

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ В ГИБРИДНОЙ НАНОСИСТЕМЕ СЕРЕБРО / АЛЬГИНАТ НАТРИЯ

С.В. Алеева, Ю.С. Фидоровская, Г.Е. Кричевский, Н.Д. Олтаржевская, С.А. Кокшаров

Светлана Владимировна Алеева (ORCID 0000-0003-4443-8293)*

Кафедра материаловедения, товароведения, сертификации и метрологии, Ивановский государственный политехнический университет, пр. Шереметевский, 21, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: svetlana19750710@gmail.com*

Юлия Сергеевна Фидоровская (ORCID 0000-0001-6091-2878), Герман Евсеевич Кричевский (ORCID 0000-0001-9777-9257)

ООО «НПО Текстильпрогресс Инженерной академии», ул. Павловская, 21, Москва, Российская Федерация, 115093

E-mail: julya.06@mail.ru, gek20003@gmail.com

Наталья Дмитриевна Олтаржевская (ORCID 0000-0002-8690-3782)

ООО «Колетекс», ул. Павловская, 21, Москва, Российская Федерация, 115093

E-mail: koletex@list.ru

Сергей Александрович Кокшаров (ORCID 0000-0002-6944-1459)

ООО Лидертекс, ул. ген. Хлебникова, 12а, оф. 1, Иваново, Российская Федерация, 153035

E-mail: koksharov_do@mail.ru

Настоящее исследование посвящено обоснованию технологических подходов к получению нанокompозитных материалов медицинского назначения с иммобилизацией серебра в ионной и нуль-валентной форме, которые обладают взаимодополняющим анти-септическим действием. Синтез наночастиц серебра проведен методом химического восстановления в условиях, моделирующих получение ранозаживляющих материалов для лечения инфицированных ран и исключающих применение токсичных восстанавливающих и стабилизирующих агентов. Нитрат серебра использовали в качестве прекурсора, альгинат натрия – в качестве восстановителя и стабилизатора наночастиц, карбонат натрия – в качестве ускорителя. Для оценки динамики зарождения и роста наночастиц применен метод электронной спектроскопии. Прослежена динамика эволюции малых кластеров, предшествующих формированию фазы металла, и переход системы в квазистационарное состояние. Содержание альдегидных групп в препарате альгината натрия оценено методом йодометрического титрования. Использование восстановителя в концентрации ниже эквимольного соотношения обуславливает одновременное присутствие в системе металла в формах Ag^+ и Ag^0 . Изменение состояния биополимерных пленок оценено методом Фурье-ИК-спектроскопии с количественной оценкой интенсивности поглощения для 13 характеристических полос, формируемых колебаниями в межатомных связях альгината. Выявлены и сгруппированы взаимодополняющие отклонения в состоянии функциональных групп полимера, обусловленные его участием в восстановлении ионов серебра, во взаимодействиях с оставшейся частью ионной формы, а также в стабилизации частиц коллоидного серебра. Результаты исследования подтверждают, что гулуранатные блоки макромолекулы альгината обеспечивают локализацию ионов серебра с образованием устойчивой конформации “egg-box”, а маннуронатные звенья формируют защитную оболочку вокруг наночастиц восстановленного металла.

Ключевые слова: альгинат натрия, наночастицы серебра, синтез, взаимодействия с полимером, анализ спектров поглощения

INTERACTIONS AND STRUCTURAL ORGANIZATION IN A HYBRID NANOSYSTEM SILVER / SODIUM ALGINATE

S.V. Aleeva, Yu.S. Fidorovskaya, G.E. Krichevskii, N.D. Oltarzhevskaya, S.A. Koksharov

Svetlana V. Aleeva (ORCID 0000-0003-4443-8293)*

Department of Materials Science, Commodity Science, Certification and Metrology, Ivanovo State Polytechnic University, Sheremetevskiy ave., 21, Ivanovo, 153000, Russia
E-mail: svetlana19750710@gmail.com*

Yulia S. Fidorovskaya (ORCID 0000-0001-6091-2878); German E. Krichevskii (ORCID 0000-0002-6253-2227)

LLC «NPO Tekstilprogress of Engineering Academy», Pavlovskaya st., 21, Moscow, 115093, Russia
E-mail: julya.06@mail.ru, gek20003@gmail.com

Natalia D. Oltarzhevskaya (ORCID 0000-0002-8690-3782)

LLC Koleteks, Pavlovskaya st., 21, Moscow, 115093, Russia
E-mail: koletex@list.ru

Sergey A. Koksharov (ORCID 0000-0002-6944-1459)

LLC Leadertex, General Khlebnikov st., 12a, office 1, Ivanovo, 153035, Russia
E-mail: koksharov_do@mail.ru

The present study is devoted to the substantiation of technological approaches to the production of nanocomposite materials for medical purposes with the immobilization of silver in ionic and zero-valence forms, which have mutually reinforcing antiseptic effects. The synthesis of silver nanoparticles was carried out by chemical reduction under conditions that simulate the production of wound healing materials for the treatment of infected wounds and exclude the use of toxic reducing agents and stabilizing additives. Silver nitrate was used as a precursor, sodium alginate as a reducing agent and stabilizer of nanoparticles, and sodium carbonate as an accelerator. Electron spectroscopy was used to evaluate the dynamics of the nucleation and growth of nanoparticles. The dynamics of the evolution of small clusters preceding the formation of the metal phase was traced, and the achievement of a quasi-stationary state of the system was recorded. The content of aldehyde groups in the sodium alginate preparation was estimated by iodometric titration. The use of a reducing agent in concentrations below the equimolar ratio causes the simultaneous presence of metal in the system in the forms of Ag^+ and Ag^0 . The change in the state of biopolymer films was estimated by Fourier-IR spectroscopy with a quantitative assessment of the absorption intensity for 13 characteristic bands formed by fluctuations in the interatomic bonds of alginate. The state of the functional groups of the polymer makes it possible to identify and group the deviations caused by its participation in the reduction of silver ions, in interactions with the remaining part of the ionic form, as well as in the stabilization of colloidal silver particles. The results of the study confirm that the guluronate blocks of the alginate macromolecule ensure the localization of silver ions with the formation of a stable “egg-box” conformation, and the mannuronate units form a protective shell around the nanoparticles of the reduced metal.

Keywords: sodium alginate, silver nanoparticles, synthesis, interactions with polymer, absorption spectra analysis

Для цитирования:

Алеева С.В., Фидоровская Ю.С., Кричевский Г.Е., Олтаржевская Н.Д., Кокшаров С.А. Взаимодействия и структурная организация в гибридной наносистеме серебро / альгинат натрия. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 10. С. 35–45. DOI: 10.6060/ivkkt.20256810.7195.

For citation:

Aleeva S.V., Fidorovskaya Yu.S., Krichevskii G.E., Oltarzhevskaya N.D., Koksharov S.A. Interactions and structural organization in a hybrid nanosystem silver / sodium alginate. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 10. P. 35–45. DOI: 10.6060/ivkkt.20256810.7195.

