

СТАБІЛІЗАЦІЯ НАНОЧАСТИНОК МЕТАЛІВ У ВИСОКОКОНЦЕНТРОВАНИХ КОЛОЇДНИХ СИСТЕМАХ

Ю.П. Муха¹, Н.В. Вітюк¹, Г.М. Єременко¹, М.А. Скорик²

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, 03164, Київ, вул. Генерала Наумова, 17. e-mail: iu.mukha@gmail.com

²Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, 03142, Київ, бул. Академіка Вернадського, 36.

Для застосування наночастинок (НЧ) золота і срібла в біологічних системах часто виникає необхідність високого вмісту металу (діючої речовини) в об'ємі дози введення до значень агрегації та коагуляції НЧ. Тому актуальною задачею є пошук шляхів для запобігання агрегації НЧ у висококонцентрованих колоїдних системах. У даній роботі для підвищення стабільності НЧ застосовано полімер - плуронік F₆₈ і розроблені умови довготривалої стабілізації колоїдних систем з високим вмістом металу 0,4 - 0,8 мг/мл. Було показано, що металеві частинки не втрачають нанорозмірності та зберігають вихідні оптичні характеристики, а саме характерне положення та форму смуги локалізованого поверхневого плазмонного резонансу у спектрах поглинання.

Ключові слова: золото, наночастинок, триптофан, колоїдні системи, поглинання

Вступ

Колоїдні системи на основі наночастинок (НЧ) благородних металів, зокрема золота і срібла, є перспективним засобом для ранньої діагностики та терапії ряду захворювань, зокрема і онкологічних [1 - 6]. Вихідні компоненти, що зазвичай використовуються для одержання наночастинок, а саме сильні відновники та поверхнево-активні речовини, можуть спричинити значні побічні ефекти. Тому використання біосумісних речовин у синтезі є шляхом до зниження токсичності системи в цілому.

Як було показано авторами раніше у [7], використання амінокислоти триптофану (Trp) у синтезі біметалевих наночастинок НЧ AgAu дозволяє суттєво знизити токсичні ефекти системи, порівняно з такою, одержаною з використанням поверхнево-активної речовини додецилсульфату натрію. При цьому ефективність дії НЧ AgAu суттєво залежить від складу наночастинок (співвідношення металів) та структури (розподілу металів в межах однієї частинки) [8, 9].

Для успішного застосування НЧ металів в біологічних системах, зокрема у дослідженнях *in vivo*, де ефективна доза препарату визначається з розрахунку на масу кожної окремої тварини, існує потреба суттєво збільшити вміст діючої речовини (наночастинок золота) в об'ємі дози введення.

Збільшення концентрації нанорозмірного металу у колоїдній системі зазвичай призводить до процесів необоротної агрегації НЧ. Тому актуальною задачею є пошук шляхів для підвищення стабільності висококонцентрованих колоїдних систем нанорозмірних металів.

В даній роботі основну увагу приділено пошуку умов стабілізації нанорозмірних частинок металів у водних розчинах у високих концентраціях. Для цього запропоновано в процесі синтезу як додатковий стабілізатор частинок використати полімер, а саме плуронік F₆₈. Це симетричний полімер – блок-кополімер етиленоксиду та пропіленоксиду.

Такий підхід може мати переваги для протипухлинної активності НЧ, оскільки F₆₈ є потужним інгібітором Р-глікопротеїну ракових клітин, відомого також як білок мультирезистентності [10], діючим за двома можливими механізмами: 1) зв'язування з ліпідним бішаром клітинної мембрани, що збільшує його проникність [11] або 2) проникнення всередину клітини з наступною зміною потенціалів внутрішньої мембрани [12].

Отже метою даного дослідження було розробити умови довготривалої стабілізації висококонцентрованих розчинів наночастинок золота, срібла та їх біметалевої композиції, одержаних з використанням триптофану, у присутності полімеру плуроніка F₆₈.

Експериментальна частина

Для синтезу колоїдних систем наночастинок металів використані наступні речовини: тетрахлорауратна кислота (HAuCl₄, Merck), нітрат срібла (AgNO₃, Merck), триптофан (Trp, SC12-20120713, China), для створення кислотності середовища використовували розчини 1N NaOH. Для концентрування розчинів використовували плуронік з молекулярною масою 8400 г/моль (F₆₈, Sigma-Aldrich) у вигляді розчину (C=8x10⁻³ M) та порошку.

