KCG containing 2, 4, and 6 w/w % of Au nanoparticles were studied by means of static and dynamic light scattering, and UV/vis spectroscopy. The colloids are large enough to embed several NPs. The range of structure-sensitive ratios ($0.5 < R_g/R_h < 1$) corresponds to spherical form of colloids. The extinction spectra are similar to those observed for 3D ensembles of AuNPs (Murthy *et. al*, ACSNano, 2013).

Key words: *nanocomposites, light scattering, coupled plasmons, carrageenan*

Об авторах

ГАСИЛОВА Екатерина Рэмовна – к.ф.-м.н., старший научный сотрудник. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, e-mail: Katja.Gasilova@gmail.com.

ЖУК Надежда Артуровна – магистр, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна. Высшая школа технологии и энергетики, e-mail: himiya6@yandex.ru.

АЛЕКСАНДРОВА Галина Петровна - к.х.н., старший научный сотрудник. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки. Иркутский институт химии им Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук, e-mail: alexa@irioch.irk.ru.

Поступила в редакцию 24 декабря 2017 года