

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 546.57, 544.77

**ЗЕЛЕНый СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА  
И КРИОФОРМИРОВАНИЕ СИСТЕМ  
Ag / ДИОКСИДИН / ЖЕЛАТИН НА ИХ ОСНОВЕ**

**Александра Сергеевна Рыжкова<sup>1,2</sup>, Алина Алексеевна Макеева<sup>2</sup>,  
Захар Андреевич Загвоздин<sup>2</sup>, Андрей Владимирович Шабатин<sup>3</sup>,  
Ольга Ивановна Верная<sup>1,2</sup>, Александр Михайлович Семенов<sup>2,4</sup>,  
Татьяна Игоревна Шабатина<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет

<sup>3</sup> Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН

<sup>4</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
биологический факультет

**Автор, ответственный за переписку:** Ольга Ивановна Верная,  
vernayaoi@my.msu.ru

**Аннотация.** Одним из активно развивающихся направлений современных нанотехнологий является «зеленый» синтез наночастиц металлов и их оксидов, проявляющих выраженную антибактериальную активность, к числу которых относятся наночастицы серебра. Преимуществами данного подхода являются экологическая безопасность, низкая стоимость и биосовместимость конечных продуктов. В настоящей работе осуществлен синтез наночастиц серебра с использованием водного экстракта коры *Quercus robur* со средним размером частиц  $60 \pm 5$  нм, согласно микрофотографиям просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Состав и размер полученных частиц подтверждены с помощью рентгенофазового анализа (РФА), УФ-видимой спектроскопии, ПЭМ и метода динамического светорассеяния. Антибактериальный препарат диоксидин и наночастицы серебра, полученные как с помощью экстракта *Quercus robur*, так и по разработанной ранее методике с использованием экстрактов цветков *Matricaria chamomilla* и *Calendula officinalis* методом криохимической модификации включены в крупнопористые биополимерные матрицы на основе желатина. Для композиционных систем определены состав и морфология методами ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), установлены кинетические закономерности высвобождения лекарственного препарата, а также определена антибактериальная активность в отношении *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus*. Выявлены синергические эффекты усиления антибактериальной активности при сочетании растительных экстрактов с наночастицами серебра.

**Ключевые слова:** зеленый синтез, наночастицы серебра, *Quercus robur*, *Matricaria chamomilla*, *Calendula officinalis*, диоксидин, желатин, криохимическая модификация, синергический эффект, антибактериальная активность

DOI: 10.55959/MSU0579-9384-2-2026-67-5-315-326

**Благодарность.** Электронные микрофотографии методом просвечивающей электронной микроскопии получены на оборудовании ЦКП УНО «Электронная

микроскопия в науках о жизни» (лаборатория электронной микроскопии биологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова).

**Финансирование.** Исследование выполнено в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова. Работы по зеленому синтезу, криоформированию систем и их характеристизации методами ИК-, УФ-спектроскопии, динамического светорассеяния выполнены по теме № АААА-А21-121011590090-7 государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова. Исследования методом сканирующей электронной микроскопии выполнены в соответствии с государственным заданием «Физико-химические основы создания новых перспективных материалов» 125012200626-9.

**Для цитирования:** Рыжкова А.С., Макеева А.А., Загвоздин З.А., Шабатин А.В., Верная О.И., Семенов А.М., Шабатина Т.И. Зеленый синтез наночастиц серебра и криоформирование систем Ag / диоксидин / желатин на их основе // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2026. Т. 67. № 5. С. 315–326.

#### ORIGINAL ARTICLE

### GREEN SYNTHESIS OF SILVER NANOPARTICLES AND CRYOCHEMICAL FABRICATION OF AG/DIOXIDINE/GELATIN COMPOSITE SYSTEMS

A.S. Ryzhkova<sup>1,2</sup>, A.A. Makeeva<sup>2</sup>, Z.A. Zagvozdin<sup>2</sup>, A.V. Shabatin<sup>3</sup>,  
O.I. Vernaya<sup>1,2</sup>, A.M. Semenov<sup>2,4</sup>, T.I. Shabatina<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Bauman Moscow State Technical University

<sup>2</sup> Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry

<sup>3</sup> A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry

<sup>4</sup> Lomonosov Moscow State University, Department of Biology

**Corresponding author:** Olga I. Vernaya, vernayaoi@my.msu.ru

**Abstract.** In recent decades, a green approach to producing metal and metal oxide nanoparticles with pronounced antibacterial activity, such as silver nanoparticles, has been actively developed. This method is characterized by its environmental friendliness, low cost, and biocompatibility of the resulting materials. In this study, silver nanoparticles were synthesized using an aqueous extract of *Quercus robur* bark. The composition and size of the particles were determined using UV spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM), and dynamic light scattering. The resulting nanoparticles, as well as previously synthesized silver nanoparticles using aqueous extracts of *Matricaria chamomilla* and *Calendula officinalis* flowers, were incorporated into gelatin-based biopolymer matrices using cryochemical modification, along with the antibacterial agent dioxidine. The composition and morphology of the hybrid systems were determined using FTIR spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM), the kinetics of drug release were established, and the antibacterial activity against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* was determined. Synergistic effects were observed, enhancing antibacterial activity when combining plant extracts with silver nanoparticles, as well as when combining extracts, silver nanoparticles, and dioxidine. However, the simultaneous presence of plant extracts and dioxidine without silver nanoparticles resulted in antibacterial activity decreasing.

**Keywords:** green synthesis, silver nanoparticles, *Quercus robur*, *Matricaria chamomilla*, *Calendula officinalis*, dioxidine, gelatin, cryochemical modification, synergistic effect, antibacterial activity

**Acknowledgements.** The transmission electron microscopy (TEM) images were obtained using the equipment of the Center for Collective Use “Electron Microscopy in Life Sciences” (Electron Microscopy Laboratory, Biological Faculty, Lomonosov Moscow State University).

**Financial Support.** This study was conducted as part of a state assignment to Lomonosov Moscow State University. Work on green synthesis, cryoformation of systems, and their characterization using FTIR- and UV-spectroscopy and dynamic light scattering was carried out under topic No. AAAA-A21-121011590090-7 of the state assignment to Lomonosov Moscow State University. The studies using SEM were carried out in accordance with the state assignment “Physicochemical foundations for the creation of new promising materials” 125012200626-9.