Наночастицы серебра (AgNP) на протяжении многих десятилетий остаются предметом обширных исследований благодаря проявлению уникальных физических, физико-химических и физиологических свойств для использования в различных сферах, включая оптику, электронику, получение катализаторов, биосенсоров, антисептических и дезинфицирующих материалов [1-4]. Одним из наиболее практикуемых способов синтеза AgNP является восстановление его ионов в водных растворах. В числе преимуществ данного метода отмечают экономичность, простоту реализации, низкое содержание примесей, возможность регулирования свойств наночастиц благодаря разнообразию применяемых реагентов, контролю скорости роста и формы кристаллитов [5, 6].

Особое внимание уделяется получению однородных и стабильных гидроколлоидов. Во избежание агломерации AgNP в раствор вводят стабилизирующие добавки – преимущественно полярные органические молекулы или полимерные соединения, которые формируют оболочку на поверхности металлического ядра [7-9]. Для пищевого и биомедицинского направлений практикуется защита коллоидов с помощью природных полисахаридов, в частности, альгинатов [10-12], которые обладают такими важными свойствами как биосовместимость, безвредность и биоразлагаемость. Ранозаживляющие средства с альгинатом и AgNP производятся многими ведущими зарубежными компаниями, включая 3M, Smith & Nephew, Johnson & Johnson, Hollister [13].

Известно, что антимикробная активность AgNP повышается при снижении их размера со 100 до 10 нм [2], а число коллоидных частиц, согласно модели Ламера–Дайнегера [14], задается в течение короткого начального периода нуклеации с дальнейшим ростом частиц за счет восстановления ионов на поверхности образовавшихся кластеров. В связи с этим предпочтение отдается методам синтеза с применением сильных восстановителей, таких как боргидрид натрия для максимального увеличения числа зародышевых кластеров [15]. При этом процесс может осуществляться путем предварительного восстановления ионов с последующим введением коллоидного серебра в раствор альгината, либо *in situ* в присутствии биополимера [13, 16, 17].

Макромолекулы альгината непосредственно могут обеспечить восстановление ионов Ag^+ по реакции Толлеса, которая протекает с участием альдегидов и углеводов [18]. Генерация AgNP прохо-

дит, в частности, при воздействии мальтозы, декстрозы, полисахаридсодержащих растительных экстрактов [19-22]. Для ускорения восстановления альгинатом требуется смещение pH в щелочную область [23]. Показано, что использование альгината в качестве восстановителя и стабилизатора, а NaOH в качестве ускорителя позволяет получать AgNP с узким размерным диапазоном 3-22 нм [24], в то время как в нейтральном растворе альгината с добавлением глюкозы процесс продолжается в течение 40 ч и обеспечивает получение дисперсии с размером частиц до 85 нм [12].

Считают [25], что при проведении процессов *in situ* коллоидная система альгината действует как микрореактор для контролируемого синтеза наночастиц металлов. Благодаря наличию отрицательно заряженных карбоксильных групп биополимер захватывает максимальное количество положительно заряженных ионов металла, которые восстанавливаются до атомов металла и коагулируют с образованием нанодисперсной фазы, стабилизируемой в результате взаимодействия с карбоксильными и гидроксильными группами полимера. Хороший контроль над зарождением и ростом наночастиц различных металлов в присутствии альгината натрия продемонстрирован авторами [26].

Вместе с тем ряд вопросов требует дальнейшего углубленного изучения для эффективного управления свойствами гибридного нанокompозита. Недостаточно раскрыто влияние хелатирующей способности альгината натрия (*sodium alginate* - **SA**) во взаимодействиях с ионным серебром, которое относится к d-элементам, является полным электронным аналогом меди и обладает гибкой координационной сферой [27]. Стереизомерные формы остатков β -D-маннурановой и α -L-гулурановой кислот в макромолекуле **SA** формируют маннуронатные (**M-M**) и гулуранатные (**G-G**) блоки, которые различаются не только пространственной ориентацией субъединиц (см. схему 1), но и проявляемой активностью в межмолекулярном связывании катионов металлов [28].

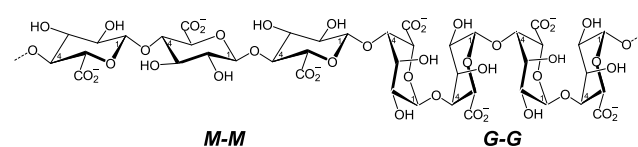


Схема 1. Различия структурной организации маннуронатных (**M-M**) и гулуранатных (**G-G**) блоков в макромолекуле альгината натрия

Scheme 1. The difference in the structural organization of poly-D-mannuronate (**M-M**) and poly-L-guluronate (**GG**) blocks in the sodium alginate macromolecule

Неучтенным фактором является возможность участия макромолекул несшитого **SA** в адсорбционных взаимодействиях с сохранением термодинамически наиболее устойчивой наноразмерной конформации статистического клубка или в развернутой форме со вскрытыми внутренними реакционными центрами [29, 30]. Последнее достигается под влиянием интенсивных гидродинамических воздействий, в частности, ультразвуковых кавитаций или перемешивания в условиях переходного режима течения жидкости [31, 32]. Однако необходимо учитывать, что интенсификация перемешивания сильно щелочных водных растворов существенно ускоряет поглощение атмосферного кислорода, который в свою очередь существенно снижает выход наночастиц металла по сравнению с результатами синтеза в анаэробных условиях [33].

Цель исследования состояла в дифференциации роли маннуронатных и гулуронатных звеньев макромолекулы **SA** во взаимодействиях с ионным и образующимся коллоидным серебром при проведении редокс-превращений AgNO_3 *in situ* в присутствии карбоната натрия в соответствии с условиями получения материалов для лечения инфицированных ран [34], учитывая сведения о взаимодополняющем антисептическом действии Ag^+ и AgNP [35].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использованы следующие реагенты. Технический альгинат натрия – **SA** (ООО Архангельский водорослевый комбинат), содержание основного вещества 83%; величина средневязкостной молекулярной массы 202,3 кДа [30]; степень полимеризации – 1020. Нитрат серебра AgNO_3 (ООО СП-ДМ, Ярославль) квалификация «хч». Карбонат натрия Na_2CO_3 (АО Урал-ОЦМ, Екатеринбург) квалификация «ч».

Дистиллированную воду для приготовления растворов подвергали предварительному кипячению для удаления растворенного кислорода. Гидроколлоид **SA** получали растворением навески при 22–25 °С в течение 20 мин со скоростью вращения якорной мешалки 10 об/мин. Для синтеза AgNP в гидроколлоид **SA** вводили растворы солей с обеспечением концентрации компонентов в системе (мас. %): **SA** – 6; AgNO_3 – 0,05; Na_2CO_3 – 1. Синтез осуществляли при комнатной температуре без попадания солнечных лучей в течение 24 ч с низкой (10 об/мин) скоростью перемешивания раствора для предупреждения негативного влияния поглощения атмосферного кислорода, выполняя периодический отбор анализируемых проб.

Концентрацию ионов водорода в гидроколлоиде **SA** и в растворах с исследуемыми компонентами контролировали на цифровом pH-метре METTLER TOLEDO 320 с комбинированным электродом ЭСК-10601/7.

