

УДК 541.64:532.77

DOI 10.29039/2413-1725-2024-10-3-323-333

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СЕЛЕНА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОМ

Панов Д. А.

*Институт биохимических технологий, экологии и фармации ФГАОУ ВО «Крымский
федеральный университет им. В. И. Вернадского», Симферополь, Россия
E-mail: despanov@gmail.com*

Методами УФ-спектроскопии, вискозиметрии и pH-метрии были изучены наноструктуры селена, образующиеся в результате восстановления селенит-ионов аминокислотой L-цистеином в водном растворе биологически активного полимера поливинилпирролидона с различной молекулярной массой. Исследовано влияние массового соотношения селен–полимер и молекулярной массы полимера на структурно-конформационные характеристики наноструктур. В результате адсорбции полимера на поверхности наночастиц селена образуется селеносодержащие наноконпозиты, агрегативно устойчивые в течение месяца.

Ключевые слова: наночастицы, наноселен, цистеин, полимерные стабилизаторы, поливинилпирролидон, селеносодержащие наноструктуры.

ВВЕДЕНИЕ

В литературе последних лет наблюдается рост публикаций, посвящённых созданию новых материалов на основе самоорганизованных наноструктурированных композитов заданных размеров и в течение длительного времени сохраняющих свою стабильность. Особый интерес представляют наносистемы на основе наноселена, так как он жизненно важен для человека и животных. Недостаток селена в организме вызывает целый ряд заболеваний, в том числе: сердечно-сосудистые, желудочно-кишечные, бронхиальную астму; участвует в обмене жиров, белков, углеводов, стимулирует работу щитовидной железы, обладает противоопухолевой активностью. Селен входит в активные центры ферментов, системы антиоксидантной защиты организма, защищает организм от действия тяжелых и токсичных металлов (меди, свинца, кадмия, ртути и других) [1–4]. Селен, как и другие микроэлементы, поступает в организм с продуктами растительного и животного происхождения. Однако, во многих регионах России в почвах сельскохозяйственного назначения наблюдается дефицит селена, поэтому содержание его в растениях недостаточно [5–6]. Дефицит селена в организме восполняют, в основном, путем добавления в продукты питания биологически активные добавки, содержащие производные селена. Неорганические формы селена (селенит-, селенат-ионы) являются токсичными и могут вызвать негативные явления. Органические селеносодержащие соединения плохо растворимы и дороги [7–9]. Наименее токсичным и биодоступным является наноразмерный селен

(20–70 нм). Наночастицы селена, согласно литературным данным, проявляют высокую антиоксидантную, антимуtagenную активность, предотвращают раковые заболевания, замедляют развитие опухолей. Селеносодержащие наноструктуры находят применение в качестве средств доставки лекарств, антимикробного агента, в биотехнологии, медицинской диагностике, сельском хозяйстве и пищевой промышленности [10–15].

Анализ литературных данных выявил различные способы получения наноразмерного селена. Среди них методы лазерной абляции, ультразвукового и механического диспергирования. Однако аппаратура весьма дорога, что сдерживает широкое распространение этих методов [16]. В настоящее время наиболее распространены методы химического восстановления ионов селена в растворах. В качестве восстановителей часто используют аскорбиновую кислоту, глюкозу, тиомочевину, серосодержащие аминокислоты [17–19]. В этом случае образуются наночастицы селена размером 100–500 нм, обладающие сильно развитой межфазной поверхностью. Ввиду своей гидрофобности частицы метастабильны и быстро агрегируют в водных растворах. В связи с этим актуальными являются исследования, связанные с разработкой методов стабилизации, образующихся наночастиц. В качестве стабилизаторов используют высокомолекулярные соединения как природные (альгинат, хитозан, арабиногалактан), так и синтетические (полиэтиленгликоль, поливиниловый спирт, поливинилпирролидон) [20–25]. Адсорбция полимеров на поверхности наночастиц сопровождается формированием органической оболочки, которая снижает поверхностное натяжение растущих неорганических частиц, обеспечивая агрегативную устойчивость их по отношению к окружающей среде. Стабилизация наночастиц происходит за счет разных по природе нековалентных взаимодействий между полимерными цепями и поверхностью образующихся частиц. Такими взаимодействиями могут быть стерические, электростатические, гидрофобные и координационные связи [21–26]. Макромолекулы полимеров не только стабилизируют дисперсные системы, но и принимают непосредственное участие в их формировании, контролируют размер и форму растущих наносистем. Следует отметить, что средний размер наночастиц, образующихся в присутствии полимеров существенно меньше, чем в отсутствие. Так, например, наночастицы селена, получающиеся в результате восстановления селенит-ионов аминокислотой L-цистеином имеют размер частиц около 100 нм, а эти же частицы, полученные в присутствии полимерного стабилизатора – альгината натрия имеют, в основном, размер 24–34 нм (91 %) [18–22].