**For citation:** Ryzhkova A.S., Makeeva A.A., Zagvozdin Z.A., Shabatin A.V., Vernaya O.I., Semenov A.M., Shabatina T.I. Green synthesis of silver nanoparticles and cryochemical fabrication of Ag/dioxidine/gelatin composite systems // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Khimiya. 2026. T. 67. № 5. S. 315–326.

Повсеместное и зачастую нерациональное использование антибактериальных препаратов привело к возникновению и быстрому росту числа резистентных штаммов патогенных микроорганизмов. В связи с этим остро стоит задача поиска альтернативных и комбинированных подходов к борьбе с бактериальными инфекциями. Перспективным направлением является применение наночастиц металлов и их оксидов, обладающих выраженной антибактериальной активностью, в том числе против антибиотикорезистентных штаммов, а также их сочетание с традиционными антибактериальными препаратами [1, 2]. Среди таких наночастиц наибольший интерес представляют наночастицы серебра, благодаря их высокой антимикробной активности, широкому спектру действия и способности проявлять синергические эффекты в сочетании с антибиотиками [3–4].

Методы синтеза наночастиц серебра принято подразделять на физические, химические и биологические [3, 5–9]. К физическим методам относятся, в частности, испарение / конденсация, лазерная абляция, электродуговой разряд, литография. Несмотря на возможность получения высокочистых наночастиц и контроля их морфологии, данные методы требуют применения сложного, энергоемкого и дорогостоящего оборудования [5]. Химические методы синтеза основаны на восстановлении ионов серебра из растворов его солей (чаще всего нитрата серебра) с использованием различных восстановителей, таких как боргидрид натрия, гидразин, цитрат натрия, аскорбиновая кислота и др. Эти подходы позволяют эффективно контролировать размер и форму наночастиц, однако нередко связаны с использованием токсичных реагентов и образованием побочных продуктов, что ограничивает их применение в биомедицинских целях [5]. Биологические методы

основаны на использовании живых организмов (бактерий и грибов). Несмотря на экологичность и биосовместимость наночастиц, синтезируемых с помощью микроорганизмов, их получение требует строгого контроля условий культивирования (pH, температура, состав питательной среды) и стерильности, что обуславливает высокую трудоемкость и стоимость процесса [10]. Альтернативой является подход «зеленой» химии, основанный на использовании растительных экстрактов, содержащих в своем составе спектр органических веществ природного происхождения, способных одновременно выступать в роли как природных восстановителей, так и стабилизирующих агентов (полифенолы, флавоноиды, органические кислоты) [11–13]. Этот метод сочетает простоту реализации, низкую стоимость, экологическую безопасность и позволяет получать стабильные наночастицы серебра с заданными характеристиками, устраняя основные недостатки традиционных подходов. Состав растительного экстракта и условия синтеза определяют морфологию наночастиц. Компоненты экстракта могут вносить вклад в фармакологическую активность разрабатываемых лекарственных систем.

Ранее нами было показано, что водные экстракты *Matricaria chamomilla* (*M. chamomilla*) и *Calendula officinalis* (*C. officinalis*), проявляющие противовоспалительные свойства, позволяют осуществлять синтез наночастиц серебра [14]. Экстракт коры *Quercus robur* (*Q. robur*) характеризуется высоким содержанием полифенольных соединений, обуславливающих антисептические и противовоспалительные свойства, что делает его перспективным компонентом антибактериальных раневых покрытий. Благодаря высокому содержанию полифенольных соединений экстракт коры *Q. robur* способен выполнять функции как восстановителя, так и стабилизатора

при синтезе наночастиц серебра, что и обусловило его выбор для настоящего исследования.

Согласно литературным данным, диоксидин способен усиливать антибактериальную активность наночастиц серебра за счет синергического эффекта [15]. Поэтому полученные методом «зеленого» синтеза наночастицы серебра совместно с диоксидином были введены в биополимерные матрицы на основе желатина методом криохимической модификации. Криохимические методы позволяют формировать высокопористые криоструктурированные системы с контролируемым высвобождением лекарственных веществ, обладающие высокой биосовместимостью и пригодные для создания современных раневых покрытий. Желатин выбран в качестве матрицы из-за доказанной биосовместимости и биodeградируемости. Он находит широкое применение в медицине и фармакологии в составе покрытий имплантов, лекарственных форм, в том числе пролонгированного действия.

Таким образом, целью настоящей работы стало получение композиционных систем на основе желатина, включающих наночастицы серебра, синтезированные с использованием экстрактов *Q. robur*, *M. chamomilla* и *C. officinalis*, в комбинации с диоксидином, и определение их структурно-морфологических характеристик, кинетики высвобождения лекарственного препарата и антибактериальной активности в отношении грамположительных *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) и грамотрицательных *Escherichia coli* (*E. coli*) микроорганизмов.

### Материалы и методы

Используемые реактивы: нитрат серебра («Ленреактив», «х.ч.»), дуба кора (ФармаЦвет, высушенное сырье, соответствующее фармакопейной статье ФС.2.5.0071.18), натрия гидроксид («Русхим», «ч.д.а»), ацетат свинца II 3-водный («Русхим», «ч.д.а»), серная кислота («Русхим», «х.ч.»), цинк гранулированный («Русхим», «ч.д.а»), цитрат натрия 2-водный («Русхим», «ч.»), карбонат натрия («Русхим», «ч.»), сульфат меди 5-водный («Русхим», «ч.»), хлорид железа III 6-водный («Русхим», «ч.»), уксусная кислота ледяная («Русхим», «х.ч.»), йодид калия («Русхим», «ч.»), йод кристаллический («Русхим», «ч.»).

Для приготовления растительных экстрактов 3–5 г растительного сырья помещали в лабораторный стакан с 200 мл дистиллированной воды, нагретой до 90 °С. Стакан оставляли при комнатной температуре, нагревали на водяной бане до 90 °С или кипятили на электрической плитке 1 ч.

Наночастицы серебра получали следующим образом: к 5 мл растительного экстракта добавляли 5 мл водного раствора нитрата серебра с концентрацией 0,008 моль/л и оставляли при комнатной температуре на 24 ч. Образование коллоидных растворов сопровождалось изменением их окраски на более темную. В экспериментах по определению антибактериальной активности наночастиц серебра, не стабилизированных компонентами экстрактов, были использованы частицы, полученные по описанной в [16] методике.