Синтез вихідних колоїдних систем наночастинок металів проводили відповідно до методик, наведених в [7, 8]. Речовини реагували у молярному співвідношенні $v(M) : v(\text{Trp}) = 1:1$. Молярне співвідношення металів у біметалевих наночастинках становило 3:1, 1:1 та 1:3.

Для систем, що одержані у вихідному нейтральному середовищі, полімер додавали в систему до введення металу. Для систем, що одержані у вихідному лужному середовищі, полімер додавали під час та після проходження основної реакції. Загальна кількість полімеру в кінцевій колоїдній системі становила 60 мг/мл. При цьому концентрація нанорозмірного металу була збільшена в 40 разів до 4x10⁻³ M.

Спектри поглинання розчинів реєстрували в УФ - та видимій області за допомогою спектрофотометра Perkin-Elmer Lambda 35 в кварцових кюветах довжиною 1 см в діапазоні довжин хвиль 200 – 1000 нм.

Визначення рН проводили за допомогою рН - метра И - 160МИ. Як робочий, використовували скляний електрод, електродом порівняння слугував хлор-срібний електрод.

Визначення розмірів частинок колоїдних розчинів проводилось методами скануючої електронної мікроскопії СЕМ з допомогою електронного мікроскопа Tescan Miga 3 LMU при прискорюючій напрузі 20 кВ. Для досліджень крапля кожного зразка об'ємом 0,5 мкл, використовуючи дозатор, наносилась на поліровану (чисту) підкладку кремнію (Si), висушувалась на повітрі та поміщалась в камеру мікроскопа (СЕМ).

Функцію розподілу частинок по розмірах та ζ -потенціал вивчали за допомогою лазерного кореляційного спектрометра (ЛКС) Zeta Sizer Nano S (Malvern, UK) при 25°C методом, що ґрунтується на процесі розсіяння світла на будь-якому мікрооб'єкті (розсіяне світло реєстрували під кутом 173°). Інформаційний сигнал від випадкових поступових переміщень наночастинок аналізували за допомогою багатоканальних аналізаторів спектра та колориметрів. Лазерний кореляційний спектрометр, який використовують для досліджень, обладнаний корелятором (multi computing correlator type 7032 ce). Досліджувану суспензію в кількості 1 мл розташовували в циліндричній оптичній скляній кюветі діаметром 10 мм, яку вводили в термостатовану лунку лазерного кореляційного спектрометра. Реєстрацію та статистичну обробку розсіяного від суспензії лазерного випромінювання (використовувався гелій-неоновий лазер ЛГН - 111, потужністю 25 мВт та довжиною хвилі 633 нм) проводили тричі протягом 120 с. Одержану

автокореляційну функцію обробляли за допомогою стандартних комп'ютерних програм PCS-Size mode v 1.61.

Результати та обговорення

Оскільки нанорозмірні та стабільні частинки успішно утворюються у розведеному розчині, для досягнення високої концентрації металу доцільно провести випаровування розчинника (води) з попередньо підготовленого колоїду. Але в цьому випадку можлива неконтрольована агрегація НЧ через підвищену концентрацію частинок та підтримання високої температури випаровування.

Загалом, агрегація у колоїдних системах протікає за одним або двома механізмами. Перший обумовлений зменшенням потенціального бар'єру між частинками – електростатичного відштовхування за рахунок негативного дзета-потенціалу. Другий обумовлений зіткненням НЧ шляхом дифузії. Полімери сприяють стабілізації колоїдних систем НЧ, оскільки вони можуть утворювати асоціати або міцели, а також тривимірні сітки, які не тільки фіксують НЧ уздовж полімерного ланцюга/міцели, але також запобігають дифузії, забезпечуючи стеричний бар'єр.

В дуже розбавлених розчинах плуроніки існують у вигляді неасоційованих молекул, що представляють собою Гаусові клубки. По мірі збільшення концентрації полімеру у розчині з'являються міцелярні агрегати, які знаходяться у рівновазі з одиничними молекулами. Внутрішнє, гідрофобне ядро таких міцел складається з ділянок пропіленоксиду, а зовнішня гідрофільна оболонка – з етиленоксиду. Число агрегації міцел збільшується зі збільшенням температури та концентрації полімеру у розчині. В концентрованих розчинах плуроніки утворюють гексагональні, ламелярні і кубічні мезофази.

Межа гідрофобної та гідрофільної областей в міцелах плуроніків розмита. При цьому в гідрофільній частині є деяка частина пропіленоксидних ланок, а в гідрофобному ядрі – містяться етиленоксидні ланки. Саме наявність гідрофільних та гідрофобних властивостей зумовлює використання полімерів для стабілізації наночастинок золота.

