

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ



На правах рукописи

Жариков Алексей Александрович

**Радиационно-индуцированная сборка наночастиц золота и
серебра, стабилизированных функциональными группами
поли-1-винил-1,2,4-триазола**

1.4.4 - Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.х.н. Зезин Алексей Александрович

Научный консультант:

д.х.н., проф. Фельдман Владимир Исаевич

Оглавление

Введение	4
1 Обзор литературы	12
1.1. Наночастицы золота и серебра. Свойства и перспективы применения.....	12
1.1.1 Оптические свойства наночастиц серебра и золота.....	16
1.2 Общие подходы к получению и стабилизации наночастиц металлов.....	25
1.3 Радиационно-химический подход к получению наночастиц металлов и металлополимерных нанокомпозитов.....	34
1.3.1 Физико-химические аспекты радиационно-химического формирования наночастиц металлов.....	35
1.3.2 Механизмы радиационно-химического восстановления ионов Ag(I) и Au(III) и формирования металлических наночастиц.....	41
1.3.3 Особенности радиационно-индуцированного получения металлических наночастиц в присутствии макромолекул полимеров.....	47
1.3.4 Особенности процессов радиационно-индуцированной полимеризации и модификации макромолекул полимеров в водных средах.....	51
1.3.5 Обоснование выбора ПВТ в качестве стабилизирующей матрицы для наночастиц золота и серебра.....	57
1.4 Заключение к главе 1.....	60
2. Экспериментальная часть	63
2.1 Реактивы и материалы.....	63
2.2 Методики приготовления образцов.....	63
2.3 Облучение образцов.....	64
2.4 Методы исследования.....	64
3. Физико-химические аспекты радиационно-индуцированного формирования наночастиц серебра и золота в системах на основе ПВТ	
3.1 Формирование наночастиц серебра в водно-спиртовых дисперсиях комплексов ПВТ-Ag(I).....	66
3.1.1 Характеристика исходных комплексов (прекурсоров).....	66

3.1.2 Радиационно-химическое получение наночастиц серебра в системах ПВТ – Ag(I): распределение по размерам и термодинамические аспекты.....	69
3.1.3 Кинетические особенности формирования наночастиц серебра.....	78
3.2 Формирование наночастиц золота в водно-спиртовых дисперсиях комплексов ПВТ-Au(III).....	87
3.2.1 Формирование и строение металлополимерных комплексов ПВТ-Au(III).....	87
3.2.2 Радиационно-химическое получение наночастиц золота в комплексах ПВТ-Au(III) и характеристика нанокомпозитов.....	91
3.2.3 Кинетические аспекты радиационно-индуцированного формирования наночастиц золота в комплексах ПВТ-Au(III).....	99
3.3 Заключение к главе 3.....	108
4. Физико-химические аспекты формирования металлополимерных нанокомпозитов при облучении растворов ВТ, содержащих катионы металла.....	110
4.1 Радиационно-индуцированная полимеризация винилтриазола в водных и водно-спиртовых растворах.....	112
4.2 Физико-химические аспекты радиационно-химического получения наночастиц серебра в водно-спиртовых растворах ВТ.....	121
4.3 Физико-химические аспекты радиационно-химического получения наночастиц золота в водно-спиртовых растворах ВТ.....	128
5. Заключение.....	140
6. Основные результаты и выводы.....	146
7. Список литературы.....	148
8. Приложение: результаты антибактериальных испытаний нанокомпозитов ПВТ-Ag.....	165

Введение

Актуальность темы исследования и степень её разработанности

Разработка новых подходов к получению металлополимерных нанокомпозитов, содержащих наночастицы золота и серебра, представляет собой актуальную задачу в связи с перспективами создания на их основе различных функциональных материалов, включая компоненты оптических и каталитических систем, сенсоры и биоцидные материалы. Свойства таких материалов определяются размерами наночастиц и характером стабилизации поверхности металла полимерной матрицей. Ввиду этого в последние десятилетия особое внимание уделяется развитию физико-химических основ получения металл-полимерных систем и разработке новых методов, которые обеспечивают «настройку» и эффективный контроль размеров наночастиц. Радиационно-химический способ получения зольей металлов основан на восстановлении катионов металлов продуктами радиолиза среды (водной или органической) и предоставляет возможность непосредственного управления процессами сборки наночастиц путем варьирования кинетических и термодинамических параметров. Принципиальная особенность начальных стадий процесса связана со значительными отрицательными стандартными потенциалами промежуточных радикальных и ион-радикальных продуктов радиолиза. Кроме того, при радиационно-химическом восстановлении обычно не образуются побочные стабильные продукты, что позволяет получать металлополимерные нанокомпозиты без необходимости в их последующей очистке. Отметим также, что радиационно-химический подход открывает уникальные возможности «однореакторного» получения металлополимерных нанокомпозитов в растворах, содержащих ионы металлов и мономеры, поскольку продукты радиолиза среды могут не только обеспечивать восстановление ионов металлов, но и выступать в роли инициаторов радикальной полимеризации. Следует подчеркнуть, что разработка данного метода требует детального исследования кинетических аспектов полимеризации и сборки наночастиц в процессе «однореакторного» синтеза с учётом возможной конкуренции различных процессов.

Поскольку наноразмерное состояние металлов из-за высокой избыточной поверхностной энергии является неустойчивым по отношению к процессам агрегации, ключевое значение имеет выбор стабилизатора, который с одной стороны, должен обеспечивать высокую коллоидную стабильность наночастиц, а с другой, обладать свойствами, необходимыми для последующего практического применения нанокompозитов. Такие свойства поли-1-винил-1,2,4-триазола (ПВТ), как способность триазольных групп выступать в качестве лигандов по отношению к ионам переходных металлов, биосовместимость, нетоксичность и гидрофильность обуславливают выбор ПВТ в качестве стабилизирующей матрицы для наночастиц серебра и золота в настоящей работе.

Обеспечение эффективного контроля размеров образующихся наночастиц требует детального изучения как кинетики радиационно-химических процессов, так и термодинамических аспектов, связанных с участием различных по энергии взаимодействий макромолекул с поверхностью металла (электростатических, гидрофобных, координационных). В случае полимеров, функциональные группы которых способны участвовать в кислотно-основном равновесии, характер такого взаимодействия определяется наличием заряда у функциональных групп, приобретаемого при изменении pH. С другой стороны, при изменении pH состав восстановительных частиц, образующихся при радиоллизе в объёме раствора, также существенно изменяется, что может принципиально влиять на кинетику элементарных стадий восстановления ионов металлов и последующего роста кластеров и наночастиц. Таким образом, значение pH является одним из главных параметров, которое влияет на характер взаимодействия макромолекул с поверхностью наночастиц и определяет физико-химические условия восстановления ионов металлов. Несмотря на это в большинстве работ, посвященных радиационно-индуцированному получению наночастиц металлов, исследование влияния pH на механизмы формирования наночастиц и эффективность их стабилизации остается за рамками рассмотрения.

В настоящей работе были впервые проведены систематические физико-химические исследования в двух взаимосвязанных направлениях. В рамках первого направления была предпринята попытка проанализировать кинетику

формирования наночастиц при различных рН и обосновать принципы управления размерами наночастиц серебра и золота, формирующихся при облучении водных дисперсий металлополимерных комплексов ПВТ-Ag(I) и ПВТ-Au(III). Второе направление работы было связано с изучением кинетики и механизма формирования металлополимерных нанокомпозитов в ходе одnoreакторного синтеза в растворах, содержащих ионы металлов и мономер 1-винил-1,2,4-триазол (ВТ).

Цели и задачи работы

В работе была поставлена **цель** – изучить физико-химические закономерности радиационно-индуцированного формирования металлополимерных композитов с наночастицами золота и серебра контролируемых размеров в водных растворах ПВТ или его мономера (ВТ), содержащих ионы Ag(I) и Au(III). Для достижения сформулированной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Проанализировать физико-химические аспекты образования металлополимерных комплексов ПВТ-Ag(I) и ПВТ-Au(III) в водных растворах в кислых и нейтральных средах;
2. Исследовать влияние рН и содержания ионов металлов на кинетику формирования и размеры наночастиц золота и серебра, получаемых в водных дисперсиях комплексов ПВТ-Ag(I) и ПВТ-Au(III);
3. Исследовать кинетические особенности процессов полимеризации ВТ и восстановления ионов Ag(I) и Au(III), протекающих при облучении водных растворов ВТ, содержащих ионы металлов;
4. На основании сравнительного анализа термодинамических и кинетических аспектов сформулировать общие принципы управления размерами наночастиц золота и серебра, образующихся при радиационно-химическом восстановлении ионов металлов в водных растворах, содержащих ВТ и ПВТ.

Объектами исследования являлись растворы и дисперсии комплексов на основе ПВТ и ВТ, содержащие ионы Ag(I) и Au(III), а также соответствующие металлополимерные нанокомпозиты, полученные радиационно-химическим

способом, а **предметом исследования** – кинетика и механизм радиационно-индуцированных процессов формирования наночастиц и полимеризации ВТ.

Методология и методы исследования

Методология диссертационной работы заключается в анализе кинетики и механизма радиационно-химического восстановления ионов Ag(I) и Au(III) , а также процессов формирования наночастиц соответствующих металлов и металлополимерных нанокомпозитов на основе ПВТ в водных средах в присутствии триазольных лигандов. Для изучения процессов комплексообразования ионов металлов с молекулами ВТ и макромолекулами ПВТ, получения данных о радиационно-химических выходах превращения ионов металлов и полимеризации ВТ использовали метод электронной спектроскопии поглощения. Дополнительно процессы комплексообразования ионов Ag(I) с макромолекулами ПВТ исследовали методом потенциометрии. Для получения независимой информации о структуре, форме и распределении по размерам наночастиц Ag и Au использовали просвечивающую электронную микроскопию, оптическую (электронную) спектроскопию и дифракционные методы исследования. Молекулярно-массовые распределения образцов ПВТ, полученных путем радиационно-индуцированной полимеризации ВТ исследовали методом гель-проникающей хроматографии.

Научная новизна

На момент постановки задачи работы практически не было опубликованных работ, посвященных анализу кинетики и механизма радиационно-индуцированных процессов получения металлополимерных нанокомпозитов на основе ПВТ. Таким образом, впервые были

1. изучены физико-химические факторы, контролирующие радиационно-индуцированное формирование наночастиц золота и серебра в водных дисперсиях ПВТ, содержащих ионы Au(III) и Ag(I) ;
2. получены систематические данные о влиянии рН и концентрации ионов металлов на размеры генерируемых наноструктур Ag и Au , которые интерпретированы на основе кинетических представлений;

3. исследованы кинетические аспекты «однореакторной» сборки металлополимерных нанокомпозитов при облучении водных растворов комплексов, содержащих мономер (ВТ) и ионы Ag(I) или Au(III); обнаружен ингибирующий эффект ионов Au(III) на процессы радиационно-индуцированной полимеризации ВТ;
4. разработаны методики синтеза металлополимерных нанокомпозитов на основе ПВТ посредством облучения водных дисперсий и растворов макромолекулярных комплексов ПВТ-Ag(I), ПВТ-Au(III), а также комплексов ВТ-Au(III), ВТ-Ag(I) рентгеновским излучением.

Теоретическая и практическая значимость работы

В работе проведено систематическое исследование влияние условий радиационно-индуцированного синтеза (рН, содержание ионов серебра и золота) на размеры наночастиц и эффективность их формирования в макромолекулярных комплексах ПВТ-Ag(I) и ПВТ-Au(III) и предложена интерпретация полученных данных в рамках термодинамических и кинетических представлений. Был разработан метод «однореакторного» синтеза наночастиц серебра и золота в растворах ВТ, содержащих ионы Ag(I) и Au(III), что имеет значение для развития подходов к химически чистому (безреагентному) получению металлополимерных нанокомпозитов. Показана высокая антибактериальная активность нанокомпозитов ПВТ на основе наночастиц серебра, что представляет актуальность для разработки новых биоцидных материалов.

Положения, выносимые на защиту

1. Понижение исходного значения рН облучаемых дисперсий металлополимерных комплексов ПВТ-Ag(I) и ПВТ-Au(III) приводит к увеличению размеров наночастиц золота и серебра, что определяется как кинетическими, так и термодинамическими факторами;
2. Кинетика зародышеобразования наночастиц золота и серебра в присутствии макромолекул ПВТ в сильноокислых средах определяется конкуренцией реакций атомов водорода с ионами металлов и молекулами этанола;

3. Облучение водных растворов ВТ (мономер), содержащих ионы Au(III) и Ag(I) приводит к формированию металлополимерных нанокомпозитов вследствие последовательной реализации радиационно-инициируемых процессов полимеризации и формирования наночастиц в одном реакторе.

Степень достоверности

Достоверность полученных результатов обеспечена применением современного оборудования и подтверждается взаимной согласованностью полученных различными методами результатов. Результаты воспроизводимы, а погрешности многократных измерений находятся в допустимых пределах. Также достоверность полученных результатов подтверждается публикациями в рецензируемых научных журналах и обсуждением на международных и всероссийских научных конференциях.

Публикации и сведения об апробации работы

Основное содержание работы в полной мере изложено в 5 статьях общим объемом в 3,15 печатных листа в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.4. — «Физическая химия»:

1. Zharikov A.A., Zezin A.A., Zezina E.A., Emel'yanov A.I., Prozorova G.F. The radiational chemical reduction of silver ions in water suspensions of poly(vinyltriazole): the kinetic peculiarities of the formation of nanoparticles // Moscow University Chemistry Bulletin. – 2020. – Т. 75. – С. 87 – 91 (0.3 п.л. JIF 0,5 WoS).
2. Zezin A.A., Zharikov A.A., Emel'yanov A.I., Pozdnyakov A.S., Prozorova G.F., Abramchuk S.S., Zezina E.A. One-pot preparation of metal–polymer nanocomposites in irradiated aqueous solutions of 1-vinyl-1,2,4-triazole and silver ions // Polymers. – 2021. – Т. 13. – С. 4235 – 4248 (0.8 п.л. JIF 5,0 WoS).
3. Zharikov A.A., Vinogradov R.A., Zezina E.A., Pozdnyakov A.S., Feldman V.I., Vasiliev A.L., Zezin A.A. The radiation-induced preparation of ultrasmall gold

nanoparticles in Au(III) complexes with units of poly(1-vinyl-1,2,4-triazole) and poly(1-vinyl-1,2,4-triazole) – poly(acrylic acid) // Colloid and Interface Science Communication. – 2022. – Т. 47. – С. 100602 (0.45 п.л. JIF 4,5 WoS).

4. Zezin A., Danelyan G., Emel'yanov A., Zharikov A., Prozorova G., Zezina E., Korzhova S., Fadeeva T., Abramchuk S., Shmakova N., Pozdnyakov A. Synthesis of antibacterial polymer metal hybrids in irradiated poly-1-vinyl-1,2,4-triazole complexes with silver ions: pH tuning of nanoparticle sizes // Applied Organometallic Chemistry. – 2022. – Т. 36. – С. e6581 (0.7 п.л. JIF 3,9 WoS).
5. Zharikov A.A., Zezina E.A., Vinogradov R.A., Pozdnyakov A.S., Feldman V.I., Chvalun S.N., Vasiliev A.L., Zezin A.A. Assembling of metal-polymer nanocomposites in irradiated solutions of 1-vinyl-1,2,4-triazole and Au(III) ions: features of polymerization and nanoparticles formation // Polymers. – 2022. – Т. 14. – С. 4601 – 4615 (0.9 п.л. JIF 5,0 WoS).

Результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на международных и всероссийских конференциях: VII Бакеевская Всероссийская с международным участием конференция «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты», сан. «Красная Пахра», поселение Краснопахорское, Москва, Россия, 2018 (стендовый доклад), XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019», секция "Химия", МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия, 2019 (устный доклад), XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Санкт-Петербург, Россия, 2019 (стендовый доклад), XXVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2021», секция "Химия", МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия, 2021 (устный доклад), The Miller Online Workshop on Radiation Chemistry, Франция, 2022 (устный и стендовый доклад), XXIX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2022», секция "Химия", МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия, 2022 (устный доклад), The 14th International Symposium on Ionizing Radiation and Polymers, Нара, Япония, 2022 (устный доклад), II Зезинская школа-конференция для молодых ученых «Химия и физика полимеров», МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия, 2022 (устный доклад).

Личный вклад автора

Личный вклад автора состоит в анализе литературы, проведении экспериментов, обработке и интерпретации полученных результатов, подготовке текстов публикаций. Все экспериментальные данные получены лично автором или при его непосредственном участии. В работах, опубликованных в соавторстве, вклад А.А. Жарикова является основополагающим и составляет от 55 до 65%.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, обзора литературы (глава 1), методики эксперимента (глава 2), изложения и обсуждения полученных результатов (главы 3 и 4), заключения, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 164 наименования, и 1 приложения. Материалы диссертационной работы изложены на 165 страницах, содержат 75 рисунков и 22 таблицы.

1 Обзор литературы

1.1 Наночастицы золота и серебра. Свойства и перспективы применения

Уникальные оптические, магнитные, электрофизические и химические свойства наночастиц золота и серебра, обусловленные промежуточным положением таких объектов между макроскопической фазой, с одной стороны, и атомами и малыми квазимолекулярными кластерами, с другой, стимулируют постоянный интерес к материалам на их основе [1-7]. Благодаря большой удельной поверхности золото и серебро в наноразмерном состоянии проявляют высокую каталитическую активность и выступают главными компонентами современных катализаторов [8-10]. Было показано, что наночастицы Au и Ag, иммобилизованные на различные неорганические подложки (графит, TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , CeO_2) могут селективно катализировать реакции окисления ряда органических соединений (алкены, одно- и многоатомные спирты и др.) [8-10]. Так, например, принципиальное значение для промышленного органического синтеза имеет эпоксидирование этилена кислородом воздуха, осуществляемое на серебряных катализаторах [11]. В то же время, для окисления пропилена, по-видимому, наибольшие перспективы имеют катализаторы на основе Au [12]. Отдельного упоминания заслуживает высокая эффективность каталитических систем на основе наночастиц золота, нанесенных на оксидные подложки TiO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ или Co_3O_4 в процессах низкотемпературной конверсии монооксида углерода в диоксид [13]. Помимо этого золото демонстрирует выраженную активность в реакциях гидрирования некоторых нитросоединений и алкенов [9].

В последние десятилетия большое внимание уделяется возможностям использования фотокалитических процессов, суть которых заключается в инициировании реакций, протекающих на поверхности наночастиц Au и Ag, видимым или ультрафиолетовым излучением [10]. В основе фотокатализа лежит явление поверхностного плазмонного резонанса – коллективного возбуждения электронов проводимости на границе металл – диэлектрическая среда за счет взаимодействия наноразмерных частиц с электромагнитным излучением [10]. Согласно одной из концепций, часть электронов (так называемые «горячие» электроны) при этом приобретает энергию, достаточную для активации

разнообразных химических превращений молекул в адсорбированном слое. Это могут быть выше упомянутые реакции окисления спиртов до карбонильных соединений, восстановления нитросоединений и эпоксидов, а также гидроаминирования алкинов или полимеризации алкенов [10]. Так, в работе [14] сообщалось о разработке подхода к полимеризации, инициируемой лазерным излучением, позволяющего контролировать толщину слоя полимерной оболочки вокруг наночастиц Au, а также осуществлять селективный рост покрытия вдоль определённых вершин и граней в случае анизотропных наноструктур.

Фотокатализ на наночастицах благородных металлов имеет широкие перспективы развития в рамках «зеленой химии». Одним из преимуществ наночастиц золота является их инертность по отношению к окислению до ионов, что обуславливает сравнительно низкую токсичность. Вместе с тем, большая стоимость золота может ограничивать промышленное внедрение катализаторов на его основе, и напротив, стимулировать интерес к серебру. Так, например, недавно была показана [15] высокая эффективность наночастиц серебра в процессах фотодеградации органического красителя метиленового синего, являющегося распространенным загрязнителем сточных вод. Отметим, что для каталитических приложений более предпочтительными оказываются малые (3 – 10 нм) и ультрамалые наночастицы (менее 3 нм), обладающие большой удельной поверхностью [9].

С уникальными оптическими свойствами, а также способностью многократно усиливать локальные электромагнитные поля связаны такие современные и интенсивно развивающиеся области применения наночастиц благородных металлов как нанофотоника, биосенсорика и спектроскопия комбинационного рассеяния [16-20]. Явление поверхностного плазмонного резонанса находит широкое применение при разработке различных функциональных устройств [16-20]. Чувствительность длины волны, отвечающей резонансному поглощению, к изменению показателя преломления диэлектрической среды, позволяет создавать аналитические приборы на основе наночастиц Ag и Au [17,20]. Изменение адсорбционного окружения поверхности металла, и, соответственно, локального показателя преломления вызывает сдвиг резонансной длины волны, который далее

регистрируется оптической аппаратурой. Этот принцип лежит в основе работы биосенсоров [16,17].

Значительное количество исследований, направленных на решение прикладных задач, связано с перспективами использования наноструктур металлов с плазмонными свойствами в оптоэлектронике для улучшения характеристик оптоэлектронных элементов [18]. Широко обсуждается возможность применения металлов в наноразмерном состоянии при создании новых светодиодов, электрооптических модуляторов, фототранзисторов, солнечных элементов [18]. Наночастицы золота и серебра, размеры, которых соизмеримы с длиной пробега электронов, могут применяться в спектроскопии для усиления сигналов инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния [21]. Ввиду больших возможностей методов анализа концентрации, размеров, формы наночастиц Ag и Au, основанных на измерении их оптических характеристик и, следовательно, исключительной информативности метода электронной спектроскопии поглощения при исследовании кинетики формирования металлической фазы, физические основы явления поверхностного плазмонного резонанса будут подробно рассмотрены в отдельном разделе (1.1.1).

Помимо прочего, следует отметить ярко выраженные антибактериальные и фунгицидные свойства наночастиц серебра и возникающий в связи с этим интерес со стороны медицины и фармакологии к препаратам на их основе [22-26]. Было показано, что в отличие от антибиотиков нанокompозитные материалы на основе Ag не вызывают эффекта резистентности бактерий. Большие перспективы в области разработки современных антимикробных материалов имеют металлополимерные нанокompозиты, в которых стабилизирующими агентами выступают природные (хитозан, карбометилцеллюлоза, пектин), а также биосовместимые синтетические полимеры (поливинилтриазол, поливинилпирролидон, поливиниловый спирт, поливинилимидазол) [22]. Соединения серебра являются токсинами для микробов, благодаря взаимодействию с фосфорсодержащими и серосодержащими фрагментами в составе их ферментов [24-25]. Генерация активных форм кислорода под воздействием ионов серебра также обеспечивает антибактериальное воздействие [26]. Благодаря комбинации

эффектов связанных с высвобождением ионов Ag^+ из наночастиц и прямого взаимодействия наночастиц с клеточными мембранами наночастицы серебра демонстрируют высокую антибактериальную активность. Их биоцидный эффект также связан с тем, что они также могут проникать внутрь бактерий и вызывать их гибель [24-26].

Разработка современных препаратов, основанных на антибактериальных свойствах наночастиц, представляет лишь одно из реализуемых медицинских направлений применения нанокompозитных материалов на их основе. Другой областью является тераностика (одновременная диагностика и терапия) онкологических заболеваний. В этой области большой интерес вызывают нанокompозиты на основе золота, в особенности, при использовании рентгеновского излучения ввиду высокого значения массового коэффициента поглощения высокоэнергетических фотонов атомами золота [27,28]. Гибридные материалы, содержащие золотые наночастицы, могут служить основой для адресной доставки в ткани лекарственных препаратов [29], выполнять функции контрастных агентов при радиологических методах исследования пораженных органов [30]. В последние десятилетия активно развиваются методы фототермического воздействия на раковые клетки, в которых наночастицы золота используют в качестве преобразователей электромагнитного излучения в тепловую энергию, разрушающую опухолевые ткани [31].

В завершение этого раздела следует подчеркнуть, что в различных прикладных задачах востребованным оказывается весь диапазон размеров наноструктур на основе золота и серебра - от 1 до 100 нм [32]. Для каталитических целей, как уже отмечалось выше, наибольший интерес представляют малые наночастицы (1 – 10 нм). Напротив, для создания систем адресной доставки лекарственных средств, термотерапии, разработки биосенсоров обычно требуются наночастицы нескольких десятков нанометров [32]. Объекты с размерами от 1 до 2 нм представляют собой «связующее звено» между квазимолекулярными кластерами (с дискретной структурой электронных уровней) и металлическими наночастицами [20,33]. Ультрамалые наночастицы золота демонстрируют ферромагнитное поведение, которое резко контрастирует с диамагнетизмом

объемного металла [33], а также проявляют уникальные электрохимические свойства, что открывает перспективы создания электронных схем нового поколения [34].

1.1.1 Оптические свойства наночастиц серебра и золота

Хорошо известно [20,35-36], что наночастицы золота диспергированные в водной среде имеют красную или фиолетовую окраску в зависимости от их размеров и степени агрегации, а золи серебра окрашены в желто-коричневые цвета [4,37]. На спектрах электронного поглощения в УФ- и видимой области золь благородных металлов присутствуют интенсивные полосы поглощения (таблица 1.1), обусловленные явлением локализованного поверхностного плазмонного резонанса, природа которого, как уже отмечалось выше, заключается в возбуждении электромагнитным излучением системы электронов в зоне проводимости.

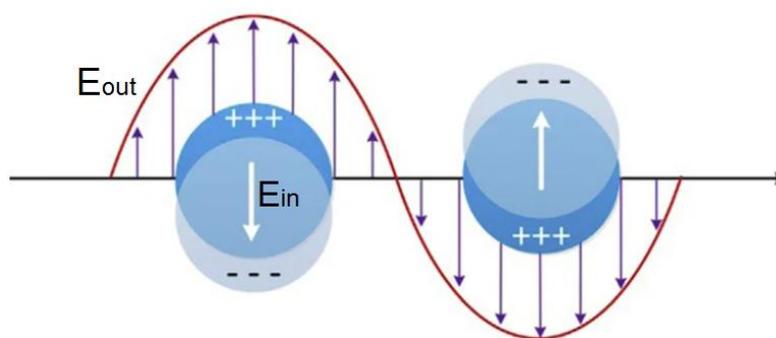


Рисунок 1.1 – Схематичное изображение поверхностных плазмонов в дипольном приближении

На качественном уровне коллективное поведение электронов зоны проводимости может быть рассмотрено на примере сферических наночастиц малого размера, находящихся в диэлектрической среде [20,38]. Электрическая составляющая электромагнитной волны индуцирует смещение электронного газа в сторону полюса, противоположному направлению вектора напряженности (E_{out}) и создает uncompensated заряды вблизи поверхности наночастицы. В результате появляется индуцированный диполь и связанная с ним возвращающая

сила, обусловленная внутренним электрическим полем, вектор напряженности которого E_{in} противоположен вектору E_{out} (рисунок 1.1). Это приводит к когерентным колебаниям электронной плотности на границе металл-диэлектрик (локализованным поверхностным плазмонам) под действием внешнего электромагнитного излучения. При совпадении частоты падающей волны с плазмонной происходит резкое увеличение амплитуды коллективных колебаний электронного газа (условие плазмонного резонанса). Частоту плазмонного резонанса определяет ряд параметров осциллирующей системы, наиболее важными из которых являются концентрация свободных электронов в металле и их эффективная масса, размер и форма наночастиц [20,35,37-39]. Помимо этого, существенную роль также играют диэлектрические характеристики среды, ассоциация частиц, химическое состояние металлической поверхности и др [20,35,38-39].

Таблица 1.1 – Максимумы полос плазмонного поглощения сферических наночастиц металлов в дипольном приближении теории Ми в воде [37]

	Cu	Ag	Au
λ_{max} , нм	560 – 570	380 – 430	520 – 540

Теоретическое описание явления поверхностного плазмонного резонанса наночастиц металлов базируется на теории рассеяния электромагнитных волн, разработанной Густавом Ми [40]. Для частиц малых размеров хорошо выполняется дипольное приближение теории Ми [20,35,38-39]. Применение модели Друде позволяет связать сечения ослабления (σ_{ext}), поглощения (σ_{abs}) и рассеяния (σ_{sca}) света с электростатической поляризуемостью сферических частиц (α), которая, в свою очередь, определяется оптическими диэлектрическими проницаемостями металла ($\varepsilon(\omega)$) и однородной непоглощающей среды ($\varepsilon_m(\omega)$), а также объемом наночастицы (V) (формула 1.1) [38]:

$$\alpha = 3V \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m(\omega)}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m(\omega)} \quad (1.1)$$

Соответствующие формулы приводятся, например, в монографии [35]. Известно, что оптическая диэлектрическая проницаемость металла является комплексной величиной (формула 1.2) [20,35,38-39]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon^I + i\varepsilon^{II} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} + i \frac{\omega_p^2 \Gamma}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)} \quad (1.2)$$

где ω_p – собственная частота плазменных колебаний в металле, а Γ – феноменологическая константа затухания, которая учитывает вклады различных релаксационных процессов (электрон-фононное, электрон-электронное рассеяние, рассеяние на дефектах и др.) и характеризует однородное уширение полос плазмонного поглощения.

Условию плазмонного резонанса отвечает минимум знаменателя в формуле (1.1) для диэлектрической поляризуемости частицы [20,35,38-39]:

$$[\varepsilon^I(\omega) + 2\varepsilon_m]^2 + [\varepsilon^{II}(\omega)]^2 \rightarrow \min \quad (1.3)$$

который достигается при равенстве действительной части диэлектрической проницаемости металла и диэлектрической проницаемости среды:

$$\varepsilon^I(\omega_{\text{ПР}}) = -2\varepsilon_m \quad (1.4)$$

Комбинируя выражения (1.2) и (1.4), можно получить формулу (1.5) для частоты плазмонного резонанса $\omega_{\text{ПР}}$ [20,35,38-39]:

$$\omega_{\text{ПР}} = \omega_p(2\varepsilon_m + 1)^{-1/2} \quad (1.5)$$

Переходя к длине волны $\lambda_{\text{ПР}}$ и учитывая, что $\varepsilon_m = n_m^2$, где n_m – показатель преломления среды, можно записать [20,35,38-39]:

$$\lambda_{\text{ПР}} = \frac{\omega_p}{2\pi c} \sqrt{2n_m^2 + 1} \quad (1.6)$$

Из этой формулы явно следует, что положение максимума полосы плазмонного поглощения чувствительно к изменению значения ε_m . Влияние диэлектрических характеристик среды на оптические свойства монодисперсных золей золота (сферические частицы диаметра $16 \pm 1,2$ нм, диспергированные в различных органических растворителях) подробно исследовались в работе [41]. Было

обнаружено, что увеличение показателя преломления среды n приводит к сдвигу максимума полосы плазмонного поглощения наночастиц Au в длинноволновую область и увеличению экстинкции, что проявляется в изменении цвета золь от красного и пурпурного до фиолетового.

Важным следствием соотношения (1.6) является наличие диапазона размеров наночастиц (до 20 – 30 нм), в котором при увеличении диаметра наблюдается только возрастание сечения ослабления света, и не происходит сдвига максимума полосы плазмонного поглощения (так называемый, коротковолновый предел) [20,35,38-40]. Эти размеры соответствуют области применимости дипольного приближения теории Ми. Дальнейшее укрупнение наноструктур приводит к постепенному сдвигу полосы поглощения в длинноволновую область и росту вклада мультипольных составляющих в их оптические характеристики (вследствие того, что электромагнитное поле внутри частицы перестает быть однородным, квазистатическое приближение более не выполняется) [20,35,38-40,42]. Такой эффект называют внешним, поскольку он полностью определяется отношением длины падающего света к диаметру наночастицы.

Было показано [20,35,38-40], что в рамках дипольного приближения теории Ми основной вклад в ослабление света сферическими наночастицами вносит поглощение, тогда как вклад рассеяния пренебрежимо мал. Это связано с тем, что сечения поглощения и рассеяния пропорциональны радиусу в 3-й и 6-й степени, соответственно (1.7):

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs}(\sim r^3) + \sigma_{sca}(\sim r^6) \approx \sigma_{abs} \quad (1.7)$$

Так, для наночастиц золота и серебра с размерами ~50 нм и ~80 нм вклады рассеяния и поглощения становятся сопоставимыми [20,38].

Для золь, состоящего из N одинаковых частиц, диспергированных в объеме V , оптическая плотность раствора A согласно закону Бугера-Ламберта-Бера равна [20]:

$$A = 0,434 \frac{Nl}{V} \sigma_{abs} \quad (1.8)$$

В случае полидисперсных золей, характеризующихся функцией распределения наночастиц по размерам $\rho(r)$, необходимо учитывать вклад каждой фракции в суммарное поглощение:

$$A = 0,434 \frac{l}{V} \int \rho(r) \sigma_{abs} dr \quad (1.9)$$

Анализ формул (1.1), (1.8) и (1.9) показывает, что плазмонные свойства наночастиц металлов определяются их комплексной диэлектрической проницаемостью $\varepsilon(\omega)$, которая в классическом приближении, изложенном выше, принимается равной комплексной диэлектрической проницаемости массивного металла [20,35,38-39]. Однако для малых наночастиц ($d < 20-30$ нм) диэлектрическая проницаемость отличается от объемного значения и зависит от радиуса частицы ($\varepsilon_{нч}(\omega, r)$) [20,35,38-39]. В спектрах плазмонного резонанса такой внутренний размерный эффект проявляется в виде уширения и снижения интенсивности полос поглощения при уменьшении размеров наночастиц [20,35,38-39,43-44]. На рисунке 1.2 приведены типичные оптические спектры двух золей золота с одинаковой общей концентрацией металла, но разными размерами коллоидов. Более интенсивный и одновременно менее широкий спектр №1 принадлежит золю, размеры наночастиц в котором больше, чем в золе, характеризующемся спектром №2.

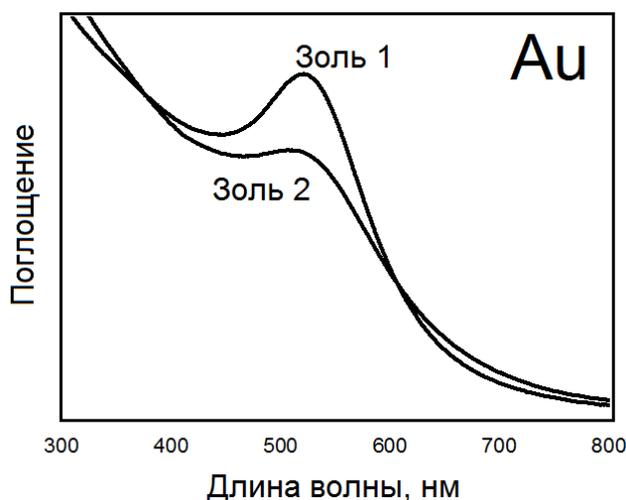


Рисунок 1.2 – Оптические спектры поглощения двух золей золота, отличающихся размерами наночастиц

Главной причиной внутреннего размерного эффекта является появление дополнительного канала, приводящего к затуханию плазмонных колебаний, связанного с рассеянием электронов от поверхности, поскольку диаметр наночастицы оказывается сопоставимыми с длиной свободного пробега электрона. Этот вклад учитывается путем введения размерно-зависимой константы затухания (формула 1.10) [20,38,43-44]:

$$\Gamma_{\text{нч}}(\mathbf{r}) = \Gamma_{\text{bulk}} + \Gamma_{\text{size}} = \Gamma_{\text{bulk}} + \frac{A v_F}{r} \quad (1.10)$$

где Γ_{bulk} – константа затухания, соответствующая объемному металлу, Γ_{size} размерно зависимая константа затухания, A – эмпирический параметр, v_F – скорость Ферми.

Подчеркнем, что реальное положение резонансной частоты в случае малых наночастиц сильно зависит от химического состояния металлической поверхности и может смещаться как в сторону бóльших длин волн (батохромный сдвиг), так и в сторону меньших (гипсохромный сдвиг) [39]. Адсорбция некоторых газов, например, озона, приводит к сдвигу полос плазмонного поглощения в красную область [46], что, по-видимому, связано с изменением положения уровня Ферми при уменьшении концентрации электронов проводимости. К аналогичному результату приводит адсорбция катионов серебра на поверхности наночастиц Ag [47]. Напротив, постепенное восстановление ионов Ag^+ в адсорбированном слое сопровождается увеличением концентрации свободных электронов и отражается в гипсохромном сдвиге полосы плазмонного поглощения. Последний эффект неоднократно наблюдался при синтезе металлических наночастиц путем восстановления катионов металлов (M^{n+}) в растворе и может служить мерой конверсии M^{n+} в металлическую фазу на завершающих этапах сборки [47-48].