Для получения систем Ag/диоксидин/желатин в 6 мл коллоидного раствора наночастиц серебра при нагревании на водяной бане (40–60 °С, перемешивание) растворяли 0,012 г (для штамма *S. aureus*) или 0,0012 г (для штамма *E. coli*) диоксида и 0,12 г желатина. Выбранные концентрации незначительно превышали минимальные ингибирующие концентрации (МИК) для соответствующих штаммов, что обеспечивало четкую визуализацию зон задержки роста (ЗЗР) при сохранении чувствительности системы к синергическим эффектам. Полученные растворы помещали в чашки Петри диаметром 5 см, замораживали при –30 °С и помещали на 24 ч в лиофильную сушику Advantage Wizard 2:0 (VirTis, США) при температуре на конденсаторе –50...–55 °С, постепенном нагревании продукта от –30 до +30 °С и остаточном давлении в камере  $(6–8) \cdot 10^{-2}$  Торр. Матрицы сшивали в эксикаторе парами глутарового альдегида.

УФ-спектры водных растворов образцов и предшественников регистрировали на спектрофотометре Jasco V-770 (Jasco, Япония) в диапазоне длин волн 200–600 нм. Кинетические кривые высвобождения диоксида из матрицы в дистиллированную воду и фосфатный буфер (рН 7,4) отслеживали по полосе его поглощения при 375 нм. Для полученных коллоидных растворов распределение частиц по размерам методом динамического светорассеяния (DLS) определяли на анализаторе размера частиц Brookhaven (Brookhaven Instruments Corporation, США). ИК-Фурье-спектры порошкообразных образцов снимали по методике диффузного отражения в диапазоне 4000–400 см<sup>–1</sup> по 32 скана с разрешением 1 см<sup>–1</sup> на спектрометре Bruker Tensor II (Германия) с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) ATR platinum. Рентгенофазовый анализ (РФА) порошкообразных образцов проводили на дифрактометре PANalytical Aeris (излучение CuK $\alpha$  1,2, без монохроматора, съемка на отражение, PIXcel3D

полупроводниковый детектор, время съемки каждой дифрактограммы 1 ч) в интервале углов  $2\theta$  от 3 до 100 град. Микрофотографии образцов, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), регистрировали с помощью электронного микроскопа FEI QUANTA 650 FEG (Thermo Fisher Scientific, Хиллсборо, Орегон, США) центра коллективного пользования Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН. Микрофотографии образцов, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), регистрировали на трансмиссионном просвечивающем электронном микроскопе JEM1400 с боковой камерой (Gatan Rio 9) ЦКП УНО «Электронная микроскопия в науках о жизни» (лаборатория электронной микроскопии биологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова). Определение антибактериальной активности образцов осуществляли

диско-диффузионным методом, с использованием дисков полученных несшитых матриц диаметром 5 мм и высотой 2 мм. В качестве тест-культур использовали бактериальные клетки, полученные из коллекции бактериальных культур кафедры микробиологии биологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова: *E. coli*, *S. aureus*. Эксперименты проводили в чашках Петри, содержащих 20 мл агаризованной питательной среды, подсушенной в течение суток (толщина слоя среды 4 мм). Измерение зон задержки роста (ЗЗР) тест-культур проводили через 24 ч инкубации. Статистически достоверные результаты получали девятикратным повторением измерений ЗЗР для каждой серии образцов.

### Результаты и их обсуждение

Согласно литературным данным [17–19], в состав растительного сырья коры *Q. robur*

#### Качественное определение классов соединений, входящих в состав водного экстракта коры *Q. robur*

| Класс соединений  | Описание качественной реакции                                                                                                                                                                                 | Результат                       |
|-------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| Таннины, катехины | смешивали две-три капли 1%-го ацетата свинца и 0,5 мл раствора (о наличии таннинов в составе образца свидетельствует выпадение белого осадка)                                                                 | +<br>бело-желтый осадок         |
| Флавоноиды        | ацетат свинца (10%-й) смешивали с раствором в объеме 1 мл (о наличии флавоноидов свидетельствовало выпадение желтого осадка)                                                                                  | +<br>желтый осадок              |
| Терпеноиды        | к 0,5 г образца добавили 2 мл хлороформа, затем осторожно добавили концентрированную $H_2SO_4$ (3 мл) для образования слоя (красновато-коричневое окрашивание этого слоя указывает на присутствие терпеноида) | +<br>размытое коричневое кольцо |
| Сапонины          | около 1 мл экстракта добавляли к 3 мл бидистиллята, а затем смесь энергично встряхивали (о наличии сапонинов свидетельствует пенообразование)                                                                 | +<br>пенообразование            |
| Кумарины          | 3 мл 10%-го NaOH смешивали с 1 мл раствора (о наличии кумаринов свидетельствует появление желтой окраски)                                                                                                     | –                               |
| Полисахариды      | около 2 мл фильтрата смешивали с несколькими каплями реактива Бенедикта и осторожно нагревали (выпадение оранжево-красного осадка свидетельствует о наличии в составе экстракта полисахаридов)                | –                               |
| Алкалоиды         | с несколькими каплями реактива Вагнера смешивали 1 мл раствора (выпадение коричневого осадка свидетельствует о наличии алкалоидов в составе образца)                                                          | –                               |
| Флавоны           | около 2 мл раствора смешивали с раствором аммиака (о наличии флавонов свидетельствует появление желтого окрашивания, при нагревании переходящего в красное/оранжевое)                                         | –                               |
| Гликозиды         | около 2 мл раствора смешивали с 2 мл ледяной уксусной кислоты, содержащей каплю раствора хлорида железа (образование кольца коричневого цвета указывает на присутствие гликозида)                             | –                               |

входят катехины (преимущественно ((2R,3S)-2-(3,4-дигидроксифенил)-3,4-дигидро-2H-хромен-3,5,7-триол), их сложные эфиры с галловой кислотой, свободные галловая и эллаговая кислоты; флавоноиды и терпеноиды присутствуют в значительно меньших количествах, также в составе экстракта возможно наличие и других классов соединений, например полисахаридов. Для определения классов экстрагированных соединений проведены аналитические тесты (таблица), которые подтвердили присутствие в водном экстракте танинов, флавоноидов, терпеноидов и сапонинов.