Наявність полімерної сітки у колоїдному розчині попереджує агрегацію НЧ, що виникає у концентрованих колоїдах внаслідок дифузійної взаємодії (рис. 1). За рахунок гідрофобної взаємодії полімер обмежує дифузійні взаємодії наночастинок у розчині і утримує їх у сітці.

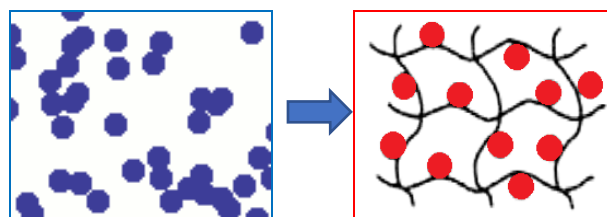


Рис. 1. Схематичне зображення стабілізації наночастинок металів у полімерній сітці

Для перевірки можливості застосування такого способу для стабілізації наночастинок синтез колоїдної системи, зокрема золота, проводили у нейтральному середовищі. В такому випадку у водному розчині при $C_M = 1 \times 10^{-4}$ М частинки нестійкі, оскільки триптофан, хоч і виконує відновну функцію, проте відповідно до констант кислотно-основної дисоціації знаходиться у вигляді цвітер-іону, і тому карбоксильна та аміногрупи не забезпечують необхідний заряд.

При використанні плуроніку F_{68} в кількості 3×10^{-3} - 5×10^{-3} М стабільність колоїдної системи, одержаної при вихідному рН = 6, мала концентраційну залежність. Це можна прослідкувати за змінами смуги локалізованого поверхневого плазмонного резонансу

(ЛППР) золота, оскільки її положення, а також її форма, відображає процеси асоціації між частинками.

Зокрема, у системі без полімеру максимум смуги локалізованого поверхневого плазмонного резонансу (ЛППР) золота знаходився при 570 нм. Додавання плуроніку F₆₈ на початку синтезу дозволяє одержати колоїдну систему зі смугою ЛППР з максимумом 540 нм. Це свідчить про «стримування» агрегації, оскільки положення смуги ЛППР на перших етапах залишалось сталим. Проте впродовж години залежно від вмісту полімеру відбувалось зміщення максимуму смуги в довгохвильову область спектру до 552 нм, крім того з'являлось плече в області близько 700 нм для використаних концентрацій 3×10^{-3} та $3,5 \times 10^{-3}$ М (рис. 2а). Після тижня зберігання таких колоїдних систем візуально спостерігали випадіння темно синього осаду (рис. 2б), відсутнє лише для найбільшого вмісту полімеру, що відповідало $C = 5 \times 10^{-3}$ М.

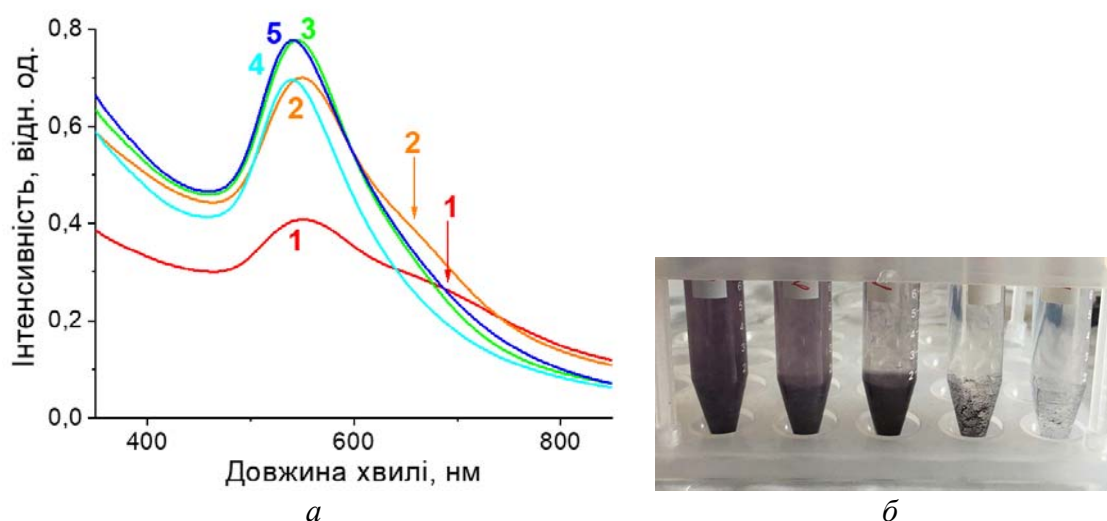


Рис. 2. Спектри поглинання колоїдних систем НЧ Au з різною кількістю полімеру після години реакції (а) та зображення таких колоїдних систем НЧ Au після тижня зберігання (б)

Вказана концентрація плуроніку F₆₈ була використана для стабілізації висококонцентрованих колоїдних систем, одержаних у лужному середовищі. Слід відмітити, що введення полімеру в систему на початкових етапах реакції попереджує формування НЧ типового для даної системи розміру.