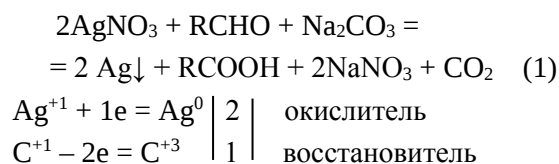
Синтез AgNP контролировали на UV-VIS спектрофотометре UNICO 2800 (США) с шагом регистрации величины поглощения 2 нм. Перед замером проводили 10-кратное разбавление систем **Ag/SA** ацетатным буфером.

ИК-спектроскопические исследования пленочных образцов **SA** и **Ag/SA** проводили на инфракрасном Фурье-спектрометре Vertex 80v. Пленки получали методом отливки на тефлоновых шаблонах с сушкой на воздухе. После механического размола образцы просеивали через сито с размером ячейки 1 мм и подвергали вакуумной сушке при 66,5 мПа. Испытуемые образцы готовили прессованием смеси биополимерного материала с порошком КВг в соотношении 2:300. Спектры записаны в режиме на пропускание в диапазоне 400–4000 см^{-1} с разрешением 2 см^{-1} . Количественную оценку спектров осуществляли, характеризуя интенсивность анализируемых полос по величине показателя относительной оптической плотности $dD = D_x/D_0$, где D_x и D_0 – значения оптической плотности исследуемого пика и полосы внутреннего стандарта. В качестве полосы внутреннего стандарта при анализе полиуронидов принимается неперекрывающаяся полоса валентных колебаний в пиранозном цикле $\nu_{\text{C-C}}$ 1020 см^{-1} [36, 37]. Величина оптической плотности рассчитывается из соотношения: $D = \lg I_0/I$, где I_0 и I – интенсивность падающего и прошедшего света с учетом положения базисной линии [38, 39].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ динамики образования коллоидного серебра

Синтез AgNP осуществляется в результате окислительно-восстановительной реакции с участием альдегидной группы RCHO на редуцирующем конце молекулы **SA**:



На начальном этапе проведена фиксация изменений кислотно-основных свойств систем с разным составом компонентов (рис. 1).

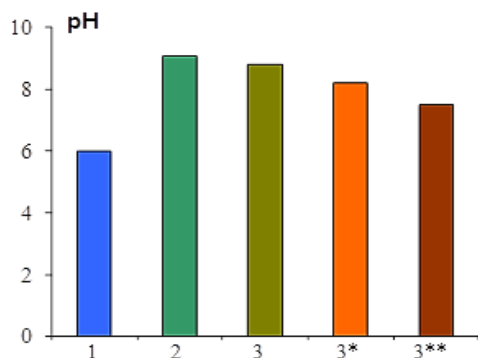
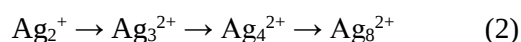


Рис. 1. Кислотно-основные свойства 6%-ного раствора SA (1) и его композиций с Na_2CO_3 (2) или $\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{AgNO}_3$ по истечении 20 мин (3), 2 ч (3*) и 24 ч (3**)

Fig. 1. Acid-base properties of a 6% solution of SA (1) and its compositions with Na_2CO_3 (2) or $\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{AgNO}_3$ after 20 min (3), 2 h (3*) and 24 h (3**)

Исходное значение pH отражает естественный уровень водородного показателя 6%-ного раствора SA. В присутствии 1 мас.% Na_2CO_3 щелочность раствора SA повышается до 9,1 ед. pH, что может способствовать разрыхлению макромолекулярных клубков биополимера. В ходе дальнейших замеров определено, что при совместном введении растворов Na_2CO_3 и AgNO_3 щелочность постепенно понижается и устанавливается на уровне 7,5 ед. pH. Регистрируемые факты нейтрализации среды подтверждают протекание реакции (1), сопровождающейся расходом карбоната натрия.

Результат реакции (1) легко фиксируется органолептически по появлению коричневой окраски раствора, переходящей в темно-бурое окрашивание. Однако даже в присутствии сильных восстановителей образование наночастиц происходит не мгновенно, и формированию фазы металла предшествует ряд промежуточных стадий образования малых кластеров с участием образующихся атомов Ag^0 [40]:



Кластер Ag_8^{2+} достаточно устойчив, особенно в присутствии структурных стабилизаторов, и время его жизни измеряется десятками минут. На спектрах наличие Ag_8^{2+} регистрируется появлением полос поглощения при 290 и 325 нм, которые постепенно трансформируются в широкую полосу при 350-370 нм и далее в полосу поглощения с максимумом при 390 нм. Считают [41], что полосу 370 нм можно отнести к более крупным кластерам состава Ag_{14}^{2+} , а полоса 390 нм принадлежит золям серебра и обусловлена поглощением света электронами проводимости (поверхностными плазмонами) [42]. В частности, показано [12], что в ре-

зультате восстановления Ag^+ в присутствии глюкозы по истечении 48 ч на спектрах регистрируются характеристические пики поверхностного плазмонного резонанса AgNP при 424-436 нм.

На рис. 2 продемонстрирована трансформация электронных спектров растворов в течение 24 ч. Образцом сравнения (кр. 1) является 6%-ный раствор SA в ацетатном буфере с pH 7,5, что соответствует уровню показателя для исследуемой композиции Ag/SA. Изменение состояния системы регистрируется уже через 10 мин после смешивания. Отрыв от кривой образца сравнения происходит при длине волны $\lambda = 290$ нм, что свидетельствует о накоплении кластеров Ag_8^{2+} в результате превращений (2).

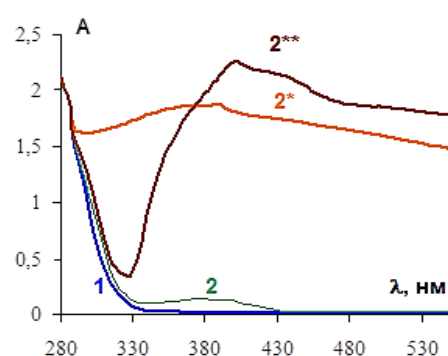


Рис. 2. Поглощение (A) раствора SA (1) и композиции Ag/SA в момент после ее приготовления: 10 мин (2); 2 ч (2*); 24 ч (2**)

Fig. 2. Absorption (A) of SA solution (1) and Ag/SA composition at the time after its preparation: 10 min (2); 2 h (2*); 24 h (2**)

Как показано в табл. 1, через 2 ч прирост поглощения ΔA_{290} в 4,5 раза превышает стартовое зарождение устойчивых кластеров. При этом максимум приращения ΔA_λ при 10-мин экспозиции приходится на 370 нм, а через 2 ч – на 390 нм, превышая при этом в 19 раз начальный уровень поглощения в диапазоне поверхностного плазмонного резонанса, обусловленного появлением AgNP.