В настоящее время в медицине, биотехнологии и других областях науки и техники используют синтетический водорастворимый биологически активный полимер – поливинилпирролидон (ПВП). Поливинилпирролидон – нетоксичный, пленкообразующий полимер имеет высокую адсорбционную способность и склонность к комплексообразованию. Благодаря высокой биосовместимости и отсутствию токсичности, низкомолекулярные полимеры ПВП широко применяют для создания лекарственных препаратов, например, кровезаменители дезинтакционного действия. Согласно литературным данным, в ряде работ ПВП используют в качестве стабилизатора наночастиц металлов и неметаллов [21–27].

Целью данной работы был синтез самоорганизованных наночастиц селена в матрице поливинилпирролидона с разной молекулярной массой. Установление влияния соотношения компонентов селен–ПВП на процесс формирования, спектральные и структурно-морфологические характеристики нанокомпозитов селена, а также на их агрегативную устойчивость к окружающей среде.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Наночастицы селена получали путем химического восстановления селенита натрия (ч., Россия) аминокислотой L-цистеином (х.ч., «Synex Pharma», Китай), в присутствии синтетического водорастворимого биологически активного полимера – поливинилпирролидона марки «Kollidon® 30» (K-30, х.ч., «HAIHANG», Китай) и марки «Kollidon® 90 F» (K-90, х.ч., «BASF», Германия). Средневязкостные молекулярные массы (M_w) ПВП и вязкость нанокомпозитов селена определяли на вискозиметре Оствальда с диаметром капилляра 0,56 мм или 0,73 мм при температуре 23 °С и атмосферном давлении. Повторность измерений составляла не менее трех раз и разница в расчетах не превышала 3 сек. Характеристические вязкости исходных образцов полимера определяли экстраполяционным методом из концентрационных зависимостей от приведенной вязкости. Средневязкостный молекулярные массы рассчитывали по уравнению Марка-Куна-Хаувинка [27]:

$$[\eta] = K \cdot M_w^\alpha, \quad (1)$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость дл/г; K – и α константы; M_w – молекулярная масса.

Синтез селеносодержащих наносистем осуществляли следующим образом: в реакционную колбу помещали водный раствор ПВП ($C_{\text{ПВП}} = 0,04\text{--}0,25$ масс.%) и цистеин ($C_{\text{Cys}} = 0,031$ г/дл). Смесь перемешивали до полного растворения цистеина, затем добавляли селенит натрия ($T = 0,011$ г/дл) и перемешивали в течение 20 мин. Концентрация нуль-валентного селена оставалась постоянной – $C_{\text{Se}} = 0,005$ масс.%. В результате окислительно-восстановительной реакции селенит-иона с цистеином в присутствии стабилизатора ПВП образуется коллоидный раствор аморфного селена красно-оранжевого цвета. Раствор выдерживали в течение 2 суток. В этот период происходит упорядочивание структуры селеносодержащих наносистем и раствор приобретает устойчивый красный цвет. Электронные спектры поглощения индивидуальных веществ и наносистем селена регистрировали с помощью псевдо-двухлучевого сканирующего спектрофотометра Shimadzu UV-1280 (Япония) в рабочем диапазоне длин волн $\lambda = 200\text{--}350$ нм, в кварцевых кюветах с фотометрическим слоем 1 см при температуре 23 °С. Калибровку базовой линии проводили по дистиллированной воде.

Для изучения влияния концентрации и молекулярной массы ПВП на процесс формирования и структурные характеристики образующихся наносистем селена был выбран ряд растворов с различным массовым соотношением селен–ПВП ($v = 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10; 0,12$, где $v = C_{\text{Se}}/C_{\text{ПВП}}$ – отношение массовой концентрации селена к массовой концентрации полимера). Растворы селеносодержащих наносистем сохраняли в закрытых колбах при комнатной температуре (23 °С и атмосферном

давлении, вдали от прямых солнечных лучей). Контроль агрегативной устойчивости полученных наночастиц селена осуществляли спектрофотометрическим и потенциометрическим методами. Измерение рН проводили на иономере Экотест 2000-Т («Эконикс», Россия) с комбинированным стеклянным электродом «Эком-рН-ком» ($\Delta\text{pH} = \pm 0,01$) при температуре 23 ± 1 °С. Измерение рН и оптической абсорбции проводили два раза в неделю в течение двух месяцев.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Вискозиметрическим методом были определены характеристические вязкости двух образцов поливинилпирролидона (марки К-30 и К-90). Средневязкостные молекулярные массы рассчитывали по уравнению Марка-Куна-Хаувинка:

$$\text{для образца К-30} \quad [0,212] = 1,90 \cdot 10^{-4} \cdot M_w^{0,68} \quad (2)$$

$$\text{для образца К-90} \quad [1,526] = 1,90 \cdot 10^{-4} \cdot M_w^{0,68} \quad (3)$$

Экспериментальные исследования показали, что для образца ПВП (К-30) молекулярная масса равна $M_w = 30$ кДа и для образца ПВП (К-90) – $M_w = 553$ кДа.