Для наночастиц золота диаметром менее 2 нм поверхностное затухание Γ_{size} преобладает над всеми остальными механизмами, что приводит к трансформации полосы плазмонного поглощения в размытое плечо в области 300 – 600 нм [20]. Так, например, кластеры диаметром 1,5 нм (144 атома Au), стабилизированные тиольными монослоями, не обнаруживают плазмонного резонанса в отличие от частиц, содержащих 314 атомов Au ($d \sim 2$ нм) [49].

Для благородных металлов большой вклад в затухание плазмонных колебаний и уширение полос поглощения вносят межзонные переходы электронов с нижележащих $(n-1)d$ -уровней на верхние nsp -орбитали. В случае Au и Cu верхняя граница таких переходов перекрывается с нижним краем плазмонного поглощения ($\hbar\omega_{\text{ЛВ}} \approx \hbar\omega_{\text{ПР}}$), тогда как для серебра $\hbar\omega_{\text{ЛВ}} > \hbar\omega_{\text{ПР}}$ [35] (таблица 1.2). Это приводит к тому, что плазмонные спектры золей серебра значительно более интенсивны, чем золота и меди. На рисунке 1.3 показаны характерные спектры дипольного резонанса сферических наночастиц золота и серебра при одинаковой общей концентрации металла. Полоса поглощения золотых коллоидов несимметрична и включает две основные области – межзонных переходов ($5d \rightarrow 6sp$) и плазмонную область [20] (рисунок 1.4). Для наночастиц Ag область переходов ($4d \rightarrow 5sp$) находится при длинах волн менее 300 нм и практически не перекрывается с пиком плазмонного резонанса [35].

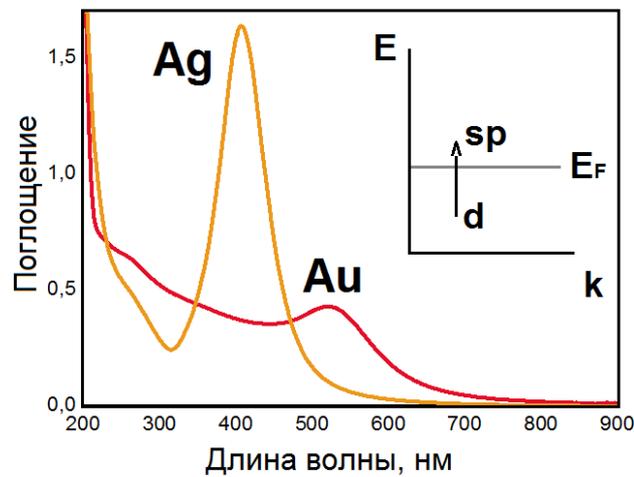


Рисунок 1.3 – Сравнение спектров поверхностного плазмонного резонанса наночастиц серебра и золота. На вставке схематично показаны межзонные переходы $(n-1)d \rightarrow nsp$

Таблица 1.2 Сопоставление энергий, соответствующих возбуждению плазмонных резонансов, с энергиями межзонных переходов для меди, серебра и золота

Металл	Cu	Ag	Au
$\hbar\omega_{\text{ЛВ}}$, эВ [35]	2,1	3,9	2,4
$\hbar\omega_{\text{ПР}}$, эВ	2,1 (570 нм)	3,0 (410 нм)	2,4 (520 нм)

Для наночастиц золота величина оптической плотности (A_{400}) при длине волны $\lambda = 400$ нм (в спектральной области, где поглощение обусловлено, в основном, межзонными переходами) может быть использована для независимой оценки концентрации металлического золота в растворе [50-53]. В работах [52-53] было показано, что определение содержания Au(0) по значению A_{400} обладает высокой точностью даже в присутствии ионов Au(III), что является принципиально важным обстоятельством при исследовании кинетики формирования коллоидов. Вместе с тем, на точность и воспроизводимость результатов существенно влияет химическое состояние поверхности наночастиц (например, модификация макромолекулами полимеров) [52]. Необходимо отметить, что применение данного подхода для оценки концентрации Au(0) оказывается ограниченным в случае ультрамалых наночастиц менее 1,5 нм [53]. Также нужно заметить, что измерения будут сопряжены с большой ошибкой, если в растворе присутствуют соединения, поглощающие в спектральном диапазоне межзонных переходов (например, тетрахлоораурат-ионы). Однако присутствие смешанных хлоридно-гидроксидных комплексов $[Au(OH)_xCl_{4-x}]^-$, а также комплексов Au(III) с триазольными группами не мешает определению Au(0), поскольку их полосы поглощения смещены в ультрафиолетовую область [54].

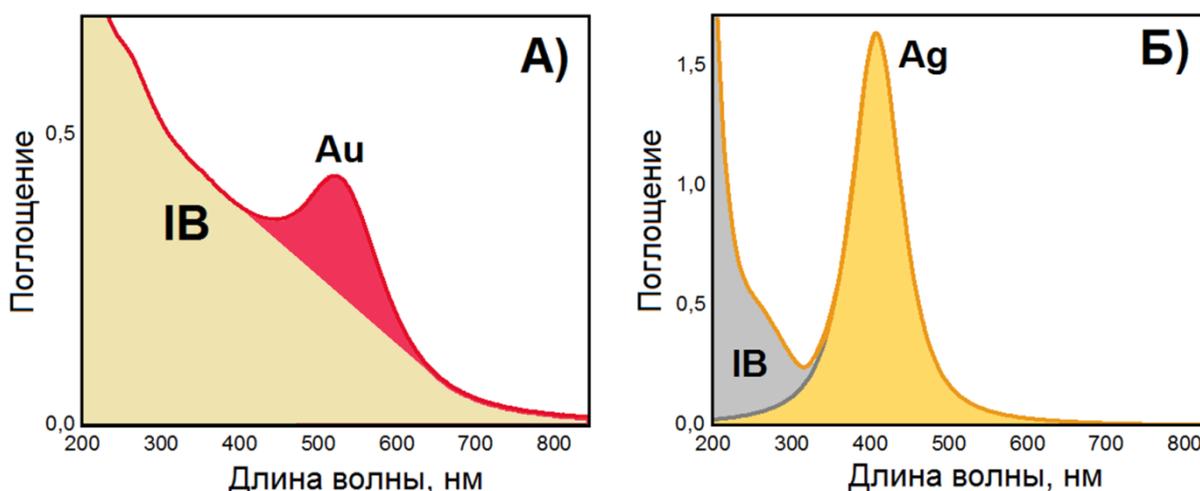


Рисунок 1.4 – Области плазмонного поглощения и межзонных (IB) переходов для наночастиц золота и серебра [20,35]

Несмотря на указанные выше ограничения, в системах, характеризующихся близкими размерами частиц и схожим химическим составом (например, с одним и

тем же полимерным стабилизатором), концентрация Au(0) может быть надежно определена по величине оптической плотности A_{400} . По данным работы [52] ошибка определения содержания металла, связанная с различием в размерах наночастиц в диапазоне 2 – 10 нм, не превышает 5-6%. В недавней статье [53], была продемонстрирована универсальность данного подхода в случае наночастиц разной формы (сферы, звезды, стержни, диски и треугольники), а также их агрегатов.

Анализ интенсивностей пиков плазмонного резонанса и локального минимума, наблюдающегося в области межзонных переходов (400 – 450 нм), позволяет получить независимую информацию о размерах сферических наночастиц Au [55-57]. Так в работе [55] был предложен удобный и быстрый метод оценки среднего диаметра наночастиц в широком диапазоне от ~3 до 100 нм основанный на сопоставлении величины оптической плотности при длине волны, отвечающей максимуму полосы плазмонного поглощения, и $\lambda = 450$ нм.

Вместе с тем для серебра межзонные переходы приходятся на ультрафиолетовую область, в которой, как известно, начинают поглощать многие органические молекулы. Это обстоятельство, а также тот факт, что пик плазмонного резонанса наночастиц Ag гораздо интенсивнее межзонных переходов затрудняет определение концентрации металлического серебра в растворе. Тем не менее, в ряде случаев этот подход успешно использовался для оценки содержания Ag(0) [58].

Таким образом, краткий обзор плазмонных свойств наночастиц золота и серебра показывает, что на основе информации, извлекаемой из оптических спектров зольей, могут быть сделаны выводы о наиболее вероятных размерах, концентрации нульвалентного металла в растворе, а также глубине процессов восстановления ионов на металлической поверхности, что имеет принципиальное значение для исследования кинетики процессов формирования новой фазы.

1.2 Общие подходы к получению и стабилизации наночастиц металлов

Свойства нанокompозитных материалов, содержащих наночастицы металлов, во многом определяются размерами наноструктур и их пространственной организацией. Это определяет необходимость как разработки методов синтеза, в которых путем варьирования термодинамических и кинетических параметров достигается контроль процессов сборки новой фазы на разных этапах, так и совершенствования подходов к стабилизации наноразмерного состояния.

К настоящему времени сложились две универсальные стратегии получения разнообразных наноструктур – диспергирование (или путь «сверху-вниз») и конденсация («снизу-вверх») [1]. Суть первой заключается в измельчении до наноразмеров более крупных частиц. Так к данному подходу можно отнести механическое дробление, ультразвуковое (сонохимическое) диспергирование, лазерную абляцию [1] и др. Подход «снизу-вверх» предполагает сборку наночастиц из атомов и малых кластеров. К нему относятся, например, осаждение вещества из газовой фазы на специальные подложки, разнообразные способы получения наночастиц переходных и благородных металлов, основанные на восстановлении их ионов в водных или спиртовых средах различными агентами (борогидрид натрия, цитрат натрия, аскорбиновая кислота, гидразин, формальдегид и др.) [1], а также радиационно-химический и фотохимический методы синтеза металлических наночастиц, где в качестве восстановителей ионов металлов выступают продукты радиолиза или фотолиза [37,59-62]. В случае генерации наночастиц металлов в растворе требуется, чтобы, во-первых, полученные золи проявляли агрегативную и седиментационную устойчивость, а во-вторых, имели бы узкое распределение частиц по размерам [1]. Эта проблема решается путем добавления в систему различных стабилизирующих агентов, молекулы которых способны эффективно связываться с поверхностью наночастиц на определенном этапе их формирования [1,32].

Химическое восстановление ионов металлов, очевидно, является наиболее простой и доступной процедурой получения металлических наночастиц [63]. К классическим способам синтеза наночастиц золота относится метод, разработанный Туркевичем [64], заключающийся в восстановлении водных

растворов золотохлористоводородной кислоты HAuCl_4 цитратом натрия (цитрат-ион выступает также в роли стабилизатора коллоидного состояния). Наночастицы золота, получаемые по методике, изложенной в оригинальной статье [64], имеют средний размер около 20 нм и придают раствору ярко красную (винную) окраску. Несомненным достоинством данного подхода является возможность приготовления наночастиц различного размера (от 12 до 100 нм) посредством варьирования соотношения концентраций прекурсора и восстановителя [65]. Вместе с тем, метод Туркевича не подходит для синтеза малых (3 – 10 нм) и ультрамалых (1 – 3 нм) наночастиц ввиду того, что цитрат-ион относительно плохо адсорбируется на поверхности золота. Большинство подходов к получению таких коллоидов основываются на восстановлении ионов Au(III) борогидридами в присутствии стабилизаторов, обладающих высоким адсорбционным средством к золоту, например, молекул, содержащих $-\text{SH}$ группы [2]. Так, одним из наиболее известных способов, позволяющих получать наночастицы Au с размерами от 1,5 до 5 нм, является метод Бруста-Шиффрина, заключающийся в восстановлении ионов Au(III) в двухфазной водно-органической системе борогидридом натрия (NaBH_4) в присутствии додекантиола [66]. Борогидридный способ также широко распространён при синтезе наночастиц серебра [1]. Вместе с тем, к его недостаткам относится неизбежное загрязнение металлических структур примесями бора. В качестве одного из наиболее «чистых» химических восстановителей ионов Ag(I) и Au(III) может быть назван гидразингидрат ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), продуктами окисления которого являются азот и вода [1]. Однако использование $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и NaBH_4 возможно только при щелочных значениях pH реакционных систем, что, в случае переходных металлов, неизбежно приводит к побочному образованию оксидной фазы [1].

Хорошо известно, что зарождение наночастиц может происходить по двум разным механизмам – гетерогенному или гомогенному [1]. В первом случае в системе изначально присутствуют поверхности раздела (например, ультрамалые частицы оксидной фазы [67]), выступающие центрами зарождения и последующего роста новой фазы. Гомогенный механизм, напротив, предполагает формирование зародышей непосредственно в объеме. В обоих случаях процессам нуклеации предшествует метастабильное состояние исходной системы [68].

Согласно классической теории нуклеации [68], развитой в работах Дж. Гиббса и М. Фольмера появлению фазы предшествует образование критических зародышей радиуса r_c , удовлетворяющего условию максимума соотношения (1.11), которое выражает работу образования зародыша радиуса r :

$$\Delta G(r) = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\Delta \mu}{V_m} \quad (1.11)$$

$$r_c = \frac{2\gamma V_m}{\Delta \mu} \quad (1.12)$$

где γ – поверхностное натяжение, $\Delta \mu$ – разность химических потенциалов вещества в старой и новой (макроскопической) фазе (глубина внедрения в метастабильную область) V_m – молярный объем. Таким образом, для зародышей, радиус которых не превышает критический, предпочтительно уменьшение размеров, тогда как частицы с радиусом большим, чем r_c , имеют более низкий химический потенциал по сравнению с исходной фазой и могут дальше расти за счет ее вещества [68].

В рамках классического рассмотрения процессов нуклеации В. Ла Мером [63,69-71] была предложена модель, описывающая формирование золь металлов в условиях гомогенного зародышеобразования (химическое восстановление). Согласно этой модели в роли главных «строительных блоков» для наночастиц выступают атомы металла (M^0). На основе анализа изменения концентрации атомов металла ($C(M^0)$) в ходе синтеза могут быть выделены ключевые стадии зародышеобразования и роста новой фазы. На рисунке 1.5 показана характерная кривая, описывающая эволюцию $C(M^0)$ со временем. Так на начальном этапе в результате реакций восстановления образуются атомы M^0 . При достижении концентрацией $C(M^0)$ точки пересыщения $C(M^0 \text{ min})$ в системе начинает происходить агрегация атомов, которая приводит к образованию небольших кластеров M_n . Далее величина $C(M^0)$ быстро падает до порогового уровня пересыщения $C(M^0 \text{ min})$, после чего формирование новых зародышей подавляется. Заключительная стадия характеризуется преобладанием процессов роста кластеров и наночастиц за счет присоединения атомов металла к их поверхности.

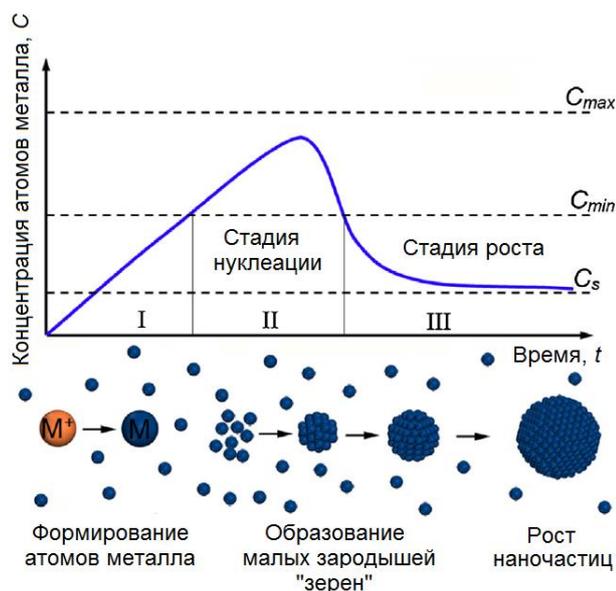


Рисунок 1.5 – Диаграмма Ла Мера формирования наночастиц [63]

Таким образом, основная идея модели Ла Мера заключается во временном разграничении процессов нуклеации и роста. Эффективное разделение этих стадий способствует получению наночастиц с более узким распределением по размерам. Очевидно, что монодисперсность систем должна увеличиваться при более высокой скорости нуклеации, а также подавлении агрегации на этапе созревания наночастиц (рисунок 1.6) [63,70].

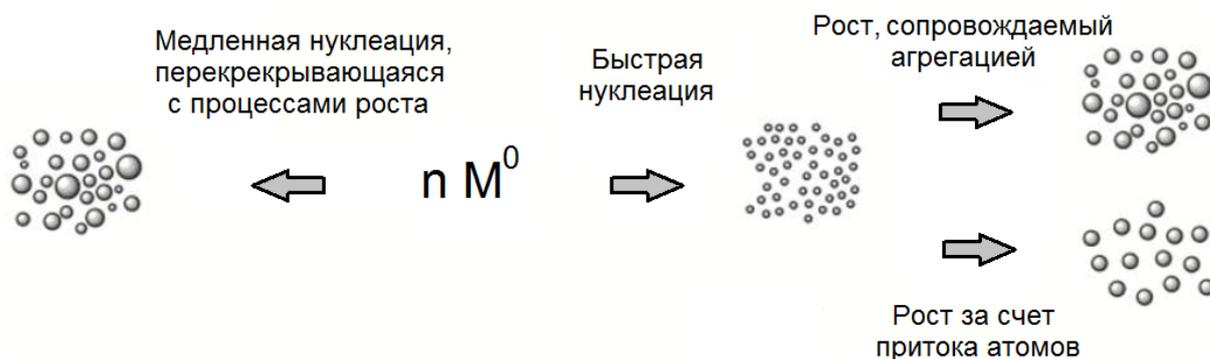


Рисунок 1.6 – Влияние скорости нуклеации на размеры генерируемых наночастиц

Следует отметить, что помимо кинетических и термодинамических аспектов, непосредственно связанных с протеканием реакций восстановления ионов M^{n+} (активности восстановителя, отношения концентраций $[M^{n+}]/[Red]$, температуры, вязкости, ионной силы и др.), принципиальное значение для условий сборки металлических наночастиц имеет характер взаимодействий, возникающих между

поверхностью малых кластеров и наночастиц и молекулами, выполняющими роль стабилизаторов наноразмерного состояния. Более того, разница в энергии адсорбции молекул стабилизатора на различных гранях кристалла может обеспечивать преимущественный рост или коалесценцию частиц вдоль определенных кристаллографических направлений и, таким образом, способствовать образованию несферических наночастиц [72-73]. Так, например, β -циклодекстрин существенно влияет на морфологию наноструктур серебра, что заключается в селективном росте некоторых граней [73]. Другой пример относится к синтезу несферических наночастиц Ag в чувствительных к температуре привитых полимерных щетках [72]. В то же время стабилизаторы, являющиеся эффективными лигандами по отношению к ионам металла и обладающие сильным адсорбционным сродством к поверхности наночастиц [54,74-75], обычно способствуют генерации относительно небольших квазисферических наноструктур.

В случае проведения синтеза в водных растворах на значения реальных редокс потенциалов реагентов, координационное окружение ионов металлов, а также состояние металлической поверхности и долговременную стабильность коллоидов обычно существенное влияние оказывает pH среды. pH является эффективным и удобным в экспериментальном отношении параметром, варьирование которого обеспечивает получение наночастиц с заданными свойствами [76-80]. Так в работе [77], посвященной фотохимическому синтезу наночастиц золота в присутствии лимонной кислоты, было показано, что генерация наиболее мелких и узкодисперсных коллоидов обеспечивается в слабокислой среде при pH 5, тогда как увеличение кислотности приводит к резкому росту их размеров. С этим согласуется другое исследование, авторы которого установили, что применение цитратного буфера (pH 5,5) способствует эффективному контролю размеров и формы наночастиц Au [81]. Кроме того сообщалось о существенном влиянии кислотности среды на долгосрочную коллоидную устойчивость зольей Au и Ag [82].

Наряду с низкомолекулярными лигандами широкое применение в качестве стабилизирующих агентов по отношению к наноразмерным частицам благородных

и переходных металлов получили синтетические и природные полимеры [1,32]. Для полиэлектролитов и растворимых в воде неионогенных полимеров, функциональные группы которых способны принимать участие в кислотно-основных равновесиях, характер взаимодействия макромолекул с поверхностью наночастиц определяется наличием заряда у функциональных групп, приобретаемого вследствие их протонирования или диссоциации. Такие полимеры также могут изменять конформацию цепей при изменении pH среды. В многочисленных исследованиях [32, 60-61, 74-75, 83-89] было показано, что восстановление ионов металлов в присутствии полимерных матриц может быть эффективным и универсальным способом размерно-контролируемого синтеза наночастиц. Экранирование макромолекулами полимеров поверхности кластеров и наночастиц препятствует их коалесценции (стерическая стабилизация), если же функциональные группы полимера несут заряд, то происходит и дополнительная электростатическая стабилизация [32]. К числу распространённых полимерных стабилизирующих агентов относятся полиэлектролиты: полианионы – полиакриловая кислота, полиметакриловая кислота, поликатионы – полиэтиленмин, полиаллиламин, поли(диаллилдиметиламмонийхлорид); синтетические неионогенные полимеры – поливинилпирролидон, поливинилимидазол, поливинилтриазол, поливиниловый спирт [32, 60-61, 74-75, 83-88].

Отдельно следует сказать о растущем интересе к нанокompозитам на основе природных макромолекул и полимеров (ДНК, полисахариды [80, 90-93]) ввиду их биологической совместимости и биоразлагаемости. Это обуславливает возможности применения таких материалов в медицинских технологиях в качестве антибактериальных препаратов, доставщиков лекарств и меток. Интенсивное развитие получают методы, в которых биополимеры выполняют двойную роль – стабилизаторов наночастиц и одновременно восстановителей ионов металлов («зеленый» синтез) [94]. Так, например, сообщалось о получении наночастиц золота в присутствии химически модифицированных матриц на основе хитозана – полисахарида, содержащего в своей структуре аминогруппы [92]. Другой перспективной матрицей является крахмал саго, в водных дисперсиях которого были синтезированы наночастицы Ag [93].

В последние годы большое внимание уделяется получению наночастиц в интерполимерных, и в частности, интерполиэлектролитных, комплексах (ИПК), содержащих ионы металлов [54,83,95-98]. Основными преимуществами использования ИПК в качестве стабилизирующих матриц является возможность сочетания полезных свойств различных по своей природе полимеров, а также «настройки» взаимодействия функциональных групп макромолекул с ионами металлов и поверхностью наночастиц [54,83,95-98]. Так, микро- и наноразмерные агрегаты ИПК, образованные макромолекулами неионогенных полимеров и полиэлектролитов, проявляют высокую чувствительность к рН, природе растворителя и ионной силе и могут быть перспективными объектами для доставки лекарств и тераностики [99-104].

Важные теоретические принципы, описывающие взаимодействие макромолекул полимеров с наночастицами в процессе их формирования, получившие название модели псевдоматричных процессов, были разработаны в 1990-х годах И.М. Паписовым и А.А. Литмановичем [105-107]. Ключевое место в этой модели занимает рассмотрение кооперативных нековалентных ван-дер-ваальсовых, ион-дипольных и кулоновских взаимодействий макромолекулярных цепей с поверхностью наночастиц металлов. Преобладание тех или иных стабилизирующих комплекс «макромолекула – наночастица» взаимодействий определяется природой полимера, а также величиной поверхностного заряда наночастиц. Псевдоматричный характер процессов формирования новой фазы в водных растворах полимеров предопределяет возможность получения наносистем с узким распределением по размерам вследствие экранирования наночастиц при образовании термодинамически выгодных комплексов с макромолекулами. Установлено [105-107], что эффективное связывание обладающей удельным зарядом поверхности наночастиц с макромолекулами полимеров происходит по мере достижения сферическими частицами некоторого критического диаметра, определяемого природой системы и условиями синтеза (температура, ионная сила раствора, концентрация полимера). Согласно этой концепции, чем выше энергия взаимодействия макромолекул с поверхностью новой фазы, тем на более ранних стадиях формирования наночастиц происходит их стабилизация, и, как следствие, тем меньшим оказывается размер генерируемых наноструктур [105-107]. В рамках

модели псевдоматричных процессов была получена количественная связь между площадью поверхности частицы и свободной удельной энергией G (Дж/м²) образования комплексов «макромолекула-наночастица». Так, типичными для G являются значения в диапазоне от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², что составляет всего лишь процентные доли от характерных величин удельной поверхностной энергии на границе металл-вода [105]. Тем не менее, даже такой малый энергетический эффект, по-видимому, способен обеспечить в псевдоматричных процессах генерацию наночастиц малых (1-10 нм) размеров.

Однако, помимо относительно слабых кооперативных ван-дер-ваальсовых и ион-дипольных взаимодействий, макромолекулы могут адсорбироваться на поверхности наночастиц за счет более сильных связей, например, ионных или координационных. Первые, очевидно, будут играть принципиальную роль в случае, если металлическая поверхность и макромолекула противоположно заряжены. Модель, описывающая такие взаимодействия, была развита в работе [108]. В частности, было показано, что в зависимости от величины плотности заряда на поверхности, а также радиуса идеализированной наносферы макромолекулы могут по-разному контактировать с частицами. Так при достаточно высокой плотности заряда формируется прочно связанный комплекс, в котором полимер оборачивает сферу несколькими витками.

Второй тип взаимодействий характерен для макромолекул, функциональные группы которых обладают выраженными электронодонорными свойствами и являются эффективными лигандами по отношению к катионам металлов. За счет этого они способны образовывать координационные связи с ионами металла, адсорбированными на поверхности наночастиц [47,54,74]. Также обратим внимание на то, что дополнительный вклад в стерическую стабилизацию зольей могут вносить более слабые гидрофобные взаимодействия остовов полимерных цепей с металлической поверхностью [74].

Таким образом, анализ литературы, проведенный в данном разделе, свидетельствует, с одной стороны, о широких возможностях подходов к получению наночастиц, основанных на восстановлении катионов металлов в водных растворах за счет возможности варьирования кинетических и

термодинамических параметров реакции, а с другой – об универсальности методов стабилизации наноразмерного состояния, основанных на взаимодействии наночастиц с макромолекулами полимеров. Следующая глава будет посвящена обсуждению радиационно-химического метода получения золей металлов.

1.3 Радиационно-химический поход к получению наночастиц металлов и металлополимерных нанокомпозитов

Суть радиационно-химического способа синтеза наночастиц металлов заключается в восстановлении ионов металлов в конденсированных средах (как водных, так и органических) в присутствии стабилизирующих агентов (наиболее часто в их роли выступают полимеры) при действии ионизирующих излучений различной природы (рентгеновское излучение, гамма-излучение, высокоэнергетические электроны) [37,59]. Поскольку растворитель является основным компонентом облучаемых систем, формирование наночастиц обеспечивается, в основном, продуктами его радиолиза, обладающими высокими восстановительными потенциалами, среди которых ключевыми являются сольватированные (и, в частности, гидратированные) электроны, а также органические радикалы (например, спиртовые радикалы, образующиеся в ходе радиолиза алифатических спиртов) [37,59]. Таким образом, принципиальным преимуществом радиационно-химического подхода к получению зольей металлов являются химическая «чистота» основного восстановителя и его значительный отрицательный потенциал, что, во-первых, обуславливает отсутствие необходимости в дальнейшей очистке нанокомпозитов, а, во-вторых, открывает пути для приготовления наночастиц ряда переходных металлов (Ni, Co, Cu), ионы которых трудно восстановить химическим путем [37]. Кроме того, данный метод предоставляет исследователям возможность удобного в экспериментальном отношении контроля процессов сборки наночастиц путем варьирования кинетических и термодинамических параметров синтеза, например, величины и мощности поглощенной дозы, соотношения выходов сильных и слабых восстановителей. Подробнее физико-химические аспекты метода рассматриваются в разделе 1.3.1.

То, что глубина процессов восстановления катионов металлов непосредственно определяется величиной поглощенной дозы, позволяет использовать радиационно-химический подход не только в синтетическом плане, но также при изучении кинетики формирования наночастиц на начальных этапах. Значительный вклад в фундаментальные исследования процессов зарождения

новой фазы внесли методы импульсного радиолиза, суть которых заключается в воздействии на систему импульсом электронов за короткий промежуток времени (как правило, не превышающий микросекунд) и последующем анализе быстрых химических превращений спектроскопическими методами в режиме реального времени. Так, например, с помощью импульсного радиолиза с регистрацией оптического поглощения для многих переходных металлов (Ag, Cu, Ni, Co и др.) были идентифицированы и охарактеризованы короткоживущие квазимолекулярные кластеры, состоящие всего из нескольких атомов [109-110]. Детально механизмы радиационно-индуцированного восстановления ионов металлов на примере серебра (I) и золота (III) обсуждаются в разделе 1.3.2.

Раздел 1.3.3 данной главы посвящен анализу влияния макромолекул полимеров на процессы формирования металлических коллоидов. В разделе 1.3.4 приводится краткое рассмотрение особенностей процессов радиационно-индуцированной полимеризации в водных средах. Завершает обзор обоснование выбора ПВТ в качестве стабилизирующей матрицы для наночастиц золота и серебра (раздел 1.3.5).

1.3.1 Физико-химические аспекты радиационно-химического формирования наночастиц металлов

Поскольку при радиационно-химическом синтезе наночастиц в качестве среды наиболее часто выступают водные растворы, целесообразно более подробно рассмотреть физико-химические аспекты радиолиза таких систем. Действие ионизирующих излучений на разбавленные водные растворы, содержащие катионы металлов (M^{n+}), приводит к образованию ионных и радикальных частиц, которые далее участвуют в реакциях с M^{n+} . В данной работе исследуемые образцы облучались рентгеновским излучением с эффективной энергией фотонов 20 кэВ, поэтому целесообразно подробнее рассмотреть основные процессы, протекающие при облучении воды и разбавленных водных растворов высокоэнергетическими фотонами с относительно низкими значениями линейной передачи энергии (ЛПЭ).

На первой стадии радиолиза происходит поглощение кванта рентгеновского излучения молекулой H_2O , которое приводит к возникновению катион радикала (H_2O^+) и электрона, либо к генерации электронно-возбужденного состояния (физическая стадия) [111]. Следует подчеркнуть, что в области энергии фотонов 10-50 кэВ доминирующим механизмом первичного взаимодействия со средой является фотоэффект, для которого характерна очень сильная зависимость сечения поглощения и, соответственно, массового коэффициента поглощения (в первом приближении $\mu_{en}/\rho \sim Z^3$ [111]). Такая сильная зависимость отсутствует для гамма-излучения (основной механизм – эффект Комптона) и быстрых электронов, что надо учитывать при сопоставлении данных, полученных с использованием различных видов излучения, в особенности, для систем, содержащих ионы металлов с большой величиной Z , поскольку это не только влияет на величину поглощённой дозы, но и может приводить к существенной локальной неоднородности распределения поглощенной энергии в системах, содержащих «тяжелые» наночастицы [112].

В любом случае образующиеся фотоэлектроны (или комптоновские электроны) с широким спектром энергий порождают следующие акты ионизации. Необходимо подчеркнуть, что основную роль в химических процессах играют вторичные электроны, способные вызывать процессы ионизации и возбуждения среды (так, в случае рентгеновского излучения с энергией 20 кэВ один первичный фотон генерирует более 1000 вторичных электронов). Этот этап характеризуется появлением в облучаемой системе наведенных наноструктур (отдельные ионные пары, а также так называемые шпоры и блобы, которые представляют собой скопления ионных пар различного размера и симметрии) и неоднородностью пространственного распределения активных частиц [111] (физико-химическая стадия). Отметим, что ключевую роль на физико-химической стадии играют реакции, протекающие в шпорах в условиях высокой локальной концентрации продуктов радиолиза.

Здесь можно отметить, что важнейшей обобщенной характеристикой особенностей физико-химической стадии является величина ЛПЭ, которая не слишком сильно отличается для высокоэнергетических фотонов (гамма излучение

и рентгеновское излучение с энергией более 10-20 кэВ), а также быстрых электронов (с энергией более 10 кэВ) – во всех этих случаях она не превышает 1-2 эВ/нм. Также во всех этих случаях энергия веществу преимущественно передается вторичными электронами с качественно сходным энергетически спектром [111].

Важной временной границей при радиоллизе воды и разбавленных водных растворов являются 10^{-7} с, отвечающие переходу системы от неомогенной физико-химической стадии к гомогенной химической стадии [111]. К этому моменту заканчиваются все реакции в шпорах, и происходит выход нерекombинировавших частиц в объем (переход от локальных концентраций к средним). К данному времени также относится и основная количественная характеристика радиационно-химических реакций в объеме раствора – первичный или истинный радиационно-химический выход, равный числу возникших частиц к моменту завершения физико-химической стадии при поглощении системой определенной энергии излучения [111,113]:

$$G = (dC/dD)_{D \rightarrow 0} \quad (1.13)$$

где C – концентрация частиц в единице массы раствора, D – поглощенная доза излучения. Величину G принято выражать во внесистемных единицах – числе частиц (молекул, радикалов ионов) на 100 эВ поглощенной энергии (1 частица/100 эВ $\approx 1.04 \cdot 10^{-7}$ моль/Дж).

Для воды и разбавленных водных растворов состав и выходы основных продуктов радиолиза в объем (после завершения реакций в шпорах), хорошо известны [37,59,111,113]. Основными продуктами на этой стадии являются следующие частицы:



причем $\bar{e}(aq)$ и $\cdot\text{OH}$ образуются с наибольшими выходами в широком диапазоне значений pH (4 – 9). Необходимо отметить, что выходы этих продуктов практически одинаковы для излучений с ЛПЭ < 0.5 эВ/нм (гамма-кванты, ускоренные электроны) и составляют примерно 2,8 для $\bar{e}(aq)$ и $\cdot\text{OH}$, 0,6 для $\text{H}\cdot$ и 0,8 для H_2O_2 (эти значения приняты в качестве «канонических» [113]). Между тем

для рентгеновского излучения с энергией 10 - 40 кэВ эти величины могут отличаться примерно на 20-40% [114], хотя качественно картина остается сходной. В сильноокислых средах ($\text{pH} < 2$) выход гидратированных электронов в объем подавлен ввиду реакции (1.15), протекающей в шпорах [111,113]:



Среди продуктов радиолиза наиболее сильными восстановителями являются гидратированные электроны (стандартный потенциал $E^0(\text{H}_2\text{O}, 1/2\text{H}_2/e_{aq}, \text{H}_3\text{O}^+) = -2,87\text{В}$ (СВЭ) [115]). Образование гидроксильных радикалов, обладающих выраженными окислительными свойствами, многократно снижает эффективность процессов восстановления катионов металлов и формирования наночастиц [37,59]. Для подавления $\cdot\text{OH}$ радикалов в раствор добавляют различные акцепторы (алифатические спирты, соли органических кислот). Перечисленные вещества быстро реагируют с гидроксильными радикалами (константы реакций близки к диффузионно-контролируемому значению) с образованием вторичных органических радикалов, проявляющих свойства восстановителей [37]:



Радиационно-химическое формирование золь металлов наиболее часто обсуждается в рамках механизма гомогенного зародышеобразования и может быть представлено в виде совокупности реакций нуклеации и последующего роста наночастиц [37,59]. Рассмотрим принципиальную схему процессов, протекающих при воздействии ионизирующих излучений на водно-спиртовые растворы, содержащие катионы M^{n+} переходного металла. Так, на первом этапе происходит постепенное восстановление катионов M^{n+} до нейтральных атомов гидратированными электронами или некоторыми вторичными радикалами (реакция 1.18) [37,59]:



Изолированные атомы и ионы металлов в дальнейшем коалесцируют часто с образованием кластеров определенной структуры («магические кластеры») (реакции 1.19 – 1.22) [37,59]:



По мере формирования границы раздела фаз все более значимую роль получают процессы адсорбции и восстановления ионов металла на поверхности растущей фазы (реакция 1.23):

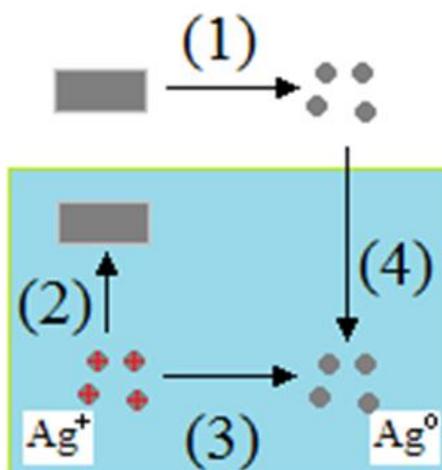


Рисунок 1.7 – Термодинамический цикл для расчета потенциала $E^0 Ag^+/Ag^0$ (при температуре 298,15 К) [116]

Следует иметь в виду, что стандартные потенциалы, отвечающие восстановлению ионов переходных металлов до изолированных атомов, являются сильно отрицательными. По мере укрупнения кластеров и квазичастиц эти значения постепенно сдвигаются к величине стандартного потенциала, соответствующему восстановлению ионов в присутствии объемного металла [59]. На рисунке 1.7 на примере серебра показан термодинамический цикл,

позволяющий оценить стандартный потенциал пары ион Ag^+ /изолированный атом Ag^0 [116]. Цифрами обозначены следующие процессы: (1) атомизация серебра, свободная энергия которой ΔG_{sub} при комнатной температуре составляет 2,60 эВ; (2) восстановление ионов Ag^+ (при участии объемного металла), $\Delta G(2) = -FE^0_{Ag^+/Ag_{bulk}}$; (3) восстановление ионов Ag^+ в изолированные атомы (искомое значение $\Delta G(3)$ отвечает потенциалу $E^0_{Ag^+/Ag^0}$), (4) сольватация атомов серебра (энергия которой мала по сравнению с энергией сольватации иона). Согласно данному циклу, свободная энергия $\Delta G(3)$ равна:

$$\Delta G(3) = \Delta G(1) + \Delta G(2)$$

а стандартный потенциал пары Ag^+/Ag^0 составляет -1,8 В, что на 2,6 В меньше значения (-0,799 В) стандартного потенциала для объемной фазы:

$$\begin{aligned} E^0 \left(\frac{Ag^+}{Ag^0} \right) &= -\frac{1}{F} \left(-FE^0 \left(\frac{Ag^+}{Ag_{bulk}} \right) + \Delta G_{sub} \right) = E^0 \left(\frac{Ag^+}{Ag_{bulk}} \right) - \frac{\Delta G_{sub}}{F} = \\ &= E^0 \left(\frac{Ag^+}{Ag_{bulk}} \right) - \frac{\Delta G_{sub}(\text{эВ}) \cdot 1,602 \cdot 10^{-19}(\text{Дж})}{e(\text{Кл})} = 0,799 - 2,6 = \\ &= -1,8 \text{ В}, \end{aligned}$$

где F – число Фарадея, e – элементарный заряд.