Для оценки изменений химического состава в процессе синтеза наночастиц исходный экстракт и продукт после добавления нитрата серебра были исследованы методом ИК-спектроскопии. ИК-спектр высушенного криогенно экстракта *Q. robur* содержал полосы валентных колебаний спиртов и карбоновых кислот при  $3200\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ , валентных колебаний C–H-групп при  $2870\text{ см}^{-1}$ , валентных колебаний C=O-групп альдегидов, кетонов, карбоновых кислот при  $1711\text{ см}^{-1}$ , валентных колебаний ароматического кольца при  $1601, 1502, 1446\text{ см}^{-1}$ , а также широкую полосу в области  $900\text{--}1100\text{ см}^{-1}$  колебаний C–O–C простых эфиров и O–H-групп катехинов и карбоновых кислот с максимумом при  $1039\text{ см}^{-1}$ . После взаи-

модействия нитрата серебра с компонентами экстракта интенсивность полосы валентных колебаний C=O-групп альдегидов, кетонов, карбоновых кислот заметно возрастает, а максимум полосы колебаний C–O–C простых эфиров и O–H-групп катехинов и карбоновых кислот смещается в низкочастотную область до  $1031\text{ см}^{-1}$ . Полученные данные свидетельствуют об окислении фенольных групп катехинов и других полифенолов.

Электронные спектры в видимой и УФ-области растительного экстракта *Q. robur* и раствора коллоидного серебра, полученного с помощью этого экстракта, приведены на рис. 1. В УФ-спектре исходного экстракта присутствуют полосы поглощения при 275 нм и 205 нм. После добавления раствора нитрата серебра к растительному экстракту происходит изменение окраски реакционной смеси, свидетельствующее об изменении оптических свойств. В электронном спектре появляется полоса поглощения при 458 нм, характерная для поверхностного плазмонного резонанса (ППР) наночастиц серебра. Одновременно снижается интенсивность полосы при 275 нм относительно полосы при 205 нм. Согласно литературным данным [17], для катехина наиболее интенсивная полоса поглощения находится при 275 нм. Для галловой кислоты, также входящей в состав экстракта, наиболее интенсивная

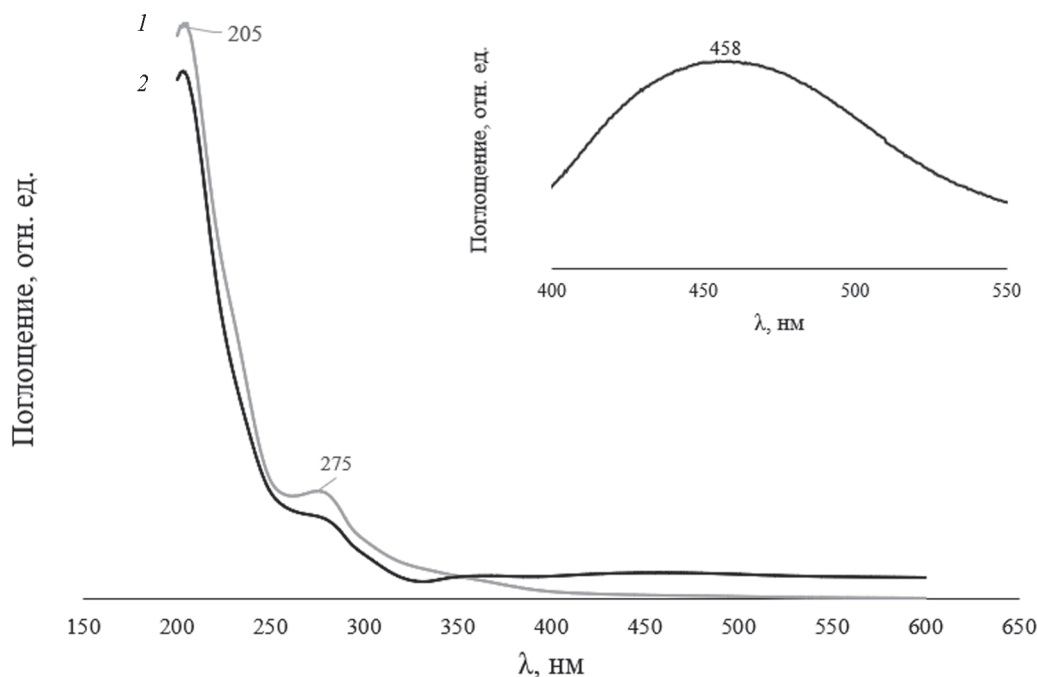


Рис. 1. УФ-спектры водного экстракта коры *Q. robur* (1) и коллоидного раствора наночастиц серебра, полученного с использованием данного экстракта (2)

полоса приходится на 205 нм, а поглощение в области 275 нм выражено значительно слабее. Поэтому можно предположить, что основной вклад в интенсивность полосы 275 нм в спектре исходного экстракта вносит катехин. Для проверки роли компонентов экстракта в восстановлении серебра была проведена модельная реакция с галловой кислотой в условиях, аналогичных синтезу. Установлено, что галловая кислота не приводит к образованию коллоидного серебра (в электронном спектре отсутствует полоса ППР). Следовательно, снижение относительной интенсивности полосы 275 нм после синтеза обусловлено расхождением катехина, который и вносит основной вклад в восстановление серебра.

В случае полученных ранее наночастиц серебра с использованием экстрактов *M. chamomilla* и *C. officinalis* восстановителем также предположительно служили соединения класса флавоноидов. В УФ-спектрах коллоидных растворов, полученных с использованием этих экстрактов, полоса поглощения флавоноидов снижала интенсивность или исчезала по сравнению с исходными экстрактами [14]. Низкое содержание флавоноидов в составе экстрактов *M. chamomilla* и *C. officinalis*, вероятно, служило причиной низкой воспроизводимости синтеза и требовало более высоких концентраций растительного сырья.

Формирование наночастиц серебра в процессе «зеленого» синтеза подтверждено результатами рентгенофазового анализа (рис. 2). На дифрактограмме образца, полученного взаимодействием

водного экстракта коры *Q. robur* с нитратом серебра, присутствуют характерные рефлексy кристаллической решетки серебра. На микрофотографиях ПЭМ образца видны темные наночастицы (рис. 3), электронные дифрактограммы которых соответствуют серебру; частицы окружены более светлой оболочкой, образованной компонентами экстракта *Q. robur*. Размер наночастиц серебра находится в диапазоне 20–110 нм, средний диаметр составляет  $60 \pm 5$  нм. Средний гидродинамический радиус полученных наночастиц серебра, определенный методом DLS, равен  $82 \pm 7$  нм. Размер полученных наночастиц серебра превышает средний размер наночастиц серебра, полученных ранее [14] с использованием *M. chamomilla* ( $15 \pm 2$  нм) и *C. officinalis* ( $20 \pm 2$  нм), что связано с различиями в составе экстрактов (разные соединения служат восстановителями и стабилизаторами). О высокой стабильности синтезированных с использованием водного экстракта *Q. robur* наночастиц серебра свидетельствует сохранение их состава и размеров в течение двух лет, что подтверждено методами УФ-видимой спектроскопии, DLS и ПЭМ.

