УДК 541.183

В.С.Бобкова (6 курс, каф. МБ), С.В.Валуева, к.ф.-м.н., ст.н.с. (ИВС РАН)

# ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ И МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРИМОГО ПОЛИАНИОНА

Выяснение исключительно важной роли селена для здоровья человека послужило толчком для разработки профилактических и лечебных средств на основе неорганических и органических соединений селена. Грань между жизненной необходимостью, терапевтическими и токсическими дозами таких форм селена чрезвычайно мала. Токсичность селена снижается при переходе от его ионных форм к органическим соединениям селена, и особенно к селену в нулевой степени окисления. Оценка специфической биологической активности наночастиц нульвалентного селена (нано-$Se^0$), получаемого химическим восстановлением его ионных форм без использования стабилизаторов, а также биотехнологическими методами с использованием бактерий, аккумулирующих и восстанавливающих ионный селен, показала, что уровень активности наночастиц не превышает 2% от уровня активности широко применяемого в медицине селенита натрия. Однако недавно установлено, что при добавлении к редокс-системе селенита натрия и глютатиона полимерного стабилизатора образуется красный аморфный наноселен (а-нано-$Se^0$), который значительно менее токсичен, чем селенит натрия и обладает высоким уровнем противоопухолевой активности.

Настоящая работа посвящена изучению процесса формирования нуль-валентного селена при восстановлении селенистой кислоты аскорбиновой кислотой в присутствии водорастворимого полианиона-полиметакриловой кислоты (ПМАК).

Изучение кинетики восстановления в системе ПМАК-нано-$Se^0$-вода проводили при фиксированной концентрации полимера в реакционной смеси ($c_{ПМАК}$=0,1мас.%), регистрируя изменение оптической плотности раствора спектрофотометрически при длине волны 320 нм. Массовое соотношение (ν) селен: полимер в реакционной смеси изменялось в широком диапазоне: $\nu=c_{Se}/c_{ПМАК}$ (ν=0,025; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2). Установлено, что константа скорости реакции возрастает по мере увеличения массового соотношения селен : полимер (таблица).

Методами молекулярной оптики показано, что адсорбированные на нано-$Se^0$ макромолекулы ПМАК формируют сверхвысокомолекулярные наноструктуры (с ММ $M_w^*=(40\text{-}150)\times10^6$) сферической формы (ρ*=1,0 см. табл.) с размерами 60-90 нм, включающие в свой состав до 4300 плотно упакованных макромолекул (таблица). С целью определения радиуса наночастиц селена, находящихся в ядре наноструктуры, комплекс ПМАК- $Se^0$ был исследован методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Установлено, что радиус наночастиц $Se^0$ сферической формы при ν=0,1 составил ~ 15 нм, что на порядок меньше, чем радиус наночастиц селена, полученных без полимерного стабилизатора (170 нм). Таким образом, в водном растворе толщина полимерной оболочки на частицах нано-$Se^0$ составляет ~ 75 нм. Охарактеризовано термодинамическое состояние растворов наноструктур $A^*_2$ (таблица). Установлено, что во всей области варьирования ν комплекс полианион – наночастица находится вблизи границы его термодинамической устойчивости. Обнаружено, что средняя плотность наноструктур $\Phi^*$ существенно зависит от концентрации селена в растворе и возрастает с увеличением ν (таблица). Концентрационная зависимость ($\Phi^*(\nu)$) коррелирует с зависимостью константы скорости реакции формировании нанокомпозитов от массового соотношения селен : полимер. В области образования устойчивых дисперсий для полимерных наноструктур рассчитаны значения свободной энергии $\Delta G^*$ взаимодействия макромолекула – наночастица селена (табл. 1).

Таблица 1. Константы скорости k* и морфологические характеристики селенсодержащих наноструктур на основе ПМАК.

| $\nu$ | $k^*\times10^3$, $c^{-1}$ | $M_w^*\times10^{-6}$ | N* | $A_2^*\times10^4$, $см^3моль/г^2$ | $R_g^*$, нм | $R_h^*$, нм | $\rho^*$ | $\Phi^*$, $г/см^3$ | $-\Delta G^*\times10^5$, $Дж/м^2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,025 | 0,5 | 40 | 1143 | 0,5 | 70 | 70 | 1,0 | 0,02 | 0,018 |
| 0,050 | 0,5 | 100 | 2857 | 0,6 | 75 | 75 | 1,0 | 0,04 | 0,015 |
| 0,10 | 0,4 | 150 | 4300 | 0 | 90 | 90 | 1,0 | 0,04 | 0,010 |
| 0,15 | 2,3 | 50 | 1429 | 0,9 | 55 | 65 | 0,9 | 0,06 | 0,029 |
| 0,20 | 3,7 | 90 | 2571 | 0,8 | 60 | 60 | 1,0 | 0,08 | 0,024 |

Таким образом, наночастицы селена представляют собой адсорбционные матрицы, на которых могут достигаться высокие локальные концентрации анионных полиэлектролитов, содержащих в боковых цепях гидрофобные метильные группы.