Однако уже для кластера Ag_5^+ [59] величина стандартного потенциала пары Ag_5^+/Ag_5 увеличивается до -0.41 В. Таким образом, процессы восстановления ионов металлов в зависимости от размеров и состояния зародышей новой фазы характеризуются различными потенциалами, принадлежащими промежутку от $E^0_{M^+/M^0}$ (изолированный атом) до $E^0_{M^+/M_{bulk}}$. В силу этого факта по мере формирования наночастиц может меняться и роль различных восстановителей, присутствующих в системе [37,59]. Для большинства металлов стандартный потенциал пары $E^0_{M^+/M^0}$ настолько отрицателен ($E^0_{Ni^+/Ni^0} = -1,7$ В, $E^0_{Co^+/Co^0} = -2,9$ В, $E^0_{Ag^+/Ag^0} = -1,8$ В, $E^0_{Cu^+/Cu^0} = -2,7$ В [37], $E^0_{Au^+/Au^0} = -1.5$ В [117]), что ключевая реакция гомогенного зародышеобразования – возникновение изолированного атома металла, должна осуществляться исключительно при участии наиболее сильного доступного восстановителя, а именно, гидратированного электрона, тогда как более слабые восстановители (спиртовые

радикалы, ацетальдегид) наряду с гидратированными электронами обеспечивают последующий рост кластеров и наночастиц за счет реакций адсорбированных на поверхности ионов M^{n+} , адсорбированных на поверхности [59].

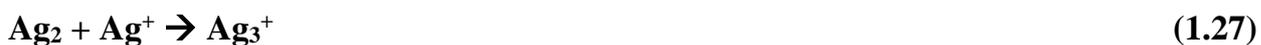
В заключение раздела отметим, что обсуждаемые выше электрохимические потенциалы относятся к аквакомплексам, тогда как во многих случаях в реакциях восстановления участвуют комплексные ионы. Известно, что комплексообразование окисленной формы приводит к снижению значений стандартных потенциалов. Так, например, значения $E^0 \text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag}^0(\text{CN})_2^{2-}$ и $E^0 \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}^0(\text{NH}_3)_2$ для восстановления комплексных ионов серебра до атомов составляют -2,6 В [118] и -2,4 В [119], что на 0,8 и 0,6 В, соответственно, меньше, чем $E^0 \text{Ag}^+(\text{H}_2\text{O})/\text{Ag}^0(\text{H}_2\text{O})$. Этот факт может играть принципиальную роль в определении механизма зародышеобразования наночастиц в присутствии макромолекул полимеров, функциональные группы которых выступают в качестве лигандов по отношению к катионам металлов (раздел 1.2.3).

1.3.2 Механизмы радиационно-химического восстановления ионов Ag(I) и Au(III) и формирования металлических наночастиц

а) Восстановление ионов Ag(I)

Первые эксперименты по исследованию радиационно-индуцированных реакций катионов серебра в водных растворах были выполнены Арнимом Хенглейном в конце 1960-х [120]. В его пионерской работе [120] сообщалось о сложной кинетике восстановления ионов Ag^+ в микро- и миллисекундном диапазоне. Методом спектрофотометрии были зафиксированы некоторые важнейшие интермедиаты (Ag^0 , Ag_2^+) и предложена кинетическая модель, интерпретирующая наблюдаемую динамику оптических спектров [120]:





Однако в более поздних работах Хенглейн опроверг протекание реакций (1.26) и (1.28) [116]. Возможность формирования нейтральных кластеров Ag_2 в присутствии значительного количества невосстановленных ионов Ag^+ также не нашла подтверждения [110,121].

Процессы радиационно-индуцированного зарождения наночастиц серебра активно изучались с привлечением методов импульсного радиолиза (группы А. Хенглейна, Б. Ершова, Ж. Беллони, М. Мостафави и др.) на протяжении нескольких десятилетий (1970 – 2000 гг) [122]. Особый интерес со стороны радиационных химиков именно к этому металлу обусловлен сразу несколькими причинами. Во-первых, редокс-система «одновалентный ион/металл» является наиболее простой для экспериментального исследования и моделирования процессов радиационно-химического восстановления катионов металлов. Во-вторых, заряженные серебряные кластеры, а также изолированные атомы Ag^0 характеризуются интенсивными полосами поглощения в ближнем УФ и видимом диапазоне, что обуславливает возможность широкого использования метода электронной спектроскопии поглощения для их идентификации. Кроме того, некоторые кластеры являются парамагнитными частицами (Ag_2^+ , Ag_3^{2+} , Ag_4^+) и могут быть также охарактеризованы методом электронного парамагнитного резонанса [123].

В работах [109,110,116,121-123] обсуждалось, что формированию металлических наночастиц Ag предшествует образование ряда относительно стабильных заряженных квазимолекулярных кластеров определенного состава («магические» кластеры, содержащие от двух до 8 атомов серебра). Первой же стадией зародышеобразования является генерация изолированных нульвалентных атомов серебра (реакция 1.24). Эта реакция является диффузионно-контролируемой с константой скорости равной $4,8 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [124] (по данным $3,6 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [116,125]). При концентрации ионов $[\text{Ag}^+] \sim 10^{-3} \text{ M}$ время жизни $\text{Ag}^0(\text{aq})$ в водном растворе составляет, по меньшей мере, 10^{-8} с [116,124].

Оптические спектры гидратированных атомов серебра характеризуются широкой полосой поглощения с максимумом при 360 нм [124]. Как показали эксперименты по импульсному радиолизу в микросекундном диапазоне (после импульса длительностью 0,1 мкс) интенсивность этой полосы быстро убывает вследствие протекания реакции (1.25) ($k = 8,5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [124]), (основной канал расхода Ag^0 в водном растворе). В свою очередь кластеры Ag_2^+ вступают в реакцию (1.29) с ионами Ag^+ [124]:



Реакции (1.24), (1.25) и (1.29) относятся к «быстрым» процессам [124] и описывают начальный этап нуклеации. Между тем, коалесценция кластеров Ag_3^{2+} приводит к образованию Ag_4^{2+} (реакция 1.30), время жизни которого составляет ~ 1 с (полоса поглощения при 265 нм). Отметим, что Ag_6^{4+} оказывается неустойчивым ввиду большого положительного заряда, приходящегося всего на 6 атомов Ag [110,124] (реакция 1.30):



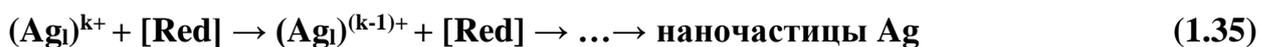
Исчезновение Ag_4^{2+} сопровождается появлением новых полос поглощения при 295 и 325 нм, соответствующих согласно квантово-механическим расчетам кластеру Ag_8^{2+} . Его формирование может быть представлено в виде следующей схемы (реакции 1.31 – 1.32):



Ag_8^{2+} является кинетически наиболее стабильным из семейства магических кластеров серебра. Время его жизни в водном растворе может достигать нескольких десятков минут [110].

Образование наночастиц Ag происходит путем дальнейшего восстановления и коалесценции кластеров и квазиметаллических частиц (реакции 1.33 – 1.35):





Как уже было отмечено ранее, по мере укрупнения зародышей соответствующие потенциалы одноэлектронного восстановления увеличиваются [59]. Таким образом, рост кластеров и наночастиц серебра, за счет восстановления ионов Ag(I) , адсорбированных на поверхности, помимо гидратированного электрона обеспечивают и более слабые восстановители (спиртовые радикалы).

Отдельно следует рассмотреть возможность образования гидратированных атомов серебра за счет реакций с атомами водорода, поскольку значение стандартного потенциала пары $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}\cdot, \text{H}_2\text{O}$, равное $-2,3 \text{ В (СВЭ)}$ [115], с точки зрения термодинамики может обеспечить протекание реакции (1.36):



Очевидно, такой механизм нуклеации может играть принципиальную роль в водных растворах при низких значениях pH – в условиях, когда выход гидратированных электронов из шпор в объем подавлен. Действительно, в работе [126] было показано, что ионы Ag^+ способны эффективно взаимодействовать с атомами водорода в кислых средах с образованием Ag^0 . Однако наличие индукционного периода, связанного с ростом интенсивности поглощения при 360 нм , позволило авторам предположить двухступенчатый механизм восстановления Ag^+ , первая стадия которого заключается в образовании промежуточного комплекса $[\text{AgH}^+]$ (реакция (1.37), $k = 1,5 \cdot 10^{10} \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$). Далее этот комплекс диссоциирует по реакции (1.38), по-видимому, лимитирующей формирование Ag^0 ($k = 2 \cdot 10^7 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$) [126]:



Отметим также, что добавки алифатических спиртов (этанола, изопропанола и метанола) при концентрациях 10^{-2} М не оказывают значимого эффекта на выход гидратированных атомов серебра. Это можно связать с тем, что реакции атомов водорода со спиртами гораздо более медленные ($k \sim 10^7 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$ [127]).

Необходимо подчеркнуть, что механизм, обсуждаемый выше, описывает реакции, протекающие в рамках гомогенной стадии радиолиза ($>10^{-7}$ с) и поэтому справедлив для относительно разбавленных по катиону металла водных растворов ($[Ag^+] \sim 10^{-3} - 10^{-4}$ М). В случае более концентрированных систем нужно учитывать процессы, протекающие в шпорах (характерные времена $10^{-12} - 10^{-7}$ с) [111]. Кроме того, для растворов, с концентрацией $[Ag^+] 10^{-2} - 10^{-1}$ М определенную роль начинают играть реакции катионов серебра с предсольватированными электронами. Так, недавние исследования методом импульсного радиолиза в пикосекундном диапазоне показали, что в водных растворах при нейтральных значениях рН ионы серебра могут быть легко восстановлены предшественниками гидратированных электронов даже при относительно низких концентрациях Ag^+ ($\sim 10^{-2}$ М) [128]. Интересно отметить, что такой эффект сверхбыстрого восстановления Ag^+ и образования Ag^0 оказывается еще более выраженным в кислых растворах, где главными агентами, по-видимому, служат предшественники атома водорода (H_3O^+ , e^-) [128].

б) Восстановление ионов Au(III)

Известно, что самыми устойчивыми степенями окисления золота в соединениях являются +1 и +3 [129]. Вследствие широкой доступности золотохлористоводородной кислоты и ее солей в подавляющем большинстве случаев именно комплексные соединения Au(III) выступают в качестве прекурсоров при радиационно-химическом синтезе металлических наночастиц. Тем не менее, в отличие от серебра, интенсивные и систематические исследования кинетики процессов радиационно-индуцированного восстановления ионов Au(III) в различных средах были начаты в 90-х годах и проводились, прежде всего, группой под руководством Ж. Беллони [130].

К настоящему времени с привлечением методов импульсного радиолиза с регистрацией электронных спектров поглощения в видимой и УФ области были обнаружены и охарактеризованы основные интермедиаты, предшествующие генерации Au(0) в различных растворителях. Общую схему радиационно-индуцированной конверсии ионов $Au(III)_L$ в присутствии лигандов L (низкомолекулярные лиганды или функциональные группы макромолекул

полимеров) в водных [130], спиртовых (изопропанол [131]) или апротонных средах (тетрагидрофуран [132]) можно представить в виде совокупности следующих реакций (1.39 – 1.41):



На первой ступени происходит восстановление иона Au(III)_L , которое осуществляется как гидратированными электронами, так и спиртовыми радикалами. В исследованиях [131-132] было показано, что ионы золота Au(II) претерпевают быстрое диспропорционирование, которое протекает через образование димера $(\text{AuII})_2$ (реакция 1.42)):



В облучаемой системе, таким образом, происходит постепенное накопление ионов Au(I) – самого стабильного продукта с атомом золота в промежуточной валентности. Последующий этап – генерирование сольватированных атомов, также как и в случае серебра, характеризуется экстремально низким потенциалом и может протекать только за счет сольватированных электронов. Так, например, для пары $\text{Au}^+_{\text{aq}}/\text{Au}^0_{\text{aq}}$ E^0 составляет -1,5 В, тогда как E^0 пары $\text{Au}^+_{\text{aq}}/\text{Au}_{\text{bulk}}$ = +1,69 В [117]. Кроме того, комплексообразование ионов Au(I) смещает потенциалы в область еще более отрицательных значений. Резкий скачок термодинамических параметров реакций последовательного одноэлектронного восстановления обуславливает ключевую особенность процессов радиационно-химического формирования золотых наночастиц, а именно, до тех пор пока в растворе присутствуют непрореагировавшие ионы трёхвалентного золота, способные к окислению атомов Au^0 , стадия зародышеобразования подавляется за счет протекания реакции (1.43).



Далее, по завершении конверсии Au(III) в Au(I) , происходит восстановление Au(I) в Au(0) . По аналогии с возникновением и ростом наночастиц других

металлов, для золота также предполагается (но напрямую не показано) образование малых квазимолекулярных кластеров (реакции 1.44 – 1.46) [130]:



Последующие процессы слияния квазиметаллических частиц и восстановления ионов Au(I), адсорбированных на их поверхности, приводят к коллоидному золоту.

1.3.3 Особенности радиационно-индуцированного получения металлических наночастиц в присутствии макромолекул полимеров

Как уже было сказано ранее, использование полимеров при синтезе золей металлов путем восстановления их катионов в растворе необходимо для стабилизации наноразмерного состояния. Макромолекулы, взаимодействуя с поверхностью растущих наночастиц, подавляют их дальнейшее укрупнение. Однако, необходимо учитывать, что функциональные группы большинства полимеров, подходящих на роль стабилизирующих агентов, являются эффективными лигандами по отношению к ионам металлов и связываются с ними с образованием металлополимерных комплексов. В этом случае именно металлополимерные комплексы являются истинными прекурсорами для получения наночастиц. Таким образом, взаимодействие макромолекул с катионами металлов, малыми кластерами и, наконец, металлической поверхностью может приводить к кардинальным изменениям кинетических и термодинамических условий сборки наночастиц на каждом этапе. Отметим, что возможность комплексообразования с ионным прекурсором во многом предопределяет дальнейшее термодинамическое сродство полимера к металлической поверхности и стабилизацию наночастиц за счет образования кооперативных связей «поверхность–макромолекула» (глава 1.2).

Связывание катионов металлов с функциональными группами способно приводить к существенному сдвигу значений стандартных потенциалов пары комплексный ион/изолированный атом в отрицательную сторону. Этот фактор

способен играть принципиальную роль в определении механизма нуклеации в случае катионов металлов, стандартный потенциал которых $E^0 M(H_2O)^+/M^0(H_2O)$ немногим более значения $E^0 e^-(aq) = -2,87$ В. Так, например, для меди $E^0 Cu^+(H_2O)/Cu^0(H_2O)$ равен $-2,7$ В [37] и комплексообразование иона Cu^+ может понизить это значение настолько, что реакция с e_{aq} становится термодинамически невыгодной. Действительно, известен ряд случаев, когда образованию металлических наночастиц меди предшествует появление ультрамалых зародышей закиси Cu_2O , что предполагает гетерогенный механизм нуклеации. Так, например, при восстановлении ионов $Cu(II)$ в водных растворах полиакриловой кислоты при рН 2,9, в условиях, когда карбоксильные группы практически не диссоциированы, а ионы меди присутствуют в растворе преимущественно в виде аквакомплексов, реализуется гомогенный механизм формирования наночастиц. Повышение значения рН до 4,3 сопровождается образованием карбоксилатных комплексов. Это приводит к смене механизма нуклеации – наночастицы меди, по-видимому, восстанавливаются из зародышей гидратированной закиси Cu_2O , предшественником которой служат полиядерные комплексы $(Cu^{2+})_m(OH)_k(COO)_n$ переменного состава [133]. В другой работе [67], также сообщается об изменении механизма зародышеобразования зольей меди, стабилизированных макромолекулами полиэтиленimina (ПЭИ), при увеличении рН. В кислых средах (рН < 4), когда равновесие комплексообразования полиэтиленimina и Cu^{2+} сдвинуто в сторону аквакомплексов ионов меди (II), индукционный период формирования наночастиц оказывается короче, чем при нейтральных значениях рН (6 – 7), отвечающих области устойчивости комплексов Cu^{2+} -ПЭИ.

Взаимодействие функциональных групп макромолекул с малыми заряженными кластерами по типу ионных или координационных может приводить к значительному увеличению их времени жизни в растворах. Так, например, путем радиационно-химического или фотохимического восстановления ионов серебра в водных растворах в присутствии частично диссоциированной полиакриловой кислоты, карбоксилатные группы которой эффективно стабилизируют малые серебряные кластеры, удается получать устойчивые в течение длительного времени растворы «синего серебра» [134-136]. Их цвет обусловлен широкой полосой поглощения в красной области (600 – 900 нм), связанной, по-видимому, с

переносом заряда по типу «металл-лиганд» в кооперативном комплексе «макромолекула-кластер» [135-136]. Другим интересным неорганическим полимерным стабилизатором серебряных кластеров является полифосфат [137]. Полученные в работе [137] результаты показали, что полифосфат обнаруживает уникальную способность стабилизировать на протяжении часов и даже суток промежуточные кластеры серебра различной нуклеарности (Ag_4^{2+} , Ag_8^{2+}), которые являются предшественниками наночастиц металла.

Влияние полимерной матрицы на процессы формирования наночастиц

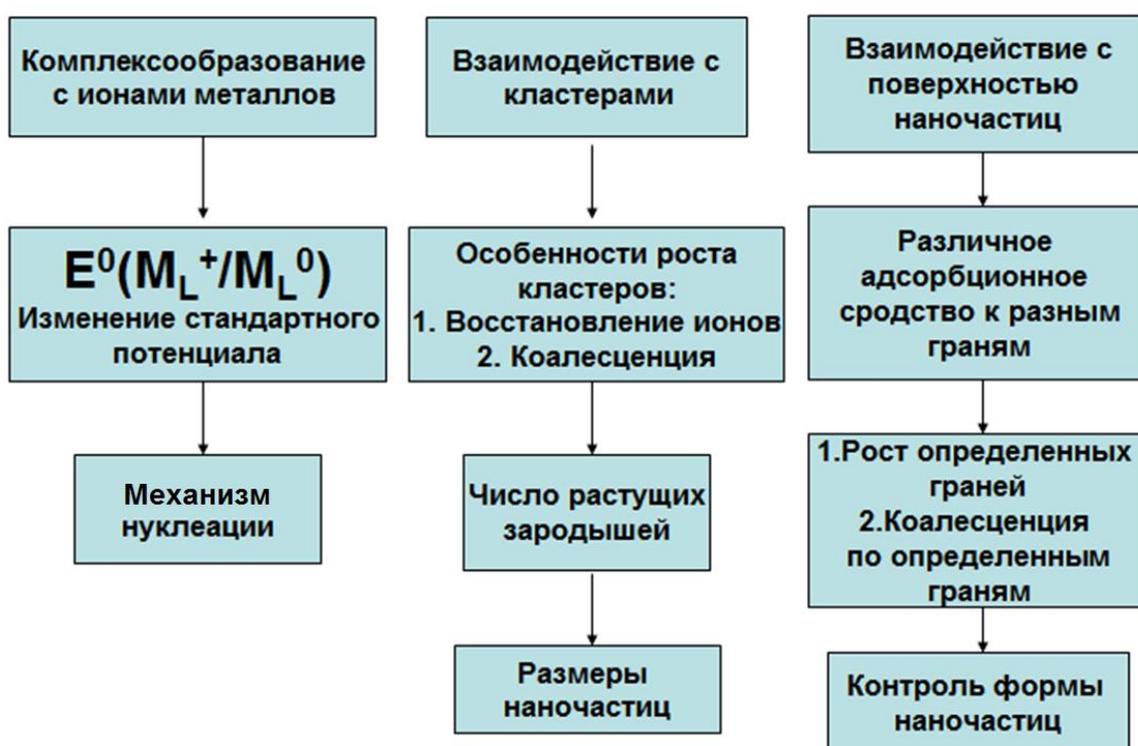


Рисунок 1.8 – Факторы, оказывающие влияние на процессы формирования наночастиц металлов в присутствии макромолекул полимеров

Вообще говоря, присутствие полимера должно оказывать существенное влияние на механизм роста квазиметаллических частиц в растворе. Так, эффективные взаимодействия, возникающие между функциональными группами и малыми кластерами, приводящие к стабилизации последних, могут способствовать подавлению коалесценции активных зародышей. В таком случае рост частиц, в основном, будет происходить за счет сорбции ионов и их последующем

восстановлении на поверхности. Наконец, некоторые полимеры способны специфически связываться с определенными гранями, что может привести к селективному генерированию анизотропных наноструктур (глава 1.2). Совокупность основных факторов, оказывающих влияние на процессы формирования наночастиц в присутствии макромолекул полимеров, схематично приведена на рисунке 1.8.

Подчеркнем, что для полиэлектролитов и многих неионогенных полимеров, функциональные группы которых способны протонироваться, ключевой эффект как на процессы комплексообразования с катионами металлов, так и на взаимодействие макромолекул с металлической поверхностью оказывает рН раствора. С другой стороны, увеличение кислотности среды приводит к уменьшению радиационно-химических выходов гидратированных электронов, что способно принципиально повлиять на термодинамику и кинетику процессов восстановления.

При анализе возможностей радиационно-химического получения синтеза наночастиц металлов в присутствии макромолекул в растворах следует иметь в виду следующие особенности. С одной стороны, в разбавленных водных растворах макромолекулы полимеров могут подвергаться радиационно-индуцированным превращениям, которые конкурируют с процессами восстановления ионов металлов и могут приводить к существенному изменению состава продуктов. С другой стороны, радиационно-химические методы позволяют проводить одностадийное получение металлополимерных нанокомпозитов за счет полимеризации мономеров и сборки наночастиц в одном реакторе [139-141]. Все это обуславливает необходимость отдельного рассмотрения особенностей процессов, протекающих с молекулами мономеров и полимеров в водных растворах под действием ионизирующего излучения.

1.3.4 Особенности процессов радиационно-индуцированной полимеризации и модификации макромолекул полимеров в водных средах

Радиационно-химические технологии находят широкое практическое применение при синтезе (полимеризация) и модифицировании разнообразных полимеров [142]. Действие ионизирующего излучения на природные и синтетические полимерные материалы может инициировать процессы сшивания или деструкции макромолекул, что открывает возможности разработки материалов с заданными свойствами [142].

Радиационно-индуцированная полимеризация соединений, содержащих двойную связь, является эффективным (в полимеризацию вступают практически любые мономеры) и химически чистым (поскольку не требует применения химических инициаторов) методом получения полимеров, как в массе, так и в растворе [142-143]. Еще одним важным ее преимуществом в экспериментальном отношении является сравнительная легкость контроля процессов посредством варьирования мощности и величины поглощенной дозы, а также возможность осуществления реакции при комнатных температурах [142-143]. В зависимости от характера растущего центра радиационная полимеризация может протекать по радикальному или ионному (анионному или катионному) механизму. В первом случае в роли инициаторов реакции выступают свободные радикалы, тогда как во втором активным центром являются частицы ионной природы. Однако, поскольку молекулы воды эффективно реагируют с катионными и анионными частицами, превращая их в свободные радикалы, в растворах радиационная полимеризация является радикальной [142].

Для инициирования радикальной полимеризации наиболее часто применяются ионизирующие излучения с относительно низкими линейными передачами энергии (рентгеновское и гамма-излучение, высокоэнергетические фотоны) [143]. Поскольку в растворе именно вода является основным компонентом систем, то первичным результатом действия ионизирующего излучения является ее радиолиз. Образующиеся высокореакционные частицы ($\cdot\text{OH}$ и $\cdot\text{H}$ радикалы), с одной стороны, выступают в роли инициаторов, а с другой, могут стимулировать процессы сшивания (или деструкции) образующихся макромолекул [143,144].

Подчеркнем, что, в отличие от процессов, протекающих в массе, радиационно-химические превращения мономеров и макромолекул полимеров в разбавленных растворах являются косвенными и индуцируются продуктами радиолиза среды.

Радикальная полимеризация включает 4 основные стадии – инициирование, рост, передачу и обрыв цепи. Характерной особенностью радикальной радиационной полимеризации является стадия инициирования, которая в случае разбавленных водных растворов мономеров (М) осуществляется, главным образом, за счет реакций $\cdot\text{OH}$ и $\cdot\text{H}$ радикалов с молекулами М (реакция 1.47) [144]:



Для многих мономеров, константы присоединения $\cdot\text{H}$ и $\cdot\text{OH}$ радикалов по двойной связи близки к диффузионно-контролируемым или являются таковыми (таблица 1.3) [125]. Таким образом, стадию инициирования лимитирует именно образование радикальных частиц в ходе радиолиза растворителя. Следует отметить, что при переходе к более концентрированным растворам мономеров необходимо также учитывать возможность прямого действия излучения на молекулы М, приводящего к генерации дополнительных радикалов [142].

Таблица 1.3 – Константы скорости присоединения радикалов $\cdot\text{H}$ и $\cdot\text{OH}$ по двойной связи [125]

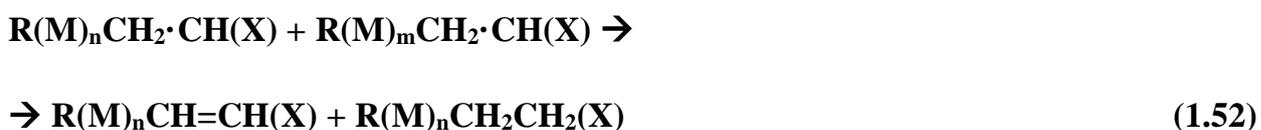
Мономер	$k(\cdot\text{OH})$	$k(\cdot\text{H})$
Акриламид	$5,9 \cdot 10^9$	$3,1 \cdot 10^{10}$
Акролеин	$7,0 \cdot 10^9$	-
Акриловая кислота	$1,5 \cdot 10^9$	$3,3 \cdot 10^9$
Аллиловый спирт	$6,0 \cdot 10^9$	-
Кротоновый альдегид	$5,8 \cdot 10^9$	-
Этилен	$4,4 \cdot 10^9$	$3 \cdot 10^9$
Метакрилонитрил	$1,1 \cdot 10^{10}$	-
Н-винилпирролидон	$7,3 \cdot 10^9$	-

Стадия роста цепи заключается в многократном последовательном присоединении молекул мономера к растущему центру (реакции 1.48 – 1.50):



Предполагается, что константы скорости присоединения (k_p) мономеров к макрорадикалу не зависят от их длины. Это допущение хорошо выполняется уже при $n > 3 - 5$ [145]. Величина k_p определяется двумя факторами – реакционными способностями макрорадикала и мономера, которые, обычно, изменяются в противоположных направлениях. К активным мономерам, как правило, относят соединения, в молекулах которых двойная связь находится в сопряжении. Напротив, сопряженные радикалы менее реакционноспособны. Последний фактор оказывает ключевое влияние на активность макрорадикала и, следовательно, общую скорость полимеризации [145].

Ограничение роста макрорадикалов может происходить вследствие обрыва и передачи цепи. К обрыву цепи приводит рекомбинация двух макрорадикалов (реакция 1.51) или их диспропорционирование (реакция 1.52) (бимолекулярный обрыв):



Вероятность протекания реакции обрыва по одному из двух механизмов определяется стерическими факторами и активностью макрорадикалов. Так, для малоактивных радикалов при наличии небольших заместителей в мономере, обычно, характерен обрыв по механизму рекомбинации [145]. Реакции бимолекулярного обрыва цепи являются диффузионно-контролируемыми и протекают в три стадии, на первой из которых происходит поступательная диффузия макрорадикалов с образованием единого клубка [145]. Последующие

этапы включают взаимное сближение активных центров за счет диффузии сегментов цепи (лимитирующая стадия для большинства мономеров) и непосредственное химическое взаимодействие (рекомбинацию) радикальных центров [145].

Передача цепи заключается в переносе активного центра с растущего макрорадикала на другие молекулы (Т), которыми могут быть, например, молекулы растворителя, мономера или макромолекулы полимера [145]. При этом образуется неактивная макромолекула и новый радикальный центр (реакция 1.53):



Отметим, что процессы передачи цепи неизбежно приводят к уменьшению молекулярной массы образующегося полимерного продукта [145].

Ключевыми кинетическими особенностями радиационно-индуцированной полимеризации являются пропорциональность скорости расхода мономера квадратному корню из мощности дозы, а молекулярной массы полимера – мощности дозы в степени -0,5 [142]. Подчеркнем, что эти закономерности наблюдаются при малых степенях конверсии мономера. В этом интервале степень превращения характеризуется линейной зависимостью от поглощенной дозы. В свою очередь, это означает, что радиационно-химический выход расхода мономера не зависит от дозы [142]. С увеличением глубины процессов конверсии мономера происходят принципиальные изменения состава и свойств реакционной среды, что отражается на кинетических характеристиках реакции [145]. При больших степенях превращения скорость полимеризации может возрасти, что обусловлено ростом вязкости системы и снижением вероятности рекомбинации макрорадикалов (гель-эффект) [142,146]. На завершающих этапах конверсии мономера, когда его концентрация мала, могут происходить процессы сшивания (или деструкции) макромолекул.

На скорость радиационно-инициируемой полимеризации, как и любой другой радикальной полимеризации, существенное влияние оказывает присутствие разнообразных ингибиторов (кислорода, гидрохинона, солей меди (II) и др. [146]). Так, например, растворенный кислород способен связываться с растущими

макрорадикалами с образованием неактивных перекисных радикалов (реакция 1.54) [143]:



Полимерные продукты, получаемые радикальной полимеризацией, характеризуются широким молекулярно-массовым распределением, а показатель полидисперсности, равный отношению средневесовых и среднечисловых молекулярных масс (M_w/M_n), обычно варьируется в интервале от 1,5 до 2 в зависимости от механизма ограничения растущих цепей [145]. При диспропорционировании радикалов или передачи цепи значение M_w/M_n равно двум, тогда как при обрыве путем рекомбинации $M_w/M_n = 1,5$ [145]. При больших степенях конверсии мономера за счет процессов сшивания макромолекул может наблюдаться значительное уширение молекулярно-массового распределения.

Как уже отмечалось выше, основным процессом в зависимости от природы макромолекул, протекающем при облучении полимеров в растворах, является сшивание или деструкция. При этом на кинетику и направление реакций существенное влияние оказывает концентрация полимера, природа растворителя, а также присутствие кислорода. Так, например, в деарированных водных растворах полиэтиленоксид и поливиниловый спирт преимущественно сшиваются, в то время как в насыщенных O_2 – деструктируют. К сшивающимся полимерам (в водных деарированных растворах) относятся поливинилпирролидон, полиакриловая кислота, полиакриламид [142], а также поливинилтриазол (глава 4.1). Хорошо известным примером деструктирующего в растворах полимера является полиметакриловая кислота [142].

При радиолизе разбавленных водных растворов полимеров основными частицами, обеспечивающими генерацию углеродцентрированных макрорадикалов за счет реакций отрыва атомов водорода, имеющего место, как правило, в случайном положении углеродной цепи, служат $\cdot OH$ и $\cdot H$ радикалы [143] (рисунок 1.9). В последующем активный центр может мигрировать за счет переноса атома водорода (рисунок 1.10), а сами макрорадикалы претерпевать внутримолекулярный распад (рисунок 1.11).

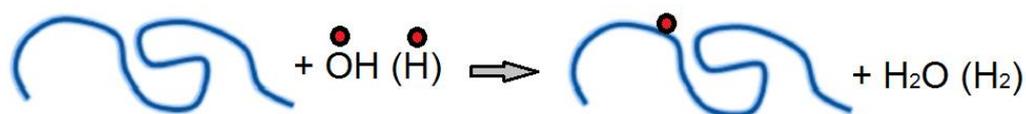


Рисунок 1.9 – Формирование макрорадикала при взаимодействии макромолекулы с $\cdot\text{OH}$ и $\cdot\text{H}$ радикалами



Рисунок 1.10 – Миграция радикального центра макрорадикала



Рисунок 1.11 – Внутримолекулярный распад макрорадикала

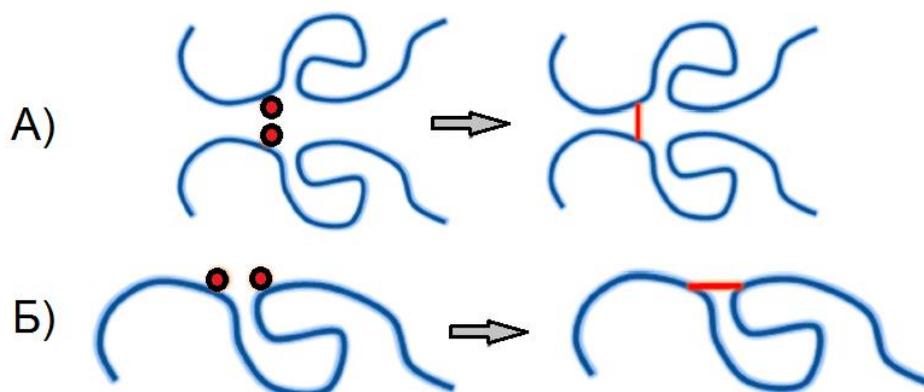


Рисунок 1.12 – Межмолекулярное (А) и внутримолекулярное сшивание макрорадикалов

Рекомбинация двух макрорадикалов, приводящая к возникновению сшивки, может быть как межмолекулярной (рисунок 1.12А) так и внутримолекулярной (рисунок 1.12Б). Результатом первой является ковалентное связывание двух различных цепей и увеличение молекулярной массы полимерного продукта. Увеличение плотности сшивок, в конечном счете, может привести к образованию трехмерной полимерной сетки, в которых все макромолекулы оказываются связанными друг с другом [143]. Такие объекты (полимерные гидрогели) находят

широкое применение в различных отраслях современной технологии, медицине и фармакологии (например, в качестве компонентов антибактериальных повязок или систем адресной доставки лекарств). Напротив, внутримолекулярное сшивание способствуют образованию отдельных частиц наногеля.