У лужному середовищі окисно-відновна реакція між Trp та Au³⁺ та ріст НЧ сповільнені внаслідок формування гідросокомплексів [AuCl_x(OH)_{4-x}] та донорно-акцепторних комплексів за участю карбоксильної та аміногрупи Trp. Тому додавання полімеру може зупинити ріст НЧ внаслідок стеричної стабілізації. Зокрема, як було показано за допомогою методу динамічного розсіювання світла (рис. 3а), середній розмір НЧ у системі з плуроніком після тижня зберігання колоїдних систем незмінно залишався на рівні 3 - 5 нм, в той час як без полімеру відбувалось «Оствальдівське дозрівання» НЧ до типових 10 - 20 нм.

Тому раціонально додавати полімер у систему після завершення основного окисно-відновного процесу, що відображається у стабілізації інтенсивності смуги ЛППР у спектрах поглинання. Так, було показано, що застосування такого підходу дозволяє підвищити вміст золота принаймні у 5 разів зі збереженням оптичних характеристик металу, а саме смуга ЛППР зберігала своє положення при 524 нм та симетричність (рис. 3б).

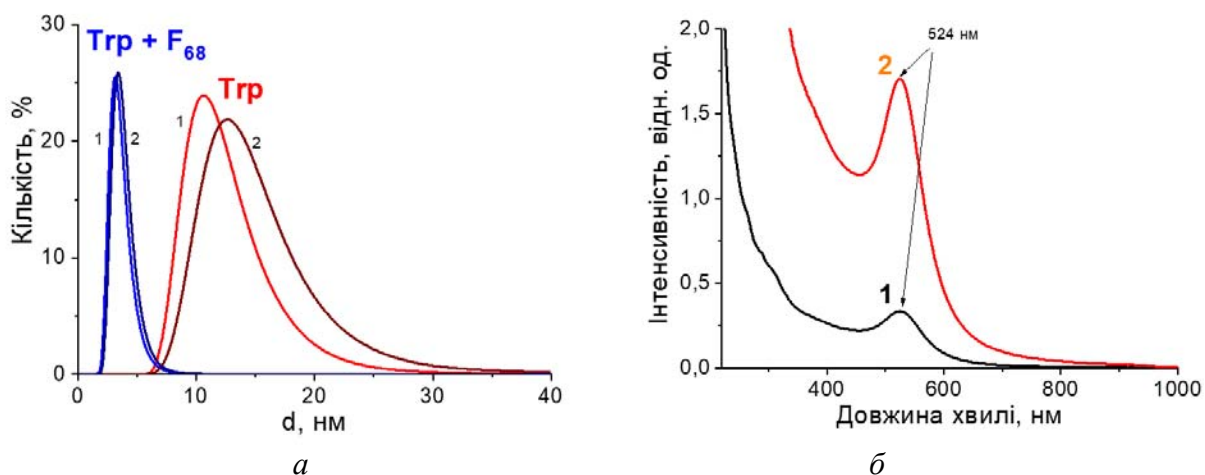


Рис. 3. Розподіл НЧ Au за розмірами, утворених у вихідному лужному середовищі за методом ДРС (по кількості) (а) та спектри поглинання вихідної колоїдної системи з $C_M = 1 \times 10^{-4}$ М (крива 1) та системи з полімером $C_M = 5 \times 10^{-4}$ М (крива 2) (б)

Наведені вище експериментальні умови були застосовані для одержання ряду концентрованих систем моно- та біметалевих наночастинок срібла і золота. Вміст нанорозмірного металу був збільшений у 40 разів до 4×10^{-3} М.

Концентровані колоїдні системи виглядають як дуже темні рідини, які майже не відрізняються за кольором незалежно від складу НЧ, але згідно з дослідженням СЕМ вони містять нанорозмірні частинки, як показано на рисунку 4.