При изучении физико-химических свойств наночастиц анализируются прежде всего оптические спектры абсорбции, так как они заключают в себе информацию о размере частиц, распределении их по размерам и степень агрегации. На рисунке 1 представлены оптические спектры в УФ области индивидуальных веществ (ПВП и цистеина), смеси ПВП и цистеина, а также селеносодержащей наносистемы, раствором сравнения служила дистиллированная вода.

В исследуемом диапазоне длин волн ($\lambda = 240\text{--}350$ нм) ПВП (Рис. 1, кривая 1), цистеин (Рис. 1, кривая 2), смесь (Рис. 1, кривая 3) практически не поглощают кванты света, в то время как в диапазоне $200\text{--}240$ нм наблюдается резкий скачок абсорбции. При этом четко видно, что величина абсорбции для цистеина много меньше, чем для ПВП (Рис. 1, кривые 2 и 1), и для смеси цистеин-ПВП (Рис. 1, кривая 3). Таким образом, основной и значительный вклад в величину оптической абсорбции вносит, именно ПВП. На кривой 4 (Рис. 1), соответствующей селеносодержащей наноструктуре наблюдается увеличение оптической абсорбции в области $\lambda = 240\text{--}260$ нм, согласно литературным данным, эта область поглощения свидетельствует об образовании наночастиц селена в нуль-валентном состоянии с размером частиц $20\text{--}70$ нм [20–23]. При изучении процессов самоорганизации наноструктур селена в присутствии ПВП различной концентрации и молекулярной массы были получены и проанализированы зависимости оптической плотности от длины волны для наносистем с разным массовым соотношением селен-полимер ($\nu = 0,02\text{--}0,12$). Для всех исследованных наносистем наблюдается плато в интервале длин волн $\lambda = 240\text{--}260$ нм (Рис. 2).

Согласно полученным данным, для селеносодержащих наносистем в присутствии ПВП (К-30 и К-90) наблюдаются похожие по форме и величине оптические спектры, следовательно, молекулярная масса и концентрация ПВП не оказывает существенного влияния на размер и оптические свойства наночастиц селена, полученных в результате восстановления селенит-ионов цистеином.

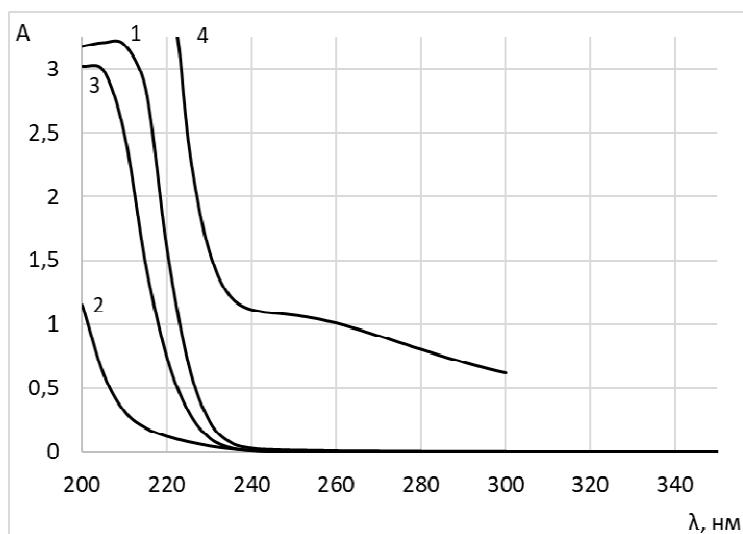


Рис. 1. УФ-спектры индивидуальных веществ, смеси и селеносодержащей наносистемы.

- 1 – поливинилпирролидон;
- 2 – цистеин;
- 3 – смесь ПВП и цистеина;
- 4 – селеносодержащая наносистема.

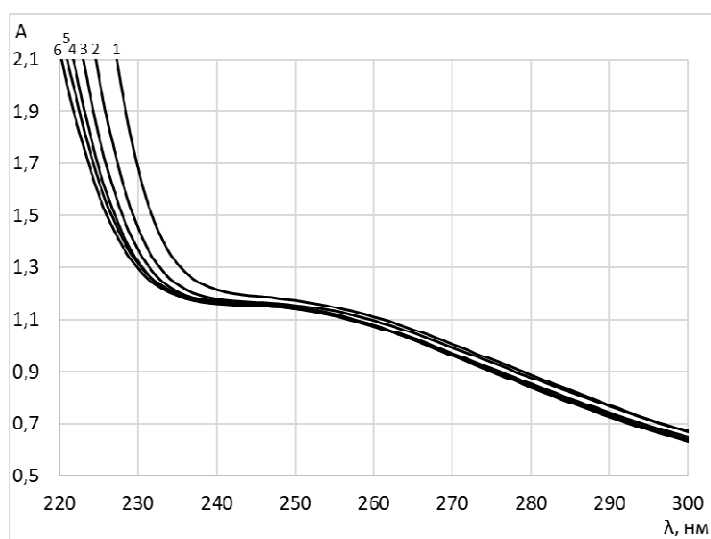


Рис. 2. УФ-спектры селеносодержащих наносистем

- 1 – селен-ПВП ($\nu = 0,02$); 2 – селен-ПВП ($\nu = 0,04$); 3 – селен-ПВП ($\nu = 0,06$);
- 4 – селен-ПВП ($\nu = 0,08$); 5 – селен-ПВП ($\nu = 0,10$); 6 – селен-ПВП ($\nu = 0,12$).