Наночастицы серебра, полученные с использованием экстрактов *Q. robur*, *M. chamomilla* и *C. officinalis*, совместно с антибактериальным препаратом диоксидином включены в желатиновую матрицу с применением криогенных технологий. Согласно данным СЭМ (рис. 4), полученные гибридные материалы обладают макропористой структурой. Поры образованы хаотично наложен-

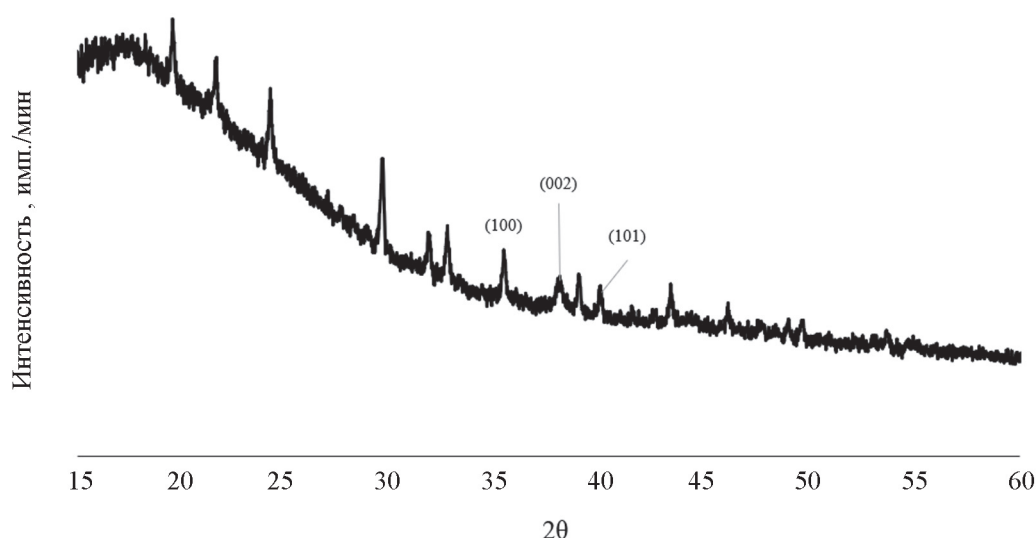


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма криогенно высушенного образца, полученного взаимодействием компонентов водного экстракта коры *Q. robur* и нитрата серебра

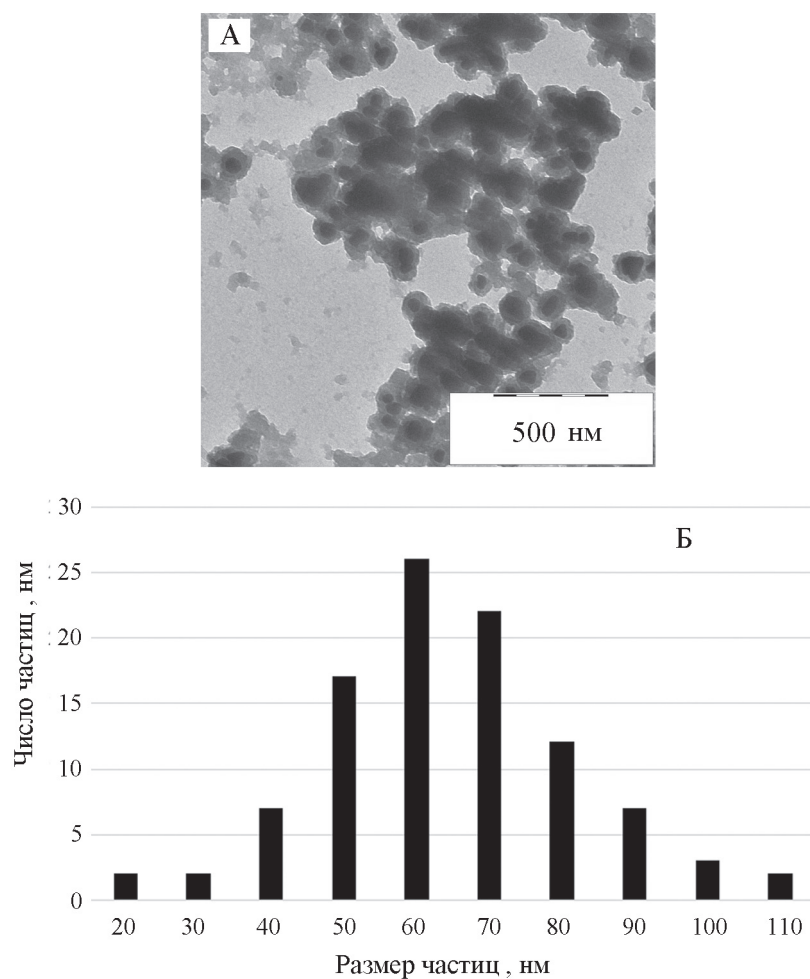


Рис. 3. Микрофотография ПЭМ (А) и распределение по размерам (Б) наночастиц серебра, полученных с использованием водного экстракта *Q. robur*.