Для всіх біметалевих композицій AgAu та золотих НЧ на СЕМ-зображеннях спостерігались сферичні частинки із середнім розміром 10 нм (рис. 4 б, в, г). У випадку срібла вони майже в 2 рази більші. У той же час дані, одержані методом ДРС, а саме розподіл за розмірами за кількістю та за об'ємом (не наведено), вказують на утворення частинок розміром 10 - 20 нм для всіх колоїдних систем, крім срібла, де є дві фракції - до 10 і близько 25 нм (набагато менше). Дану тенденцію для системи Ag/Trp спостерігали і раніше у [8].

Специфічний яскравий колір колоїдних систем відновлюється після їх розбавлення дистильованою водою. А спектри поглинання таких систем містять смуги локалізованого поверхневого плазмонного резонансу металів у видимому діапазоні спектра з типовим розміщенням максимумів (рис. 5). Смуги ЛППР біметалевих НЧ AgAu розташовані між смугами, які притаманні індивідуальним металам, а їх положення залежить від складу частинок, і поступово зміщується в червону область спектру зі зменшенням співвідношення срібла до золота (таблиця), що є свідченням формування біметалевих НЧ типу сплав.

Значення дзета-потенціалу НЧ стало менш негативним у колоїдних системах з плуроніком (таблиця) порівняно з НЧ, одержаними без полімеру [8]. Це пов'язано зі стабілізацією НЧ полімерним ланцюгом, який частково заміщує Cl^- та OH^- аніони подвійного електричного шару навколо наночастинок.

Розроблена синтетична процедура дозволяє отримати стабільні колоїди з концентрацією металу $4 \cdot 10^{-3}$ М. Це відповідає масовій концентрації 0,43 мг/мл для срібла та 0,79 мг/мл для золота. Ця майже подвійна різниця обумовлена різницею в атомній масі металів ($Ar(Ag) = 107,87$, $Ar(Au) = 196,97$). Масова концентрація біметалевих НЧ AgAu змінюється між заданими значеннями залежно від співвідношення металів у наночастинці.