Для изучения влияния концентрации и молекулярной массы ПВП на агрегативную устойчивость наночастиц селена, был использован ряд растворов с различным массовым соотношением селен-ПВП ($\nu = 0,02-0,12$), приготовленных ранее. Затем были измерены величины рН (Рис. 3) и оптической абсорбции через определенные промежутки времени в течение пяти недель.

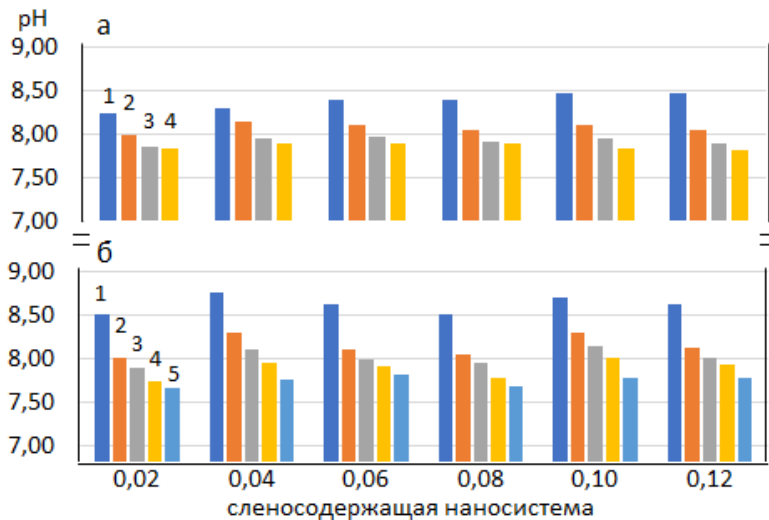


Рис. 3. рН селеносодержащих наносистем (селен-ПВП $\nu = 0,02-0,12$).
а – селеносодержащие наносистемы с ПВП марки К-30, 1–4 – неделя;
б – селеносодержащие наносистемы с ПВП марки К-90, 1–5 – неделя.

Согласно полученным данным все системы обладают хорошей стабильностью на протяжении всего срока наблюдений, начиная со 2 недели наблюдений рН и оптическая абсорбция незначительно меняются в течение 4 недель в растворах, содержащих наносистемы с ПВП (К-30), а для ПВП (К-90) этот период составил 5 недель. Для наносистем с ПВП (К-30) изменение величины рН в течение всего периода наблюдений в среднем составило 0,5 единиц рН, а для наносистем с ПВП (К-90) – 0,8. Неопределенность полученных данных не превышала 0,1 единиц рН. По прошествии указанных сроков наблюдается выпадение частиц наноселена в осадок ввиду увеличения их размеров и агрегации, причем красная форма селена сохраняется. Таким образом экспериментально было установлено, что наноселен в матрице ПВП в интервале массовых соотношений $\nu = 0,02-0,12$ образует устойчивые коллоидные растворы независимо от концентрации и молекулярной массы ПВП, так как в течение 4 недель для ПВП (К-30) и 5 недель для ПВП (К-90) не происходит никаких заметных изменений в системе (помутнение или образование осадка). Но для получения более агрегативно устойчивых селеносодержащих наноструктур необходимо использовать ПВП с большей молекулярной массой. Аналогичные результаты наблюдались в работах Остаевой Г. Ю. При изучении процессов восстановления ионов меди(II) трет-бутиламинобораном в разбавленных водных растворах ПВП с различной

молекулярной массой обнаружено, что в исследуемых системах образуются наночастицы Cu_2O одинакового размера независимо от молекулярной массы полимера, а для получения долгоживущих золей Cu_2O необходимо использовать ПВП с большей молекулярной массой [28].