Таблица 1

Эволюция промежуточных форм при восстановлении Ag^+ в растворе SA

Table 1. Evolution of intermediate forms during the reduction of Ag^+ in SA solution

Длина волны, λ , нм	Прирост $\Delta A_\lambda = A_{\text{Ag/SA}} - A_{\text{SA}}$ при времени выдержки		
	10 мин	2 ч	24 ч
290	0,038	0,168	-0,543
324	0,056	1,616	-0,642
350	0,675	1,786	1,588
370	0,104	1,834	2,311
390	0,101	1,849	2,673
402	0,085	1,778	2,779

В условиях эксперимента полный выход наночастиц достигается спустя 24 ч. Согласно [8, 23, 24], расположение максимума поглощения при 398-404 нм указывает на то, что размеры AgNP не превышают 20-25 нм. При этом сохраняется достаточно высокий уровень поглощения устойчивыми формами ионных кластеров в интервале 350-370 нм, что может отражать незавершенность синтеза. Вид кр. 2** воспроизводится и спустя 48 ч, что свидетельствует о псевдостабильном состоянии системы, в которой присутствуют как исходные ионы Ag^+ , так и промежуточные и конечные продукты реакции.

Процесс восстановления Ag^+ рекомендуют контролировать по концентрации редуцирующих сахаров в реакционной смеси в тестах с динитросалициловой кислотой [43]. Представленные на рис. 3 данные демонстрируют принципиальную невозможность обеспечения полного перевода вводимого количества AgNO_3 в форму AgNP в связи с недостатком редуцирующих агентов. Необходимое количество редуцирующих сахаров для протекания реакции (1) должно быть как минимум на уровне концентрации ионов Ag^+ .

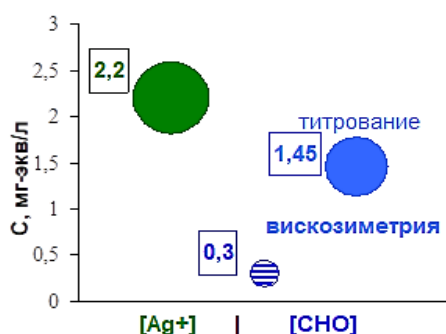


Рис. 3. Окислительно-восстановительный баланс исследуемой технологической композиции SA (6 мас.%) / AgNO_3 (0,05 мас.%)

Fig. 3. Redox balance of the studied technological composition SA (6 wt.%) / AgNO_3 (0.05 wt.%)

Содержание в композиции ионов серебра $[\text{Ag}^+]$ рассчитываем путем перевода концентрации AgNO_3 в молярное выражение. Определение суммарного количества альдегидных групп, исходя из установленной величины средневязкостной молекулярной массы SA (202,3 кДа), дает заниженную величину $[\text{CHO}]$, которая в 7,3 раз меньше стехиометрически необходимого количества восстановителя согласно уравнению (1). Вместе с тем, в составе технической формы SA присутствует значимое количество олигомерных фракций, которые не оказывают существенного влияния при вискозиметрическом определении степени полимеризации. Химический анализ содержания альдегидных групп в

препарате SA проведен с применением классического метода йодометрического титрования в соответствии с ГОСТ 29248-91. Определено, что содержание альдегидных групп в используемом препарате SA составляет $0,070 \pm 0,003$ мас.%, что соответствует $0,024$ мг-экв/г. Следовательно, фактический уровень показателя $[\text{CHO}]$ в исследуемой системе в 5 раз выше результатов расчета по данным оценки реологических свойств биополимера, но в 1,5 раза меньше величины $[\text{Ag}^+]$.

Тем не менее, 24-ч выдержки композиции Ag/SA может быть вполне достаточно для достижения стабильного состояния системы, в которой полимер обеспечивает структурное связывание серебра как в ионной форме, так и в состоянии AgNP.

ИК-спектроскопические исследования состояния биополимерных пленок

Фурье-ИК-спектроскопия часто включается в число методов экспериментального исследования AgNP, стабилизированных биополимерами и, в частности, альгинатом. Часто анализ ИК спектров выполняет вспомогательную роль и может ограничиваться указанием нескольких характерных для альгината полос поглощения для подтверждения, например, наличия полимерного покрытия поверхности частиц металла [26] или успешного нанесения металл-полимерного композита на текстильную основу лечебной повязки [4, 17]. На взаимодействие между SA и Ag, по мнению авторов [24, 44], указывает появление слабого пика в области $500\text{-}600\text{ см}^{-1}$. Выявляемые сдвиги некоторых полос поглощения трактуются [12] как подтверждение ответственности карбоксильных и гидроксильных групп SA за синтез и стабилизацию AgNP.

В качестве примера обстоятельного анализа ИК спектров можно указать исследование межмолекулярного взаимодействия между SA и наночастицами меди при восстановлении аскорбиновой кислотой [45]. Анализ ИК спектров для характеристики состояния системы Ag/SA, полученной в условиях неполного химического восстановления Ag^+ с участием биополимера, в данной работе проводится впервые и отражает преобразования, происходящие вслед за начальной стадией хемосорбционного связывания ионов Ag^+ .

Оценка представленных на рис. 4 спектрограмм базируется на признанном закреплении колебательных полос за определенными типами связей и группировок в исследуемом полимере [30]:

- $3000\text{-}3600\text{ см}^{-1}$ – групповые валентные колебания связей OH-групп;
- $2900\text{-}2950\text{ см}^{-1}$ – колебания растяжения

алифатической связи C–H;

- 2750-2850 cm^{-1} – колебания C=O в альдегидных и карбоксильных группах;
- 1700-1730 cm^{-1} – область колебаний двойных связей (C=O);
- 1600-1620; 1400-1450 cm^{-1} – колебания карбоксилата металлов OC–OMe;
- 1290, 1050, 787 cm^{-1} – колебания связей C–O–C в блоках гулуроната **G-G**;
- 1320, 1100, 805 cm^{-1} – колебания связей C–O–C в блоках маннуроната **M-M**;
- 1030-1020 cm^{-1} – скелетные колебания пиранозного кольца;
- 950-890 cm^{-1} – деформационные колебания связи O–H в гидроксилах;
- 600 cm^{-1} – деформационные колебания связи C–C.

Полосы, по которым проведен анализ изменений в образце **SA**, отмечены на рис. 4 выносками

с указанием значений волнового числа. Результаты количественной оценки спектральных кривых приведены в табл. 2.

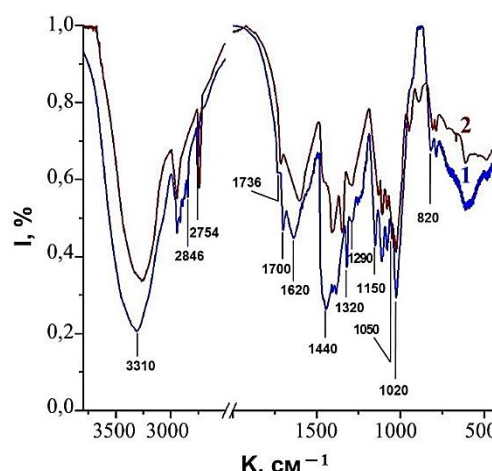


Рис. 4. ИК спектры пленочных образцов **SA** (1) и **Ag/SA** (2)
Fig. 4. IR spectra of film samples **SA** (1) and **Ag/SA** (2)