Таким образом, литературные данные свидетельствует о больших возможностях радиационно-химического подхода при синтезе и модификации разнообразных полимерных объектов в растворах. Проведение реакций восстановления ионов металлов и полимеризации в одном реакторе открывает пути к безреагентному получению как растворимых нанокомпозитов, так и гелей, наполненных наночастицами. Вместе с тем, очевидно, что процессы восстановления ионов металлов и сборки наночастиц, с одной стороны, а также полимеризации мономера, с другой, должны влиять друг на друга. Понимание механизмов такого взаимного влияния может значительно расширить имеющиеся экспериментальные возможности. Однако, на наш взгляд, во многих работах, посвященных одnoreакторному синтезу металлополимерных нанокомпозитов, рассмотрение физико-химических вопросов остается в тени практической значимости полученных объектов. С учетом всего вышеизложенного, можно заключить, что исследование кинетических и термодинамических особенностей процессов полимеризации и формирования наночастиц представляет актуальную фундаментальную и практическую задачу.

1.3.5 Обоснование выбора ПВТ в качестве стабилизирующей матрицы для наночастиц золота и серебра

Поли-1-винил-1,2,4-триазол (ПВТ), химическая формула которого представлена на рисунке 1.13, представляет собой хорошо растворимый в воде, уксусной кислоте, ДМФА и ДМСО, термостойкий, нетоксичный ($LD_{50} > 5000$ мг/кг), химически стабильный в агрессивных (щелочных и кислотных) средах полимер [147-151]. Получают ПВТ посредством радикальной полимеризации 1-винил-1,2,4-триазола (ВТ) обычно в присутствии инициатора

азобисизобутиронитрила (ДАК) в различных растворителях (ДМСО, ДМФА, ДМАА, вода и др.) [151].

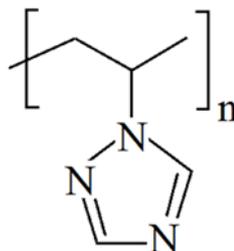


Рисунок 1.13 – Химическая формула поли-1-винил-1,2,4-триазола

Функциональные группы ПВТ способны принимать участие в кислотно-основных равновесиях за счет электронодонорных свойств неподеленной электронной пары атома азота в четвертом положении триазольного кольца [48, 152]. Наличие этой пары также обуславливает способность функциональных групп ПВТ выступать в качестве лигандов в реакциях комплексообразования с ионами благородных и переходных металлов (Ag(I), Au(III), Cu(II) и др.) [48,54,152].

Координационные взаимодействия, возникающие между катионами переходных металлов M^{n+} и функциональными группами ПВТ в металлополимерных комплексах, определяют возможность контроля процессов формирования наночастиц на разных этапах синтеза, а также обеспечивают селективную локализацию наноструктур в полимерной матрице. Выраженное адсорбционное сродство триазольных групп по отношению к металлической поверхности благородных металлов [153] открывает перспективы получения ультрадисперсных коллоидов за счет их стабилизации на ранних стадиях сборки. Кроме того, в воде ПВТ обладает высокой термодинамической гибкостью (сегмент Куна равен 3,3 нм [151]), что с точки зрения стерического фактора также благоприятствует эффективному экранированию металлической поверхности.

Группой исследователей из Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН под руководством Г.Ф. Прозоровой и А.С. Позднякова были выполнены систематические исследования различных аспектов химического получения наночастиц серебра и золота в матрицах на основе ПВТ, а также его

сополимеров. Так, в работе было показано, что восстановление ионов Ag(I) и Au(III) борогидридом натрия в присутствии ПВТ ($M = 26$ кДа) в каждом случае приводит к генерации относительно мелких сферических наночастиц с максимумом распределения 5-10 нм [154]. Оптимизация условий синтеза (соотношения ионов серебра к функциональным группам полимера, количества восстановителя) позволяет получать борогидридным методом ультрамалые наночастицы серебра (2 – 6 нм). Вместе с тем, применение борогидрида натрия обычно приводит к загрязнению металлической фазы неорганическими примесями. Использование глюкозы (слабого восстановителя), напротив, приводит к наночастицам Ag с размерами до 26 нм и более широкой полидисперсностью [151].

Плодотворным подходом к получению металлополимерных нанокомпозитов на основе сополимеров винилтриазола с акриловой и кротоновой кислотами является электрохимический синтез, обеспечивающий проведение в одном реакторе процессов полимеризации и восстановления катионов металлов. Так, в недавней работе [155] сообщалось о получении нанокомпозитов материалов на основе сополимеров винилтриазола с акриловой кислотой, содержащих наночастицы серебра. Отметим, что в и этом случае триазольные группы способствуют генерации преимущественно малых наночастиц (до 8 нм).

Недавние исследования показали, что металлополимерные нанокомпозиты на основе ПВТ, содержащие наночастицы серебра, проявляют высокую антимикробную активность против некоторых госпитальных и музейных штаммов бактерий и грибов [156]. В работе [148] сообщается о наличии у серебряных нанокомпозитов, стабилизированных в матрице ПВТ, иммуномодулирующих свойств и перспективах их использования в качестве компонентов лекарственных препаратов, стимулирующих естественную устойчивость организма к различным инфекционным возбудителям и не вызывающих привыкания со стороны бактерий.

Все вышесказанное определяет перспективы применения металлополимерных комплексов на основе в качестве прекурсоров при радиационно-индуцированном синтезе наночастиц Ag и Au в водных растворах. Подчеркнем, что использование радиационно-химического подхода предоставляет возможность получения высокочистых металлополимерных нанокомпозитов, что имеет принципиальное

значение при использовании такого рода объектов в качестве антибактериальных препаратов и систем направленной доставки для тераностики.

1.4 Заключение к главе 1

Как следует из литературного обзора разработка новых методов синтеза наночастиц золота и серебра представляет собой актуальную задачу ввиду возможности создания на основе различных функциональных материалов. Распространённым подходом к решению данной задачи является использование полимерных стабилизирующих агентов, макромолекулы которых способны взаимодействовать с поверхностью наночастиц, тем самым предотвращая их укрупнение. Благодаря выраженной способности триазольных групп выступать в качестве лигандов по отношению к ионам переходных металлов, а также биосовместимости и нетоксичности, ПВТ, с одной стороны, обеспечивает стабилизацию наночастиц Ag и Au, а с другой, открывает перспективы применения таких металлополимерных нанокомпозитов в качестве биоцидных материалов.

Радиационно-химический метод получения наночастиц металлов в растворах предоставляет возможность непосредственного контроля процессов формирования металлической фазы путем варьирования кинетических и термодинамических параметров синтеза. Совокупность литературных данных свидетельствуют о высокой степени изученности кинетики и механизмов радиационно-индуцированной сборки наночастиц благородных металлов в растворах. Однако, необходимо признать, что вопросы, касающиеся влияния pH на механизмы формирования и эффективность стабилизации наночастиц, образующихся при облучении водных растворов, содержащих ионы металлов, остаются за рамками большинства опубликованных исследований. Между тем, поскольку pH является ключевым фактором, определяющим радиационно-химический выход гидратированных электронов, его влияние на условия формирования и, как следствие, размеры генерируемых наноструктур может быть критическим. Также следует отметить, что при использовании в качестве стабилизирующих агентов полиэлектролитов и неионогенных полимеров, функциональные группы которых

способны участвовать в кислотно-основных реакциях, варьирование рН среды может существенно изменять характер и эффективность взаимодействия макромолекул полимеров с поверхностью наночастиц. С учетом этого в настоящей работе были предприняты эксперименты, направленные на исследование особенностей радиационно-химического формирования наночастиц серебра и золота в условиях, которые обеспечивают существование в растворе макромолекул ПВТ в протонированной и непротонированной форме.

Другим направлением диссертационной работы является изучение процессов радикальной радиационно-индуцированной полимеризации ВТ и сборки металлических наночастиц, протекающих в водных растворах ВТ и ионов Ag(I) и Au(III). Как было сказано ранее, облучение ионизирующим излучением растворов, содержащих молекулы мономеров и ионы металлов может служить перспективным способом получения высокочистых растворимых или гелеобразных металлополимерных нанокомпозитов в одном реакторе. Основной задачей на данном этапе работы стало исследование кинетических особенностей полимеризации ВТ в присутствии ионов Ag(I) и Au(III) и формирования наночастиц металлов. Подчеркнем, что анализ физико-химических аспектов «однореакторного» синтеза имеет принципиальное значение для понимания имеющихся экспериментальных возможностей и разработки подходов, обеспечивающих контроль размеров наночастиц.

Таким образом, в настоящей работе была поставлена **цель** – изучить физико-химические закономерности радиационно-индуцированного формирования металлополимерных композитов с наночастицами золота и серебра контролируемых размеров в водных растворах ПВТ или его мономера (ВТ), содержащих ионы Ag(I) и Au(III). Для достижения сформулированной цели были поставлены следующие задачи:

1. Проанализировать физико-химические аспекты образования металлополимерных комплексов ПВТ-Ag(I) и ПВТ-Au(III) в водных растворах в кислых и нейтральных средах;

2. Исследовать влияние рН и содержания ионов металлов на кинетику формирования и размеры наночастиц золота и серебра, получаемых в водных дисперсиях комплексов ПВТ-Ag(I) и ПВТ-Au(III);

3. Исследовать кинетические особенности процессов полимеризации VT и восстановления ионов Ag(I) и Au(III), протекающих при облучении водных растворов VT, содержащих ионы металлов;

4. На основании сравнительного анализа термодинамических и кинетических аспектов сформулировать общие принципы управления размерами наночастиц золота и серебра, образующихся при радиационно-химическом восстановлении ионов металлов в водных растворах, содержащих VT и ПВТ.

2 Экспериментальная часть

2.1 Реактивы и материалы

Поли-1-винил-1,2,4-триазол ($M_w = 150$ кДа) и его мономер 1-винил-1,2,4-триазол, синтезированы и охарактеризованы в Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского, Россия, г. Иркутск [48].

Другие реактивы

Нитрат серебра «ч.д.а.» (Реахим, Москва, Россия), тетрахлоуроурат (III) водорода (тригидрат) 99,9% (Sigma-Aldrich, США), серная кислота «х.ч.» (Реахим, Москва, Россия), соляная кислота «х.ч.» (Реахим, Москва, Россия), гидроксид натрия «х.ч.» (Реахим, Москва, Россия), 96,5%-й этиловый спирт (ООО НПФ «Мета», Жигулевск). В качестве растворителя использовали бидистиллированную воду. Для барботирования образцов использовали аргон «ос.ч.».

2.2 Методики приготовления образцов

2.2.1 Приготовление дисперсий ПВТ-Ag(I)

В экспериментах использовали дисперсии ПВТ-Ag(I) с отношением молярных концентраций функциональных групп ПВТ к ионам серебра 25/1 и 2,5/1, которые готовили следующим образом: к раствору 0,4% (масс.) ПВТ (рН 5 – 6) прибавляли по каплям при постоянном перемешивании равный объем раствора нитрата серебра требуемой концентрации. Далее доводили рН до нужных значений серной кислотой (0,5 М) или гидроксидом натрия (0,5 М). Приготовление и облучение образцов проводили в темноте.

2.2.2 Приготовление дисперсий ПВТ-Au(III)

Дисперсии ПВТ-Ag(I) с отношением молярных концентраций функциональных групп ПВТ к ионам серебра 25/1, 6/1 и 2,5/1 готовили следующим образом: к раствору 0,2% (масс.) ПВТ (рН 5 – 6) прибавляли по каплям при постоянном перемешивании равный объем раствора золотохлористоводородной требуемой концентрации. Для дисперсий с относительно высоким содержанием ионов золота (6/1, 2,5/1) во избежание образования осадка металлополимерного

комплекса рН при смешении поддерживали в интервале 5,0 – 6,0, добавляя гидроксид натрия (0,5 М). рН доводили до нужных значений добавлением соляной кислоты (0,5 М) или гидроксида натрия (0,5 М). Приготовление и облучение образцов проводили в темноте.

2.2.3 Приготовление растворов ВТ-Ag(I) и ВТ-Au(III)

Растворы ВТ-Ag(I) и ВТ-Au(III) с различным отношением молярных концентраций мономера к ионам металлов готовили путем добавления растворов нитрата серебра и золотохлористоводородной кислоты к равному объему 2% (масс.) раствора ВТ. Приготовление и облучение образцов проводили в темноте.

2.3 Облучение образцов

Водные растворы и дисперсии комплексов на основе ПВТ или ВТ облучали на рентгеновской установке с трубкой 5-БХВ-6(W) с вольфрамовым анодом (приложенное напряжение 45 кВ, анодный ток 80 мА). Для оценки мощностей поглощенной дозы использовали метод ферросульфатной дозиметрии (дозиметрия Фрикке). Время облучения образцов составляло от 15 секунд до 60 минут при мощности поглощённой дозы 20 Гр/с и 6,2 Гр/с (полимеризация ВТ). Для исследуемых образцов фактическую мощность дозы рассчитывали с учетом массовых коэффициентов поглощения рентгеновского излучения с эффективной энергией 20 кэВ. Облучение проводили образцов при 293 К в полипропиленовых пробирках (Эппендорфа) толщиной 8 мм, что обеспечивает равномерное генерирование продуктов радиолиза в объеме раствора. Перед облучением к растворам и дисперсиям добавляли 10% (об.) 96,5% этилового спирта в качестве акцептора образующихся гидроксильных радикалов и барботировали их аргоном марки «ос. ч.» в течение 2 мин для устранения растворенного в воде кислорода.

2.4 Методы исследования

2.4.1 Электронная спектроскопия поглощения и турбидиметрия

Оптические спектры регистрировали с помощью спектрометра УФ видимого диапазона Lambda-9 UV VIS (Perkin Elmer, Великобритания, диапазон спектра 200 – 900 нм). Измерения проводили в кварцевых кюветах с оптической длиной пути 1

мм. Турбидиметрические измерения для дисперсий ПВТ-Au(III) проводили при длине волны 500 нм.

2.4.2 Просвечивающая электронная микроскопия

Микрографии и микродифрактограммы были получены на электронном просвечивающем микроскопе Leo-912 AB OMEGA (Zeiss, Германия) с ускоряющим потенциалом 60-120 кВ. Разрешающая способность 0,34 нм.

2.4.3 Измерения pH

Измерение pH проводили на pH-метре pH-150-МИ (НПО «Измерительная техника ИТ», Россия). Для калибровки использовали стандартные буферные растворы с pH 1,65; 4,01; 6,86; 9,18 (рабочие эталоны по ГОСТ 8.134-98).

2.4.4 Потенциометрия

Методом потенциометрического титрования получали информацию о процессах комплексообразования ПВТ и ионов Ag^+ . В качестве ионоселективного электрода выступал ЭЛИС-131 Ag (электрод сравнения – Эср-10108/3.5).

2.4.5 Гель-проникающая хроматография

Для определения молекулярной массы полимера методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) использовали систему Shimadzu LC-20 Prominence (Shimadzu Corporation, Киото, Япония), оснащенную детектором дифференциального показателя преломления Shimadzu RID-20A. Хроматографический анализ проводили при 50°C, используя в качестве элюента N,N-диметилформамид (ДМФ) со скоростью потока 1 мл/мин. Использовали колонку Agilent PolyPore 7,5x300 мм (PL1113-6500). Образцы растворяли в течение 24 часов при перемешивании при температуре 50°C. Калибровку проводили с использованием набора полистирольных стандартов, состоящего из 12 образцов с молекулярной массой от 162 до 6 570 000 г/моль (Polystyrene High EasiVials PL2010-0201).

3. Физико-химические аспекты радиационно-индуцированного формирования наночастиц серебра и золота в системах на основе ПВТ

3.1 Формирование наночастиц серебра в водно-спиртовых дисперсиях комплексов ПВТ-Ag(I)¹

При подготовке главы 3.1 использованы следующие публикации: [157] и [48]¹, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования.

3.1.1 Характеристика исходных комплексов (прекурсоров)

Как обсуждалось в главе 1.3.5, функциональные группы макромолекул ПВТ за счет неподеленной электронной пары атома азота, находящегося в четвертом положении триазольного кольца, обладают электронодонорными свойствами и способны протонироваться при понижении pH (рисунок 3.1) [152]. Согласно литературным данным pK_0 отрыва последнего протона от сопряженных поликислот для ПВТ равна 4,9, что позволяет отнести ПВТ к классу слабых оснований [152]. Результаты потенциометрического титрования водных растворов ПВТ серной кислотой (рисунок 3.2) демонстрируют, что протонирование функциональных групп ПВТ (рисунок 3.1) при pH 6,0 практически отсутствует. Постепенное уменьшение pH приводит к увеличению доли связанных с H^+ триазольных групп, о чем говорит тот результат, что кривая зависимости pH от добавленного объема H_2SO_4 для раствора ПВТ лежит выше, чем соответствующая кривая для растворов чистой серной кислоты. Максимальная степень протонирования макромолекул ПВТ достигается начиная с pH 2,4.

¹ [157] Zharikov A.A., Zezin A.A., Zezina E.A., Emel'yanov A.I., Prozorova G.F. The Radiational Chemical Reduction of Silver Ions in Water Suspensions of Poly(vinyltriazole): The Kinetic Peculiarities of the Formation of Nanoparticles // Moscow University Chemistry Bulletin. – 2020. – Т. 75. – №. 2. – С. 87 – 91 (подготовка к публикации результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Жарикова А.А. в работе составляет 65 %). [48] Zezin A., Danelyan G., Emel'yanov A., Zharikov A., Prozorova G., Zezina E., Korzhova S., Fadeeva T., Abramchuk S., Shmakova N., Pozdnyakov A. Synthesis of antibacterial polymer metal hybrids in irradiated poly-1-vinyl-1,2,4-triazole complexes with silver ions: pH tuning of nanoparticle sizes // Applied Organometallic Chemistry. – 2022. С. – e6581 (подготовка к публикации результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Жарикова А.А. в работе составляет 55 %).

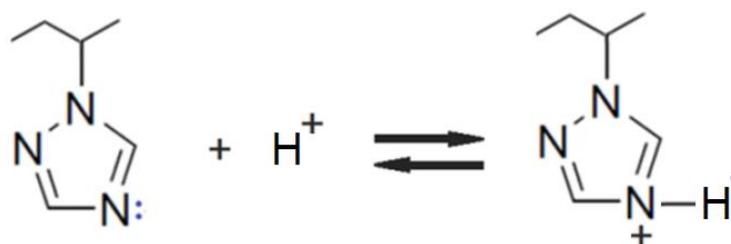


Рисунок 3.1 – Реакция протонирования функциональных групп поливинилтриазола

Процессы радиационно-химического восстановления ионов серебра и сборки наночастиц изучались при pH 6,0 и 2,4, обеспечивающих условия, в которых функциональные группы макромолекул либо не заряжены, либо заряжены положительно. Для исследования влияния кислотности среды на процессы радиационно-химического восстановления ионов Ag(I) и формирования наночастиц также была проведена серия экспериментов при pH 2,0.

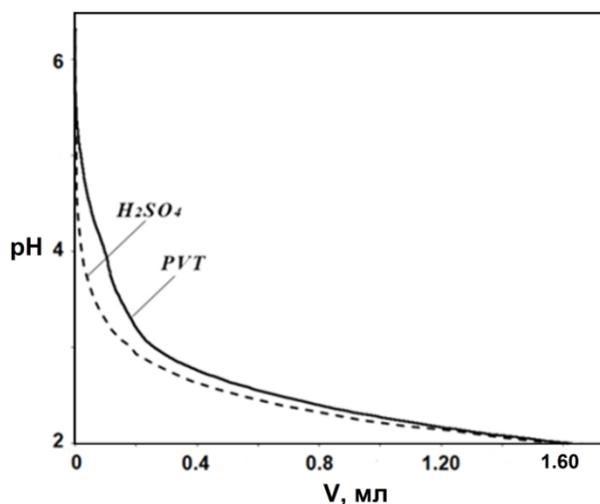


Рисунок 3.2 – Кривая потенциметрического титрования водного раствора ПВТ (0,2% масс.) 0,1 Н серной кислотой

Анализ литературы (глава 1.3.5) позволяет заключить, что триазольные группы вступают в реакции комплексообразования с ионами многих переходных и металлов. Взаимодействие ионов Ag^+ с ПВТ приводит к формированию металлополимерных комплексов ПВТ- Ag(I) (рисунок 3.3), о чем свидетельствуют данные потенциметрического титрования водного раствора полимера нитратом серебра (рисунок 3.4). Так, при мольном отношении $[\text{ПВТ}]/[\text{Ag(I)}]$ выше 5/1 (pH

6,0) более 95% катионов Ag^+ оказываются связанными с триазольными группами. В случае относительно высокого содержания серебра ($[\text{ПВТ}]/[\text{Ag(I)}] = 2,5/1$) установлено, что около 65% ионов присутствуют в форме комплексов ПВТ- Ag(I) . Заметим, что эффективное комплексообразование Ag^+ с макромолекулами ПВТ наблюдается также и в сильноокислых средах. При pH 2,0 и мольном отношении $[\text{ПВТ}]/[\text{Ag(I)}]$, равном 25/1, по данным потенциометрии более 90% катионов Ag^+ связаны с ПВТ. Однако дальнейшее добавление AgNO_3 сопровождается помутнением и быстрым выпадением из раствора осадка металлополимерного комплекса, что затрудняет последующие измерения. К образованию таких труднорастворимых ассоциатов приводит увеличение молекулярной массы комплексов за счет появления межмолекулярных координационных сшивок, в которых ионы Ag^+ , чаще всего обладающие координационным числом, равным двум, взаимодействуют с функциональными группами разных макромолекул [157] (рисунок 3.3).

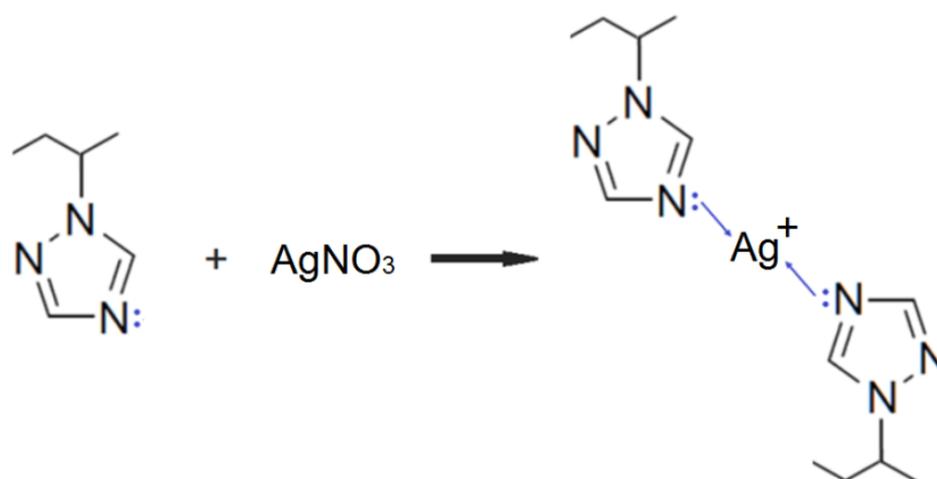


Рисунок 3.3 – Схема образования металлополимерных комплексов ПВТ- Ag(I)

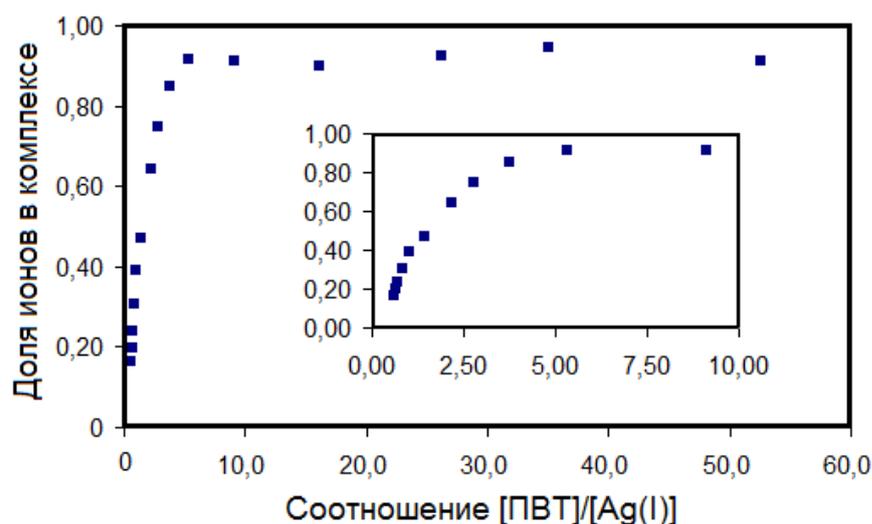


Рисунок 3.4 – Данные потенциометрического титрования 0,1% водного раствора ПВТ нитратом серебра при pH 6,0

3.1.2 Радиационно-химическое получение наночастиц серебра в системах ПВТ – Ag(I): распределение по размерам и термодинамические аспекты

Для изучения влияния концентрации катионов серебра на размеры образующихся наночастиц в экспериментах варьировалось мольное отношение функциональных групп ПВТ к ионам Ag(I) ($[ПВТ]/[Ag(I)]$). При этом общая концентрация полимера оставалась постоянной и составляла 0,2 % по массе. Составы исследуемых систем приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Состав дисперсий ПВТ-Ag(I)

Мольное отношение $[ПВТ]/[Ag(I)]$	Концентрация Ag(I), моль/л	Концентрация ПВТ, осново-моль/л
2,5/1	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$
25/1	$8,4 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$

Облучение дисперсий ПВТ-Ag(I) сопровождалось появлением насыщенной желто-коричневой окраски, что качественно подтверждает образование наночастиц серебра. В оптических спектрах (рисунок 3.5) облученных при pH 2,0, 2,4 и 6,0 систем (мольное отношение $[ПВТ]/[Ag(I)] = 25/1$) присутствуют интенсивные

полосы поглощения с максимумами при 409 – 430 нм (Таблица 3.2), обусловленные поверхностным плазмонным резонансом наночастиц Ag. Следует отметить, что полосы поглощения с максимумами в области 420–426 нм ранее наблюдались для зольей серебра, стабилизированных макромолекулами ПВТ [154,156], полученных восстановлением ионов Ag(I) борогидридом натрия.

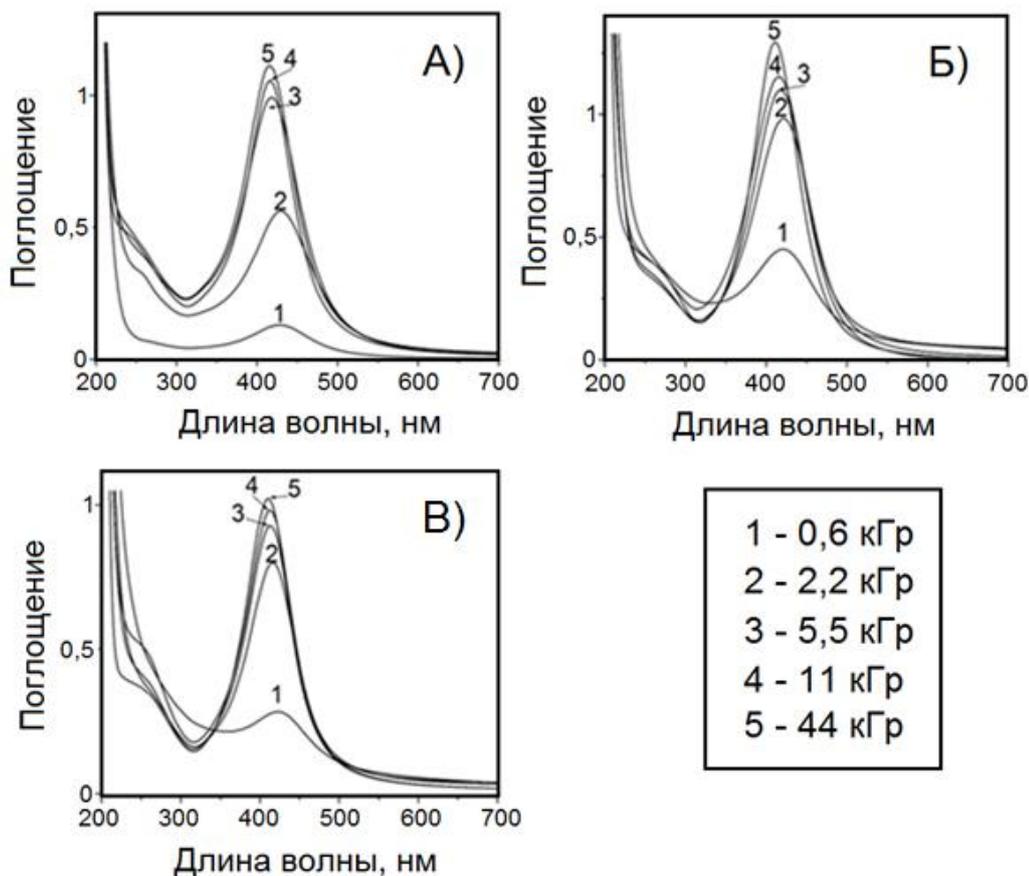


Рисунок 3.5 – Оптические спектры облученных дисперсий ПВТ-Ag(I), молярное отношение [ПВТ]/[Ag(I)] = 25/1 при pH 6,0 (А), 2,4 (Б), 2,0 (В) (значения поглощенной дозы показаны на вставке)

Во всех исследуемых системах с увеличением поглощенной дозы излучения происходит постепенный рост интенсивности пиков плазмонного резонанса вплоть до выхода на плато, что характеризует степень конверсии ионов Ag(I) в металлическую фазу. Также с ростом поглощенной дозы наблюдается смещение максимумов плазмонных пиков в ультрафиолетовую область (таблица 3.2), которое свидетельствует об увеличении электронной плотности в наночастицах. Уменьшение электронной плотности на начальном этапе формирования

наноструктур связано с адсорбцией катионов Ag^+ на поверхности серебра, что влияет на положение уровня Ферми [37, 47]. Таким образом, величина гипсохромного сдвига плазмонных полос может характеризовать полноту протекания процессов восстановления ионов Ag^+ , адсорбированных на поверхности наночастиц [37].

Таблица 3.2 – Влияние pH среды и поглощенной дозы на положение максимума (нм) полосы плазмонного резонанса наночастиц серебра в облученных дисперсиях ПВТ- $Ag(I)$ (мольное отношение $[PVT]/[Ag(I)] = 25/1$)

рН/доза	0,6	2,2	5,5	11,0	22,0	44,0
6,0	430	430	418	415	-	415
2,4	421	418	418	417	413	412
2,0	422	416	413	412	409	409

Для лучшего понимания роли полимерного стабилизатора была также проведена серия экспериментов без ПВТ. Было обнаружено, что облучение $8,4 \cdot 10^{-4}$ М водного раствора нитрата серебра в присутствии 10 об.% этанола приводит к образованию относительно крупных металлических наночастиц и их агрегатов, на что указывают оптические спектры (рисунок 3.6), а именно, появление плеча при 500 нм (кривые 1,2) или рост оптической плотности во всей области 500 – 900 нм (кривая 3). Такие коллоиды оказываются агрегативно и седиментационно неустойчивыми. Так в течение одного часа после завершения облучения в образце при pH 2,0 образовывался серый осадок металлического серебра. Коллоиды, полученные при pH 6,0, оказались более стабильны, чем при pH 2,0, тем не менее, существенное снижение интенсивности плазмонных полос наблюдалось уже через 3 часа, а через сутки на дне сосуда также образовывался осадок.

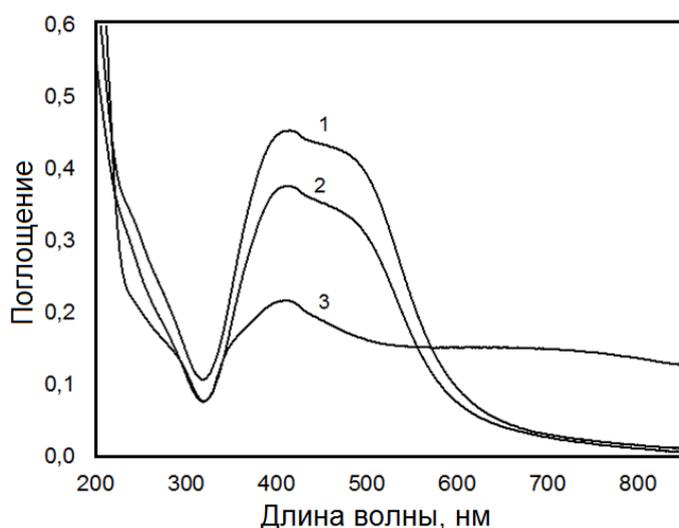


Рисунок 3.6 – Оптические спектры растворов нитрата серебра ($8,4 \cdot 10^{-4}$ М), облученных до дозы 11 кГр (кривая 1 – при рН 6,0, кривая 3 – при рН 2,0, спектры записаны сразу после облучения), а также оптический спектр коллоидов Ag, полученных при рН 6,0 после 3 часов (кривая 2)

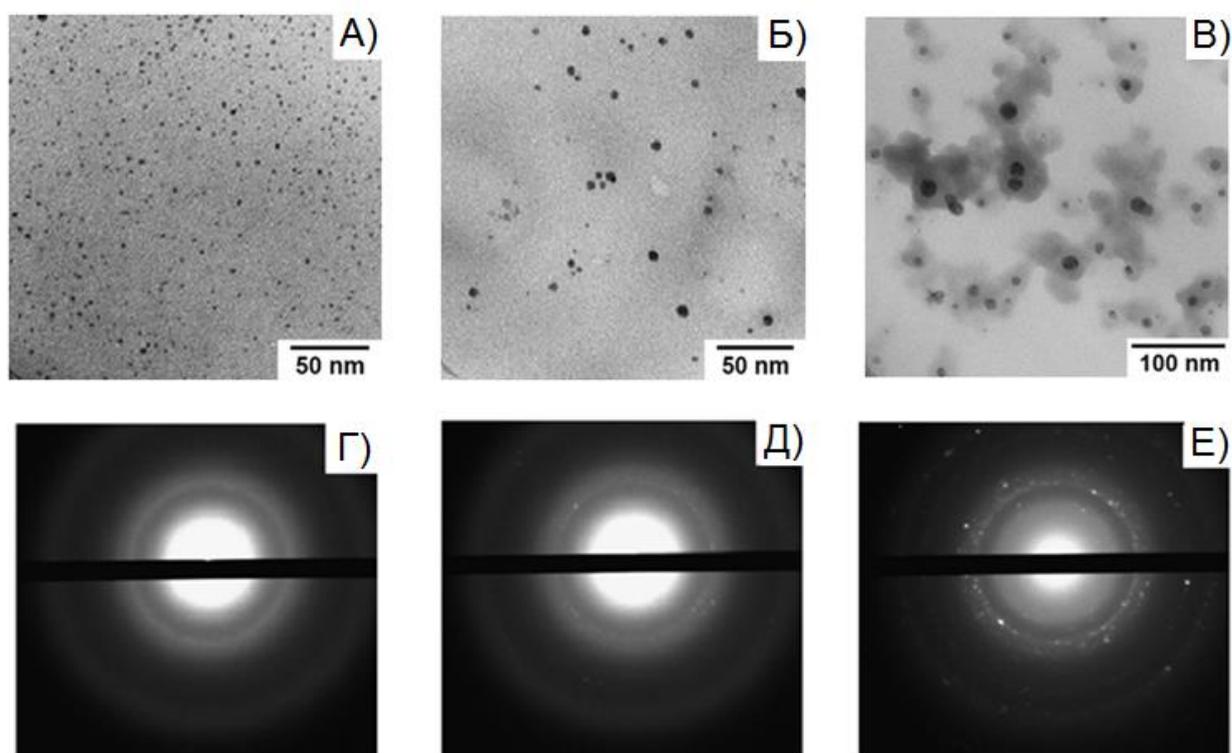


Рисунок 3.7 – Микрографии и микродифрактограммы облученных до дозы 44 кГр дисперсий ПВТ-Ag(I), мольное отношение [ПВТ]/[Ag(I)] = 25/1 при рН 6,0 (А, Г), 2,4 (В, Д), 2,0 (С, Е)

На рисунке 3.7 показаны микрографии (А, Б, В) и микродифрактограммы (Г, Д, Е) дисперсий ПВТ-Ag(I) (мольное отношение $[ПВТ]/[Ag(I)] = 25/1$), облученных до дозы 44 кГр. Рефлексы, присутствующие на микродифрактограммах, соответствуют межплоскостным расстояниям 2,36 Å (первый, наиболее интенсивный рефлекс), 2,04 Å, 1,46 Å и 1,23 Å и доказывают образование наночастиц Ag [158]. На рисунке 3.8 приведены гистограммы распределения наночастиц серебра по размерам (для построения каждого распределения анализировали около 300 – 500 наночастиц). Обнаружено, что при pH 6,0 образуются наноструктуры, размеры которых варьируются от 2 до 6 нм (значение среднечислового диаметра $D_n = 3,2$, значение средневесового диаметра $D_w = 3,3$, показатель полидисперсности $PDI (D_w/D_n) = 1,03$). Средние размеры наночастиц, полученных при pH 2,4, оказываются несколько больше (таблица 3.3), более широким становится и распределение ($PDI = 1,05$). Дальнейшее понижение pH до 2,0 приводит к формированию наиболее крупных частиц до 19 нм. Тем не менее, и в этом случае распределение остается относительно узким ($PDI = 1,12$).