Наночастицы селена являются типичными лиофобными коллоидами с избытком поверхностной энергии и низкой агрегативной устойчивостью, поэтому для стабилизации использовали амфифильный полимер ПВП, который за счет физической адсорбции, обусловленной силами Ван-дер-Ваальса и дипольными взаимодействиями экранирует наночастицы, что предотвращает их рост и агрегацию. Согласно литературным данным, процесс образования наноструктур является достаточно сложным, протекающим в несколько стадий: 1 – образование наночастиц; 2 – адсорбция полимеров-стабилизаторов на их поверхности; 3 – упорядочивание полимерной матрицы и уплотнение наноструктуры. Что касается нашей системы, то 1 стадия восстановления селенит-ионов протекает достаточно быстро. В процессе прибавления селенита натрия к смеси ПВП и цистеина раствор окрашивается в оранжево-красный цвет в течение 15–30 сек [18]. 2 и 3 стадии – процессы адсорбции макромолекул и их взаимодействие с поверхностью наночастиц селена являются сложными и протекают во времени. Однако, какой из процессов будет оказывать наибольшее влияние на формирование селеносодержащих наноструктур сказать затруднительно [21–26]. На рисунке 3 представлена динамика изменения рН во время хранения растворов. Как видно из представленных данных по истечении первой недели во всех системах наблюдалось резкое падение значения рН, а далее изменения были незначительными, в пределах 0,2 единиц рН для наносистем с ПВП (К-30), и 0,4 для наносистем с ПВП (К-90). Скорость снижения рН для систем с ПВП различной молекулярной массой была близка. Следует отметить, что в связи с уплотнением полимерной матрицы на поверхности наночастиц коллоидные растворы в течение 1–2 дней приобретают красный цвет. Что касается величины оптической абсорбции она также меняется в течение 1 недели, а затем сохраняет стабильность в течение 4-5 недель, при этом, описанное ранее, плато в интервале длин волн $\lambda = 240\text{--}260$ нм остается постоянным.

Полученные биокомпозиты наноселена могут быть использованы при проведении научных и прикладных исследований в области биохимии, медицины, пищевой промышленности, препаратов сельскохозяйственного назначения и в производстве антимикробных средств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Синтезированы новые биоактивные системы на основе наночастиц селена и неионогенного полимера – поливинилпирролидона с различной молекулярной массой.
2. Методом УФ-спектроскопии установлено образование в водных растворах ПВП наночастиц селена в нуль-валентном состоянии, достаточно устойчивых в течение 4–5 недель.

3. Установлено, что концентрация и молекулярная масса ПВП не оказывают значительного влияния на структуру и размер наночастиц селена, а влияют на агрегативную устойчивость и «время жизни» наносистем.

Список литературы

1. Третьяк Л. Н. Специфика влияния селена на организм человека и животных (применительно к проблеме создания селеносодержащих продуктов питания) / Л. Н. Третьяк, Е. М. Герасимов // Вестн. Оренбург. гос. ун-та. – 2007. – №12. – С. 136–145.
2. Голубкина Н. А. Селен в медицине и экологии / Н. А. Голубкина, А. В. Скальный, Я. А. Соколов, Л. Ф. Щелкунов // М.: КМК, 2006. – 136 с.
3. Громова О. А. Селен – впечатляющие итоги и перспективы применения / О. А. Громова, И. В. Гоголева // Трудный пациент. – 2007. – № 14., Т. 5. – С. 25–30.
4. Скрышник Л. Н. Влияние селена и цинка на устойчивость китайской капусты к окислительному стрессу/ Л. Н. Скрышник, Г. Н. Чупахина // Вестник РГУ им. И. Канта. Сер. Естественные науки. 2007. – №7. – С. 73–78.
5. Голубкина Н. А. Селен в продуктах растительного происхождения / Н. А. Голубкина, П. А. Полубояринов, А. В. Синдирева // Вопросы питания. – 2017. – № 2. – С. 63–69.
6. Голубкина Н. А. Внутрорегиональная вариабельность селенового статуса населения / Н. А. Голубкина, А. В. Синдирева, В. Ф. Зайцев // Юг России: экология, развитие. – 2017. – Т. 12, № 1. – С. 107–127.
7. Кохан С. Т. Восстановление антиоксидантной и иммунной защиты организма селеносодержащими средствами при экспериментальном гипоселенозе / С. Т. Кохан, Е. В. Фефелова, М. В. Максименя [и др.] // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 11, ч. 4. – С. 837–841.
8. Голубев В. И. Сравнение токсичности селенита и селената натрия для сахаромикетов / В. И. Голубев, Н. В. Голубев // Проблемы медицинской микологии. – 2007. – Т. 9, № 3. – С. 34–36.
9. Bhattacharjee A. Selenium nanoparticles are less toxic than inorganic and organic selenium to mice in vivo / A. Bhattacharjee, A. Basu, S. Bhattacharya // Nucleus. – 2019. – Vol. 62. – P. 259–268. <https://doi.org/10.1007/s13237-019-00303-1>.
10. Шурыгина И. А. Нанокompозиты селена – перспективы применения в онкологии / И. А. Шурыгина, М. Г. Шурыгин // Вестник новых медицинских технологий. – 2020. – Т. 27, №1. – С. 81–86. <https://doi.org/10.24411/1609-2163-2020-16517>.
11. Скоринова К. Д. Перспектива создания лекарственных препаратов на основе наночастиц селена (обзор) / К. Д. Скоринова, В. В. Кузьменко, А. И. Василенко // Разработка и регистрация лекарственных средств. – 2020. Т. 9, № 2. – С. 33–44. <https://doi.org/10.33380/2305-2066-2020-9-2-33-44>.
12. Therapeutic applications of selenium nanoparticles / A. Khurana, S. Tekula, M. A. Saifi [et al.] // Biomed Pharmacother. – 2019. Vol. 111. – P. 802–812. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2018.12.146>.
13. Селен в наноформе: токсичность и безопасность / И. А. Шурыгина, Н. Н. Дремина, И. С. Трухан [и др.] // Байкальский медицинский журнал. – 2022. – Т. 1, № 1. – С. 24–32. <https://doi.org/10.57256/2949-0715-2022-1-24-32>.
14. Nayak V. Potentialities of Selenium Nanoparticles in Biomedical Sciences / V. Nayak, K. Singh. A. Singh, R. Singh // New Journal of Chemistry. – 2021. – Vol. 45, № 6. – P. 2849–2878. <http://doi.org/10.1039/D0NJ05884J>.
15. Association between regional selenium status and reported outcome of COVID-19 cases in China / J. Zhang, E. W. Taylor, K. Bennett [et al.] // Am J Clin Nutr. – 2020. – Vol, 111, № 6. – 1297–1299. <https://doi.org/10.1093/ajcn/nqaa095>.
16. Тананаев И. Г. Получение коллоидных растворов селена диспергационными методами // И. Г. Тананаев, Г. Э. Фолманис, М. А. Федотов, Л. В. Коваленко // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. – 2018. – Т. 5 (201). – С. 138–143. <https://doi.org/10.25808/08697698.2018.201.5.020>.
17. Макаров С. В. Взаимодействие селенита натрия с гидроксиметансульфинатом натрия и диоксидом тиомочевины в водных растворах / С. В. Макаров, П. А. Молодцов, И. А. Деревеньков,