Таблица 2

Интенсивность полос на ИК-спектрах пленочных биополимерных образцов

Table 2. Intensity of bands in the IR spectra of film biopolymer samples

Волновое число, cm^{-1}		Тип колебаний (мономерные звенья)	dD для образцов		Примечание
SA	Ag/SA		SA	Ag/SA	
2846	2846	$\nu_{\text{C-H}}$	0,55	-	восстановление Ag^+
1700	1700	$\nu_{\text{C=O}}$	0,69	-	
1620	1598	$\nu_{\text{as}}(\text{C-ONa}) \rightarrow \nu_{\text{as}}(\text{C-OAg})$	0,70	0,68	взаимодействия с Ag^+
1440	1408 1440плечо	$\nu_{\text{s}}(\text{C-ONa}) \rightarrow \nu_{\text{s}}(\text{C-OAg})$	1,12	0,87 0,60	
1050	1034	$\nu_{\text{C-O-C}}(\text{G-G})$	0,73	0,93	
950	950	$\delta_{\text{(O-H)}}(\text{G})$	-	0,35	
890	890	$\delta_{\text{(O-H)}}(\text{G})$	-	0,25	
3310	3268	$\nu_{\text{(OH...)}}(\text{G})$	1,28	1,23	взаимодействия с Ag-NPs
1320	1348	$\nu_{\text{C-O-C}}(\text{M-M})$	0,87	0,87	
2754	2742	$\nu_{\text{C=O}}(\text{M})$	0,48	0,62	
1736	1714	$\nu_{\text{C=O}}(\text{M})$	0,45 плечо	0,51	
1150	1130	$\nu_{\text{C-O-C}}(\text{M})$	0,76	0,65	
820	806	$\delta_{\text{C-O-C}}(\text{M})$	0,37	0,33	

Протекание восстановления ионов Ag^+ по реакции (2) проявляется в исчезновении на спектре **Ag/SA** полос валентных колебаний в альдегидной группе $\nu_{\text{C-H}}$ при 2846 cm^{-1} и $\nu_{\text{C=O}}$ при 1700 cm^{-1} . При этом в образце бинарной композиции регистрируется наличие серебра как в форме AgNP, так и в ионном состоянии. В частности, полоса асимметричных валентных колебаний натрийкарбоксилата при 1620 cm^{-1} смещается на кривой образца **Ag/SA** в сторону понижения частоты колебаний. Низкочастотный сдвиг фиксируется при введении

в альгинат многовалентных металлов, в частности кальция или свинца [46]. Как известно, радиус иона и плотность заряда в значительной степени влияют на силу притяжения к противоположно заряженным микроучасткам сорбента [47]. Рост указанных показателей способствует повышению сорбционной емкости ионообменных сорбентов в ряду: $\text{Na}^+ < \text{Cr}^{3+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Ag}^+ < \text{Pb}^{2+}$. Величина радиуса иона в указанной последовательности составляет соответственно (нм): 0,097 $\rightarrow$ 0,063 $\rightarrow$ 0,074 $\rightarrow$ 0,097 $\rightarrow$ 0,099 $\rightarrow$ 0,126 $\rightarrow$ 0,120.

Следовательно, замещение Na^+ на Ag^+ , подобно сорбции ионов многовалентных металлов, приводит к сжатию связи $\text{C}-\text{OMe}$ в карбоксилате. В подтверждение аналогичного характера структурных трансформаций можно сопоставить данные о плотности солей, например, ацетатов натрия ($1,45 \text{ г/см}^3$), кальция ($1,6 \text{ г/см}^3$), свинца ($3,25 \text{ г/см}^3$) и серебра ($3,259 \text{ г/см}^3$). Как известно, растяжение связи увеличивает частоту собственных колебаний, а сжатие уменьшает ее значение. Логично, что частотная характеристика рассматриваемой полосы колебаний растяжения связи $\text{C}-\text{OAg}$ в спектре образца **Ag/SA** сдвигается на 22 см^{-1} в низкочастотную сторону.

Аналогичные изменения наблюдаются для полосы симметричных валентных колебаний $\nu_s(\text{C}-\text{ONa})$ при 1440 см^{-1} . На кривой **Ag/SA** максимум полосы смещается до 1408 см^{-1} , а его интенсивность снижается в 1,3 раза. Амплитуда сохранившегося при 1440 см^{-1} плеча соответствует половине исходной величины dD для **SA**, что подтверждает лишь частичное замещение группировок $\text{CO}-\text{ONa}$ в макромолекулах **Ag/SA**.

Показательна трансформация полосы 1050 см^{-1} , формируемой гликозидной связью в гулуонатных блоках, обладающих складчатой структурой с уменьшенными значениями угла связей между соединяемыми **G**-звеньями (см. схему 1). Наряду со смещением в низкочастотную область наблюдается увеличение интенсивности полосы в 1,27 раза. Изменения могут быть обусловлены способностью Ag^+ к участию в координационных взаимодействиях с электроотрицательными элементами в качестве акцептора неподеленной электронной пары. Наиболее энергетически выгодным состоянием является образование отрицательно заряженного комплекса $[\text{AgL}_2]^-$ [48]. Следовательно, подобно ионам двухвалентных металлов, ион Ag^+ может одновременно взаимодействовать с двумя группами COO^- , обеспечивая при этом сшивку **G**-фрагментов макромолекулярных цепей с образованием конформации «egg-box» (яичный лоток) в соответствии со схемой 2.

Схема 2 иллюстрирует образование ковалентной связи комплексобразующего катиона с карбоксильной группой **G**-звена одной цепи и донорно-акцепторного взаимодействия с карбоксиллом **G**-остатка в другой цепи. На схеме показана также причина возникновения на кривой образца **Ag/SA** новых полос при 950 и 890 см^{-1} , которые формируются деформационными колебаниями $\delta_{(\text{O}-\text{H})}$ в гидроксилах **G**-звена. Их появление отражает возникновение нового типа связей, которых не было в

образце сравнения. Аналогичные полосы имеют место, в частности, на ИК спектрах гулуоната кальция [49]. Это дает основания полагать об участии атомов кислорода гидроксильной группы в положении **C3** гулуонатных звеньев в формировании общей связывающей орбитали с комплексобразующим катионом Ag^+ .

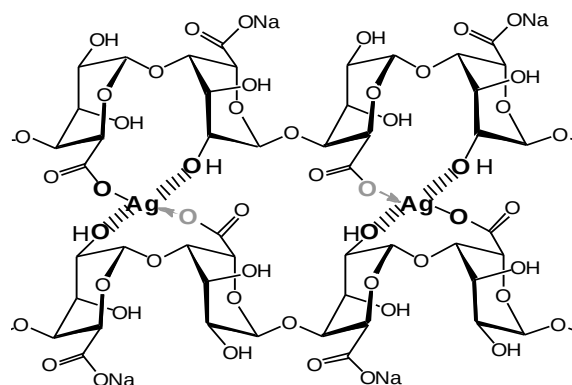


Схема 2. Взаимодействие ионов серебра с гулуонатными блоками альгината натрия

Scheme 2. Interaction of silver ions with guluronate blocks in the sodium alginate macromolecule

В результате комплексного проявления ковалентной и координационных связей в ячейке «egg-box» происходит сжатие гликозидной связи между **G**-звеньями, участвующими в формировании блока. Об этом и свидетельствует понижение частоты валентных колебаний $\nu_{(\text{C1}-\text{O}-\text{C4})}$ до 1034 см^{-1} , в то время как поглощение колебаний $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ в пиранозном кольце **G**-звеньев при 1290 см^{-1} остается неизменным.