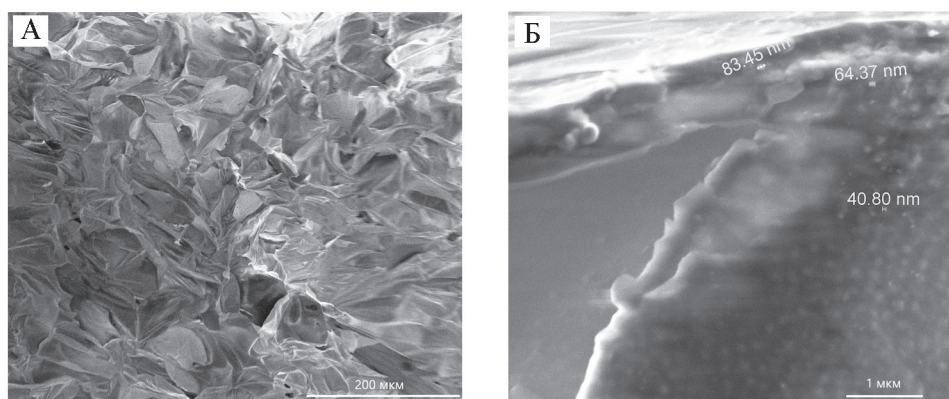
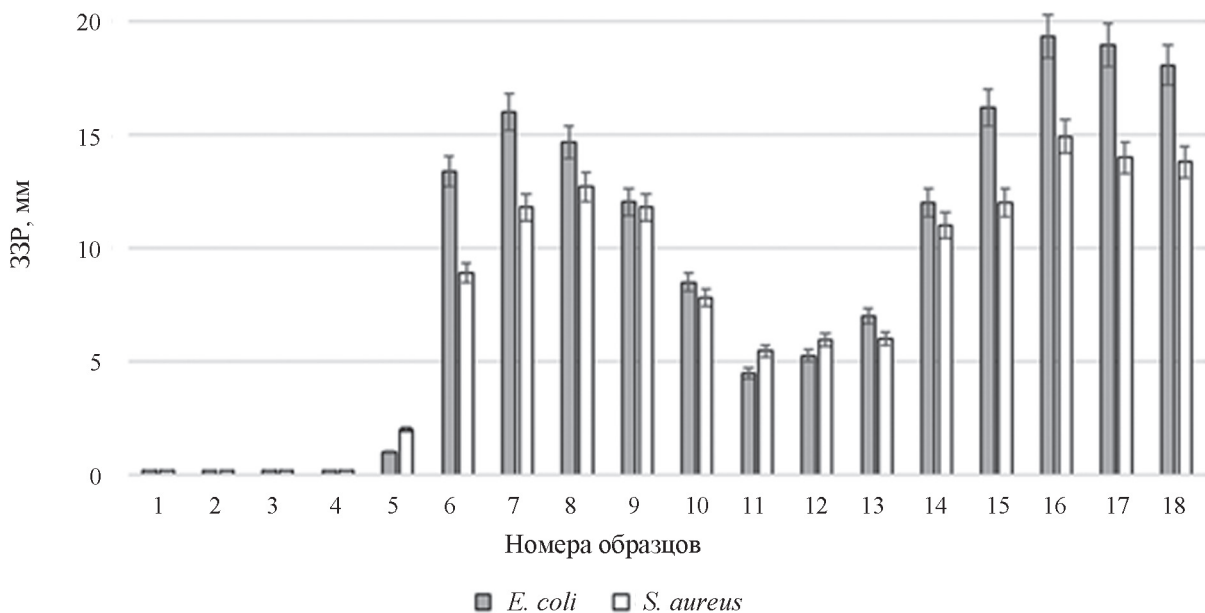


Рис. 4. Микрофотографии СЭМ систем Ag/C. *Officinalis* /диоксидин/желатин при разном разрешении (А, Б)

ными друг на друга пластинчатыми элементами с неоднородной поверхностью. При большем увеличении на поверхности отдельных пластинок отчетливо видны сферические частицы диаметром 30–150 нм. Элементный анализ (энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, EDS), проведенный в режиме СЭМ, показал, что помимо углерода, кислорода и азота, характерных для желатиновой матрицы и диоксида, в составе гибридных материалов присутствует серебро в количестве 0,05 мас. %.

Полученные гибридные системы обеспечивают постепенный выход активных компонентов. Для диоксида получены кинетические кривые высвобождения в дистиллированную воду, которые показывают, что  $T_{90} \approx 14$  ч. Такой профиль высвобождения оптимален для определения ан-

тибактериальной активности с учетом длительности диско-диффузионного эксперимента (24 ч инкубации). Основная масса препарата выходит в первые 12–14 ч, создавая высокую начальную концентрацию активных веществ, но без резкого «всплеска», характерного для традиционных бумажных дисков. Это позволяет моделировать пролонгированное действие и более адекватно оценивать эффективность разработанных гибридных систем в условиях, приближенных к реальному применению раневых покрытий. Одновременно с диоксидом из матриц высвобождаются ионы серебра (качественная реакция с  $\text{Cl}^-$  с образованием осадка  $\text{AgCl}$ ) и сами наночастицы серебра ( $T_{30} \approx 14$  ч). Последнее подтверждается появлением и ростом интенсивности полосы ППР в УФ-видимом спектре раствора.



|   |                                    |    |                                              |
|---|------------------------------------|----|----------------------------------------------|
| 1 | Желатин                            | 10 | Желатин/диоксидин                            |
| 2 | Желатин/ <i>C. officinalis</i>     | 11 | Желатин/диоксидин/ <i>C. officinalis</i>     |
| 3 | Желатин/ <i>M. chamomilla</i>      | 12 | Желатин/диоксидин/ <i>M. chamomilla</i>      |
| 4 | Желатин/ <i>Q. robur</i>           | 13 | Желатин/диоксидин/ <i>Q. robur</i>           |
| 5 | Желатин/Ag                         | 14 | Желатин/диоксидин/Ag                         |
| 6 | Желатин/AgNO <sub>3</sub>          | 15 | Желатин/диоксидин/AgNO <sub>3</sub>          |
| 7 | Желатин/ <i>C. officinalis</i> /Ag | 16 | Желатин/ <i>C. officinalis</i> /Ag/диоксидин |
| 8 | Желатин/ <i>M. chamomilla</i> /Ag  | 17 | Желатин/ <i>M. chamomilla</i> /Ag/диоксидин  |
| 9 | Желатин/ <i>Q. robur</i> /Ag       | 18 | Желатин/ <i>Q. robur</i> /Ag/диоксидин       |

Рис. 5. ЗЗР *S. aureus* и *E. coli* вокруг желатиновых матриц, содержащих диоксидин, наночастицы серебра, растительные экстракты, гибридные системы Ag/диоксидин, Ag / растительный экстракт, диоксидин / растительный экстракт, Ag / диоксидин/растительный экстракт