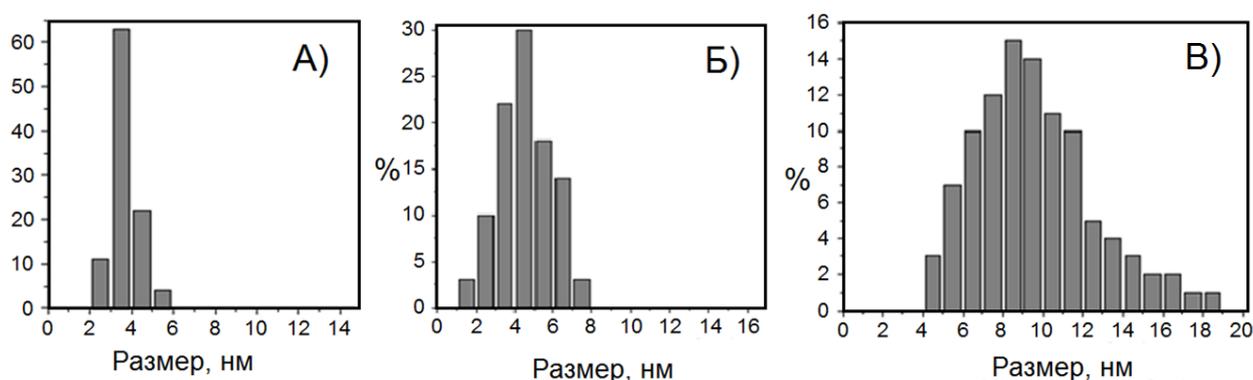


Рисунок 3.8 – Гистограммы распределения наночастиц серебра по размерам, полученных при облучении до дозы 44 кГр дисперсий ПВТ-Ag(I), мольное отношение $[ПВТ]/[Ag(I)] = 25/1$ при pH 6,0 (А), 2,4 (В), 2,0 (С)

Данные, относящиеся к системам с большим исходным содержанием ионов Ag(I) (мольное отношение $[ПВТ]/[Ag(I)] = 2,5/1$), говорят об аналогичном влиянии pH на размеры коллоидов (рисунки 3.9 - 3.13). Однако, эксперименты при pH 2,0 выполнить не удалось ввиду того, что дисперсии ПВТ-Ag(I) были не стабильны и быстро оседали из раствора.

Анализ гистограмм распределения (рисунок 3.11) показывает, что и в системах с относительно высокой концентрацией серебра непротонированные макромолекулы ПВТ обеспечивают формирование относительно малых наночастиц (1 – 4 нм). Облучение дисперсий ПВТ-Ag(I) ($[ПВТ]/[Ag(I)] = 2,5/1$) при рН 2,4 приводит к формированию структур больших размеров (рисунок 3.13). Так, средние диаметры наночастиц при поглощенной дозе 48 кГр составляют 5 – 7 нм (Таблица 3.3). Таким образом, уменьшение рН и, следовательно, увеличение степени протонирования макромолекул ПВТ приводит к укрупнению наноструктур. Важно отметить, что, характер распределения наночастиц по размерам, в целом, сохраняется в исследованной области поглощенных доз (рисунок 3.11). Это делает возможным как сравнение интегральных интенсивностей пиков плазмонного поглощения, соответствующих разным временам облучения, так и оценку степеней конверсии ионов серебра в металл, что будет использовано далее в главе 3.1.3.

Таблица 3.3 – Среднемассовые и среднечисленные размеры наночастиц серебра, полученных в дисперсиях ПВТ-Ag(I) при облучении

А) Мольное отношение $[ПВТ]/[Ag(I)] = 25/1$, поглощенная доза 44 кГр

рН	D_n, нм	D_w, нм	D_w/D_n
6,0	3,2	3,3	1,03
2,4	4,2	4,4	1,05
2,0	8,9	10,0	1,12

В) Мольное отношение $[ПВТ]/[Ag(I)] = 2,5/1$

рН	Доза, кГр	D_n, нм	D_w, нм	D_w/D_n
6,0	12	3,4	3,8	1,12
6,0	48	3,6	4,1	1,14
2,4	12	4,8	5,7	1,19
2,4	48	6,1	7,0	1,15

Термодинамические аспекты формирования золь металлов в присутствии макромолекул полимеров могут быть описаны в рамках теории псевдоматричной

стабилизации, основанной на представлении о кооперативных взаимодействиях, приводящих к образованию комплексов «частица-полимер». Согласно данной модели увеличение энергии взаимодействия макромолекул с поверхностью наночастиц приводит к стабилизации более мелких коллоидов. Псевдоматричная теория позволяет оценить [105-107] выигрыш в свободной энергии образования комплексов ΔG «частица-полимер» (таблица 3.4):

$$\Delta G \text{ (Дж/м}^2\text{)} = kT \ln c / (\pi D^2) \quad (3.1)$$

где c – мольная доля полимерных звеньев, D – диаметр наночастиц, k – постоянная Больцмана, T – температура (К). Для псевдоматричных процессов величина $1,0 \cdot 10^{-4}$ Дж/м² является пределом, при котором возможно получение узкодисперсных коллоидов [105-107]. Действительно, попытка проведения синтеза при pH 1,5 привела к образованию наночастиц от 4 до 54 нм. Тем не менее, энергия взаимодействия, оцененная по формуле (3.1), в комплексе «частица-полимер» при pH 2,4 остается достаточно высокой, чтобы обеспечить образование наноструктур с относительно узким распределением по размерам (таблица 3.3 и 3.4).

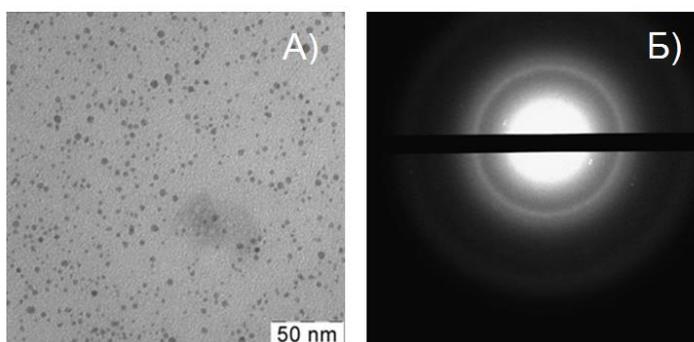


Рисунок 3.9 – Микрография и микродифрактограмма облученной до дозы 12 кГр дисперсии ПВТ-Ag(I) (мольное отношение [ПВТ]/[Ag(I)] = 2,5/1) при pH 6,0

Таблица 3.4 Энергии формирования комплексов ПВТ-наночастицы серебра (мольное отношение [ПВТ]/[Ag(I)] = 25/1), рассчитанные в рамках теории псевдоматричных процессов

pH	6,0	2,4	2,0
D_n , нм	3,2	4,2	8,9
ΔG (Дж/м ²)	$9,4 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$

Таким образом, в интервале pH 2,4 – 6,0 ПВТ обеспечивает формирование преимущественно малых квазисферических наночастиц серебра, характеризующихся относительно узкими распределениями по размерам. К наиболее интересным результатам также следует отнести то, что увеличение величины мольного отношения звеньев ПВТ к ионам Ag(I) в 10 раз не привело к значительному укрупнению наночастиц. Это свидетельствует о высокой стабилизирующей способности ПВТ по отношению к наночастицам Ag. Обладая выраженными электронодонорными свойствами (глава 1.3.5), обусловленными наличием неподеленной электронной пары у атома азота, находящегося в четвертом положении кольца, триазольные группы могут взаимодействовать с адсорбированными ионами и поверхностными координационно ненасыщенными атомами Ag, способствуя эффективной адсорбции макромолекул ПВТ на поверхности наночастиц, и, как следствие, стабилизации наноструктур на ранних стадиях их сборки. Учитывая, что макромолекулы ПВТ помимо гидрофильных триазольных фрагментов содержат гидрофобные углеродные остовы, дополнительный вклад в стабилизацию наночастиц могут вносить более слабые гидрофобные взаимодействия (глава 1.2).

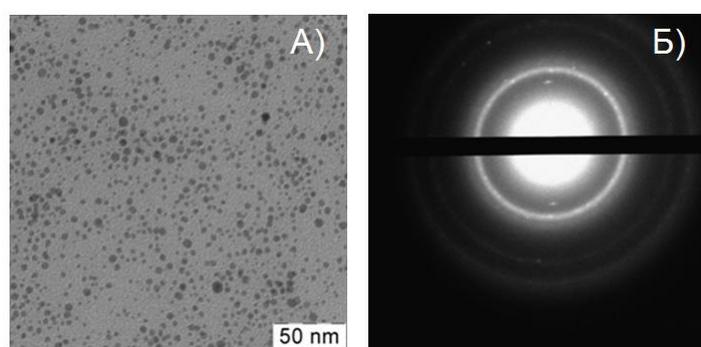


Рисунок 3.10 – Микрография и микродифрактограмма облученной до дозы 48 кГр дисперсии ПВТ-Ag(I) (мольное отношение $[ПВТ]/[Ag(I)] = 2,5/1$) при pH 6,0

Между тем, понижение pH приводит к протонированию функциональных групп ПВТ, вследствие чего они приобретают положительный заряд. Хорошо известно [37], что поверхность наночастиц серебра, получаемых из ионного прекурсора, положительно заряжена из-за адсорбции ионов Ag^+ . Протонирование звеньев ПВТ может приводить к ослаблению кооперативных взаимодействий, возникающих в комплексах «макромолекулы-наночастицы» за счет

электростатического фактора (поскольку как поверхность наночастиц, так и макромолекулы оказываются положительно заряженными).

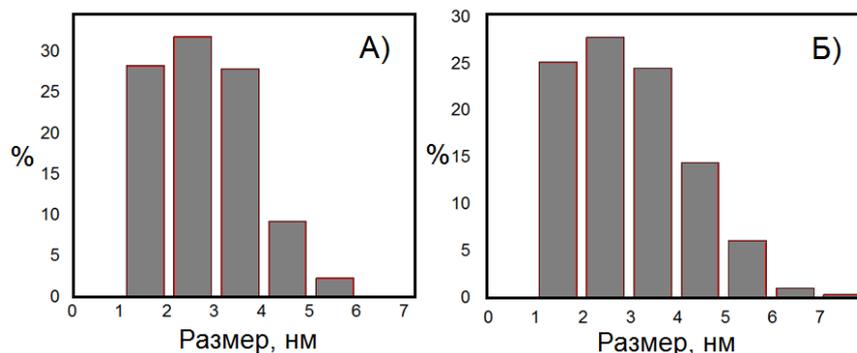


Рисунок 3.11 – Гистограммы распределения наночастиц серебра по размерам, полученных при облучении до доз 12 (А) и 48 кГр (Б) дисперсии ПВТ-Ag(I) (мольное отношение [ПВТ]/[Ag(I)] = 2,5/1), pH 6,0

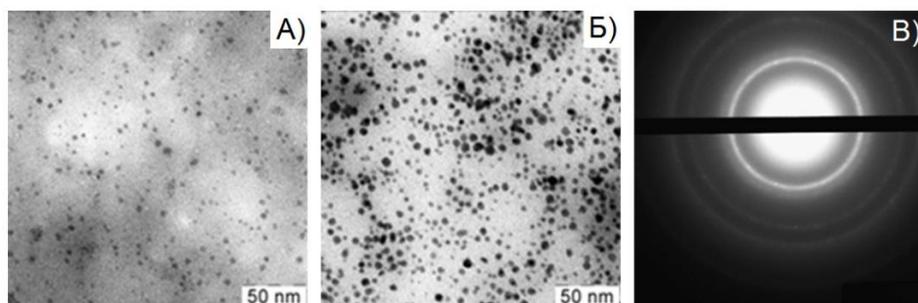


Рисунок 3.12 – Микрографии (А – 12 кГр и Б – 48 кГр) и микродифрактограмма (48 кГр) облученной дисперсии ПВТ-Ag(I) (мольное отношение [ПВТ]/[Ag(I)] = 2,5/1), pH 2,4

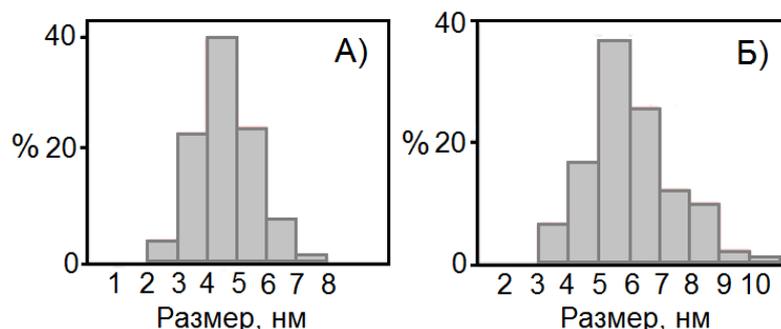


Рисунок 3.13 – Гистограммы распределения наночастиц серебра по размерам (А – 12 кГр, В – 48 кГр), полученных при облучении до доз 12 (А) и 48 кГр (Б) дисперсии ПВТ-Ag(I) (мольное отношение [ПВТ]/[Ag(I)] = 2,5/1), pH 2,4

3.1.3 Кинетические особенности формирования наночастиц серебра [157]

На рисунке 3.14 показаны зависимости интегральной интенсивности полос плазмонного поглощения от поглощенной дозы для облученных дисперсий ПВТ-Ag(I) (мольное соотношение [ПВТ]/[Ag(I)] = 25/1) при pH 6,0, 2,4 и 2,0. Из представленных данных следует, что интенсивность плазмонного поглощения достигает максимума при дозах 5–10 кГр. При этом положения максимумов пиков (таблица 3.2) перестают изменяться при дозах более 20 кГр, что свидетельствует о завершении процессов восстановления адсорбированных на поверхности наночастиц ионов Ag(I).

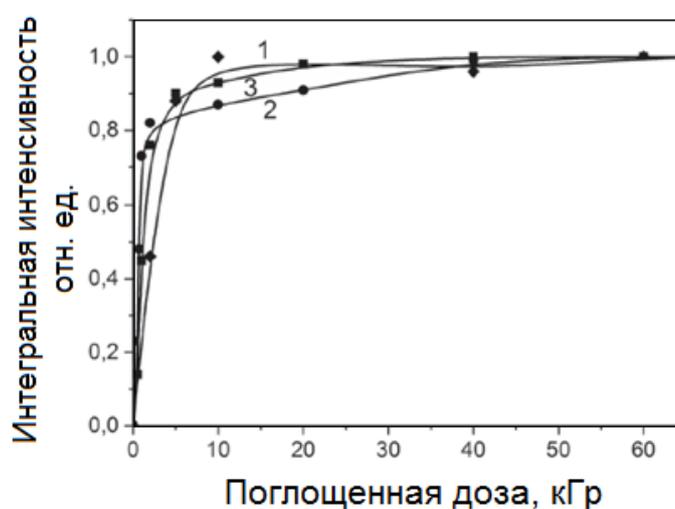


Рисунок 3.14 – Зависимости интегральной интенсивности полос плазмонного резонанса (в единицах, нормированных на величину площади пика, отвечающему выходу на плато) от поглощенной дозы для облученных дисперсий ПВТ-Ag(I) (мольное отношение [ПВТ]/[Ag(I)] = 25/1) при pH 2,4 (1), 2,0 (2) и 6,0 (3) (мощность дозы 20 Гр/с)

Вместе с тем, в области малых поглощенных доз – до 1 кГр обсуждаемые кривые имеют «S-образный» характер (рисунок 3.15). Однако, короткий индукционный период, наблюдаемый в системах с малой концентрации ионов серебра ($C_{Ag(I)} = 8,4 \cdot 10^{-4}$ М, [ПВТ]/[Ag(III)] = 25/1) затрудняет изучение кинетики формирования частиц на ранних стадиях. Поэтому начальные этапы сборки наночастиц были подробно исследованы в дисперсиях ПВТ-Ag(I) с большим содержанием ионов Ag(I) ($C_{Ag(I)} = 8,4 \cdot 10^{-3}$ М, [ПВТ]/[Ag(I)] = 2,5/1).

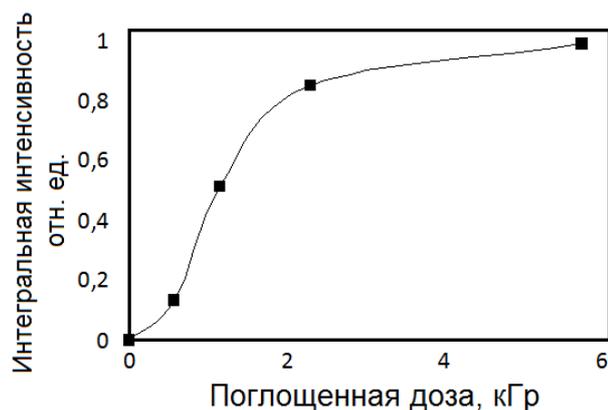


Рисунок 3.15 – Зависимость величины интегральной интенсивности полос плазмонного поглощения от дозы для облученных дисперсий ПВТ-Ag(I) (мольное отношение $[ПВТ]/[Ag(I)] = 25/1$) при pH 2,0 в области малых доз

На рисунках 3.16 и 3.17 показаны зависимости величины интегральной интенсивности полос плазмонного поглощения от поглощенной дозы для систем ПВТ-Ag(I) ($[ПВТ]/[Ag(I)] = 2,5/1$), облученных при pH 2,4 и 6,0. На приведенных графиках могут быть выделены два квазилинейных участка, отвечающих начальному и последующему (вплоть до выхода интегральной интенсивности на плато) режимам сборки наночастиц. Поскольку при выходе оптической плотности плазмонного пика на плато достигается 100%-я конверсия ионов серебра из объема раствора в металлическую фазу, а распределения наночастиц по размерам сохраняются в широком интервале поглощенных доз (рисунки 3.11 и 3.13), по отношению значений интегральных интенсивностей может быть оценена доля восстановленных ионов к моменту поглощения системой определенной дозы [157]. Для количественной оценки эффективности процессов радиационно-химического формирования наночастиц серебра на первом, линейно аппроксимируемом, участке (рисунки 3.16 и 3.17) были рассчитаны радиационно-химические выходы $G(1)$ конверсии ионов Ag(I). Последующий этап (от момента условного «переключения» режимов сборки наночастиц до выхода системы на плато) также характеризуют эффективные радиационно-химические выходы $G(2)$ конверсии Ag(I) в металлическую фазу (таблица 3.5). Подчеркнем, что данный участок также может быть представлен в виде квазилинейного (рисунок 3.17), поскольку, во-первых, рост интенсивности плазмонного поглощения при увеличении поглощенной дозы в условиях эффективного контроля размеров образующихся наноструктур

полимерной матрицей связан с увеличением общей концентрации наночастиц, а, во-вторых, образование продуктов радиолитического восстановления $Ag(I)$, происходит с постоянной скоростью.

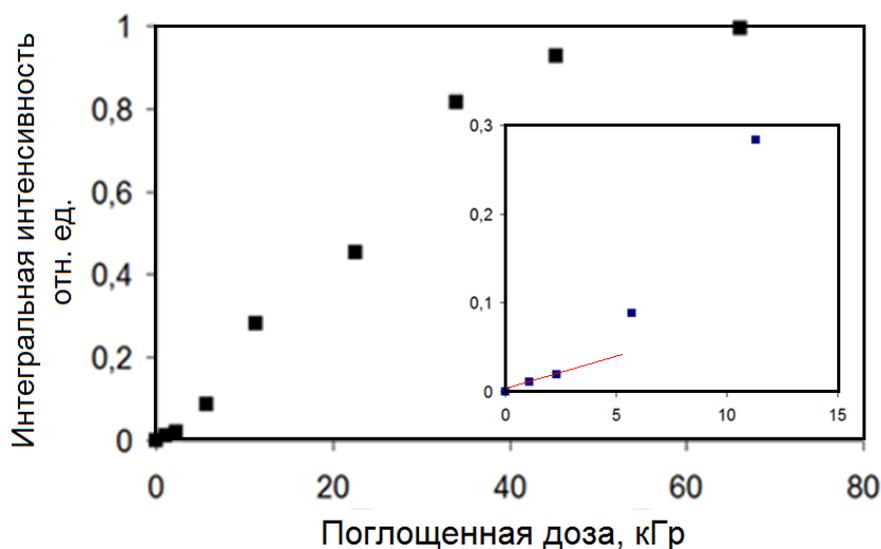


Рисунок 3.16 – Зависимость величины интегральной интенсивности полос плазмонного поглощения от дозы для облученных дисперсий ПВТ- $Ag(I)$ (мольное отношение $[ПВТ]/[Ag(I)] = 2,5/1$) при рН 2,4 (на вставке показана та же зависимость в области малых доз) (мощность дозы 20 Гр/с)

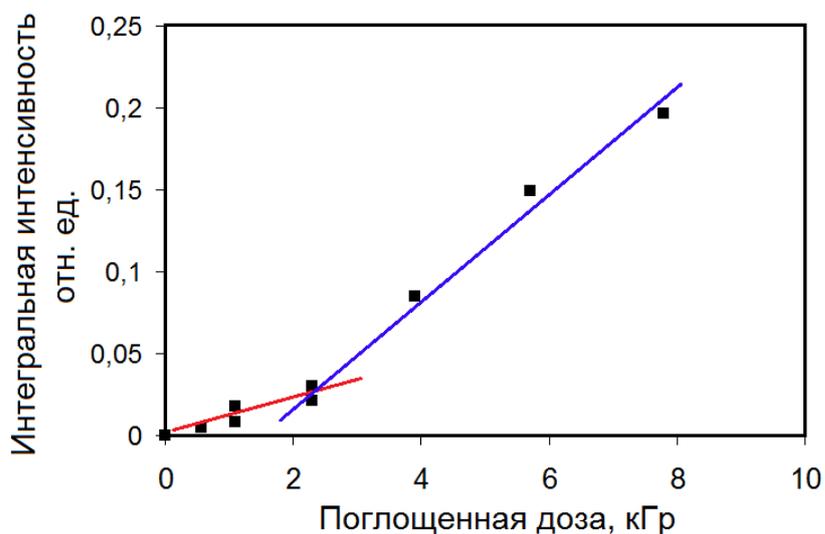


Рисунок 3.17 – Зависимость величины интегральной интенсивности полос плазмонного поглощения от дозы для облученных дисперсий ПВТ- $Ag(I)$ (мольное отношение $[ПВТ]/[Ag(I)] = 2,5/1$) при рН 6,0 (прямыми отмечены квазилинейные участки) (мощность дозы 20 Гр/с)

В таблице 3.5 в скобках рядом с каждым значением параметра приведено число экспериментальных точек, по которым производили линейную аппроксимацию.

Таблица 3.5 – Радиационно-химические выходы конверсии ионов Ag(I) на разных этапах формирования наночастиц серебра (в скобках указано число экспериментальных точек, по которым проводили линейную аппроксимацию)

рН	G(1), -ионы/100эВ (начальный режим)	G(2), -ионы/100эВ
6,0	1,1 (6)	2,0 (5)
2,4	0,7 (3)	2,0 (5)

Мощность поглощённой дозы рентгеновского излучения при облучении водных суспензий серебра и поливинилтриазола с использованием коэффициентов поглощения фотонов определенной энергии можно рассчитать по формуле (3.2) [159]:

$$P = P_0 \frac{\sum_i W_i (\mu/\rho)_i}{(\mu/\rho)_0} \quad (3.2)$$

где P – мощность дозы, соответствующая поглощению образца, P_0 – мощность дозы, соответствующая поглощению дозиметрического раствора в той же геометрии облучения, W_i массовая доля i -го элемента в облучаемой системе, $(\mu/\rho)_i$ – массовые коэффициенты поглощения фотонов для элементов Ag, O, N, C (вкладом водорода пренебрегают), $(\mu/\rho)_0$ – массовый коэффициент поглощения фотонов дозиметрическим раствором. В качестве дозиметрического раствора использовался ферросульфатный дозиметр (глава 2), для которого массовый коэффициент поглощения близок к соответствующему коэффициенту для воды [159]). В данном случае необходимо отметить, что используемое рентгеновское излучение имеет сплошной спектр, и точный расчёт требует численного моделирования с методом Монте-Карло с учётом состава раствора, геометрии облучения и материала ячеек

[160-161]. Однако с учётом относительно небольшого содержания тяжелых ионов, приблизительная оценка может быть с приемлемой точностью осуществлена с использованием значения «эффективной» энергии фотонов (в нашем случае – 20 кэВ, см. разд. «Методика эксперимента»). Массовые коэффициенты поглощения фотонов с энергией 20 кэВ для различных элементов приведены в [162].

Эффективный радиационно-химический выход G восстановления ионов серебра (ион/100 эВ) можно вычислить по формуле (3.3) [111]:

$$G(-Ag^+) = (9.65 \times 10^6 \Delta C(Ag^+)) / D\rho \quad (3.3)$$

где $\Delta C(Ag^+)$ – изменение концентрации ионов (моль/литр), D – поглощенная доза в Гр, ρ (г/см³) – плотность облучаемого вещества (практически равна плотности воды). Полученные значения (2 иона/100 эВ, таблица 3.5) свидетельствуют о сопоставимой эффективности восстановления ионов серебра в присутствии ПВТ как в кислых, так и близким к нейтральным средах.

Как отмечалось в главе 1.3.2, механизм радиационно-индуцированной сборки наночастиц серебра в водных средах подробно изучен. При действии ионизирующего излучения на разбавленные водно-спиртовые растворы ПВТ образуются восстановители – гидратированные электроны, атомы водорода, спиртовые радикалы. Между тем, наличие гидроксильных радикалов, проявляющих выраженные окислительные свойства, критически уменьшает эффективность процессов формирования наночастиц. В настоящей работе для акцептирования $\cdot OH$ радикалов к водным дисперсиям ПВТ-Ag(I) перед облучением добавляли этанол (10% по объему):



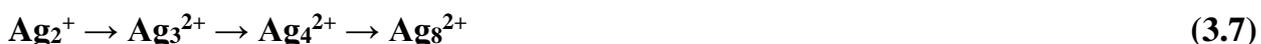
Выбор этилового спирта во многом обусловлен тем, что в процессе окисления его спиртовых радикалов образуется ацетальдегид, поддерживающий восстановительную среду. Важно отметить, что радикалы $CH_3C^{\cdot}HOH$ являются значительно более слабыми восстановителями, чем гидратированные электроны ($E^0(CH_3CHO, H^+/CH_3\cdot C^{\cdot}HOH) = -1,1$ В (СВЭ) [115]).

В общем виде механизм радиационно-индуцированного гомогенного формирования серебряных наночастиц в присутствии макромолекул ПВТ может быть представлен в виде совокупности процессов зародышеобразования и роста, где первой стадией является восстановление иона Ag(I) гидратированным электроном до изолированного атома:

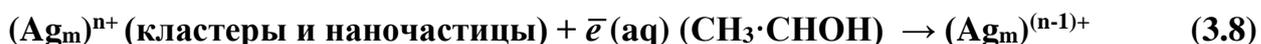


Стандартный потенциал пары Ag^+/Ag^0 (гидратированный атом) сильно отрицателен (-1,8 В (СВЭ) [116]). Кроме того, комплексообразование ионов серебра с функциональными группами ПВТ может дополнительно понизить его значение. Поэтому стадия нуклеации является критической для последующих процессов формирования наночастиц и обеспечивается гидратированными электронами.

Как уже было сказано ранее (раздел 1.3.2), образованию металлической фазы предшествуют реакции атомов и ионов серебра, приводящие к появлению ряда «магических кластеров»:



Дальнейший рост кластеров происходит, главным образом, за счет их коалесценции и восстановления ионов Ag(I) , адсорбированных на поверхности. Подчеркнем, что по мере укрупнения кластеров происходит уменьшение абсолютных значений отрицательных потенциалов одноэлектронного восстановления ионов Ag(I) [37,59]. Это означает, что стадию роста кластеров и наночастиц помимо гидратированных электронов могут обеспечить также и более слабые восстановители – спиртовые радикалы [59]:



Объяснение наличия двух специфических режимов сборки наночастиц серебра может быть дано в рамках обсуждаемого механизма. Начальный этап (до 3 – 4 кГр в системе с мольным соотношением $[\text{ПВТ}]/[\text{Ag(I)}]$, равным 2,5/1) характеризует преобладание процессов зародышеобразования и формирования малых кластеров над процессами роста наночастиц. На этом же этапе значимую роль могут играть процессы окисления малых кластеров, что в итоге приводит к

уменьшению эффективной скорости восстановления ионов серебра и генерации наночастиц по сравнению с последующим этапом.

Дальнейшее увеличение наблюдаемой скорости конверсии ионов серебра в наночастицы является следствием одновременного действия нескольких факторов. Во-первых, как уже отмечалось ранее, по мере укрупнения кластеров происходит изменение стандартных потенциалов от значения, характерного для восстановления иона в изолированный атом, до значения, соответствующего восстановлению ионов Ag(I) на поверхности металлического серебра, и, следовательно, увеличивается их термодинамическая устойчивость к процессам окисления. Во-вторых, по мере накопления в системе кластеров и наночастиц важную роль начинают играть процессы адсорбции и восстановления ионов на поверхности металла, что также приводит к увеличению эффективной скорости конверсии Ag(I) благодаря тому, что в реакциях могут принимать участие не только гидратированные электроны, но также и спиртовые радикалы. Это означает, что по мере формирования наночастиц, меняется соотношение вкладов реакций зародышеобразования и роста. Вместе с тем, следует подчеркнуть, что образование новых зародышей может происходить и при относительно высоких степенях конверсии ионов Ag(I) , о чем свидетельствует образование новых наночастиц при ограничении размеров уже сформированных.

Интересным результатом, полученным при сравнении скоростей радиационно-химического восстановления ионов Ag(I) при рН 6,0 и 2,4 в системе с мольным отношением $[\text{ПВТ}]/[\text{Ag(I)}] = 2,5/1$ является то, что радиационно-химические выходы $G(2)$ конверсии Ag(I) в металлическую фазу оказываются практически одинаковыми. Это объясняется тем, что суммарный выход восстановителей практически не изменяется при уменьшении рН, а скорость восстановления ионов Ag(I) лимитируется образованием продуктов радиолиза воды. Тем не менее, на начальном этапе формирования наночастиц (когда восстановление ионов Ag(I) , главным образом, осуществляется за счет реакций с сильными восстановителями) при рН 2,4 наблюдается снижение (в 1,6 раз) радиационно-химического выхода $G(1)$ по сравнению с рН 6,0.

Переходя к рассмотрению особенностей процессов радиационно-химического формирования наночастиц серебра в сильноокислых средах, прежде всего, необходимо сказать, что выход гидратированных электронов в объем раствора резко уменьшается при $\text{pH} < 3$ [111], вследствие их захвата катионами гидроксония (глава 1.3.1). Вместо e_{aq} , генерируется дополнительное количество атомов водорода, которые могут акцептироваться молекулами спирта. Как уже отмечалось ранее, спиртовые радикалы не способны обеспечить генерацию изолированных атомов серебра, однако, стадия нуклеации в кислых средах могла бы осуществляться за счет реакций Ag^+ с атомами водорода ($E^0(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}\cdot, \text{H}_2\text{O}) = -2,3$ В (СВЭ) [115]). Действительно, отношение скоростей реакций атомов водорода с ионами серебра и молекулами этанола при 20°C (в приближении классической конкурентной кинетики) равно:

$$\frac{k(\text{H}\cdot + \text{Ag(I)}) \cdot [\text{Ag(I)}]}{k(\text{H}\cdot + \text{CH}_3\text{CHOH}) \cdot [\text{CH}_3\text{CHOH}]} = \frac{2 \cdot 10^{10} \cdot 8,4 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 10^7 \cdot 1,7} = 0,5, \text{ если } [\text{Ag(I)}] = 8,4 \cdot 10^{-4}$$

или 5, если $[\text{Ag(I)}] = 8,4 \cdot 10^{-3}$ (3.9)

Приведенные оценки, с одной стороны, свидетельствуют о возможности атомов водорода обеспечить стадию нуклеации в присутствии 10% этанола (молярная концентрация этанола составляет 1,7 М). С другой стороны, очевидно, что вероятность протекания этого процесса уменьшается при понижении концентрации ионов серебра. Следовательно, мере восстановления ионов Ag^+ в ходе синтеза наночастиц доля атомов $\cdot\text{H}$, захваченных молекулами этанола, должна возрастать.

Таким образом, в кислых средах в присутствии спирта наблюдается снижение выходов сильных восстановителей (e_{aq}). Вместо них генерируются слабые восстановители (CH_3CHOH), что, в свою очередь, приводит к возрастанию роли процессов роста наночастиц над нуклеацией новых, и, как следствие, формированию более крупных коллоидов.

* * *

Анализ данных, представленных в разделе 3.1, позволяет заключить, что наблюдаемое при понижении pH увеличение размеров образующихся наночастиц серебра является следствием одновременного действия двух факторов (рисунок 3.38). Первый из них связан с изменением условий радиационно-химического восстановления ионов Ag(I). При переходе к сильноокислым средам уменьшается отношение выходов сильного и слабого восстановителей, что способствует преобладанию процессов роста металлической фазы над зародышеобразованием. Другим фактором является протонирование функциональных групп ПВТ, которое приводит к ухудшению стабилизации наночастиц серебра макромолекулами.

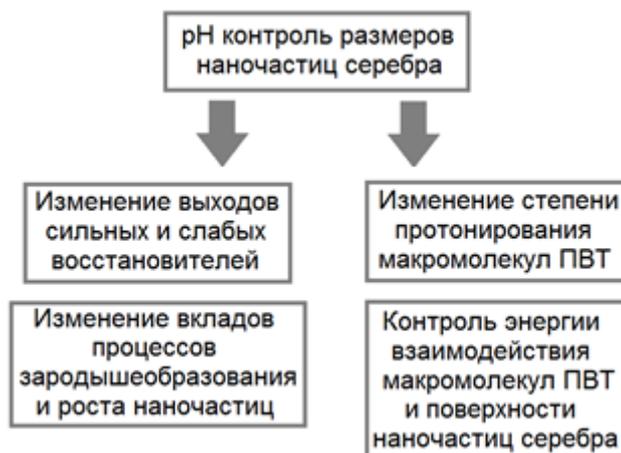


Рисунок 3.18 – Эффект pH на размеры наночастиц серебра, образующихся в водно-спиртовых дисперсиях комплексов ПВТ-Ag(I) при облучении

3.2 Формирование наночастиц золота в водно-спиртовых дисперсиях комплексов ПВТ-Au(III)

При подготовке главы 3.2 использована следующая публикация: [54]¹, выполненная автором в соавторстве, в которой, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования.

3.2.1 Формирование и строение металлополимерных комплексов ПВТ-Au(III)

Для оценки устойчивости триазольных комплексов Au(III) по сравнению с хлоридными комплексами формирование металлополимерных комплексов ПВТ-Au(III) исследовалось в системах с различным мольным отношением функциональных групп ПВТ к ионам золота (рисунок 3.19). На рисунке 3.19 приведены спектры электронного поглощения в видимой и УФ областях для систем ПВТ-Au(III) а также раствора HAuCl_4 . Тетрахлороаурат-ионы AuCl_4^- характеризуются полосой поглощения с максимумом при $\lambda = 307$ нм [163], отвечающей образованию комплекса с переносом заряда. Эта полоса практически полностью исчезает при добавлении ПВТ (мольное отношение хлорид ионов и триазольных групп $[\text{Cl}^-]/[\text{ПВТ}]$ изменялось в диапазоне от 0,4 до 1,6), что указывает на замещение лигандов Cl^- на триазольные группы (рисунок 3.20), которые координируются за счет атома азота в четвертом положении кольца (глава 1.3.5). Подчеркнем, что степень замещения низкомолекулярных лигандов в комплексных ионах Au(III) зависит как от отношения концентраций ПВТ и ионов Au(III), так и от значения pH, поскольку при увеличении pH во внутреннюю координационную сферу иона Au(III) могут входить OH ионы [163].