С большой долей уверенности можно говорить, что сохранившиеся (устойчивые) взаимодействия ионов Ag^+ локализованы зоной **G**-блоков. Во-первых, особенность структурной организации субъединиц обеспечивает необходимое расстояние между комплексообразователем и окружающими атомами для образования координационной связи. Во-вторых, совокупность спектральных изменений колебательных процессов в межатомных группировках, приписываемых звеньям маннуроновой кислоты, имеет иной характер.

Смещение полосы валентных колебаний $\nu_{(\text{C}-\text{O}-\text{C})}$ в **M**-блоках при 1320 см^{-1} в высокочастотную сторону свидетельствует о возникающем растяжении гликозидной связи на этих участках полимерной цепи. Причины сдвига удастся прояснить с учетом наблюдаемого сужения расположенной в высокочастотном диапазоне (выше 3000 см^{-1}) широкой полосы групповых валентных колебаний связей в гидроксилах, участвующих во внутри- и межцеп-

ных водородных связях. Уменьшение ширины данной полосы отмечается многими исследователями процессов синтеза AgNP [12, 23, 50]. Наиболее весомый вклад в суперпозицию индивидуальных полос межзатомных колебаний для всего многообразия данного типа взаимодействий вносят связи между гидроксильной группой у атома C3 одного *M*-звена и атомом кислорода пиранозного цикла в соседнем звене *M*-блока, что наглядно иллюстрирует схема 3.

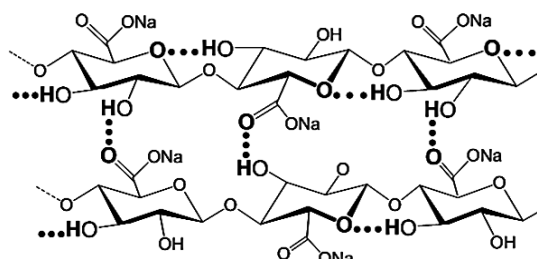


Схема 3. Совокупность внутри- и междцепных водородных связей при взаимодействии маннуронатных блоков макромолекул альгината натрия

Scheme 3. A complex of intra- and inter-chain hydrogen bonds during the interaction of mannuronate blocks in sodium alginate macromolecules

Разрыв этой многочисленной группы Н-связей проявляется в уменьшении площади высокочастотного пика на спектральной кривой образца Ag/SA в 1,42 раза по сравнению с графиком SA и в смещении пика на 42 см^{-1} в низкочастотную область, что также характеризует уменьшение напряженности связей между атомами спиртовой группировки. По-видимому, нарушение данного вида внутрицепных связей открывает возможность для возникновения координационных взаимодействий между гликозидным кислородом *M*-блоков и AgNP. Переход нульвалентного серебра в состояние AgNP в растворе SA термодинамически выгодно в результате снижения внутренней энергии системы при нарушении многочисленных водородных связей и замещении их менее энергоемкими координационными связями.

Низкочастотный сдвиг полос валентных $\nu_{\text{C-O-C}}$ и деформационных $\delta_{\text{C-O-C}}$ колебаний пиранозного кислорода в *M*-звеньях соответственно при 1150 и 820 см^{-1} и снижение их интенсивности соответственно в 1,17 и 1,12 раза отражает изменение ориентации этого электронодонора на взаимодействие с AgNP. Понижение частотной характеристики (т.е. сжатие связи) зафиксировано и для полос валентных колебаний двойной связи в карбоксильных группировках *M*-блока $\nu_{\text{C=O}}$ при 2754 и 1736 см^{-1} . Увеличение интенсивности этих полос

является результатом редокс-превращений конечных альдегидных групп, а сдвиг их расположения на 2742 и 1714 см^{-1} , очевидно, свидетельствует о предпочтительности нарушения более энергозатратной междцепной водородной связи с протоном гидроксильной группы при C2 в соседней цепи и возникновения ориентационных взаимодействий с образующимися AgNP, иллюстрируемых схемой 4.

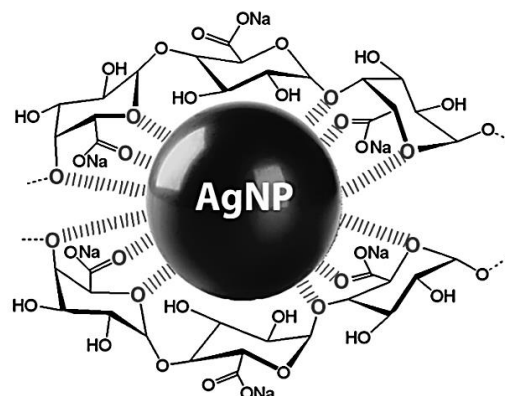


Схема 4. Стабилизация частиц коллоидного серебра (AgNP) маннуронатными блоками альгината натрия

Scheme 4. Stabilization of colloidal silver particles (AgNP) by mannuronate blocks of sodium alginate

Как было показано выше, в составе AgNP может присутствовать пара ионов Ag^+ , стимулирующих энергетически выгодную ориентацию карбоксильных групп *M*-звеньев.

Таким образом, стабилизацию AgNP обеспечивают участки *M*-блоков, которые обладают более уравновешенной внутренней структурой и обилием электроотрицательных элементов с неподеленными электронными парами для группового формирования координационных взаимодействий с атомами Ag^0 на поверхности наночастиц.

ВЫВОДЫ

Синтез AgNP методом химического восстановления в щелочном растворе SA при 1,5-кратном избытке ионов Ag^+ позволяет проследить преобразования вслед за первичным актом хемосорбции катионов. Контроль эволюции форм при формировании фазы металла методом электронной спектроскопии показал появление зародышевых кластеров на 10 мин синтеза, локализованного плазмонного резонанса – по истечении 2 ч, достижение максимального поглощения AgNP при $398\text{--}404\text{ нм}$ – спустя 24 ч. На ИК спектрах определены полосы, отражающие участие мономерных звеньев SA во взаимодействиях с ионной и коллоидной формами серебра. Исчезновение полос валентных колебаний в

альдегидной группе при 2846 и 1700 см^{-1} подтверждает участие редуцирующих звеньев полимерных и олигомерных фракций SA в восстановлении Ag^+ . Наличие в системе Ag/SA невосстановленных Ag^+ подтверждается сдвигом полос валентных колебаний карбоксилата металлов в низкочастотную сторону, что обусловлено сжатием связи при замещении Na^+ ионом большего радиуса. Низкочастотный сдвиг полосы гликозидной связи между остатками α -1-гулурановой кислоты при 1050 см^{-1} , согласующийся с появлением в спектре Ag/SA полос при 950 и 890 см^{-1} , характеризующих деформационные колебания в гидроксилах гулуранатного звена, свидетельствуют о локализации ионов Ag^+ в зоне гулуранатных блоков с образованием устойчивой конформации «egg-box». Высоочастотный сдвиг полосы валентных колебаний гликозидной связи между остатками β -D-маннурановой кислоты при 1320 см^{-1} в совокупности с уменьшением ширины высоочастотной полосы групповых валентных колебаний связей в гидроксилах являются следствием разрыва многочисленной группы внутри- и межцепных водородных связей в зоне маннуранатных блоков в связи с их переориентацией на взаимодействие с AgNP. Трансформация полос валентных и деформационных колебаний пиранозного кислорода в маннуранатных звеньях при 1150 и 820 см^{-1} наряду с низкочастотным сдвигом полос валентных колебаний двойной связи в карбоксильных группировках маннуранатного блока при 2754 и 1736 см^{-1} отражает участие указанных электрононоров во взаимодействии с AgNP.