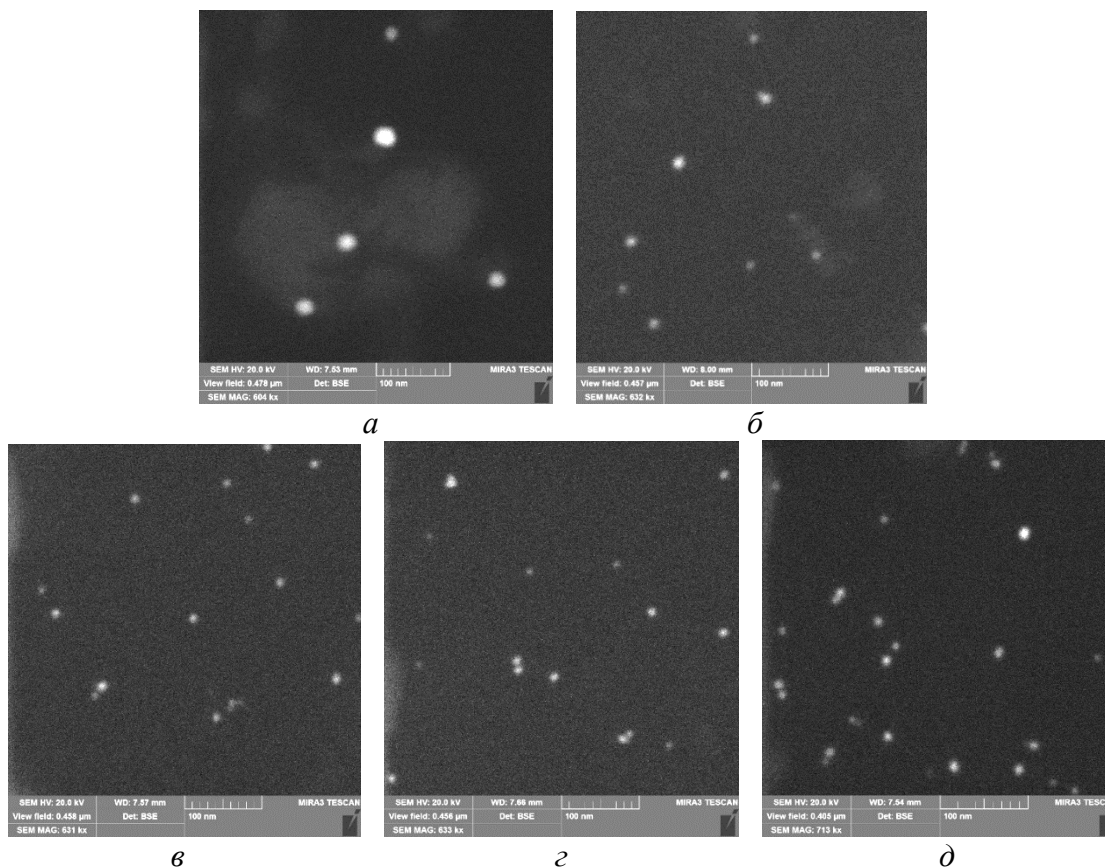


Рис. 4. Типові SEM-зображення наночастинок у концентрованих колоїдних системах, де (а) – НЧ Ag, (б) – НЧ AgAu (3:1), (в) – НЧ AgAu (1:1), (г) – НЧ AgAu (1:3) та (д) – НЧ Au.

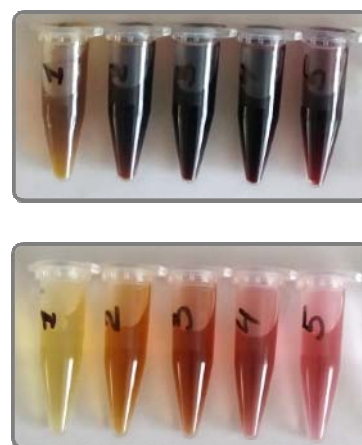
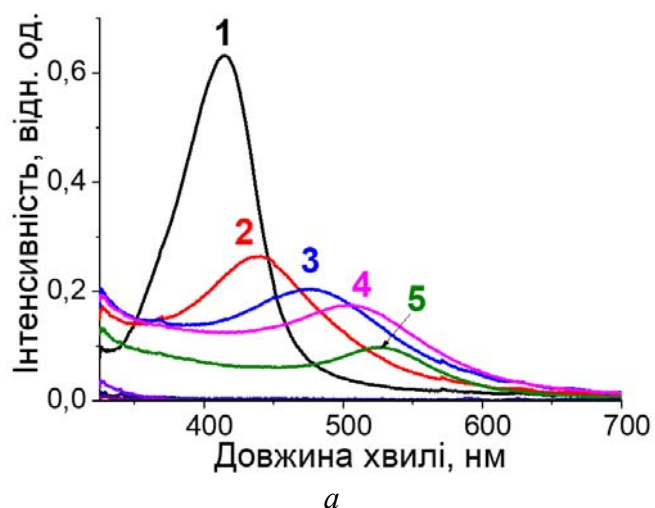


Рис. 5. Спектри поглинання колоїдних систем металевих наночастинок у концентрованих колоїдних системах з розведенням до $C_M = 4 \times 10^{-5}$ М (а) та забарвлення зразків (б), де (1) – НЧ Ag, (2) – НЧ AgAu (3:1), (3) – НЧ AgAu (1:1), (4) – НЧ AgAu (1:3) та (5) – НЧ Au

Таблиця. Оптичні характеристики та дзета-потенціал синтезованих наночастинок

N	Зразок	$\lambda_{\text{ЛППР max}}$, нм	Дзета потенціал, мВ
1	Ag NPs	415	-13
2	AgAu (3:1)	441	-15
3	AgAu (1:1)	475	-17
4	AgAu (1:3)	504	-15
5	Au NPs	528	-19

Таким чином, навіть у таких концентрованих колоїдах, у яких, здавалося б, метал повністю агрегований, частинки залишаються нанорозмірними і стабільними в часі, зберігаючи свої відмінні оптичні властивості.

Висновки

Застосування полімеру плуроніку F₆₈ у концентрації не менше C_{F68} = 5x10⁻³М дозволяє збільшити вміст металу у колоїдній системі, що містить моно- та біметалеві наночастинок золота і срібла, до 40 разів до 4x10⁻³ М, що відповідає величині 0,4-0,8 мг/мл. При цьому металеві частинки не втрачають нанорозмірності та зберігають вихідні оптичні характеристики.