Положение максимума полосы ППР совпадает с положением полосы исходных наночастиц, использованных при приготовлении гибридных систем: 458 нм – наночастицы Ag, полученные с помощью *Q. robur*; 447 нм – наночастицы Ag, полученные с помощью *M. chamomilla*; 450 нм – наночастицы Ag, полученные с помощью *C. Officinalis*. Неизменность положения полосы плазмонного резонанса указывает на сохранение размера наночастиц серебра после их высвобождения из желатиновой матрицы. Сохранение размера наночастиц серебра после высвобождения дополнительно подтверждено методом динамического светорассеяния, так как средний гидродинамический диаметр высвободившихся из матрицы частиц совпал с гидродинамическим радиусом наночастиц серебра, использованных при криоформировании гибридных систем:  $82 \pm 10$  нм (*Q. robur*),  $35 \pm 7$  нм (*M. chamomilla*) и  $26 \pm 9$  нм (*C. officinalis*). В ИК-спектрах полученных гибридных материалов присутствуют характеристические полосы всех компонентов системы. Наличие желатина подтверждается интенсивными полосами амид I ( $1638 \text{ см}^{-1}$ ) и амид II ( $1533 \text{ см}^{-1}$ ). Диоксидин идентифицируется по полосам валентных колебаний групп N→O ( $1373$  и  $972 \text{ см}^{-1}$ ), а также колебаниям C–O–H ( $1311$  и  $1022 \text{ см}^{-1}$ ). Компоненты растительных экстрактов проявляются полосами валентных колебаний карбонильных групп при  $1732\text{--}1734 \text{ см}^{-1}$  и широким поглощением в области  $900\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$ , соответствующим колебаниям связей C–O–C простых эфиров и O–H групп спиртов и карбоновых кислот. Более узкие полосы диоксида накладываются на широкие полосы поглощения желатиновой матрицы и компонентов экстрактов.

Диско-диффузионным методом определены ЗЗР *S. aureus* и *E. coli* вокруг желатиновых дисков, содержащих индивидуальные компоненты и гибридные системы. Как видно из рис. 5, сочетание растительного экстракта с наночастицами серебра приводит к росту ЗЗР в 3–5 раз по сравнению с ЗЗР вокруг наночастиц серебра, не содержащих растительного экстракта. Индивидуальные растительные экстракты в концентрациях, соответствующих их содержанию в коллоидных растворах, не проявляли антибактериальной активности. Наблюдаемое уменьшение ЗЗР для матриц, содержащих наночастицы серебра, синтезированных с использованием экстракта *Q. robur*, коррелирует с их большим средним диаметром на микрофотографиях ПЭМ ( $60 \pm 5$  нм) по сравнению с наночастицами се-

ребра, полученными с помощью экстрактов *M. chamomilla* ( $15 \pm 2$  нм) и *C. officinalis* ( $20 \pm 2$  нм). Напротив, совместное присутствие растительного экстракта и диоксида без наночастиц серебра приводило к снижению антибактериальной активности препарата. Отсутствие прямого химического взаимодействия между компонентами экстракта и диоксидом подтверждается неизменностью ИК-спектров гибридных образцов, а также отсутствием исчезновения или сдвигов полос поглощения в электронных спектрах их водных растворов. Снижение антибактериальной активности диоксида в присутствии растительных экстрактов, вероятно, связано с различием в механизмах действия. Диоксидин нарушает синтез ДНК бактерий посредством образования свободных радикалов, в то время как растительные экстракты обладают выраженными антиоксидантными свойствами и способны нейтрализовать эти радикалы, снижая тем самым эффективность препарата. Системы, содержащие диоксидин и наночастицы серебра, демонстрировали более высокую антибактериальную активность по сравнению с индивидуальными компонентами. В случае бинарных систем Ag / диоксидин / желатин можно говорить о синергическом антибактериальном эффекте. Для тройных гибридных систем (растительный экстракт + Ag + диоксидин) также наблюдалось усиление антибактериальной активности, однако степень этого усиления была менее выраженной.

### Заключение

В настоящей работе впервые осуществлен «зеленый» синтез наночастиц серебра с использованием водного экстракта коры *Q. robur*. Показано, что ключевую роль в восстановлении серебра играют соединения класса флавоноидов. Полученные наночастицы, согласно микрофотографиям ПЭМ, имеют средний размер  $60 \pm 5$  нм и характеризуются высокой стабильностью в течение двух лет.

Наночастицы серебра, синтезированные с использованием экстрактов *Q. robur*, *M. chamomilla* и *C. officinalis*, а также антибактериальный препарат диоксидин были включены в желатиновые биополимерные матрицы методом криохимической модификации. Данный подход позволяет формировать макропористые антибактериальные материалы с пролонгированным высвобождением активных компонентов. Показано, что введение растительных экстрактов в состав

гибридных систем наряду с диоксидином и наночастицами серебра не приводит к химическому взаимодействию между компонентами.

Сочетание растительных экстрактов с наночастицами серебра приводит к многократному увеличению антибактериальной активности по сравнению с индивидуальными компонентами, что свидетельствует о выраженном синергическом эффекте в системе экстракт / Ag. Также подтверждено наличие синергического эффекта в системе Ag / диоксидин, обеспечивающего