- Е. В. Найдено // Известия ВУЗов. Серия Химия и химическая технология. – 2021. Том. 64, № 11. – С. 65–70. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216411.6442>.
18. Facile and controllable one-step fabrication of selenium nanoparticles assisted by l-cysteine / Q. Li, T. Chen, F. Yang [et al.] // *Materials Letters*. – 2010. – Vol. 64 (5). – P. 614–617. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.12.019>.
 19. Молодцов П. А. Влияние белков на взаимодействие селенита натрия с серосодержащими восстановителями / П. А. Молодцов, С. В. Макаров, И. А. Деревеньков, А. С. Макарова // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. – 2022. – Т. 65, № 4. – С. 56–61. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20226504.6557>.
 20. Титова А. В. Стабилизация наночастиц селена биологически активными синтетическими и природными полимерами / А. В. Титова, Л. Н. Боровикова, А. И. Киппер, О. А. Писарев // В сборнике: Неделя науки СПбПУ. Материалы научной конференции с международным участием. Институт физики, нанотехнологий и телекоммуникаций, 2016. – С. 510–512.
 21. Валуева С. В. Влияние природы наночастицы и биосовместимого полимерного стабилизатора на размерные и спектральные характеристики гибридных наносистем / С. В. Валуева, Л. Н. Боровикова, А. А. Кутин, А. В. Плющенко // *Журн. физ. химии*. – 2019. – Т. 93, № 2. – С. 269–277. <https://doi.org/10.1134/S0044453719020304>.
 22. Панов Д. А. Получение и свойства нанобиокомпозита селена и альгината натрия / Д. А. Панов // Ученые записки Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского. Биология, химия. – 2017. – Т. 3 (69), №1. – С. 91–98.
 23. Panov D. A. Synthesis and properties of selenium nanoparticles in a natural polysaccharide matrix / D. A. Panov, A. M. Katsev, A. V. Omelchenko // *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*. – 2023. – Vol. 49, № 7. – P. 1567–1576. <https://doi.org/10.1134/S1068162023070853>.
 24. Лесничая М. В. Синтез наночастиц сульфида селена в полисахаридных матрицах арабиногалактана и крахмала / М. В. Лесничая, Б. Г. Сухов // *Российские нанотехнологии*. – 2021. Т. 16, № 2. – С. 222–231. <https://doi.org/10.1134/S1992722321020096>.
 25. Bai K. Antioxidant Capacity and Hepatoprotective Role of Chitosan-Stabilized Selenium Nanoparticles in Concanavalin A-Induced Liver Injury in Mice / K. Bai, B. Hong, J. He, W. Huang // *Nutrients*. – 2020. – Vol. 12 (3) – P. 857. <https://doi.org/10.3390/nu12030857>.
 26. Суздаев И. П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И. П. Суздаев. – URSS, 2019. – 592 с.
 27. Кирш Ю. Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды / Ю. Э. Кирш. – М.: Наука, 1998. – 252 с.
 28. Влияние молекулярной массы поли-п-винилпирролидона на формирование наночастиц Cu₂O при восстановлении ионов двухвалентной меди трет-бутиламин-бораном в полимерном растворе / Г. Ю. Остаева, И. Ю. Исаева, В. В. Грушина [и др.] // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 2018. – Т. 60, № 4. – С. 305–313. <https://doi.org/10.1134/S2308113918040083>.