¹[54] Zharikov A.A., Vinogradov R.A., Zezina E.A., Pozdnyakov A.S., Feldman V.I., Vasiliev A.L., Zezin A.A. The radiation-induced preparation of ultrasmall gold nanoparticles in Au(III) complexes with units of poly(1-vinyl-1,2,4-triazole) and poly(1-vinyl-1,2,4-triazole) – poly(acrylic acid) // Colloid and Interface Science Communications. – 2022. – Т. 47. – С. 100602 (подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Жарикова А.А. в работе составляет 65 %).

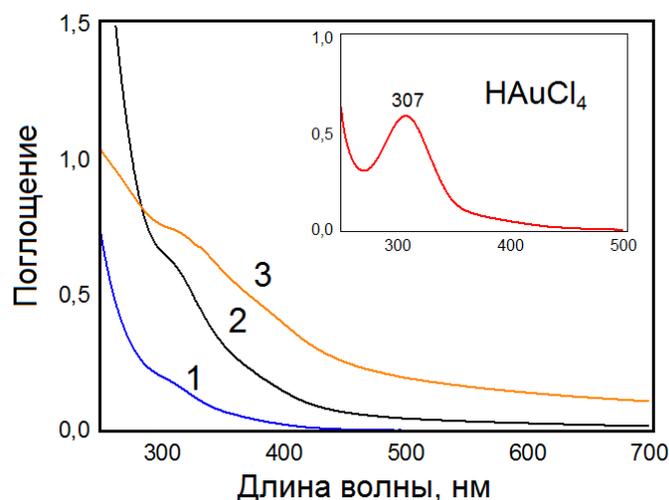


Рисунок 3.19 – Оптические спектры необлученных комплексов ПВТ- Au(III) (рН 2,7-3,1): 1) $C_{\text{Au(III)}} = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $C_{\text{ПВТ}} = 1,05 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; 2) $C_{\text{Au(III)}} = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $C_{\text{ПВТ}} = 1,05 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; 3) $C_{\text{Au(III)}} = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $C_{\text{ПВТ}} = 1,05 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, а также золотохлористоводородной кислоты ($C_{\text{Au(III)}} = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$)

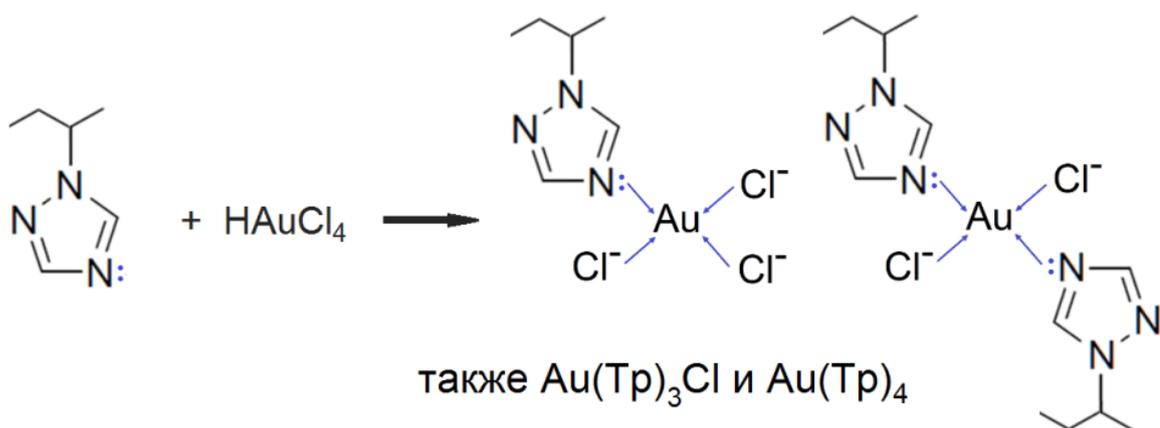


Рисунок 3.20 – Схема образования комплексов ПВТ- Au(III)

Титрование ПВТ водным раствором золотохлористоводородной кислоты приводит к тому, что исходные прозрачные растворы полимера постепенно превращаются в мутные дисперсии. Это указывает на ассоциацию макромолекул ПВТ за счет образования координационных межмолекулярных сшивок ПВТ- Au(III) , сопровождающуюся увеличением молекулярной массы и понижением растворимости ассоциатов. На рисунке 3.21 приведена зависимость оптической плотности при длине волны $\lambda = 500 \text{ нм}$ (поскольку в данной области рассеяние не перекрывается с поглощением комплексов) системы ПВТ- Au(III) от концентрации

ионов золота (в скобках над каждой точкой указано установившееся рН после добавления объема HAuCl_4). При увеличении содержания ионов Au(III) до мольного отношения $[\text{ПВТ}]/[\text{Au(III)}] = 2,5/1$ в кислых средах наблюдается выпадение светло желтого осадка металлополимерного комплекса. При повышении рН приготовленные в кислых средах дисперсии ПВТ- Au(III) ($[\text{ПВТ}]/[\text{Au(III)}] = 2,5/1$) также остаются мутными и быстро расслаиваются (рисунок 3.22). Этот результат, с одной стороны, говорит об эффективном связывании ионов Au(III) с триазольными группами, что приводит к формированию устойчивых к изменению рН межмолекулярных ассоциатов, а с другой – делает невозможным использование систем с относительно высоким содержанием ионов золота в качестве прекурсоров для синтеза наночастиц при низких значениях рН.

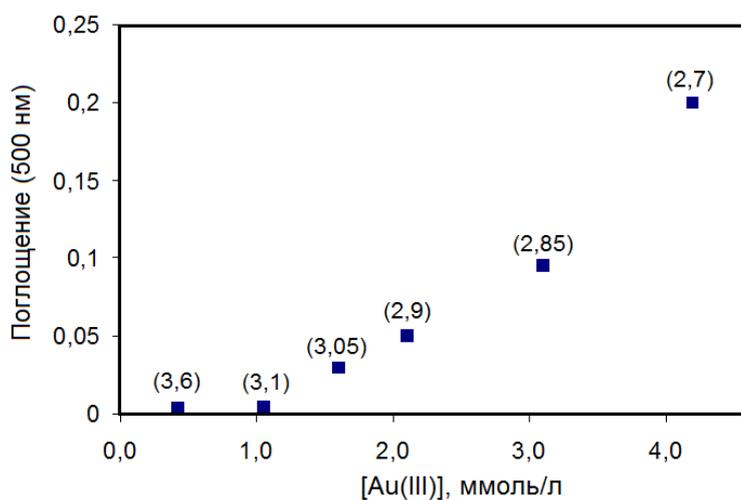


Рисунок 3.21 – Зависимость оптической плотности при $\lambda = 500$ нм дисперсий ПВТ- Au(III) ($C_{\text{ПВТ}} = 1,05 \cdot 10^{-2}$ М) при различном содержании ионов Au(III) (в скобках указано рН, установившееся после добавления HAuCl_4)

Вместе с тем, приготовление металлополимерных комплексов путем добавления HAuCl_4 к раствору ПВТ при поддержании значения рН в интервале 5,5 – 6 позволяет получать относительно стабильные дисперсии ПВТ- Au(III) с мольным отношением $[\text{ПВТ}]/[\text{Au(III)}] = 2,5/1$, не оседающие в течение времени эксперимента. Такой эффект может быть связан с тем, что гидроксид-ионы, входящие в координационные сферы ионов Au(III) при слабокислых значениях рН гораздо труднее и медленнее, чем хлорид-ионы, замещаются на другие лиганды ($\lg K(\text{AuCl}_4^-) = -25,2$, $\lg K(\text{Au(OH)}_4^-) = -51,2$ [163]). В свою очередь, это может

приводить к подавлению межмолекулярного сшивания ПВТ (рисунок 3.22), поскольку часть координационных связей приходится на низкомолекулярные лиганды.

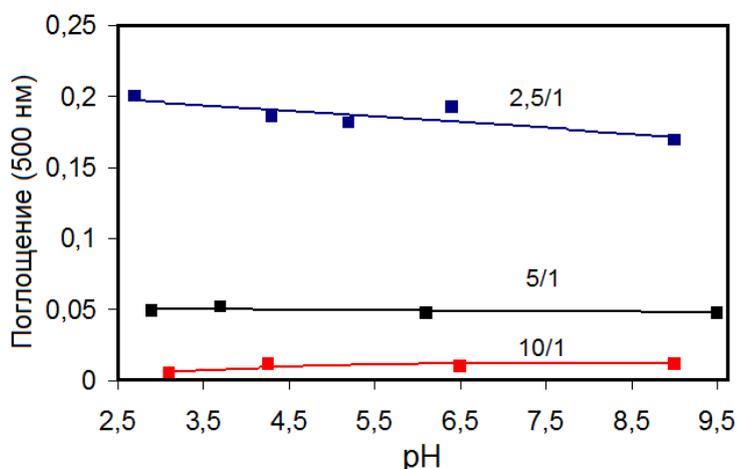


Рисунок 3.22 – Зависимость оптической плотности при $\lambda = 500$ нм дисперсий ПВТ- Au(III) при различном pH (соотношение $[\text{ПВТ}]/[\text{Au(III)}]$ указано над кривой)

Процессы радиационно-химического восстановления ионов золота (III) и формирования наночастиц в комплексах ПВТ- Au(III) были исследованы при двух значениях pH: 2,2 и 5,5, при которых макромолекулы протонированы и практически непротонированы (~5%), соответственно. Концентрация ПВТ во всех облучаемых системах оставалась постоянной (0,1% масс.), при этом отношение функциональных групп к ионам Au(III) варьировали. Состав облучаемых систем приведен в таблице 3.6.

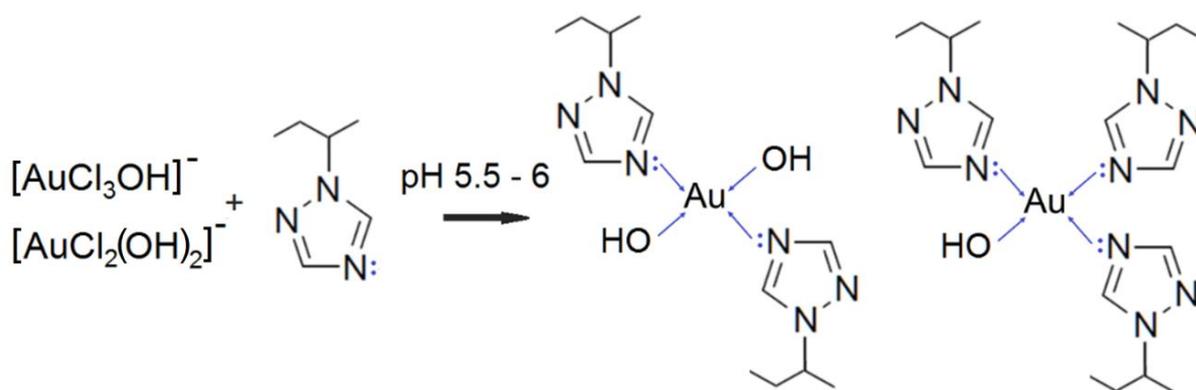


Рисунок 3.23 – Схема формирования металлополимерных комплексов ПВТ- Au(III) при pH 5,5 – 6

Таблица 3.6 – Состав облучаемых дисперсий ПВТ-Au(III)

Мольное отношение [ПВТ]/[Au(III)]	Концентрация Au(III), моль/л	Концентрация ПВТ, осново-моль/л
2,5/1	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^{-2}$
6/1	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^{-2}$
25/1	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-2}$

3.2.2 Радиационно-химическое получение наночастиц золота в комплексах ПВТ-Au (III) и характеристика нанокомпозитов

Действие излучения на водно-спиртовые дисперсии комплексов ПВТ-Au(III) сопровождается изменением окраски образцов с бледно-желтой на розовую и далее при повышении поглощенной дозы на винно-красную, что качественно подтверждает образование золотых коллоидов. В оптических спектрах облученных образцов (рисунки 3.24 – 3.26) присутствуют широкие полосы поглощения с максимумами, находящимися в интервале 511 – 530 нм в зависимости от поглощенной дозы излучения, мольного отношения [ПВТ]/[Au(III)] и pH (таблица 3.7), обусловленные поверхностным плазмонным резонансом наночастиц золота (глава 1.1.1). Гипсохромный сдвиг положений максимумов плазмонных пиков, наблюдающийся при увеличении дозы, как уже обсуждалось ранее в главе (3.1.1) на примере наночастиц серебра, стабилизированных макромолекулами ПВТ, свидетельствует о процессах восстановления ионов золота на поверхности металла, что приводит к росту концентрации свободных электронов в наночастицах [46].

Сравнение формы плазмонных спектров золей, полученных при pH 2,2 и 5,5 (см. рисунок 3.24, спектр 6 и рисунок 3.25 спектр 7) и содержащих одинаковые концентрации металла (таблица 3.6), показывает, что восстановление ионов Au(III) в слабокислой среде приводит к формированию наночастиц, средние размеры которых должны быть меньше, чем при pH 2,2. Об этом говорят наблюдаемые на рисунке 3.25 снижение интенсивности и уширение плазмонных полос, обусловленные внутренним размерным эффектом наночастиц золота (глава 1.1.1).

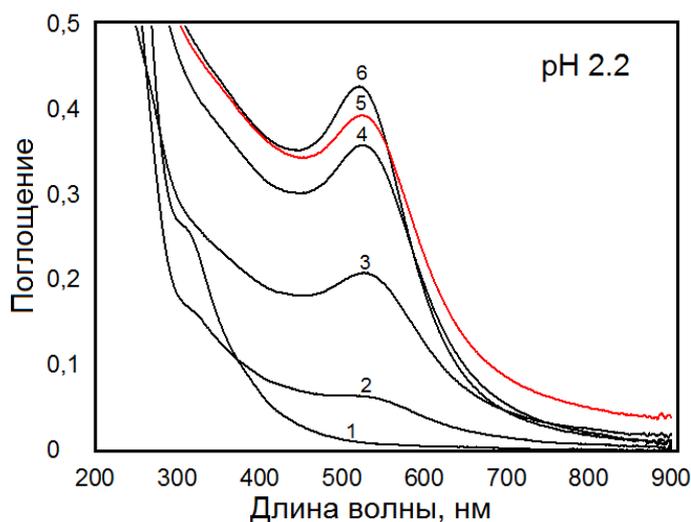


Рисунок 3.24 – Оптические спектры облученных дисперсий ПВТ-Au(III) (мольное отношение $[ПВТ]/[Au(III)] = 6/1$) при pH 2,2 до доз 0,75 кГр (1); 2,25 кГр (2); 3,75 кГр (3); 5,25 кГр (4); 7,5 кГр (5, красная); 15 кГр (6)

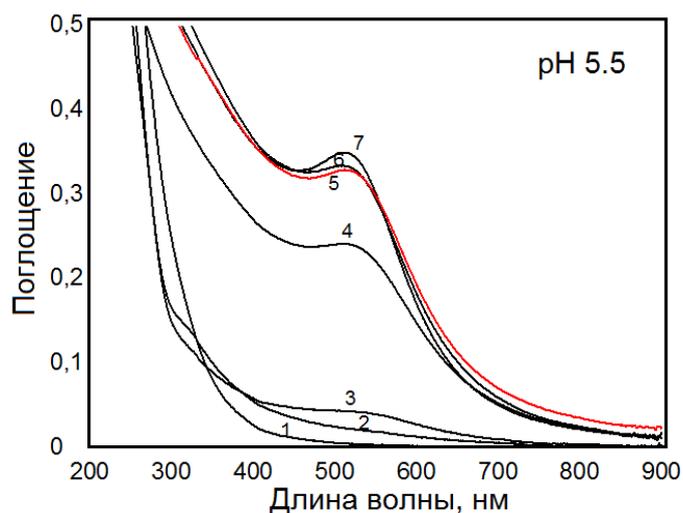


Рисунок 3.25 – Оптические спектры облученных дисперсий ПВТ-Au(III) (мольное отношение $[ПВТ]/[Au(III)] = 6/1$) при pH 5,5 до доз 0,75 кГр (1); 1,5 кГр (2); 2,25 кГр (3); 3,75 кГр (4); 7,5 кГр (5, красная); 10,5 кГр (6), 15 кГр (7)

Увеличение исходной концентрации ионов золота вплоть до мольного отношения $[ПВТ]/[Au(III)] = 2,5/1$ приводит к закономерному увеличению интенсивности плазмонных полос поглощения, но не сопровождается принципиальным изменением формы плазмонных спектров золей (pH 5,5). Это указывает на то, что при переходе к более концентрированным по металлу

дисперсиям форма наночастиц и пространственная организация наноструктур преимущественно сохраняются.

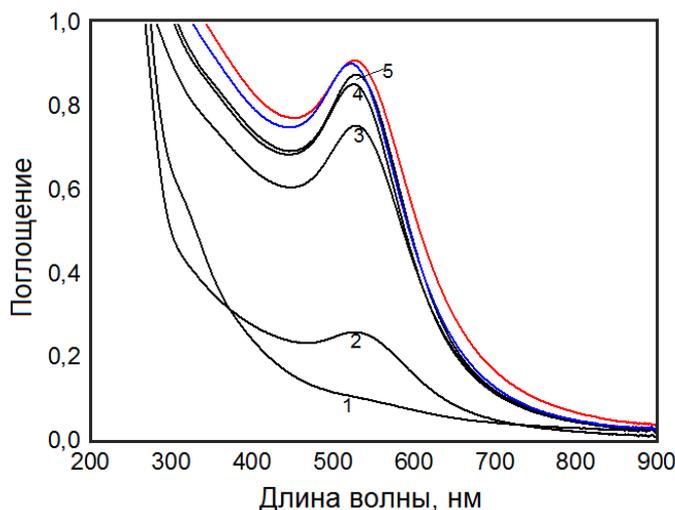


Рисунок 3.26 – Оптические спектры облученных дисперсий ПВТ-Au(III) (мольное отношение [ПВТ]/[Au(III)] = 2,5/1) при pH 5,5 до доз 4,3 кГр (1); 8,5 кГр (2); 10,2 кГр (3); 11,9 кГр (4); 17 кГр (5); 34 кГр (красная кривая) и 68 кГр (синяя кривая)

Метод обработки спектров плазмонного резонанса, предложенный в работе [55], позволяет получить оценки для средних размеров образующихся квазисферических наночастиц золота по формуле (3.10):

$$D_{UV-VIS} = \exp \left(b \frac{A_{\text{нпр}}}{A_{450}} - c \right) \quad (3.10)$$

где $b = 3$, $c = 2,2$ – экспериментальные параметры, учитывающие диэлектрические характеристики среды (вода) [55], а $A_{\text{нпр}}$ и A_{450} оптические плотности при длине волны, соответствующей максимуму полосы ППР, и длине волны $\lambda = 450$ нм (глава 1.1.1). Размеры D_{UV-VIS} наночастиц золота, образующихся в облученных системах ПВТ-Au(III) приведены в таблице 3.8.

Результаты исследований методом просвечивающей электронной микроскопии подтверждают формирование кристаллических наноструктур. Положения рефлексов на микродифрактограмме образца облученной при pH 5,5 дисперсии ПВТ-Au(III) с отношением [ПВТ]/[Au(III)] = 2,5 (рисунок 3.27 (А)) относятся к межплоскостным расстояниям 2,35 Å (1), 2,03 Å (2), 1,44 Å (3) и 1,23 Å

(4), соответствующим положением дифракционных колец гранецентрированной решетки золота (рисунок 3.27 (Б)).

Таблица 3.7 – Положения максимумов (нм) полос плазмонного поглощения наночастиц золота, полученных при облучении дисперсий ПВТ-Au(III) в зависимости от поглощенной дозы, А – мольное отношение [ПВТ]/[Au(III)] = 6/1, Б – 2,5/1

А)

рН/доза, кГр	2,25	3,75	5,25	7,5	10,5	15
5,5	530	527	525	523	524	520
2,2	529	520	511	516	511	511

Б)

рН/доза, кГр	8,5	10,2	11,9	17	34	68
5,5	530	529	526	528	527	522

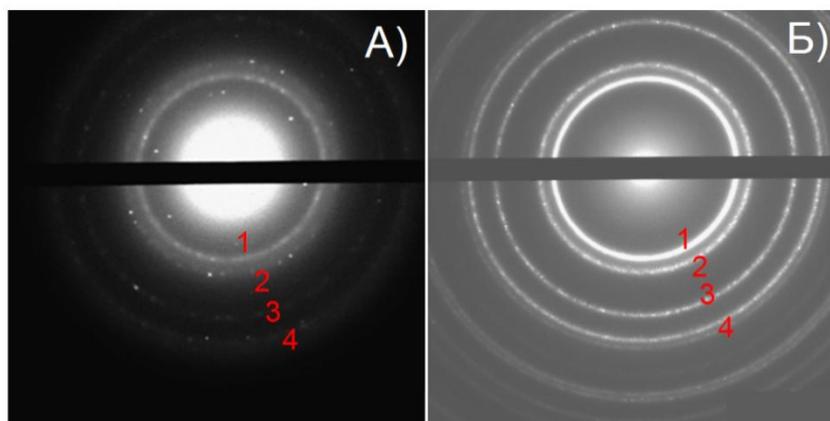


Рисунок 3.27 – Микродифрактограмма образца облученной при рН 5,5 до дозы 34 кГр дисперсии ПВТ-Au(III) (мольное отношение [ПВТ]/[Au(III)] = 2,5/1) (А), а также микродифрактограмма эталонного образца золота (Б)

Анализ микрографий облученных дисперсий ПВТ-Au(III) позволил сравнить среднечисловые D_n и средневесовые D_w диаметры, характеризующие распределения по размерам полученных наночастиц золота во всех исследуемых системах (таблица 3.8). Эти значения хорошо согласуются с оценками размеров, полученными из оптических спектров. Облучение комплексов ПВТ-Au(III) при рН

5,5 и 2,2 и мольном отношении звеньев ПВТ к ионам Au(III) 6/1 в каждом случае приводит к формированию наночастиц относительно малых размеров – до 5 и 10 нм, соответственно (рисунок 3.28, поглощенная доза составила 15 кГр), что свидетельствует об эффективной стабилизации золотых коллоидов как практически непротонированными макромолекулами, так и в условиях, обеспечивающих 100% протонирование ПВТ. Однако, обратим внимание на общую закономерность – также как и в случае наночастиц серебра, сильноокислая среда (рН 2,2) способствует образованию в среднем более крупных наночастиц золота с более широким распределением по размерам (рисунок 3.28 и таблица 3.8).

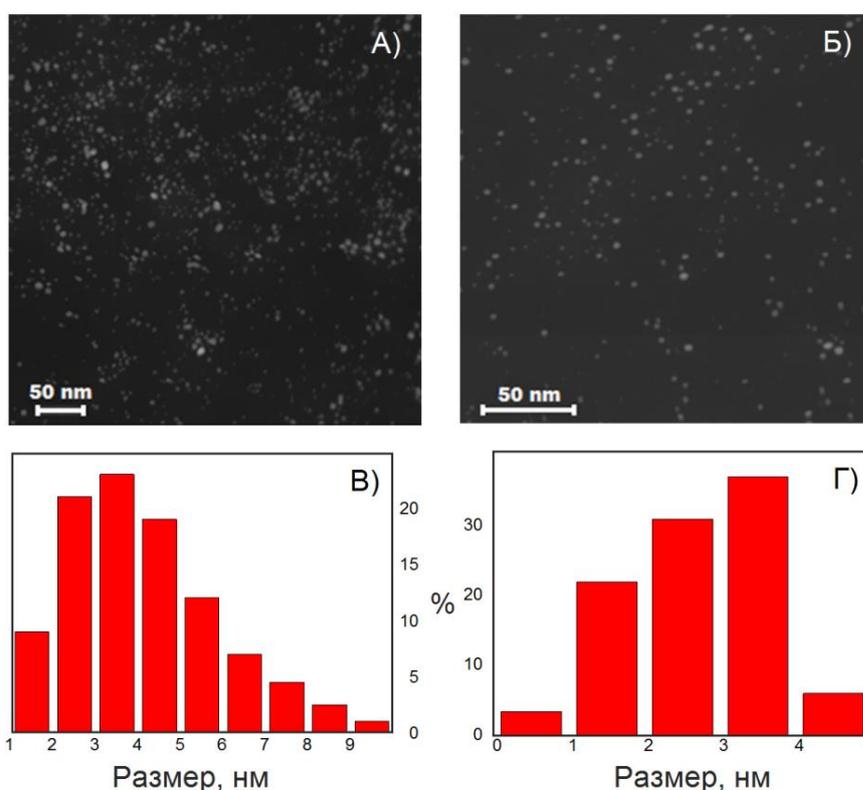


Рисунок 3.28 – Микрографии А – рН 2,2; Б – рН 5,5) и гистограммы распределения наночастиц золота по размерам (В – рН 2,2; Г – рН 5,5), полученных при облучении до дозы 15 кГр дисперсий ПВТ-Au(III), мольное отношение $[ПВТ]/[Au(III)] = 6/1$

Важным практическим результатом является то, что в дисперсиях ПВТ-Au(III) с отношением количества функциональных групп полимера к количеству ионов металла 25/1 образуются наночастицы меньших размеров, чем при отношении 6/1. Их размеры (рисунки 3.29 и 3.30) не превышают 6 нм (рН 2,2) и 2 нм (рН 5,5), а распределения становятся более узкими. Таким образом, система

ПВТ-Au(III) с низким содержанием ионов Au(III) может служить прекурсором для синтеза металлополимерных нанокомпозитов, содержащих ультрамалые наночастицы золота, потенциально перспективные в каталитических приложениях. В свою очередь, увеличение мольного содержания ионов золота до отношения 2,5/1 приводит к росту размеров наночастиц (рисунок 3.31). Однако, обратим внимание на то, что и в данном случае среднечисловой и средневесовой диаметры D_n и D_w оказываются меньше аналогичных значений для наночастиц, полученных в дисперсиях при pH 2,2 и мольном отношении [ПВТ]/[Au(III)] = 6/1 (таблица 3.8).

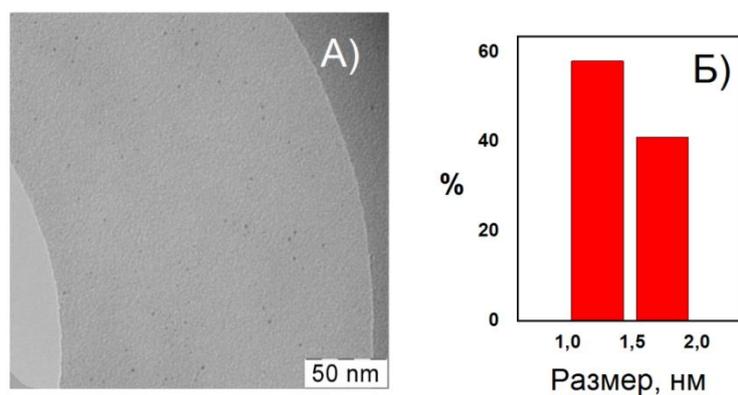


Рисунок 3.29 – Микрография (А) и гистограмма (Б) распределения наночастиц золота по размерам, полученных при облучении до дозы 14 кГр дисперсии ПВТ-Au(III), мольное отношение [ПВТ]/[Au(III)] = 25/1, pH 5,5

Таблица 3.8 – Средние размеры наночастиц золота, полученных в дисперсиях ПВТ-Au(III) при облучении

pH	Отношение [ПВТ]/[Au(III)]	Доза, кГр	D_{UV-vis} , нм	D_n , нм	D_w , нм	$PDI=D_w/D_n$
2,2	25/1	14	-	3,3	3,8	1,15
5,5	25/1	14	-	1,5	1,6	1,07
2,2	6/1	15	4,0	4,1	6,3	1,54
5,5	6/1	15	2,7	2,7	3,5	1,30
5,5	2,5/1	34	3,7	3,6	4,8	1,33

Формирование в широком диапазоне изменения pH (от 2,2 до 5,5) и концентраций металла квазисферических наноструктур с размерами, не превышающими 10 нм (что согласно теории псевдоматричных процессов отвечает

энергиям образования комплекса «макромолекулы-наночастицы» $10^{-3} - 10^{-4}$ Дж/м²), свидетельствует об эффективном взаимодействии функциональных групп ПВТ с поверхностью золота. Это обеспечивает ограничение процессов роста наночастиц на ранних стадиях. Как и в случае серебра (раздел 3.1.2) такие свойства ПВТ объясняются специфической адсорбцией функциональных групп на поверхности Au, возникающей за счет координационных взаимодействий триазольных колец с адсорбированными ионами и координационно ненасыщенными атомами золота. Кроме того, стабилизации коллоидов также способствуют гидрофобные взаимодействия основной цепи макромолекул [74-75].

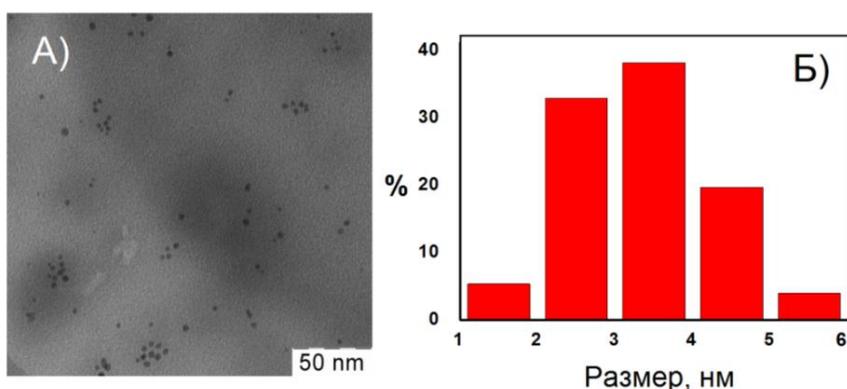


Рисунок 3.30 – Микрография (А) и гистограмма распределения (Б) наночастиц золота по размерам, полученных при облучении до дозы 14 кГр дисперсии ПВТ-Au(III), мольное отношение [ПВТ]/[Au(III)] = 25/1, pH 2,2

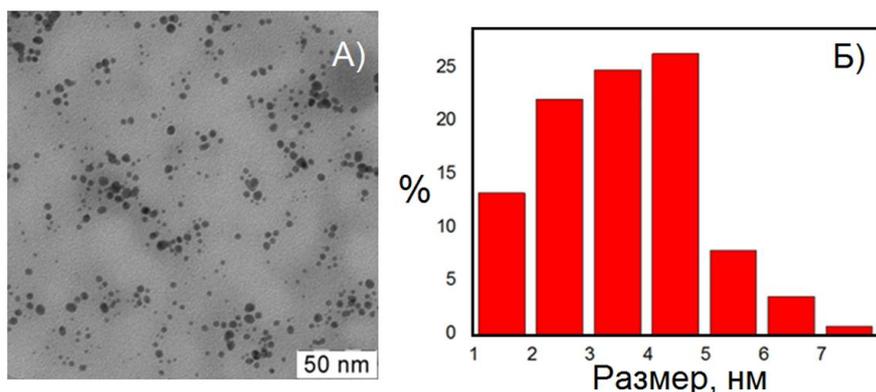


Рисунок 3.31 – Микрография (А) и гистограмма распределения (Б) наночастиц золота по размерам, полученных при облучении до дозы 34 кГр дисперсии ПВТ-Au(III), мольное отношение [ПВТ]/[Au(III)] = 2,5/1, pH 5,5

В случае рН 2,2, когда макромолекулы ПВТ протонированы, гипотетически возможен иной механизм стабилизации коллоидов, реализующийся за счет кооперативных кулоновских взаимодействий между отрицательно заряженной поверхностью золота (вследствие адсорбции на ней хлорид-ионов) и несущими положительный заряд триазольными группами. Из теории взаимодействия противоположно заряженных длинных полимерных цепей и наночастиц металлов, известно, что в таких комплексах могут реализовываться несколько конформационных состояний макромолекул в зависимости от размера наночастиц и плотности заряда поверхности (рисунок 3.32) [108]. Образование комплексов с одним или несколькими витками будет способствовать наибольшему экранированию поверхности металла. Однако, поскольку сегмент Куна для ПВТ равен 3,3 нм, в силу стерического фактора макромолекулы не могут оборачиваться вокруг наночастиц ультрамалых размеров. Таким образом, наиболее вероятной геометрией комплексов будет являться та, в которой сегменты макромолекул взаимодействуют с наночастицами, не образуя витков.



Рисунок 3.32 – Возможные конформационные состояния полимерной цепи при взаимодействии с наночастицей (макромолекула и наночастица противоположно заряжены) [108]

Вместе с тем, результаты исследования процессов комплексообразования ионов золота с макромолекулами ПВТ в кислых средах позволяют предположить, что триазольные группы способны вытеснять адсорбированные анионы Cl^- с поверхности Au (по аналогии с замещением лигандов в хлоридных комплексах Au(III)) [54]. Кроме того, при адсорбции ПВТ происходит, по-видимому, частичное депротонирование функциональных групп, компенсируемое образованием кооперативных связей «поверхность металла – макромолекула» (рисунок 3.33). Таким образом, даже при рН 2,2 макромолекулы ПВТ оказываются способны эффективно ограничивать рост наночастиц и обеспечивать стабилизацию относительно малых коллоидов за счет координационных взаимодействий

депротонированных триазольных групп с ионами и атомами золота на поверхности наночастиц.

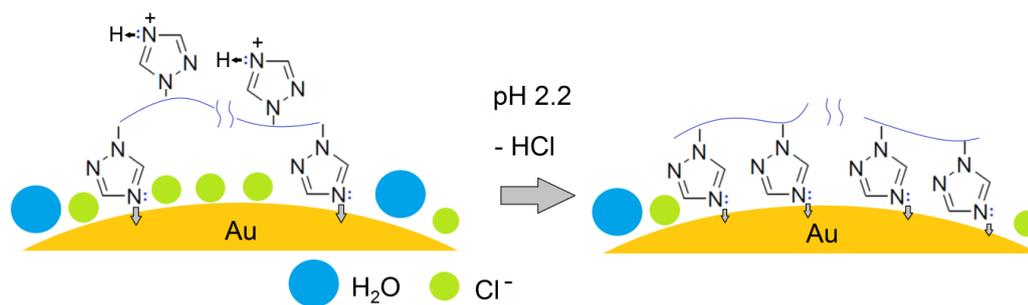
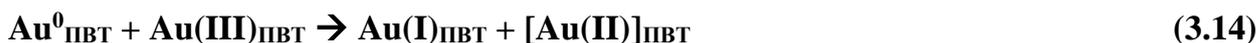


Рисунок 3.33 – Схема стабилизации наночастиц золота макромолекулами ПВТ при pH 2,2

3.2.3 Кинетические аспекты радиационно-индуцированного формирования наночастиц золота в комплексах ПВТ-Au(III)

Зависимости нормированной интегральной интенсивности (S/S_{\max}) полос плазмонного резонанса наночастиц золота, стабилизированных макромолекулами ПВТ от поглощенной дозы излучения (рисунки 3.34 – 3.36) показывают, что радиационно-индуцированное формирование золей протекает в несколько этапов. При относительно малых поглощённых дозах до 1,5 – 2 кГр в системе с отношением функциональных групп ПВТ к ионам Au(III) 6/1, как при pH 5,5, так и при pH 2,2 наблюдается выраженный индукционный период, характеризующийся отсутствием плазмонных полос поглощения (таблица 3.9). Для дисперсий с большим содержанием золота ($[ПВТ]/[Au(III)] = 2,5/1$) соответствующая доза увеличивается до 4,5 – 5 кГр. Наличие индукционного периода в системе ПВТ-Au(III) объясняется рассмотренными ранее особенностями механизма радиационно-химического восстановления ионов Au(III) (глава 1.3.2), а именно – большим отрицательным значением стандартного потенциала пары $Au(I)_{ПВТ}/\text{сольватированный атом золота}$. Заметим, что вследствие комплексообразования ионов Au(I) с триазольными группами этот потенциал должен быть ниже стандартного потенциала пары $Au(I)_{H_2O}/Au^0$, который составляет -1,5 В [117]. Таким образом, ионы Au(III) могут окислять изолированные атомы золота и, тем самым, подавляют стадию нуклеации

наночастиц, что приводит к накоплению Au(I) в течение начального этапа облучения дисперсий ПВТ-Au(III) (реакции 3.11 – 3.14):



Обратим внимание на то, что согласно реакциям 3.11 – 3.14, пороговое значение поглощенной дозы, отвечающее индукционному периоду (D_0), должно быть пропорционально начальной концентрации ионов золота (III). Этот вывод хорошо согласуется с экспериментальными данными (таблица 3.9). Так увеличение содержания Au(III) в 2,3 раза приводит к росту D_0 приблизительно в 2,5-2,7 раз. Еще раз подчеркнем, что восстановление ионов Au(III) до Au(I) может происходить как за счет реакций с гидратированными электронами, так и с более слабыми восстановителями, например, спиртовыми радикалами, тогда как генерирование сольватированных атомов золота, выступающих в роли зародышей для наночастиц, осуществляется исключительно e_{aq} (реакция 3.15):

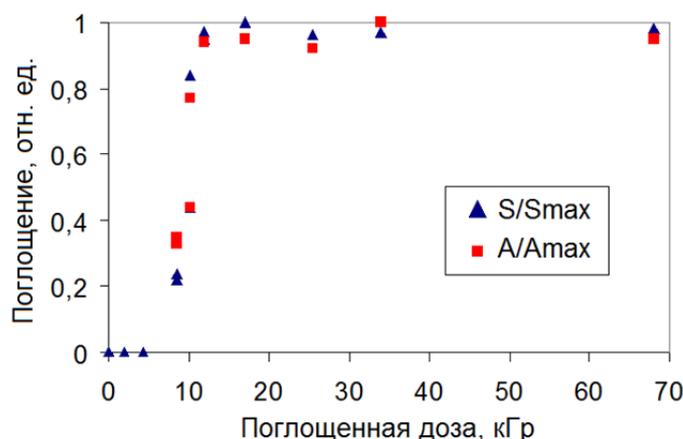


Рисунок 3.34 – Зависимость величины интегральной интенсивности полосы плазмонного поглощения (S/S_{max}), а также оптической плотности при $\lambda = 400$ нм ($A_{400}/A_{400\text{max}}$) (отн. ед.) от дозы (кГр) для облученных дисперсий ПВТ-Au(III), мольное отношение [ПВТ]/[Au(III)] = 2,5/1, pH 5,5 (мощность дозы 20 Гр/с)

Таблица 3.9 – Кинетические характеристики восстановления ионов золота в дисперсиях ПВТ-Au(III)

рН	Отношение [ПВТ]/[Au(III)]	D_0 , кГр	D (плато), кГр	G_{eff} , -ионы/100 эВ
2,2	6/1	1,5 – 2	6 – 6,5	2,8
5,5	6/1	1,5 – 2	4,5 – 5	3,6
5,5	2,5/1	4,5 – 5	12	3,4

Напротив, восстановление адсорбированных на металлической поверхности ионов Au(I), приводящее к росту кластеров и наночастиц золота (главы 1.3.1 и 1.3.2), обеспечивается также спиртовыми радикалами и молекулами ацетальдегида (реакции 3.16 – 3.18).