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследования проведены при поддержке Фонда содействия инновациям (контракт № 596ГРНТИС5/63447) с использованием приборной базы Центра коллективного пользования научным оборудованием "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований".

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

The research was carried out with the support of the Innovation Assistance Fund (contract No. 596GRNTIS5/63447) using the instrument base of the Center for Collective Use of Scientific Equipment "Upper Volga Regional Center for Physical and Chemical Research".

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Haider A., Kang I.-K. // *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2015. V. 2015. N 3. P. 1-16. DOI:10.1155/2015/165257.
2. Aldayel M.F., Semary N.E., Adams D.G. // *Antibiotics (Basel)*. 2023. V. 12. N 7. P. 1114. DOI: 10.3390/antibiotics12071114.
3. Ciobotaru C., Oprea D., Ciobotaru C., Enache T.A. // *Biosensors*. 2023. V. 13. N 12. P. 1031. DOI: 10.3390/bios13121031.
4. Крощаева О.И., Кудимова Д.В., Жеребцов Д.А. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 10. С. 70-76. Kropacheva O.I., Kudimova D.V., Zherebtsov D.A. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 10. P. 70-76 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226510.6620.
5. Panhwar S., Keerio H.A., Ali A., Aftab A., Chang M.A., Khokhar N.H., Khokhar H. // *Adv. Mater. Process. Technol.* 2022. V. 8. N 1. P. 4106. DOI: 10.1080/2374068X.2022.2036.
6. Фарберова Е.А., Катыхева А.Ю., Смирнов С.А., Тиньяева Е.А., Старостин А.Г. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 3. С. 46-53. Farberova E.A., Katysheva A.Yu., Smirnov S.A., Tingaeva E.A., Starostin A.G. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 3. P. 46-53 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206303.6047.
7. Wu T., Lu F., Wen Q., Lan G. // *Cellulose*. 2018. V. 25. P. 5361-5376. DOI: 10.1007/s10570-018-1907-z.
8. Panhwar S., Hassan S.S., Mahar R.B., Canlier A., Sirajuddin S., Arain M. // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2018. V. 28. P. 863-870. DOI: 10.1007/s10904-017-0748-9.
9. Супрунчук В.Е. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 5. С. 87-95. Suprunchuk V.E. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 5. P. 87-95 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236605.6680.
10. Stolyar S.V., Krasitskaya V.V., Frank L.A., Yaroslavtsev R.N., Chekanova L.A., Gerasimova Y.V., Volochaev M.N., Bairmani M.Sh., Velikanov D.A. // *Mater. Lett.* 2021. V. 284. N 2-4. P. 128920. DOI: 10.1016/j.matlet.2020.128920.
11. Zvereva M.V., Aleksandrova G.P. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2023. V. 93. N 1. P. 347-370. DOI: 10.1134/S1070363223140141.
12. Bhagyaraj S., Krupa I. // *Molecules*. 2020. V. 25. N 3. P. 435. DOI: 10.3390/molecules25030435.
13. Буркова Ю.Л., Беленёва И.А., Щипунов Ю.А. // *Коллоид. журн.* 2015. Т. 77. № 6. С. 714-722. DOI: 10.7868/S0023291215060051. Burkova Y.L., Shchipunov Y.A., Beleneva I.A. // *Colloid J.* 2015. V. 77. N 6. P. 707-714. DOI: 10.1134/S1061933X15060058.
14. Whitehead C., Özkaz S., Finke R. // *Mater. Adv.* 2021. V. 2. N 1. P. 186-235. DOI: 10.1039/d0ma00439a.
15. Суан Минь Ву, Тхи Лан Фам, Тхи Ми Хань Ле, Тхи Тху Хоай Фам, Чи Май Нгуен, Дай Лам Чан. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 3. С. 59-65. Xuan Minh Vu, Thi Lan Pham, Thi My Hanh Le, Thi Thu Hoai Pham, Chi Mai Nguyen, Dai Lam Tran. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 3. P. 59-65. DOI: 10.6060/ivkkt.20236603.6722.
16. Nguyen L., Dang N.T., Doan L., Nguyen H.T.T. // *Processes*. 2023. V. 11. N 9. P. 2617. DOI: 10.3390/pr11092617.
17. Zhang H., Peng M., Cheng T., Zhao P., Qiu L., Zhou J., Lu G., Chen J. // *Biomaterials*. 2018. V. 53. N 21. P. 14944-14952. DOI: 10.1007/s10853-018-2710-9.