SYNTHESIS OF SELENIUM NANOPARTICLES STABILIZED WITH POLYVINYLPIRROLIDONE

Panov D. A.

*V. I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Crimea Republic, Russia
E-mail: despanov@gmail.com*

In recent years, there has been an increase in publications devoted to the creation of new materials based on self-organized nanostructured composites of specified sizes and maintaining their stability for a long time. Nanosystems based on nanoselenium are of particular interest, as it is vital for humans and animals. However, in many regions of Russia, selenium deficiency is observed in agricultural soils. The least toxic and

bioavailable is nanoscale selenium. Currently, the most widely used methods of chemical reduction of selenium ions in solutions using ascorbic acid, glucose, dithiourea and sulfur-containing amino acids. And high-molecular compounds are used as stabilizers, both natural (alginate, chitosan, arabinogalactan) and synthetic (polyethylene glycol, polyvinyl alcohol, polyvinylpyrrolidone). The aim of this work was the synthesis of self-organized selenium nanoparticles in a polyvinylpyrrolidone (PVP) matrix with different molecular weights. To establish the effect of the ratio of selenium–PVP components on the formation process, spectral and structural-morphological characteristics of selenium nanocomposites, as well as on their aggregative resistance to the environment.

Selenium nanoparticles were obtained by chemical reduction of sodium selenite with L-cysteine, in the presence of PVP grade "Kollidon® 30" (K-30) and grade "Kollidon® 90 F" (K-90). The viscometric method was used to determine the medium-viscosity molecular weights of two PVP samples (grades K-30 and K-90). The control of the aggregate stability of the obtained selenium nanoparticles was carried out by spectrophotometric and potentiometric methods.

As a result of this work, new bioactive systems based on selenium nanoparticles and a nonionic polymer – polyvinylpyrrolidone with different molecular weights were synthesized. The formation of selenium nanoparticles in the zero-valence state in aqueous solutions of PVP, which are sufficiently stable for 4–5 weeks, has been established by UV spectroscopy. It was found that the concentration and molecular weight of PVP do not significantly affect the structure and size of selenium nanoparticles, but affect the aggregate stability and "lifetime" of nanosystems.

Keywords: nanoparticles, nanoselenium, cysteine, polymer stabilizers, polyvinylpyrrolidone, selenium-containing nanostructures.

References

1. Tretiak L. N. Specificity of selenium influence on human and animal's organism (with regard to the problem of creation of selenium-containing food stuff). *Bulletin of the Orenburg State University*, **12**, 136 (2007) (in Russ.).
2. Golubkina N. A., Skalny A. V., Sokolov Ya. A. *Selenium in medicine and ecology*, 136 p. ("KMK", Moscow, 2006). (in Russ.)
3. Gromova O. A. Selenium – impressive results and prospects of use. *Difficult patient*, **14** (5), 25 (2007). (in Russ.).
4. Skrypnik L., Chupakhina G. He influence of selenium and zinc on oxidative stability of celery cabbage. *Bulletin of the I. Kant Russian State University. Ser. Natural sciences*, **7**, 73 (2007). (in Russ.).
5. Golubkina N. A., Poluboyarinov P. A., Sindiryova V. A. Selenium in foods of plant origin. *Problems in Nutrition*, **86** (2), 63 (2017). (in Russ.).
6. Golubkina N. A., Sindireva A. V., Zaitsev V. F. Nterigional variability of the human selenium status. *South of Russia: ecology, development*, **12** (1), 107 (2017). (in Russ.).
7. Kokhan S. T., Fefelova E. V., Maksimenya M. V., Tereshkov P. P., Krivosheeva E. M., Pateyuk A. V., Shantanova L. N. Recovery and antioxidant selenium-containing immune defense funds in experimental giposelenoze. *Fundamental research*, **11** (4), 837 (2012). (in Russ.).
8. Golubev W. I., Golubev N. W. Comparison of sodium selenite and selenate toxicity for saccharomyces complex. *Problems in medical mycology*, **9** (3), 34 (2007). (in Russ.).
9. Bhattacharjee A., Basu A., Bhattacharya S. Selenium nanoparticles are less toxic than inorganic and organic selenium to mice in vivo, *Nucleus*, **62**, 259 (2019). <https://doi.org/10.1007/s13237-019-00303-1>.