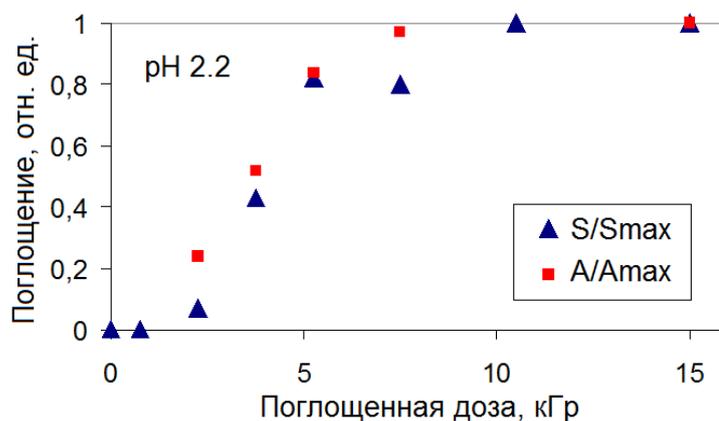
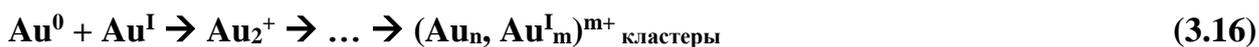


Рисунок 3.35 – Зависимость величины интегральной интенсивности полосы плазмонного поглощения (S/S_{max}), а также оптической плотности при $\lambda = 400$ нм ($A_{400}/A_{400\text{max}}$) (отн. ед.) от дозы (кГр) для облученных дисперсий ПВТ-Au(III), мольное отношение [ПВТ]/[Au(III)] = 6/1, рН 2,2 (мощность дозы 20 Гр/с)

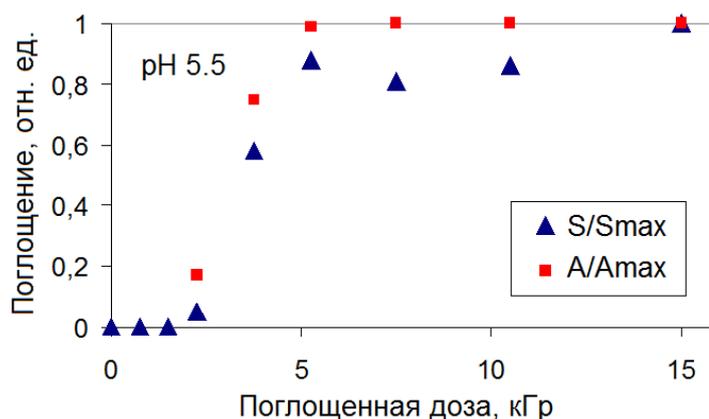


Рисунок 3.36 – Зависимость величины интегральной интенсивности полосы плазмонного поглощения (S/S_{max}), а также оптической плотности при $\lambda = 400$ нм (A_{400}/A_{400max}) (отн. ед.) от дозы (кГр) для облученных дисперсий ПВТ-Au(III), мольное отношение $[ПВТ]/[Au(III)] = 6/1$, pH 5,5 (мощность дозы 20 Гр/с)

Дальнейшее облучение образцов приводит к резкому росту интенсивности плазмонного поглощения в области 500 – 650 нм, что обусловлено образованием металлических наночастиц. На рисунках 3.34 – 3.36 для облученных дисперсий ПВТ-Au(III) наряду с зависимостями нормированной площади полос плазмонного поглощения (S/S_{max}) от дозы, также представлены зависимости приведенной оптической плотности (A_{400}/A_{400max}) при длине волны 400 нм. Как было показано в главе 1.1.1, величина A_{400} позволяет независимо оценить концентрацию золота в форме Au^0 , поскольку поглощение в области 300 – 450 нм главным образом обусловлено электронными переходами $5d \rightarrow 6s$. Анализ полученных данных показывает, что процессы восстановления ионов золота в системах с мольным отношением $[ПВТ]/[Au(III)] = 6/1$ и $[ПВТ]/[Au(III)] = 2,5/1$ завершаются при поглощенных дозах 4,5 – 6,5 кГр и 12 кГр, соответственно (таблица 3.9).

Для облученных систем ПВТ-Au(III) по формуле (3.4) (раздел 3.1.2) были рассчитаны эффективные радиационно-химические выходы ($G_{eff}(-[Au(III)])$) конверсии ионов Au(III) в Au^0 , относящиеся к дозам, поглощенным образцами с начала облучения до момента выхода оптической плотности при длине волны $\lambda = 400$ нм на плато (таблица 3.9). Близкие значения радиационно-химических выходов, наблюдаемые как в сильноокислой (2,8 ионов/100 эВ), так и слабоокислой среде (3,4 – 3,6 ионов/100 эВ), указывают на сопоставимую эффективность

процессов восстановления ионов золота. Вместе с тем, формирование наночастиц большего размера при pH 2,2 говорит о преобладании процессов роста зародышей над нуклеацией.

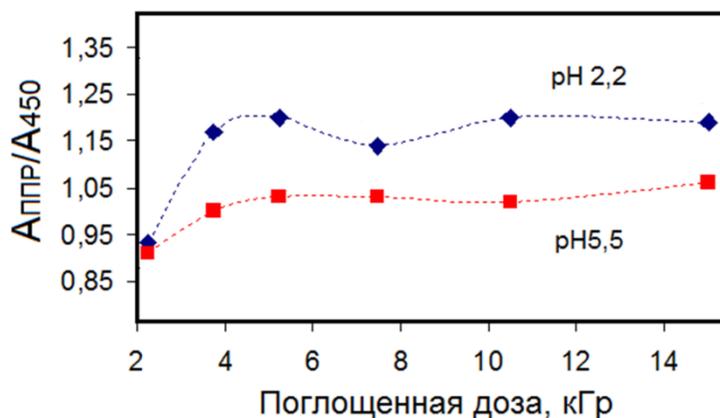


Рисунок 3.37 – Зависимость отношения оптических плотностей при длине волны максимума полосы плазмонного поглощения ($A_{ППР}$) и 450 нм (A_{450}) от дозы (синяя кривая – pH 2,2, красная кривая – pH 5,5; рядом с точками приведены размеры наночастиц и степени конверсии ионов золота в металл)

Вывод о характере процессов сборки наночастиц может быть сделан исходя из анализа спектров поверхностного плазмонного резонанса. Отношение оптических плотностей при длине волны наблюдаемого максимума полосы плазмонного поглощения ($A_{ППР}$) и минимума при длине волны $\lambda = 450$ нм (A_{450}) согласно работе [55], может служить количественным критерием, характеризующим форму плазмонных спектров и сохранение распределения наночастиц по размерам (раздел 1.1.1). Изменение отношения $A_{ППР}/A_{450}$ при увеличении времени облучения для систем с мольным отношением $[ПВТ]/[Au(III)] = 6/1$ показано на рисунке 3.37. На начальных этапах ($\sim 2 - 2,5$ кГр) в системе преобладают ультрамалые наночастицы и зародыши, что не позволяет использовать данный подход для оценки размеров наночастиц.

Облучение до дозы 4 кГр приводит как к росту средних размеров наночастиц, так и к увеличению их общей концентрации. Сопоставление степеней конверсии ионов Au(III) в металл (pH 5,5 $\sim 75\%$, pH 2,2 $\sim 50\%$) и размеров наночастиц (при pH 2,2 концентрация Au^0 оказывается меньше, чем при pH 5,5, но

генерируются более крупные наночастицы) явно свидетельствует о преобладании процессов роста над процессами зародышеобразования при рН 2,2.

Как следует из данных оптической спектроскопии, увеличение поглощенной дозы от 4 до 15 кГр не приводит к значительному изменению отношения оптической плотности при длине волны наблюдаемого максимума полосы плазмонного поглощения и оптической плотности при $\lambda = 450$ нм в случае зольей, образующихся при рН 5,5. Это может означать, что наночастицы, дорастая до критического размера, эффективно стабилизируются макромолекулами ПВТ, что согласуется с концепцией процессов псевдоматричной стабилизации. Однако, примечательно, что облучение дисперсий ПВТ-Au(III) при рН 2,2 до дозы 7,5 кГр приводит к некоторому уменьшению наблюдаемого отношения $A_{\text{ППР}}/A_{450}$. Более того, соответствующий оптический спектр (кривая 5, рисунок 3.24) отличается от спектров 4 (5 кГр) и 6 (15 кГр) не только отношением $A_{\text{ППР}}/A_{450}$, но и шириной полосы поглощения. Предположительно, такое изменение спектра 5 может быть связано с образованием агрегатов, состоящих из относительно крупных наночастиц, окруженных мелкими, более поздними наночастицами (которые при дальнейшем облучении переконденсируются) [35]. Действительно, образованию таких наночастиц-«спутников» на завершающих стадиях восстановления ионов золота будет способствовать значительное увеличение локальной мощности дозы и скорости радиационно-химического восстановления ионов Au(I) вблизи больших наночастиц. Такой эффект был впервые обнаружен при облучении рентгеновским излучением набухших пленок интерполиэлектролитных комплексов содержащих катионы меди и серебра [112] и объясняется увеличением локальной мощности поглощенной дозы вблизи наночастиц. Этот эффект обусловлен эффективной эмиссией вторичных электронов с относительно небольшой энергией из компактных частиц металла, имеющего гораздо большее сечение поглощения рентгеновского излучения по сравнению с водной средой.

Наблюдаемое в эксперименте увеличение размеров генерируемых наночастиц золота при переходе к сильноокислым средам может быть объяснено в рамках конкурентной кинетики и согласуется с представлением об изменении радиационно-химических выходах основных восстанавливающих продуктов в

зависимости от рН. Как уже отмечалось в главе 3.1.2, выход гидратированных электронов в объем раствора при рН 2 – 2,5 практически полностью подавлен из-за e_{aq} с H_3O^+ . Вместо e_{aq} генерируются атомы водорода, которые наряду с гидроксильными радикалами реагируют с молекулами этанола с образованием спиртовых радикалов. Таким образом, при понижении рН, изменяется соотношение радиационно-химических выходов сильного и слабого восстановителей, хотя общий выход восстанавливающих продуктов остается практически неизменным (глава 1.3). Это приводит к увеличению роли процессов роста наночастиц по сравнению с зародышеобразованием, и, как следствие, формированию наноструктур больших размеров (глава 3.1.2). Вместе с тем, некоторое уменьшение эффективного радиационно-химического выхода конверсии ионов золота, наблюдаемое при рН 2,2 (таблица 3.9) может быть обусловлено тем, что спиртовые радикалы восстанавливают только адсорбированные на металлической поверхности ионы Au(I), тогда как гидратированные электроны способны участвовать в реакциях с Au(I) и в объеме раствора.

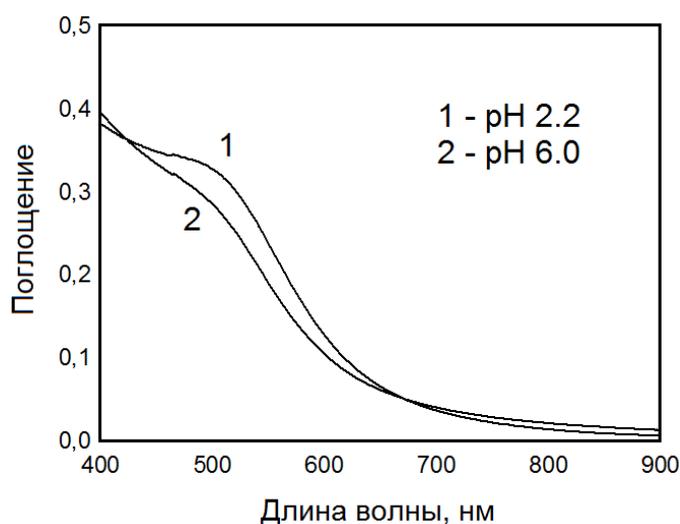


Рисунок 3.38 – Оптические спектры зольей золота, образующихся при облучении дисперсий ПВТ-Au(III) в присутствии формиата натрия (5 масс. %): спектр 1 – наночастицы золота, полученные при рН 6,0, спектр 2 – при 2,2. Поглощенная доза составила 15 кГр, мольное отношение [ПВТ]/[Au(III)] = 6/1

Важную информацию о влиянии рН на процессы восстановления ионов золота и формирования наночастиц может дать замена акцептора гидроксильных

радикалов с этанола на формиат натрия. Продуктом реакции формиат-аниона с $\cdot\text{OH}$ и $\cdot\text{H}$ радикалами является анион-радикал $\text{CO}_2\cdot^-$ (реакция 3.19) [37]:

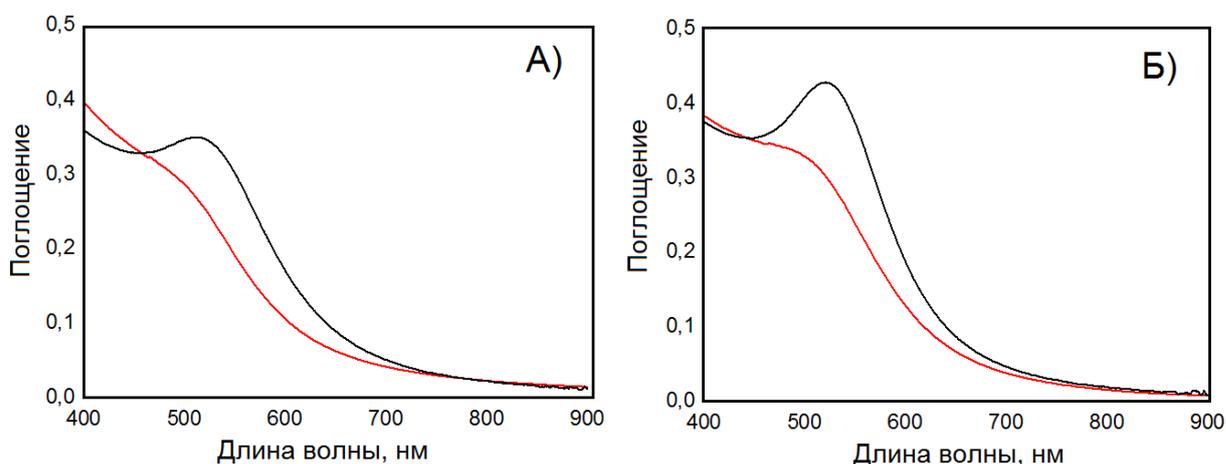
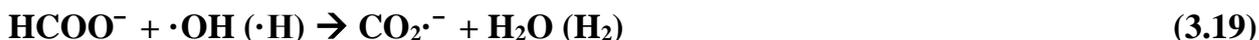


Рисунок 3.39 – Эффект замены акцептора гидроксильного радикала с этанола на формиат натрия: А) в слабокислых средах; Б) в сильнокислых средах. Красным выделены оптические спектры, относящиеся к системам, содержащим формиат (5 масс.%); черным – этанол (10 об. %). Для всех образцов поглощенная доза составила 15 кГр, молярное отношение $[\text{ПВТ}]/[\text{Au(III)}] = 6/1$

Эта частица обладает значительным отрицательным потенциалом ($E^0(\text{CO}_2, \frac{1}{2}\text{H}_2/\text{CO}_2\cdot^-, \text{H}^+) = -1.9 \text{ В (СВЭ)}$) [115]). Таким образом, при облучении вместо спиртовых происходит генерирование сильного восстановителя. Оптические спектры поглощения облученных при рН 2,2 и 6,0 до дозы 15 кГр дисперсий ПВТ- Au(III) , содержащих 5 масс. % формиата натрия показаны на рисунке 3.38. Прежде всего, заметим, что представленные спектры не имеют ярко выраженных максимумов и характеризуются плечом при $\sim 500 - 510 \text{ нм}$ и ростом поглощения в области $400 - 500 \text{ нм}$. Сами золи при этом окрашены в интенсивный коричневый цвет. Все это говорит о том, что в системах, содержащих HCOONa , происходит генерирование преимущественно ультрамалых наночастиц, размеры которых не превышают $1,5 - 2 \text{ нм}$ (глава 1.1.1). Интегральные интенсивности (S) обсуждаемых полос плазмонного поглощения оказываются гораздо меньше тех (рисунок 3.39),

которые наблюдаются для золей, синтезированных в присутствии этанола. Так, например, отношение значений $S(\text{этанол})/S(\text{формиат})$ при рН 2,2 равно 2,4. Таким образом, использование формиата натрия вместо этилового спирта приводит к резкому уменьшению средних размеров образующихся наночастиц золота, как в сильноокислых, так и слабоокислых средах. Наблюдаемый эффект можно объяснить значительным увеличением вклада процессов гомогенного зародышеобразования по сравнению с гетерогенными процессами роста наночастиц. Как уже отмечалось выше, это приводит к образованию большого количества реакционноспособных зародышей и, как следствие, формированию большого числа наночастиц меньших размеров. Подчеркнем, что замена акцептора $\bullet\text{ОН}$ радикалов приводит к гораздо большему эффекту на размеры наночастиц, чем протонирование макромолекул ПВТ, что свидетельствует о принципиальной роли конкуренции процессов зародышеобразования и роста. Однако, и в присутствии формиата натрия интенсивность плазмонного поглощения золей, полученных при рН 2,2, оказывается несколько выше, чем при рН 6,0. Такой результат, по-видимому, обусловлен ухудшением условий стабилизации наночастиц золота макромолекулами ПВТ из-за конкуренции реакций протонирования функциональных групп и образования кооперативных координационных связей макромолекул с поверхностью металла.

3.3 Заключение к главе 3

Полученные в главе 3 результаты показывают возможность эффективного радиационно-индуцированного получения наночастиц золота и серебра в присутствии макромолекул ПВТ в широком диапазоне значений рН (2,0 – 6,0) и отношения функциональных групп к ионам металла (25/1 – 2,5/1). Облучение водно-спиртовых дисперсий ПВТ-Ag(I) при рН 6,0 приводит к формированию наночастиц серебра с узким распределением по размерам (средние размеры составляют от 3 до 4 нм в зависимости от концентрации ионов Ag(I) и величины поглощенной дозы). Средние размеры наночастиц золота, полученных при облучении дисперсий металлополимерных комплексов ПВТ-Au(III) ([ПВТ]/[Au(III)] = 25/1, 6/1, 2,5/1) изменяются от 1,5 до 4 нм. Таким образом, выраженная способность триазольных групп выступать в качестве лигандов по отношению к ионам серебра и золота обеспечивает стабилизацию наноструктур относительно малых размеров на ранних этапах их сборки за счет возникновения кооперативных координационных взаимодействий функциональных групп макромолекул с ионами и атомами металла на поверхности наночастиц.

Вместе с тем, было обнаружено, что понижение рН облучаемых систем способствует увеличению размеров генерируемых наночастиц золота и серебра. Установлено, что ключевыми факторами, приводящими к наблюдаемому эффекту, являются, во-первых, уменьшение радиационно-химического выхода сильных восстановителей (гидратированных электронов), что способствует уменьшению вклада реакций зародышеобразования, и, напротив, увеличению вклада процессов роста наночастиц, а во-вторых, ухудшение условий стабилизации наночастиц золота макромолекулами ПВТ вследствие конкуренции реакций протонирования функциональных групп и образования кооперативных координационных связей в комплексах «макромолекула-наночастица».

Проведенные в данной работе исследования позволили получить систематическую информацию о кинетике формирования наночастиц металлов в суспензиях поливинилтриазола. Было установлено, что кинетика формирования наночастиц серебра имеет сложный характер – на начальных стадиях эффективность их генерации в ниже, чем при более высоких дозах облучения.

Такие результаты свидетельствуют о высоком вкладе процессов зародышеобразования на ранних этапах формирования наноструктур серебра. Формирование наночастиц золота в матрице ПВТ характеризуется наличием индукционного периода, который связан с тем, что Au(III) могут окислять изолированные атомы золота и, тем самым, подавлять стадию нуклеации наночастиц.

Глава 4. Физико-химические аспекты формирования металлополимерных нанокомпозитов при облучении растворов ВТ, содержащих катионы металла

Радиационно-химический подход к получению металлополимерных нанокомпозитов водных средах позволяет осуществлять сборку наночастиц и формирование стабилизирующей матрицы в одном реакторе. Продукты радиолиза воды могут выступать в качестве инициаторов радикальной полимеризации алкенов ($\cdot\text{OH}$ и $\cdot\text{H}$ радикалы), а также играть роль восстановителей ионов металлов (гидратированные электроны). Одним из главных преимуществ данного метода является его химическая чистота – сборка наночастиц и полимеризация мономера не требуют применения каких-либо химических восстановителей и инициаторов, соответственно. Это значительно упрощает задачу получения наночастиц металлов, стабилизированных макромолекулами полимеров в прикладном отношении, поскольку такие композиты не нуждаются в дополнительной очистке. Помимо этого, радиационно-химический метод предоставляет возможность синтеза не только растворимых в воде коллоидов, но и полимерных гелей, наполненных наночастицами металлов. Все это определяет растущий интерес к данному способу получения металлополимерных нанокомпозитов, что в свою очередь обуславливает необходимость исследования кинетических и термодинамических аспектов протекающих в одном реакторе процессов радиационно-индуцированной полимеризации и формирования наночастиц.

В разделе 4.1 настоящей главы рассматриваются особенности радиационно-индуцированной полимеризации 1-винил-1,2,4-триазола (ВТ) в водных и водно-спиртовых растворах. Разделы 4.2 и 4.3 посвящены «однореакторному» синтезу металлополимерных нанокомпозитов, содержащих наночастицы серебра и золота, а также исследованию кинетических закономерностей полимеризации ВТ в присутствии ионов Ag(I) и Au(III) .

При подготовке главы 4 использованы следующие публикации: [139] и [140]¹, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования.

¹[139] Zharikov A.A., Zezina E.A., Vinogradov R.A., Pozdnyakov A.S., Feldman V.I., Chvalun S.N., Vasiliev A.L., Zezin A.A. Assembling of Metal-Polymer Nanocomposites in Irradiated Solutions of 1-Vinyl-1,2,4-triazole and Au(III) Ions: Features of Polymerization and Nanoparticles Formation // *Polymers*. – 2022. – Т. 14. – №. 21. – С. 4601 – 4615 (подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Жарикова А.А. в работе составляет 65 %), [140] Zezin A.A., Zharikov A.A., Emel'yanov A.I., Pozdnyakov A.S., Prozorova G.F., Abramchuk S.S., Zezina E.A. One-Pot Preparation of Metal-Polymer Nanocomposites in Irradiated Aqueous Solutions of 1-Vinyl-1,2,4-triazole and Silver Ions // *Polymers*. – 2021. – Т. 13. – №. 23. – С. 4235-4248 (подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Жарикова А.А. в работе составляет 55 %).

4.1 Радиационно-индуцированная полимеризация ВТ в водных и водно-спиртовых растворах

1-Винил-1,2,4-триазол (ВТ) представляет собой бесцветную жидкость, хорошо растворимую в воде. В данной работе процессы радиационно-индуцированной полимеризации ВТ изучались как в водных, так и водно-спиртовых растворах, содержащих 10% этанола по объему, с концентраций мономера 1 и 10% по массе. Соответствующие зависимости концентрации мономера от поглощенной дозы были получены с использованием метода электронной спектроскопии поглощения, поскольку ВТ характеризуется интенсивной полосой с максимумом при 226 нм, отвечающей электронному $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу в двойной углерод-углеродной связи, сопряженной с триазольным кольцом. Молярный коэффициент экстинкции ε_{226} ВТ при длине волны 226 нм был определен из концентрационной зависимости и составил $1,1 \times 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹. Отметим, что добавление 10% этанола к водным растворам ВТ не оказывает существенного влияния на положение максимума полосы поглощения мономера и его коэффициент экстинкции.

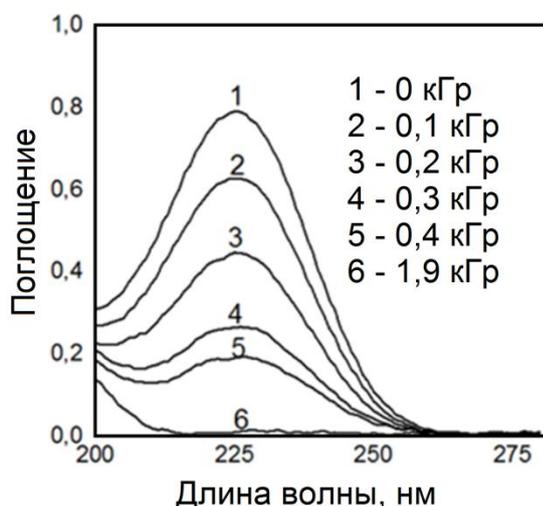


Рисунок 4.1 – Оптические спектры облученных растворов 1-винил-1,2,4-триазола (1% масс.) и разбавленных деарированной водой в 150 раз

Облучение водных и водно-спиртовых растворов ВТ приводит к постепенному снижению интенсивности полосы поглощения при 226 нм, что свидетельствует об эффективном расходе мономера (рисунок 4.1). Для 1% (масс.)

растворов полоса поглощения ВТ в спектре облученных образцов полностью исчезает при дозе 1,8 – 2 кГр (мощность дозы 6,2 Гр/с, время облучения 5 мин) (рисунок 4.2). При увеличении концентрации ВТ в растворе до 10% поглощенная доза, отвечающая полной конверсии мономера, составляет 5,5 – 6 кГр (мощность дозы 20 Гр/с, время облучения 5 мин).

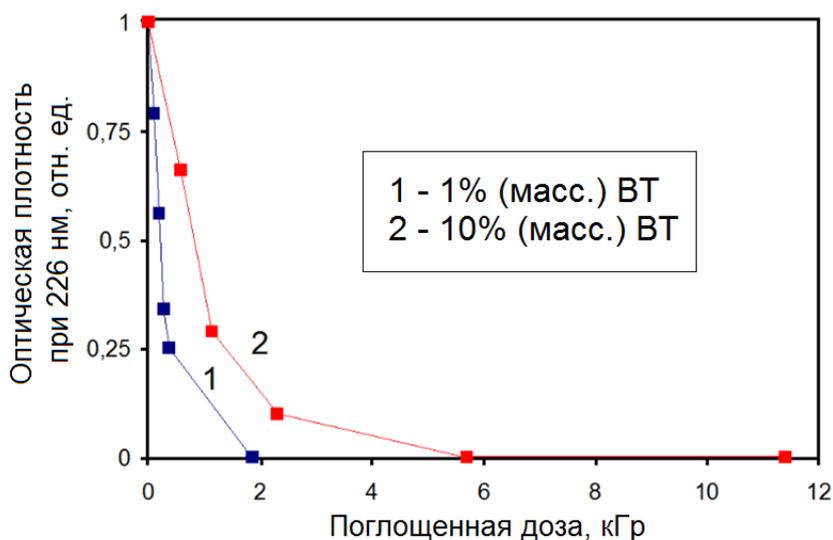


Рисунок 4.2 – Зависимости оптической плотности при длине волны 226 нм (отн. ед.) от поглощенной дозы (кГр) для 1% и 10% (масс.) растворов ВТ

Данные гель-проникающей хроматографии (ГПХ) показывают (рисунки 4.3 и 4.4), что облучение 1% водных растворов ВТ приводит к образованию полимерного продукта, максимум молекулярно-массового распределения которого (средневесовая молекулярная масса M_w) составляет от $8 \cdot 10^4$ до $1 \cdot 10^5$ Да в зависимости от поглощенной дозы (таблица 4.1). Кроме того, облучение растворов полимеров может также приводить к деструкции или сшиванию макромолекул (раздел 1.3.4). Во всех образцах присутствует высокомолекулярная фракция с молекулярными массами, превышающими $8 \cdot 10^5$ Да и соответствующая сшитому ПВТ. Следует отметить, что метод ГПХ может приводить к существенным погрешностям при исследовании молекулярно-массового распределения сшитых полимеров. Тем не менее, данный подход позволяет проводить сравнительный анализ влияния поглощенной дозы на процессы сшивания. Анализ хроматограмм образцов с исходной концентрацией ВТ 1 масс. % и облученных до доз 5,7, 23 и

45,5 кГр показывает, что увеличение времени облучения приводит к росту доли высокомолекулярной фракции (таблица 4.1). Это свидетельствует о существенной роли процессов радиационно-химического сшивания ПВТ после исчерпания мономера.

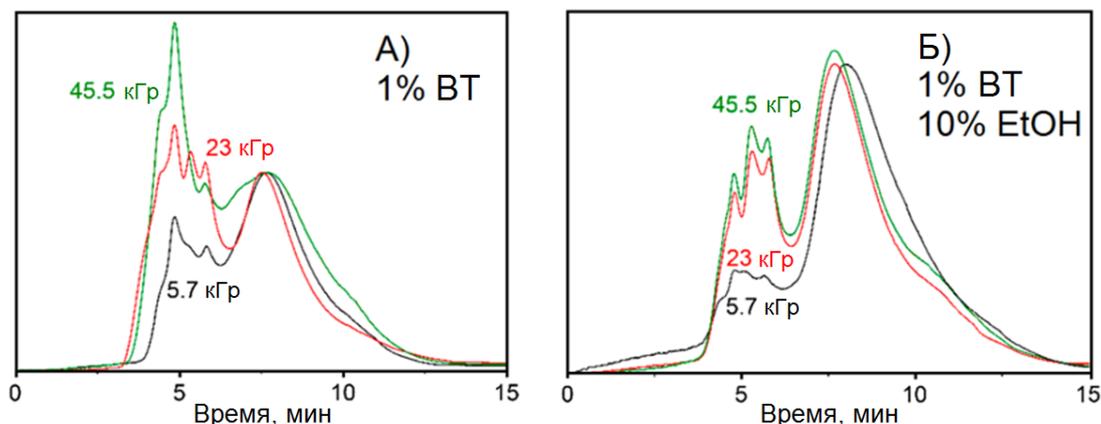


Рисунок 4.3 – Хроматограммы облученных 1% (масс.) растворов ВТ без этанола (А) и с этанолом в количестве 10% по объему (Б)

Повышение исходного содержания ВТ до 10% также способствует увеличению молекулярных масс M_w , значения которых составляют от $5,5 \cdot 10^5$ до $7,6 \cdot 10^5$ Да (таблица 4.1) в зависимости от поглощенной дозы. Также как и в случае 1 масс. % растворов ВТ облучение сопровождается формированием фракций ПВТ с относительно высокими молекулярными массами (более $2 \cdot 10^6$ Да).

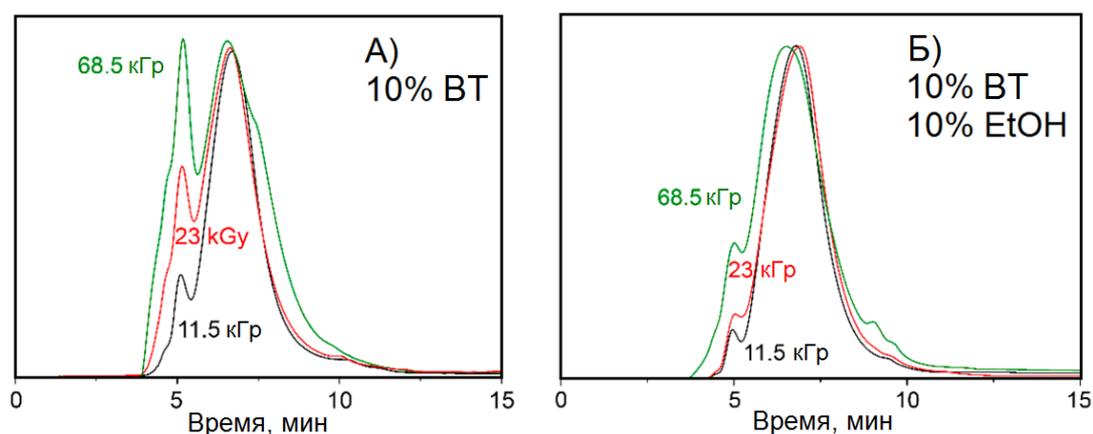


Рисунок 4.4 - Хроматограммы облученных 10% (масс.) растворов ВТ без этанола (А) и с этанолом в количестве 10% по объему (Б)

Таблица 4.1 - Влияние концентрации 1-винил-1,2,4-триазола и поглощенной дозы на молекулярную массу образующегося поли(1-винил-1,2,4-триазола)

Концентрация ВТ, масс.%	Содержание этанола, об.%	Поглощенная доза, кГр	M_w , кДа	Фракция, %
1	0	5,7	94	73
		23,0	101	54
		45,5	82	48
	10	5,7	55	84
		23,0	75	62
		45,5	78	61
10	0	11,5	760	91
		23,0	654	79
		68,5	550	69
	10	11,5	660	97
		23,0	655	96
		68,5	790	89

Поскольку, радикалы $\cdot\text{OH}$, с одной стороны, выступают в качестве инициаторов радикальной полимеризации, а также стимулируют процессы сшивания, а с другой, являются окислителями ионов металлов в промежуточных валентностях и малых кластеров, процессы полимеризации ВТ были исследованы в присутствии этанола (10% по объему). Добавление этанола приводит к существенному снижению доли высокомолекулярной фракции в облученных образцах с исходной концентрацией ВТ 1% и 10% (масс.) (рисунки 4.3 и 4.4). Хроматограммы образцов без спирта (А) и содержащих спирт (Б) резко отличаются друг от друга в области времен выхода 3-6 мин, что свидетельствует о подавлении процессов сшивания макромолекул ПВТ в присутствии этанола. Таким образом, фракции с молекулярными массами от $5,5 \cdot 10^4$ Да до $7,8 \cdot 10^4$ Да и от $6,6 \cdot 10^5$ Да до $7,9 \cdot 10^5$ Да становятся основными для 1% и 10% (масс.) растворов ВТ, соответственно, облученных до разных доз (таблица 4.1).