усиление действия антибактериального препарата по сравнению с индивидуальными компонентами. Однако антиоксидантные свойства экстрактов могут снижать эффективность диоксидина, механизм действия которого связан с генерацией свободных радикалов. В тройных системах (экстракт / Ag / диоксидин) этот эффект нивелируется за счет доминирующего вклада синергических взаимодействий серебра как с диоксидином, так и с компонентами экстракта.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shabatina T., Vernaya O., Shumilkin A., Semenov A., Melnikov M. Nanoparticles of Bioactive Metals/Metal Oxides and Their Nanocomposites with Antibacterial Drugs for Biomedical Applications. // *Materials*. 2022. 15. 3602 (doi: 10.3390/ma15103602).
2. Shabatina T., Vernaya O., Melnikov M. Hybrid nanosystems of antibiotics with metal nanoparticles—novel antibacterial agents // *Molecules*. 2023. 28 (4). 1603 (doi: 10.3390/molecules28041603).
3. Sabaghian H. Silver nanoparticles as antiviral and antibacterial agents: A comprehensive review of synthesis methods and therapeutic application // *ChemistrySelect*. 2024. 9 (12). e202304941 (doi: 10.1002/slct.202304941).
4. Kaiser K. G., Delattre V., Frost V. J., Buck G. W., Phu J. V., Fernandez T. G., Pavel I. E. Nanosilver: an old antibacterial agent with great promise in the fight against antibiotic resistance // *Antibiotics*. 2023. 12 (8). 1264 (doi: 10.3390/antibiotics12081264).
5. Duman H., Eker F., Akdaşçı E., Witkowska A.M., Bechelany M., Karav S. Silver Nanoparticles: A Comprehensive Review of Synthesis Methods and Chemical and Physical Properties // *Nanomaterials*. 2024. 14. 1527 (doi: 10.3390/nano14181527).
6. Nie P., Zhao Y., Xu H. Synthesis, applications, toxicity and toxicity mechanisms of silver nanoparticles: A review // *Ecotoxicology and environmental safety*. 2023. 253. 114636 (doi: 10.1016/j.ecoenv.2023.114636).
7. Falke P. B., Shelke P. G., Hatwar P. R., Bakal R. L., Kohale N. B. A comprehensive review on Nanoparticle: Characterization, classification, synthesis method, silver nanoparticles and its applications // *GSC Biological and Pharmaceutical Sciences*. 2024. 28 (1). 171-184 (doi: 10.30574/gscbps.2024.28.1.0268).
8. Abbas R., Luo J., Qi X., Naz A., Khan I. A., Liu H., Wei J. Silver nanoparticles: Synthesis, structure, properties and applications // *Nanomaterials*. 2024. 14 (17). 1425 (doi: 10.3390/nano14171425).
9. Magdy G., Aboelkassim E., Abd Elhaleem S. M., Belal F. A comprehensive review on silver nanoparticles: synthesis approaches, characterization techniques, and recent pharmaceutical, environmental, and antimicrobial applications // *Microchem. J.* 2024. 196. 109615 (doi: 10.1016/j.microc.2023.109615).
10. Yuan Q., Bomma M., Xiao Z. Enhanced Silver Nanoparticle Synthesis by Escherichia Coli Transformed with Candida Albicans Metallothionein Gene // *Materials*. 2019. 12. 4180. doi:10.3390/ma12244180).
11. Shayo G. M., Elimbinzi E., Shao G. N. Preparation methods, applications, toxicity and mechanisms of silver nanoparticles as bactericidal agent and superiority of green synthesis method // *Heliyon*. 2024. 10 (17). e36539 (doi: 10.1016/j.heliyon.2024.e36539).
12. Шабатина Т., Бозе А., Громова Я., Верная О., Мельников М. Зеленый синтез наночастиц металлов // *Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия*. 2026. 67 (1). 3–27 (doi: 10.55959/MSU0579-9384-2-2026-67-1-3-27).
13. Vanga S., Satla S. R. A review on green synthesis, characterization and applications of plant mediated metal nanoparticles // *Next Research*. 2025. 2 (2). 100356 (doi: 10.1016/j.nexres.2025.100356).
14. Рыжкова А.С., Макеева А.А., Верная О.И., Шабатин А.В., Семёнов А.М., Бозе А., Шабатина Т.И. Наночастицы серебра: зеленый синтез с использованием экстрактов лекарственных растений и антибактериальная активность // *Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия*. 2025. 66 (6). 469–480 (doi: 10.55959/MSU0579-9384-2-2025-66-6-469-480).
15. Шабатина Т.И., Верная О.И., Нуждина А.В., Звукова Н.Д., Шабатин В.П., Семенов А.М., Мельников М.Я. Гибридные наносистемы на основе антибактериального препарата диоксидина и наночастиц металлов (Ag, Cu), включенные в биополимерные крио-структуры // *Российские нанотехнологии*. 2018. 13 (3–4). 76–81.
16. Ryzhkova A.S., Vernaya O.I., Shabatina T.I. Cryochemical synthesis of silver and zinc oxide nanoparticles // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2025. 16 (6). 1791–1794 (doi: 10.1134/S2075113325702028).
17. Багиров В.А., Ушаков А.С., Дускаев Г.К., Кван О.В., Рахматулин Ш.Г., Яушева Е.В., Вершинина И.А. Метагеномный анализ микробиома кишечника и биохимический состав мяса бройлеров при использовании растительного экстракта quercus cortex в рационах // *Сельскохозяйственная биология*. 2020. 55 (4). 682–696.
18. Платонов В.В., Валентинов Б.Г., Сухих Г.Т., Дунаев

В.А., Волочаева М.В., Франкевич В.Е. Химический состав органического вещества коры дуба обыкновенного (черешчатого)–(*Quercus Robur* L., семейство буковые–Fagaceae)(сообщение I–H-гексановый экстракт) // Вестник новых медицинских технологий. Электронное издание. 2020. 14 (1). 125–130 (doi: 10.24412/2075-4094-2021-5-3-2).

19. Schwarz B., Kappacher C., Huck C. W. Phytochemical profiling of oak bark extract: A combined approach using near-infrared spectroscopy and liquid chromatography–mass spectrometry // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2025. 325. 125089 (doi: 10.1016/j.saa.2024.125089).

### Информация об авторах

Александра Сергеевна Рыжкова – аспирант кафедры химии МГТУ им. Н.Э. Баумана, вед. инженер кафедры химической кинетики МГУ имени М.В. Ломоносова (ryzhkova@bmstu.ru);

Алина Алексеевна Макеева – студент химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (alina.makeeva@chemistry.msu.ru);

Захар Андреевич Загвоздин – студент химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (zahar.zagvozdin@gmail.com);

Ольга Ивановна Верная – ст. науч. сотр. кафедры химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, доцент кафедры химии МГТУ им. Н.Э. Баумана, канд. хим. наук, (vernayaoi@my.msu.ru);

Андрей Владимирович Шабатин – науч. сотр. ИФХиЭ им А.Н. Фрумкина, канд. физ.-матем. наук (5dr.on5@mail.ru);

Александр Михайлович Семенов – вед. науч. сотр. кафедры микробиологии биологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, ст. науч. сотр. кафедры химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, докт. биологических наук, (amsemenov@list.ru);

Татьяна Игоревна Шабатина – зав. лабораторией химии низких температур, вед. науч. сотр. кафедры химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, профессор кафедры химии МГТУ им. Н.Э. Баумана, докт. хим. наук, доцент (tatyanaashabatina@yandex.ru).

### Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### Соблюдение этических стандартов

В данной работе отсутствуют исследования человека и животных.

Статья поступила в редакцию 10.03.2026;  
одобрена после рецензирования 16.03.2026;  
принята к публикации 25.04.2026.