10. Shurygina I. A., Shurygin M. G. Selenium nanocomposites – the prospects of application in oncology. *Journal of new medical technologies*, **27** (1), 81 (2020). <https://doi.org/10.24411/1609-2163-2020-16517> (in Russ.).
11. Skorinova K. D., Kuzmenko V. V., Vasilenko I. A. *Research and development of new drug products*, **9** (2), 33 (2020). <https://doi.org/10.33380/2305-2066-2020-9-2-33-44>. (in Russ.).
12. Khurana A., Tekula S., Saifi M. A., Venkatesh P., Godugu C. Therapeutic applications of selenium nanoparticles, *Biomed Pharmacother*, **111**, 802 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2018.12.146>.
13. Shurygina I. A., Dremina N. N., Trukhan I. S., Shurygin M. G. Selenium in nanoform: toxicity and safety. *Baikal Medical Journal*, **1** (1), 24 (2022). <https://doi.org/10.57256/2949-0715-2022-1-24-32>. (in Russ.).
14. Nayak V., Singh K., Singh A., Singh R. Potentialities of Selenium Nanoparticles in Biomedical Sciences. *New J. Chem.*, **45**, 2849 (2021). <http://doi.org/10.1039/D0NJ05884J>.
15. Zhang J., Taylor E. W., Bennett K., Saad R., Rayman M. P. Association between regional selenium status and reported outcome of COVID-19 cases in China. *Am J Clin Nutr.*, **111**(6), 1297 (2020) doi: 10.1093/ajcn/nqaa095. PMID: 32342979; PMCID: PMC7197590.
16. Tananaev I. G., Folmanis G. E., Fedotov M. A., Kovalenko L. V. Production of colloidal solutions of selenium by dispersion methods. *Bulletin of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences*, **5** (201), 138 (2018). <https://doi.org/10.25808/08697698.2018.201.5.020>. (in Russ.).
17. Makarov S. V., Molodtsov P. A., Dereven'kov I. A., Naidenko E. V. Interaction of sodium selenite with sodium hydroxymethanesulfinate and thiourea dioxide in aqueous solutions. *News of universities. Chemistry and Chemical Technology Series*, **64** (11), 65 (2021). <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216411.6442>. (in Russ.).
18. Li Q., Chen T., Yang F., Liu J., Zheng W. Facile and controllable one-step fabrication of selenium nanoparticles assisted by l-cysteine. *Materials Letters*, **64** (5), 614 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.12.019>.
19. Molodtsov P. A., Makarov S. V., Dereven'kov I. A., Makarova A. S. Influence of proteins on the interaction between sodium selenite and sulfur-containing reductants. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.*, **65** (4), 56 (2022). <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20226504.6557>. (in Russ.).
20. Titova A. V., Borovikova L. N., Kipper A. I., Pisarev O. A. Stabilization of selenium nanoparticles by biologically active synthetic and natural polymers. *In the collection: Science Week of SPbPU. Materials of the scientific conference with international participation. Institute of Physics, Nanotechnology and Telecommunications*, 510 (216). (in Russ.).
21. Valueva S. V., Borovikova L. N., Kutin A. A., Plyushchenko A. V. Effect of the nature of nanoparticles and biocompatible polymer stabilizers on the sizes and spectral characteristics of hybrid nanosystems. *Russian Journal of Physical Chemistry A.*, **93** (2), 311 (2019). <https://doi.org/10.1134/S0036024419020298>. (in Russ.).
22. Panov D. A. Selenium and sodium alginate nanocomposites producing and properties, *Scientific Notes of V.I. Vernadsky Crimean Federal University. Biology. Chemistry*, **3** (1), 91 (2017). (in Russ.).
23. Panov D. A., Katsev A. M., Omelchenko A. V. Synthesis and properties of selenium nanoparticles in a natural polysaccharide matrix, *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, **49**, **7**, 1567 (2023). <https://doi.org/10.1134/S1068162023070853>.
24. Lesnichaya M. V., Sukhov B. G. Synthesis of selenium sulfide nanoparticles in polysaccharide matrices of arabinogalactan and starch. *Russian Nanotechnologies*, **16** (2), 222 (2021). (in Russ.).
25. Bai K., Hong B., He J., Huang W. Antioxidant Capacity and Hepatoprotective Role of Chitosan-Stabilized Selenium Nanoparticles in Concanavalin A-Induced Liver Injury in Mice. *Nutrients.*, **12**(3), 857. (2020) doi: 10.3390/nu12030857. PMID: 32210138; PMCID: PMC7146609.
26. Suzdalev I. P. *Nanotechnology: physico-chemistry of nanoclusters, nanostructures and nanomaterials*, 592 p. (URSS, 2019). (in Russ.).
27. Kirsh Yu. E. *Poly-N-vinylpyrrolidone and other poly-N-vinylamides*, 252 p. (Nauka, Moscow, 1998). (in Russ.).
28. Ostaeva G. Y., Isaeva I. Y., Grushina V. V., Stuzhuk A. N., Odinkova I. V. Influence of the molecular mass of poly(n-vinylpyrrolidone) on formation of Cu₂O nanoparticles during reduction of divalent copper ions with tert-butylamine borane in polymer solution. *Polymer Science, Series B*, **60** (4), 455 (2018). <https://doi.org/10.1134/S1560090418040085>. (in Russ.).