18. Durmazel S., Uzer A., Erbil B., Sayin B., Apak R. // *ACS Omega*. 2018. V. 4. N 4. P. 7596-7604. DOI: 10.1021/acsomega.9b00761.
19. Bruniera J.F.B., Gabriel-Silva L., Silva Goulart R., Silva Sousa Y.T.C., Lara M.G., Pitondo-Silva A., Miranda C.E.S. // *Braz. Dent. J.* 2020. V. 31. N 5. P. 485-492. DOI: 10.1590/0103-6440202003897.
20. Bhagyaraj S.M., Oluwafemi O.S., Kalarikkal N., Thomas S. // *Mater. Today Proc.* 2015. V. 2. N 7. P. 3943-3949. DOI: 10.1016/j.matpr.2015.08.023.
21. Zakir M., Maming M., Lembang M.S., Lembang E.Y. // *J. Natural*. 2021. V. 21. N 2. P. 89-98. DOI: 10.24815/jn.v21i2.20677.
22. Лялина Т.С., Луньков А.П., Варламов В.П. // *Прикл. биохимия и микробиология*. 2022. Т. 58. № 2. С. 108-116. DOI: 10.31857/S0555109922020131. Lyalina T.S., Lunkov A.P., Varlamov V.P. // *Appl. Biochem. Microbiol.* 2022. V. 58. N 2. P. 97-104. DOI: 10.1134/S0003683822020132.
23. Balavandy S.K., Shameli K., Abidin Z.Z. // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2015. V. 10. P. 486. DOI: 10.1016/s1452-3981(23)05007-1.
24. Susilowati E., Mahardian L., Hardini R.D. // *Front. Sustain. Food Syst.* 2022. V. 6. 913750. DOI: 10.3389/fsufs.2022.913750.
25. Naseem K., Tahir M.H., Farooqi F., Manzoor S., Khan S. // *Rev. Chem. Eng.* 2022. V. 39. N 8. P. 1359. DOI: 10.1515/revce-2022-0016.
26. Xiong Y., Huang L., Mahmud S., Yang F., Liu H. // *Chin. J. Chem. Eng.* 2020. V. 28. P. 1334-1343. DOI: 10.1016/j.cjche.2020.02.014.
27. Elsayed S.A., Saleh E., Aboelnga M., Toson E.A. // *J. Inorg. Biochem.* 2023. V. 241. 112132. DOI: 10.1016/j.jinorg-bio.2023.112132.
28. Hu C., Lu W., Mata A., Nishinari K., Fang Y. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2021. V. 177. N 31. P. 578-588. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.02.086.
29. Qosim N., Dai Y., Williams G.R., Edirisinghe M. // *Int. Mater. Rev.* 2024. V. 69. N 5-6. P. 309-333. DOI: 10.1177/09506608241280419.
30. Кокшаров С.А., Алеева С.В., Лепилова О.В., Кричевский Г.Е., Фидоровская Ю.С. // *Коллоид. журн.* 2021. Т. 83. № 6. С. 660. DOI: 10.31857/S0023291221060070. Koksharov S.A., Aleeva S.V., Lepilova O.V., Krichevskii G.E., Fidorovskaya Yu.S. // *Colloid J+*. 2021. V. 83. N 6. P. 722-736. DOI: 10.1134/S1061933X21060077.
31. Feng L., Cao Y., Xu D., Wang S., Zhang J. // *Ultrason. Sonochem.* 2016. V. 32. P. 224-230. DOI: 10.1134/S0965545X06020118.
32. Кокшаров С.А., Алеева С.В., Лепилова О.В., Кричевский Г.Е., Фидоровская Ю.С., Олтаржевская Н.Д. // *Коллоид. журн.* 2023. Т. 85. № 4. С. 511-525. DOI: 10.31857/S0023291223600244. Koksharov S.A., Lepilova O.V., Aleeva S.V., Krichevskii G.E., Fidorovskaia Yu.S., Oltarzhevskaya N.D. // *Colloid J.* 2023. V. 85. N 4. P. 590-604. DOI: 10.1134/S1061933X23600409.
33. Чернышова К.Ф., Ревина А.А. // *Физикохимия поверхностей и защита материалов*. 2023. Т. 59. № 5. С. 539-545. DOI: 10.31857/S0044185623700675. Chernyshova K.F., Revina A.A. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2023. V. 59. N 5. P. 904-910. DOI: 10.1134/S2070205123701083.
34. Кричевский Г.Е., Олтаржевская Н.Д., Щедрина М.А., Фидоровская Ю.С. // *Наноиндустрия*. 2023. Т. 16. № 3-4. С. 196-203. Krichevskii G.E., Oltarzhevskaya N.D., Shchedrina M.A., Fidorovskaia Yu.S. // *Nanoindustry Russia*. 2023. V. 16. N 3-4. P. 196-203 (in Russian). DOI: 10.22184/1993-8578.2023.16.3-4.196.202.
35. Хина А.Г., Крутяков Ю.А. // *Прикл. биохимия и микробиология*. 2021. Т. 57. № 6. С. 523-535. DOI: 10.31857/S0555109921060052. Khina A.G., Krutyakov Yu.A. // *Appl. Biochem. Microbiol.* 2021. V. 57. N 6. P. 683-693. DOI: 10.1134/S0003683821060053.
36. Алеева С.В., Лепилова О.В., Кокшаров С.А. // *Физико-химия поверхн. и защита материалов*. 2021. Т. 57. № 1. С. 41. DOI: 10.31857/S0044185621010034. Aleeva S.V., Lepilova O.V., Koksharov S.A. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2021. V. 57. N 1. P. 37-44. DOI: 10.1134/S2070205121010032.
37. Koksharov S.A., Aleeva S.V., Lepilova O.V. // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 283. P. 606-616. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.03.109.
38. Алеева С.В., Чистякова Г.В., Лепилова О.В., Кокшаров С.А. // *Журн. физ. хим.* 2018. Т. 92. № 8. С. 1308. DOI: 10.7868/S0044453718080162. Aleeva S.V., Chistyakova G.V., Lepilova O.V., Koksharov S.A. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2018. V. 92. N 8. P. 1583-1589. DOI: 10.1134/S0036024418080022.
39. Алеева С.В., Лепилова О.В., Кокшаров С.А. // *Ж. прикл. спект.* 2020. Т. 87. № 5. С. 694-699. Aleeva S.V., Lepilova O.V., Koksharov S.A. // *J. Appl. Spectr.* 2020. V. 87. N 5. P. 779-783. DOI: 10.1007/s10812-020-01069-0.
40. Ершов Б.Г., Ионова Г.В., Киселева А.Д. // *Журн. физ. хим.* 1995. Т. 69. № 2. С. 260-270. Ershov B.G., Ionova G.V., Kiseleva A.A. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 1995. V. 69. № 2. P. 239-248.
41. Сергеев Б.М., Кирюхин М.В., Бахов Ф.Н., Сергеев В.Г. // *Вестн. МГУ. Химия*. 2001. Т. 42. № 5. С. 308-314. Sergeev B.M., Kiryukhin M.V., Bakhov F.N., Sergeyev V.G. // *Vest. MGU*. 2001. V. 42. N 5. P. 308-314 (in Russian). DOI: 10.1080/00071660120055250.
42. Ершов Б.Г. // *Рос. хим. журн.* 2001. Т. 45. № 3. С. 20-30. Ershov B.G., Gordeev A.V. // *Mendeleev Commun.* 2001. V. 11. N 4. P. 147-148. DOI: 10.1070/MC2001v011n04ABEH001462.
43. Zahran M., Ahmed H.B., El-Rafie M. // *Carbohydr. Polym.* 2014. V. 111. P. 10-18. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.03.029.
44. Zhou Q., Wang T., Wang C., Wang Z., Yang Ya., Li P., Cai R., Sun M., Yuan H., Nie L. // *Colloid. Surf.* 2020. V. 585. 124081. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2019.124081.
45. Díaz-Visurraga J., Daza C., Pozo C., Becerra A., von Plessing C., García A. // *Int. J. Nanomed.* 2012. V. 7. P. 3597-3612. DOI: 10.2147/IJN.S32648.
46. Ablouh El-H., Hanani Z., Eladlani N., Rhazi M., Taouirte M. // *Sustain. Environ. RES.* 2019. V. 29. N 5. DOI: 10.1186/s42834-019-0004-9.
47. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Изд. Мир. 1979. 568 с. Adamson A. Physical chemistry of surfaces. New York: Wiley, 1976. 698 p.
48. Salvioni L., Galbiati E., Collico V., Alessio G., Avvakumova S., Corsi F., Tortora P., Prosperi D., Colombo M. // *Int. J. Nanomed.* 2017. V. 12. P. 2517-2530. DOI: 10.2147/IJN.S127799.
49. Larosa C., Salerno M., de Lima J. S., Merijs Meri R., da Silva M. F., de Carvalho L. B., Converti A. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2018. V. 115. P. 900-906. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.04.138.
50. Ruman U., Kia P. // *JRN*. 2021. V. 2. N 1. P. 1-11. DOI: 10.37934/jrn.2.1.111.

Поступила в редакцию (Received) 24.12.2024

Принята к опубликованию (Accepted) 07.05.2025