Література

1. Conde J., Doria G., Baptista P. J. Noble Metal Nanoparticles Applications in Cancer // Drug Deliv. – 2012 – P. 751075-751086. doi:10.1155/2012/751075.
2. Rath M., Panda S. S, Dhal N. K. Synthesis of silver nanoparticles from plant extract and its application in cancer treatment: a review // Int. J. Plant Anim. Environ. Sci. – 2014 – V. 4 – P. 137 – 45.
3. Majdalawieh A., Kanan M. C., El-Kadri O., Kanan S. M. ChemInform Abstract: Recent Advances in Gold and Silver Nanoparticles: Synthesis and Applications // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2014.– V. 14. – P. 4757 – 80. doi: 10.1166/jnn.2014.9526.
4. Pedrosa P., Vinhas R., Fernandes A., Baptista P. V. Gold Nanotheranostics: Proof-of-Concept or Clinical Tool? // Nanomaterials. – 2015. – V. 5 (4). – P.1853 – 79.
5. Kodiha M., Wang Y. M., Hutter E., Maysinger D., Stochaj U. Off to the Organelles - Killing Cancer Cells with Targeted Gold Nanoparticles // Theranostics. – 2015. – V. 5 (4). – P. 357 – 370. doi:10.7150/thno.10657.
6. Singh M., Harris-Birtill D. C. C., Sheraz M. R., Hanna G. B., Elson D. S. Application of Gold Nanoparticles for Gastrointestinal Cancer Theranostics: A Systematic Review // Nanomedicine. – 2015. – V. 11 (8). – P. 2083 -98. DOI: 10.1016/j.nano.2015.05.010.
7. Shmarakov I.O., Mukha Iu.P., Karavan V.V., Chunikhin O.Yu., Marchenko M.M., Smirnova N.P., Eremenko A.M. Tryptophan assisted synthesis reduces bimetallic gold/silver nanoparticle cytotoxicity and improves biological activity // Nanobiomedicine – 2014. – V. 1. – P. 01 – 10. doi:10.5772/59684
8. Vityuk N., Mukha Iu., Grodzyuk G., Eremenko A. Bimetallic gold/silver alloy nanoparticles prepared in the presence of tryptophan // Поверхность. – 2016. – Вып.8. - № 23. – С. 118-122.
9. Shmarakov I., Mukha Iu., Vityuk N., Borschovetska V., Zhyshchynska N., Grodzyuk G., Eremenko A. Antitumor Activity of Alloy and Core-Shell-Type Bimetallic AgAu Nanoparticles // Nanoscale Research Letters. – 2017. – 12:333. doi:10.1186/s11671-017-2112-y.

10. Huang J., Si L., Jiang L., Fan Z., Qiu J., Li G. Effect of Pluronic F68 block copolymer on P-gp transport and CYP3A4 metabolism. // *Int. J. Pharm.* – 2008. – V. 356. – № 1-2. – P. 351-353
11. Firestone M. A., Wolf A. C., Seifert S. Small-angle X-ray scattering study of the interaction of poly(ethyleneoxide)-b-poly(propylene oxide)-b-poly(ethylene oxide) triblock copolymers with lipid bilayers // *Biomacromolecules.* – 2003. – V. 4. – № 6. – P. 1539 – 1549
12. Redhead M., Mantovani G., Nawaz S., Carbone P., Gorecki D. C., Alexander C., Bosquillon C. Relationship between the Affinity of PEO-PPO-PEO Block Copolymers for Biological Membranes and Their Cellular Effects // *Pharm. Res.* – 2012. – V. 29. – № 7. – P. 1908 – 1918.

References

1. Conde J., Doria G., Baptista P. J. Noble Metal Nanoparticles Applications in Cancer. *J. Drug Deliv.* 2012: 751075.
2. Rath M., Panda S. S., Dhal N. K. Synthesis of silver nanoparticles from plant extract and its application in cancer treatment: a review. *Int. J. Plant Anim. Environ. Sci.* 2014. **4**:137.
3. Majdalawieh A., Kanan M. C., El-Kadri O., Kanan S. M. ChemInform Abstract: Recent Advances in Gold and Silver Nanoparticles: Synthesis and Applications. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2014. **14**: 4757.
4. Pedrosa P., Vinhas R., Fernandes A., Baptista P. V. Gold Nanotheranostics: Proof-of-Concept or Clinical Tool? *Nanomater.* 2015. **5** (4): 1853.
5. Kодиha M., Wang Y. M., Hutter E., Maysinger D., Stochaj U. Off to the Organelles - Killing Cancer Cells with Targeted Gold Nanoparticles. *Theranostics.* 2015. **5** (4): 357.
6. Singh M., Harris-Birtill D. C. C., Sheraz M. R., Hanna G. B., Elson D. S. Application of Gold Nanoparticles for Gastrointestinal Cancer Theranostics: A Systematic Review. *Nanomed.* 2015. **11** (8): 2083.
7. Shmarakov I.O., Mukha Iu.P., Karavan V.V., Chunikhin O.Yu., Marchenko M.M., Smirnova N.P., Eremenko A.M. Tryptophan assisted synthesis reduces bimetallic gold/silver nanoparticle cytotoxicity and improves biological activity. *Nanobiomed.* 2014. **1**: 01.
8. Vityuk N., Mukha Iu., Grodzyuk G., Eremenko A. Bimetallic gold/silver alloy nanoparticles prepared in the presence of tryptophan. *Surface.* 2016. **8**(23): 118.
9. Shmarakov I., Mukha Iu., Vityuk N., Borschovetska V., Zhyshchynska N., Grodzyuk G., Eremenko A. Antitumor Activity of Alloy and Core-Shell-Type Bimetallic AgAu Nanoparticles. *Nanoscale Res Let.* 2017. **12**: 333.
10. Huang J., Si L., Jiang L., Fan Z., Qiu J., Li G. Effect of Pluronic F68 block copolymer on P-gp transport and CYP3A4 metabolism. *Int. J. Pharm.* 2008. **356**.(1-2): 351.
11. Firestone M. A., Wolf A. C., Seifert S. Small-angle X-ray scattering study of the interaction of poly(ethyleneoxide)-b-poly(propylene oxide)-b-poly(ethylene oxide) triblock copolymers with lipid bilayers. *Biomacromol.* 2003. **4**(6): 1539.
12. Redhead M., Mantovani G., Nawaz S., Carbone P., Gorecki D. C., Alexander C., Bosquillon C. Relationship between the Affinity of PEO-PPO-PEO Block Copolymers for Biological Membranes and Their Cellular Effects. *Pharm. Res.* 2012. **29** (7):1908.

СТАБИЛИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ В ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМАХ

Ю.П. Муха¹, Н.В. Витюк¹, А.М. Еременко¹, М.А. Скорик²

¹Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, 03164, Киев, ул. Генерала Наумова, 17 e-mail: iu.mukha@gmail.com

²Институт металлофизики им. В. Курдюмова НАН Украины, 03142, Киев, бул. Академика Вернадского, 36.

Для применения наночастиц (НЧ) золота и серебра в биологических системах часто возникает необходимость высокого содержания металла (действующего вещества) в объеме дозы введения до значений агрегации и коагуляции НЧ. Поэтому актуальной задачей является поиск путей для предотвращения агрегации НЧ в высококонцентрированных коллоидных системах. В данной работе для повышения стабильности НЧ применен полимер плуроник F₆₈ и разработаны условия долгосрочной стабилизации коллоидных систем с высоким содержанием металла 0,4-0,8 мг/мл. Было показано, что металлические частицы не теряют нанорозмерности и сохраняют исходные оптические характеристики, а именно типичное положение и форму полосы локализованного поверхностного плазмонного резонанса в спектрах поглощения.

Ключевые слова: золото, наночастицы, триптофан, коллоидные системы, поглощение

STABILIZATION OF METAL NANOPARTICLES IN HIGHLY CONCENTRATED COLLOIDS

Iu.P. Mukha¹, N.V. Vityuk¹, A.M. Eremenko¹, M.A. Skoryk²

¹O.O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, 03164, Kyiv, General Naumov st., 17. e-mail: iu.mukha@gmail.com

²G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, 03142, Kyiv, Academician Vernadsky Bul., 36.

Gold and silver nanoparticles (NPs) have a great potential in nanomedicine. For their use in biological studies there is a need to increase significantly the metal content (active substance) in the dose volume for the injection. Therefore, an urgent task is to find the experimental ways to prevent NPs aggregation in highly concentrated colloidal systems. In this work colloids of Ag NPs, Au NPs and AgAu NPs were prepared in the presence of amino acid as metal ion reducer and particle stabilizer. The polymer pluronic F₆₈ was proposed to increase the stability of NPs and the experimental conditions for the long-term stabilization of colloidal systems with a metal content of 0.4-0.8 mg/ml were developed. It was shown that nanoparticles in all systems maintained nanodimensionality during and after the increasing metal concentration in colloids by 40 times, namely the average size of formed particles was around 10-20 nm. Their optical characteristics remained unchanged, namely, the maxima of the localized surface plasmon resonance band in the absorption spectra had typical position and were placed between 415 and 528 nm depending on molar ratio of metal in nanoparticle.

Keywords: gold, nanoparticle, tryptophan, colloids, UV-vis