По начальным, близким к линейным, участкам зависимостей концентрации ВТ от поглощенной дозы согласно формуле (4.1), где C – концентрация ВТ (моль/л), D – поглощенная доза (кГр), ρ – плотность облучаемых растворов (близка к 1 г/см³), ε – молярный коэффициент экстинкции ВТ при длине волны 226 нм ($1,1 \cdot 10^4$ л/(моль·см)), l – длина оптического пути (0,1 см), а f – коэффициент разбавления, были оценены начальные радиационно-химические выходы расхода мономера ($G(-ВТ)$) (таблица 4.2):

$$G(-ВТ) = 9,65 \cdot 10^6 \frac{1}{\rho} \left(\frac{dC}{dD} \right)_{D=0} = 9,65 \cdot 10^6 \frac{f}{l\varepsilon\rho} \left(\frac{dA}{dD} \right)_{D=0} \quad (4.1)$$

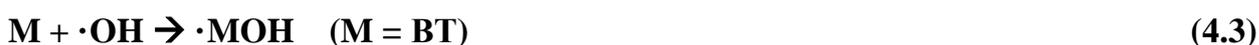
Сопоставление полученных значений радиационно-химических выходов показывает, что конверсия ВТ в 10% (масс.) растворах происходит в 2,5 – 3 раза быстрее, чем в 1% (масс.) растворах. Важным экспериментальным результатом является то, что добавление этанола не оказывает существенного влияния на скорость конверсии ВТ на начальном этапе.

Таблица 4.2 – Радиационно-химические выходы ($G(-ВТ)$) полимеризации 1-винил-1,2,4-триазола в водных и водно-спиртовых растворах

Состав раствора	1% ВТ	1% ВТ 10% этанол	10% ВТ	10% ВТ 10% этанол
$G(-ВТ)$ молекул/100 эВ	$2,3 \cdot 10^3$ (6,2 Гр/с)	$2,4 \cdot 10^3$ (6,2 Гр/с)	$6,4 \cdot 10^3$ (20 Гр/с)	$6,3 \cdot 10^3$ (20 Гр/с)

Для объяснения эффекта, оказываемого добавками этанола на молекулярно-массовое распределение ПВТ, следует подробнее рассмотреть принципиальную схему радиационно-индуцированной полимеризации ВТ в водных растворах. Поскольку изучаемые растворы содержат не менее 80% воды, основную роль в радиационно-индуцированных превращениях ВТ играют продукты ее радиолиза. Однако, для растворов с относительно высокими концентрациями мономера и этанола также необходимо учитывать возможность прямого воздействия ионизирующего излучения на молекулы ВТ и $СН_3СН_2ОН$, что приводит к генерации дополнительных иницирующих радикалов. Как уже отмечалось ранее,

в процессе радиолиза воды при слабокислых и нейтральных значениях рН (5 – 7) гидратированные электроны и радикалы $\cdot\text{OH}$ образуются с наибольшими выходами. Последние выступают в роли главных инициаторов радиационно-индуцированной радикальной полимеризации алкенов. Таким образом, стадию инициирования полимеризации ВТ в водном растворе можно представить в виде следующей последовательности реакций (глава 1.3.4):



Атомы водорода, образующиеся с гораздо меньшим выходом, чем $\cdot\text{OH}$ радикалы, могут реагировать аналогично им, зарождая растущую цепь (реакция 4.4). Стадия роста цепи заключается в последовательном присоединении молекул ВТ к макрорадикалам (реакции 4.5 – 4.6):



Процессами передачи цепи на мономер в случае ВТ можно пренебречь, поскольку радикалы, образующиеся при отрыве атома водорода от молекулы ВТ из любого положения, термодинамически гораздо менее устойчивы, чем исходные радикалы.

Обрыв цепи в случае ВТ, по-видимому, происходит путем рекомбинации макрорадикалов (реакция 4.7):



Следует подчеркнуть, что $\cdot\text{OH}$ радикалы, могут отрывать атом водорода от макромолекул, образуя новые макрорадикалы (реакция 4.8):



Дальнейшая рекомбинация макрорадикалов приводит к росту высокомолекулярной фракции полимерного продукта. При высоких поглощенных дозах и большом

содержании ВТ (10% по массе) образуются нерастворимые в воде гели (рисунок 4.5).

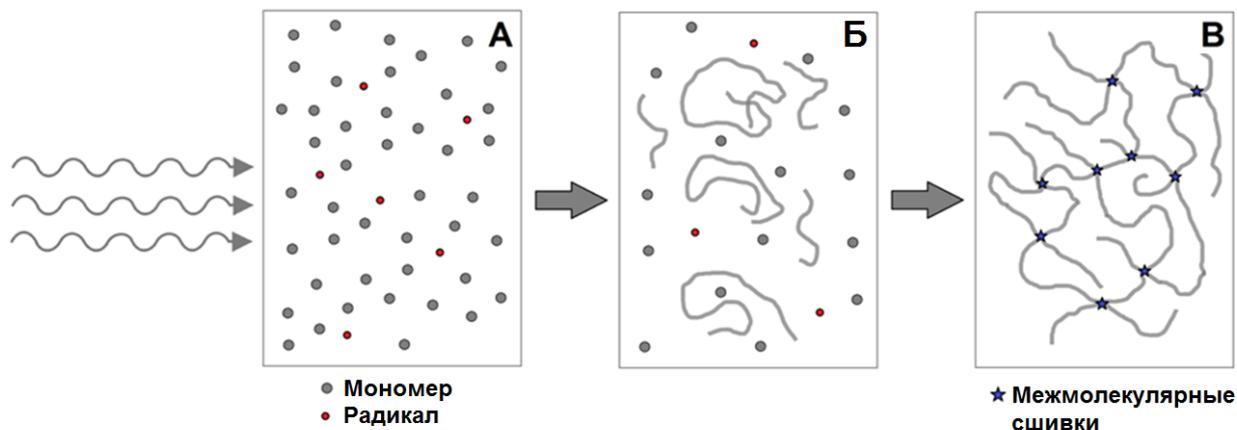


Рисунок 4.5 – Схематическое изображение процессов радиационно-индуцированной полимеризации (А, Б) и сшивания макромолекул (В) в водных растворах.

Кинетические уравнения для стадии иницирования радиационно-индуцированной радикальной полимеризации в общем случае могут быть представлены в следующем виде [142]:

$$v_1 = k[G_{OH} + G_H]P = k_1P \quad (4.9)$$

$$v_1^{\sim} = (k_{OH}[OH\cdot] + k_H[H\cdot])[M] \quad (4.10)$$

где G_{OH} и G_H – радиационно-химические выходы $\cdot OH$ и $\cdot H$ радикалов, P – мощность дозы, k_{OH} k_H – константы присоединения иницирующих частиц к двойной связи, $[M]$ – концентрация мономера. Поскольку $v_1^{\sim} \gg v_1$ именно генерирование первичных радикалов в ходе радиолиза воды (схема 4.2) определяет стадию иницирования. В свою очередь, формирование радикальных частиц при облучении растворов происходит с постоянной скоростью, которая пропорциональна начальным радиационно-химическим выходам соответствующих продуктов радиолиза и мощности дозы (формула 4.9). Скорость роста цепи выражается уравнением (4.11) [145]:

$$v_2 = k_2[M][RM_n] \quad (4.11)$$

а скорость реакции обрыва цепи пропорциональна квадрату концентрации макрорадикалов (4.12) [145]:

$$v_3 = k_3[\text{RM}_n\cdot]^2 \quad (4.12)$$

Принимая во внимание условие квазистационарности (4.13) по концентрации макрорадикалов [145]:

$$v_1 = v_3 \quad (4.13)$$

можно получить выражение для концентрации активных центров (4.14) и скорости расхода мономера на начальном этапе полимеризации (при малых степенях конверсии М) (4.15) [145]:

$$[\text{RM}_n\cdot] = \sqrt{\frac{k_1 P}{k_3}} \quad (4.14)$$

$$-\frac{d[\text{M}]}{dt} = \sqrt{\frac{k_1 P}{k_3}} k_2 [\text{M}] \quad (4.15)$$

Анализ экспериментальных данных показывает, что начальная концентрация ВТ существенно влияет на молекулярную массу образующегося полимерного продукта (таблица 4.1). Этот эффект, главным образом, обусловлен увеличением скорости роста цепи при повышении содержания мономера.

Как уже отмечалось ранее (глава 3), при добавлении этанола (10% по объему) $\cdot\text{OH}$ радикалы акцептируются молекулами спирта с образованием спиртовых радикалов. Поскольку 10% (масс.) растворы ВТ содержат сравнимые молярные концентрации мономера и этанола (1,05 и 1,7 М, соответственно), в первом приближении, реакции радикалов $\cdot\text{OH}$ с молекулами ВТ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ должны иметь сопоставимую вероятность. Однако, для 1% (масс.) растворов ВТ, в которых молярная концентрация спирта превышает концентрацию мономера более чем на порядок, подавляющее большинство актов инициирования цепи будет осуществляться за счет спиртовых радикалов $\text{CH}_3\text{CH}\cdot\text{OH}$ (реакция 4.18).



Вместе с тем, учитывая, что стадию инициирования полимеризации лимитирует генерация первичных радикалов под действием ионизирующего излучения, а не присоединение радикалов $\cdot\text{OH}$ или $\text{CH}_3\cdot\text{CHOH}$ к двойной связи, замена инициатора не должна оказывать существенного влияния на начальные радиационно-химические выходы конверсии ВТ. Это и наблюдалось нами в эксперименте (таблица 4.2). Таким образом, можно заключить, что процессы полимеризации ВТ протекают одинаково эффективно как в водных, так и водно-спиртовых растворах.

Тем не менее, этанол существенно влияет на молекулярно-массовое распределение полимерного продукта, что проявляется в снижении доли высокомолекулярных фракций. Такой эффект, оказываемый добавками спирта, может быть обусловлен сразу несколькими причинами в рамках представлений конкурентной кинетики. Во-первых, подавляется реакция 4.8, которая является важным каналом образования новых макрорадикалов на завершающих этапах полимеризации. Как следует из хроматограмм (рисунки 4.3 и 4.4) при облучении 10% и 1% растворов ВТ, наряду с основными фракциями, присутствует также фракции с молекулярными массами превышающими $2 \cdot 10^6$ и $8 \cdot 10^5$ Да, соответственно. Причем доля этих продуктов увеличивается с ростом поглощенной дозы. Это означает, что формирование фракций полимерного продукта с относительно высокими молекулярными массами (сшитого ПВТ) происходит за счет рекомбинации макрорадикалов (реакция 4.7), образующихся при взаимодействии радикалов $\cdot\text{OH}$ с макромолекулами ПВТ (реакция 4.8). Доля сшитого полимера резко снижается как в 1% (масс.), так и в 10% (масс.) растворах ВТ, содержащих этанол, вследствие эффективного акцептирования молекулами спирта гидроксильных радикалов (таблица 4.1).

Вторым возможным фактором, приводящим к снижению молекулярных масс ПВТ в присутствии спирта, о чем свидетельствует смещение основного пика (рисунки 4.3 и 4.4) в сторону больших времен выхода, могут являться процессы передачи цепи на этанол (реакция 4.19):



В заключение раздела следует еще раз подчеркнуть, что применение 10% по массе растворов ВТ позволяет получать гелеобразные продукты.

4.2 Физико-химические аспекты радиационно-химического получения наночастиц серебра в водно-спиртовых растворах ВТ

Особенности процессов полимеризации ВТ в присутствии ионов серебра и формирования наночастиц были исследованы в водно-спиртовых растворах ВТ (с добавлением 10% этанола по объему) с различным отношением молярных концентраций мономера и ионов Ag(I) (таблица 4.3). Исходное значение pH облучаемых систем поддерживалось в интервале 5,8 – 6,0. Как было показано ранее в главе 3.1, эти условия способствуют эффективной стабилизации наночастиц серебра макромолекулами ПВТ.

Таблица 4.3 – Составы растворов ВТ-Ag(I)

Молярное отношение [ВТ]/[Ag(I)]	5/1	10/1	25/1	50/1
[Ag(I)], моль/л	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$1,05 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$
[ВТ], моль/л	$1,05 \cdot 10^{-1}$	$1,05 \cdot 10^{-1}$	$1,05 \cdot 10^{-1}$	$1,05 \cdot 10^{-1}$

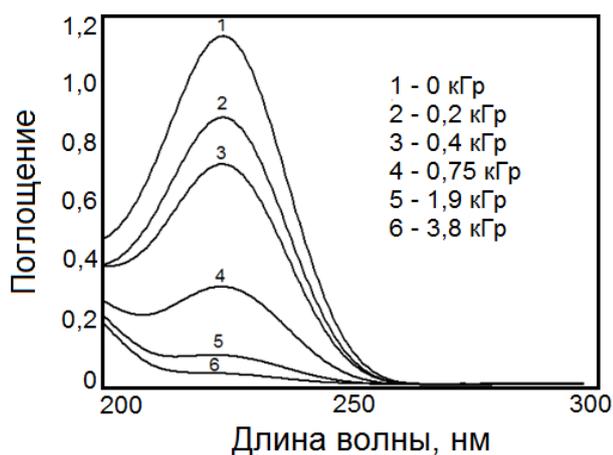


Рисунок 4.6 – Оптические спектры облученных растворов ВТ (1% масс.), содержащих ионы Ag(I) (молярное отношение $[ВТ]/[Ag(I)] = 25/1$) и разбавленных деарированной водой в 100 раз

Для растворов, содержащих 1 масс. % ВТ и ионы Ag(I), процессы полимеризации завершались при поглощенных дозах 2,5 – 4 кГр (рисунки 4.6 и 4.7). Дальнейшее облучение сопровождалось постепенным появлением интенсивной желто-коричневой окраски, обусловленной наночастицами Ag. На рисунке 4.8 показаны характерные плазмонные спектры наночастиц серебра, формирующихся в облученных системах ВТ-Ag(I) (мольное отношение $[ВТ]/[Ag(I)] = 25/1$). Отметим, что помимо интенсивных плазмонных пиков с максимумами, находящимися в интервале 423 – 405 нм (таблица 4.4), на спектрах растворов облученных до доз 1,9 и 3,8 кГр присутствуют менее интенсивная полоса с максимумом при 348 нм, трансформирующаяся в плечо при увеличении дозы до 5,7 кГр. Согласно литературным данным, поглощением в данной области могут обладать наиболее стабильные кластеры серебра Ag_8^{2+} [37]. Действительно, поскольку эта полоса присутствует только на начальных стадиях облучения растворов с относительно высокой концентрацией Ag(I) и исчезает при увеличении поглощенной дозы, можно предположить, что она принадлежит именно квазиметаллическим кластерам, предшествующим наночастицам.

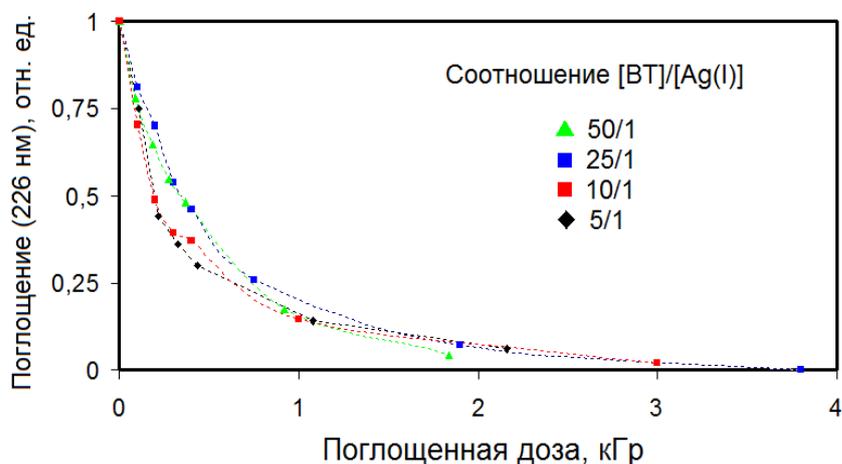


Рисунок 4.7 – Зависимости оптической плотности при $\lambda = 226$ нм облученных растворов ВТ-Ag(I) с различным соотношением ВТ и Ag(I) от поглощенной дозы (мощность дозы 6,2 Гр/с)

На рисунке 4.9 приведена зависимость оптической плотности в максимуме поглощения для полос поверхностного плазмонного резонанса наночастиц серебра от поглощённой дозы для облученных растворов ВТ-Ag(I) (мольное отношение

[BT]/[Ag(I)] = 25/1). Полученные результаты свидетельствует об относительно низкой скорости формирования наночастиц при малых поглощенных дозах (до 2 – 3 кГр) по сравнению с промежуточным этапом облучения (3 – 8 кГр). Как обсуждалось в разделе 3.1.1, это обусловлено, с одной стороны, преобладанием процессов зародышеобразования наночастиц над процессами их роста на ранней стадии сборки, а с другой – возможной лабильностью малых кластеров по отношению к окислению. Отметим, что интенсивность плазмонных полос поглощения постепенно выходит на плато при дозах более 10 – 12 кГр.

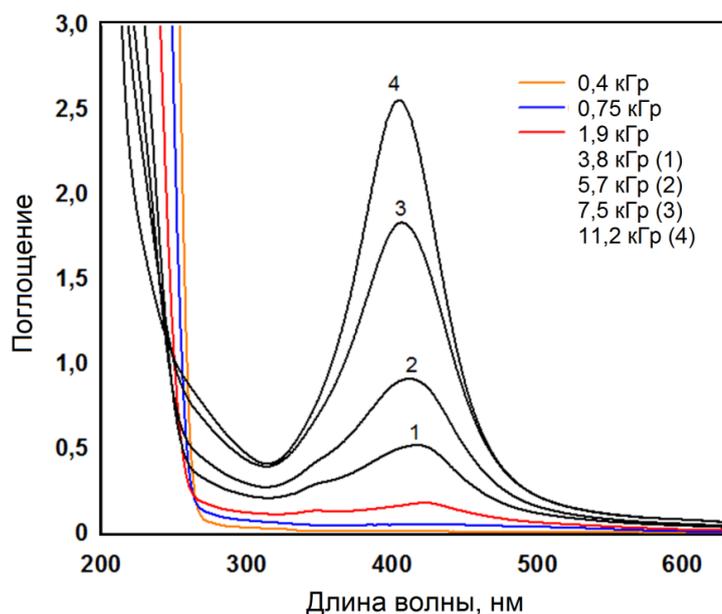


Рисунок 4.8 – Оптические спектры облученных растворов BT-Ag(I), мольное отношение [BT]/[Ag(I)] = 25/1

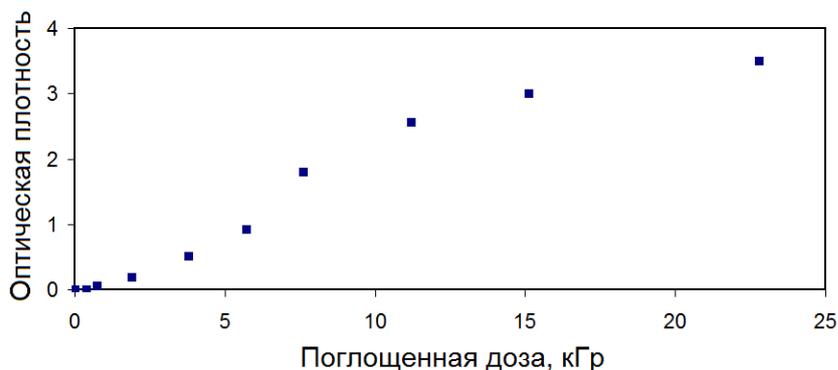


Рисунок 4.9 – Зависимость оптической плотности в максимуме полосы плазмонного поглощения наночастиц серебра от поглощённой дозы для облученных растворов BT-Ag(I), мольное отношение [BT]/[Ag(I)] = 25/1

Таблица 4.4 – Положения максимумов (нм) полосы плазмонного резонанса в облученных растворах ВТ-Ag(I) (мольное отношение $[VT]/[Ag(I)] = 25/1$) в зависимости от поглощенной дозы

Доза, кГр	1,9	3,8	5,7	7,5	11,2
λ_{max} , нм	423	417	411	407	405

Исходя из анализа данных электронной спектроскопии поглощения (рисунок 4.10), можно заключить, что процессы полимеризации протекают значительно быстрее, чем радиационно-индуцированная сборка наночастиц Ag. Таким образом, на этапе полимеризации доминируют процессы зародышеобразования (формирования атомов и малых кластеров). С другой стороны, это также означает, что поскольку степень конверсии ионов Ag(I) мала, генерации золей Ag предшествует образование металлополимерного комплекса ПВТ-Ag(I).

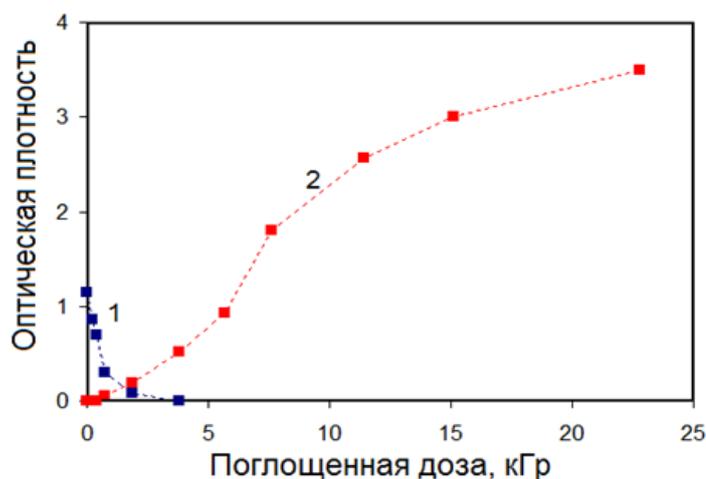


Рисунок 4.10 – Зависимости: 1 – оптической плотности при 226 нм и 2 – интенсивности плазмонного поглощения наночастиц серебра от дозы для образцов с мольным отношением $[VT]/[Ag(I)] = 25/1$ (мощность дозы 6,2 Гр/с)

Радиационно-химические выходы конверсии ВТ (таблица 4.5), рассчитанные по формуле (4.1) на начальных, близких к линейным, участках зависимостей концентрации мономера от поглощенной дозы, говорят об эффективном протекании процессов полимеризации ВТ в растворах с различными концентрациями ионов Ag(I). Тем не менее, для систем с относительно низким

содержанием Ag(I) (мольное отношение $[BT]/[Ag(I)] = 25/1$ и $50/1$) наблюдается уменьшение значения радиационно-химического выхода расхода BT по сравнению с растворами, не содержащими ионов серебра. Вероятным объяснением этого является конкуренция процессов восстановления малых заряженных кластеров серебра спиртовыми радикалами и реакций инициирования полимеризации (глава 4.1). Вместе с тем, для систем с относительно высокими концентрациями $[Ag^+]$ ($[BT]/[Ag(I)] = 10/1$ и $5/1$), напротив, отмечается некоторое (менее 10%) увеличение радиационно-химического выхода $G(-BT)$. К такому эффекту может приводить активация молекул мономера вследствие комплексообразования BT с ионами Ag(I). Ранее сообщалось, что протонирование BT, протекающее по атому азота в четвертом положении триазольного кольца, способствует росту скорости радикальной полимеризации за счет увеличения электроноакцепторных свойств заместителя при двойной связи [151]. Заметим, что поскольку координационное число иона Ag(I) равно двум, для систем с отношением $[BT]/[Ag(I)]$ равным $5/1$ и $10/1$ до 40 и 20% молекул BT, соответственно, может находиться в растворе в форме комплекса $[Ag(BT)_2]^+$.

Таблица 4.5 – Радиационно-химические выходы ($G(-BT)$) полимеризации 1-винил-1,2,4-триазола в водно-спиртовых растворах в присутствии ионов серебра

Мольное отношение $[BT]/[Ag(I)]$	5/1	10/1	25/1	50/1	без $[Ag(I)]$
$G(-BT)$, молекул/100 эВ	$2,6 \cdot 10^3$	$2,6 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$

Результаты электронной просвечивающей микроскопии для образца BT-Ag(I) показывают, что облучение растворов BT-Ag(I) ($[BT]/[Ag(I)] = 25/1$) до дозы 24 кГр приводит к формированию относительно мелких наночастиц (средний размер 2 – 3 нм) с узким распределением по размерам (рисунки 4.11А и 4.12А). Рефлексы, наблюдаемые на микродифрактограмме (4.11Б), подтверждают образование наноструктур (глава 3.1) с гранецентрированной кристаллической решеткой Ag [158].

Однако, облучение растворов ВТ (мольное отношение $[VT]/[Ag(I)] = 5/1$ и $10/1$) сопровождается агрегацией наночастиц, о чем свидетельствует появление плеча при 480 нм (рисунок 4.13, спектр 2). Таким образом, системы ВТ-Ag(I) характеризуются емкостью по отношению к ионам серебра, увеличение концентрации которых приводит к снижению эффективности стабилизации металлически коллоидов образующейся полимерной матрицей.

В результате облучения до дозы 24 кГр 10 масс. % растворов ВТ ($[VT]/[Ag(I)] = 25/1$) также формируются наночастицы, размеры которых не превышают 5 нм (рисунок 4.12 Б). Отметим, что в этом случае образующийся продукт представляет собой полимерный гель, наполненный наночастицами.

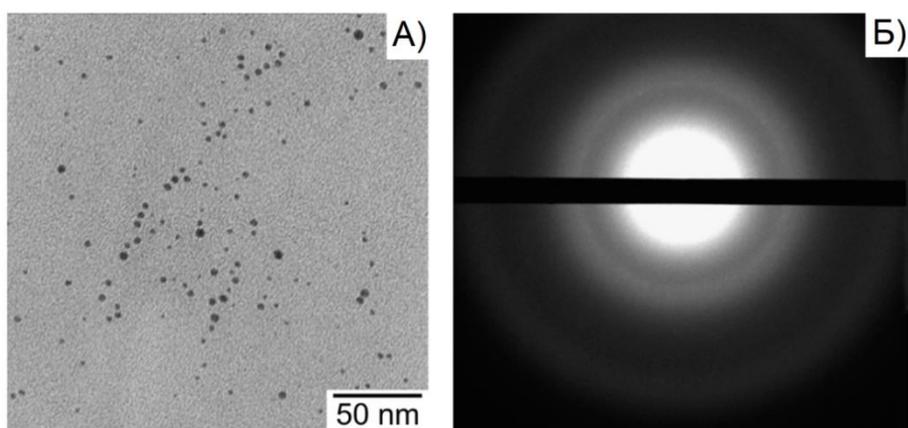


Рисунок 4.11 – Микрография и микродифрактограмма образца облученного до дозы 24 кГр раствора ВТ-Ag(I), мольное соотношение $[VT]/[Ag(I)] = 25/1$.

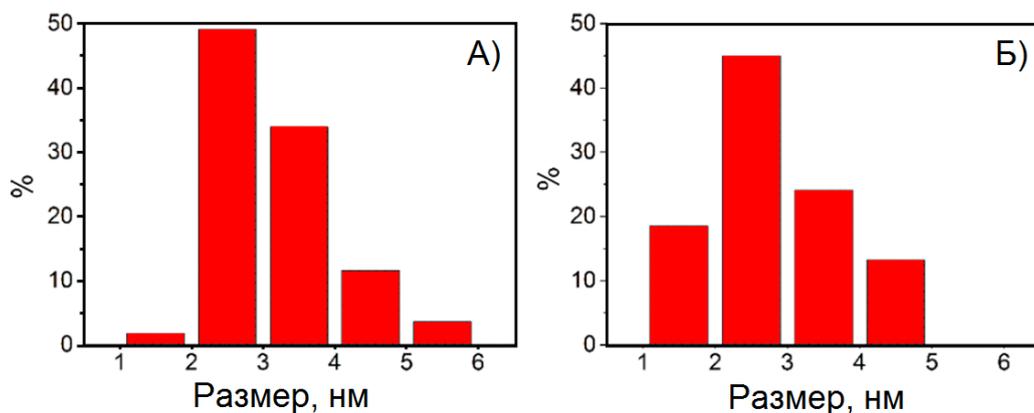


Рисунок 4.12 - Гистограммы распределения наночастиц серебра по размерам, полученных в облученных до дозы 24 кГр растворах ВТ-Ag(I) с соотношением $[VT]/[Ag(I)] = 25/1$ и концентрацией ВТ 1 масс.% (А) и 10 масс. % (Б).

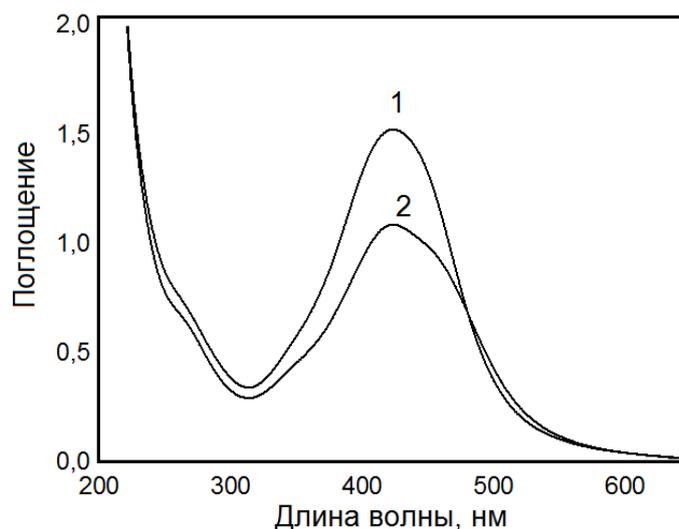


Рисунок 4.13 - Спектры УФ-видимого диапазона облученных растворов ВТ-Аg(I), соотношение [ВТ]/[Аg(I)] = 10/1, до дозы 10 кГр (1) и 13 кГр (2).

* * *

Подводя основные итоги раздела, прежде всего, отметим, что радиационно-химический подход открывает возможности получения в одном реакторе как растворимых, так и гелеобразных металлополимерных нанокомпозитов на основе ПВТ, содержащих наночастицы серебра. Добавление этилового спирта, с одной стороны, обеспечивает благоприятные условия протекания реакций восстановления ионов Аg(I) (глава 3.1), а с другой – способствует подавлению процессов сшивания ПВТ и лучшему контролю молекулярной массы.

Подчеркнем, что анализ кинетических особенностей полимеризации и формирования наночастиц показал, что образование макромолекул ПВТ протекает значительно быстрее процессов сборки металлических коллоидов. Таким образом, для исследуемого интервала концентраций мономера и ионов Аg(I), можно предположить, что прекурсором наночастиц является металлополимерный комплекс ПВТ-Аg(I).

4.3 Физико-химические аспекты радиационно-химического получения наночастиц золота в водно-спиртовых растворах ВТ

Процессы радиационно-индуцированной полимеризации ВТ в водно-спиртовых растворах присутствии ионов Au(III) также исследовались в системах с различным отношением молярных концентраций мономера и ионов золота [ВТ]/[Au(III)] (таблица 4.6). Общее содержание ВТ оставалось постоянным и составляло 1 масс. %. Для сравнения с предыдущими результатами все эксперименты проводились при рН 5,5.

Таблица 4.6 – Составы растворов ВТ-Au(III)

Молярное отношение [ВТ]/[Au(III)]	40/1	80/1	160/1	320/1
[Au(III)], моль/л	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$
[ВТ], моль/л	$1,05 \cdot 10^{-1}$	$1,05 \cdot 10^{-1}$	$1,05 \cdot 10^{-1}$	$1,05 \cdot 10^{-1}$

Образцы, приготовленные при данных соотношениях компонентов, представляют собой либо прозрачные (80/1, 160/1, 320/1), либо слабо опалесцирующие растворы (40/1) и не выпадают в осадок в течение времени приготовления и облучения. Вместе с тем, увеличение концентрации Au(III) вплоть до соотношения 20/1 приводит к постепенному осаждению комплекса Au-ВТ, что препятствует кинетическим исследованиям. Смешение водных растворов ВТ и HAuCl_4 , также как и в случае с ПВТ (раздел 3.2.1), сопровождается исчезновением полосы поглощения с максимумом при 307 нм (рисунок 4.14 А), соответствующей электронным переходам с орбиталей лиганда Cl^- на орбитали атома комплексообразователя [54]. Это явно указывает на замещение ионов хлора во внутренней координационной сфере на молекулы ВТ. Структурные формулы предлагаемых комплексов ВТ-Au(III) показаны на рисунке 4.14 Б. Подчеркнем, что в зависимости от рН и соотношения концентраций ВТ и ионов Au(III) «L» может являться либо низкомолекулярным лигандом (Cl^- , OH^-), либо молекулой ВТ (глава 3.2.1) [54, 163].

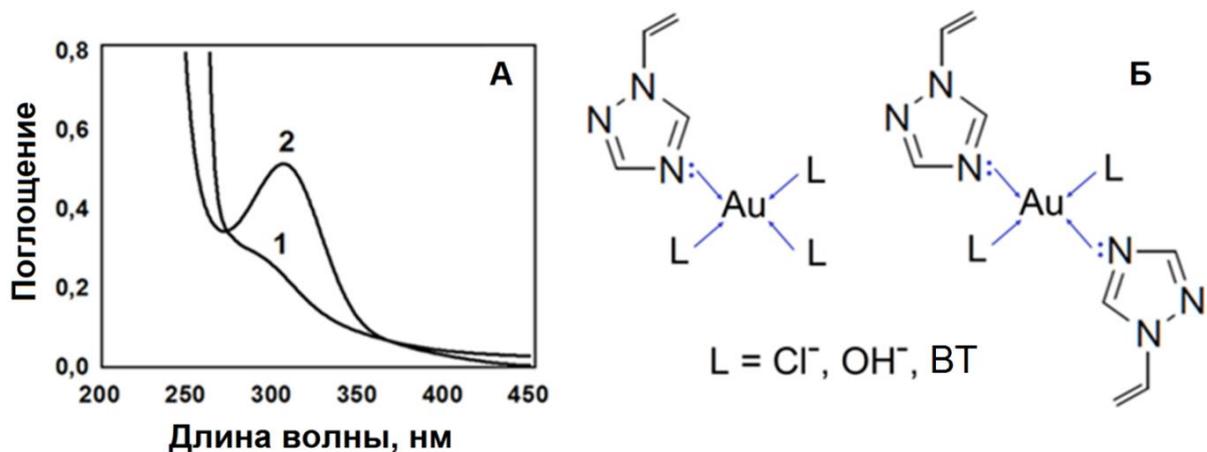


Рисунок 4.14 – Оптические спектры водных растворов VT-Au(III) ($[VT]/[Au(III)] = 80/1$) (кривая 1) и $HAuCl_4$ (кривая 2) при pH 3,0 (А), а также структурные формулы предполагаемых комплексов VT-Au(III) (Б)

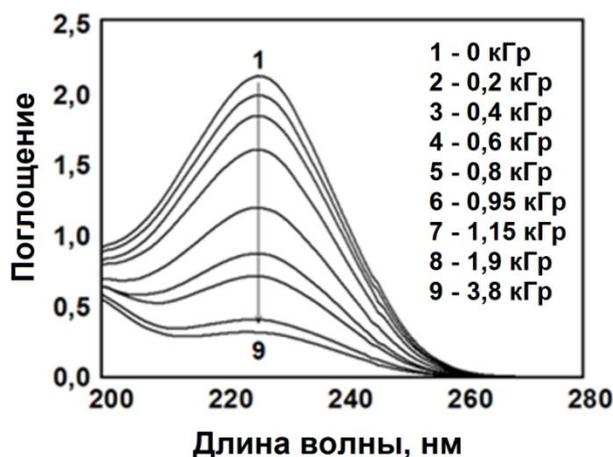


Рисунок 4.15 – Оптические спектры облученных растворов VT (1% масс.), содержащих ионы Au(III) ($[VT]/[Au(III)] = 160/1$) и разбавленных деарированной водой в 50 раз

Оптические спектры (рисунки 4.15 и 4.16) показывают, что облучение образцов, содержащих 10% этанола по объему, приводит к постепенному уменьшению интенсивности полосы с максимумом при 226 нм. Поглощенные дозы, соответствующие полной конверсии VT в полимер, составляют 5 – 8 кГр для образцов с отношениями концентраций мономера и ионов Au(III) 40/1, 80/1 и 160/1 (рисунок 4.16). В случае растворов с наименьшей из исследованных концентраций Au(III) (отношение 320/1) полимеризация практически завершается при дозе 3 – 4

кГр. При этом изначально бесцветные образцы приобретают красную окраску, характерную для золей золота.

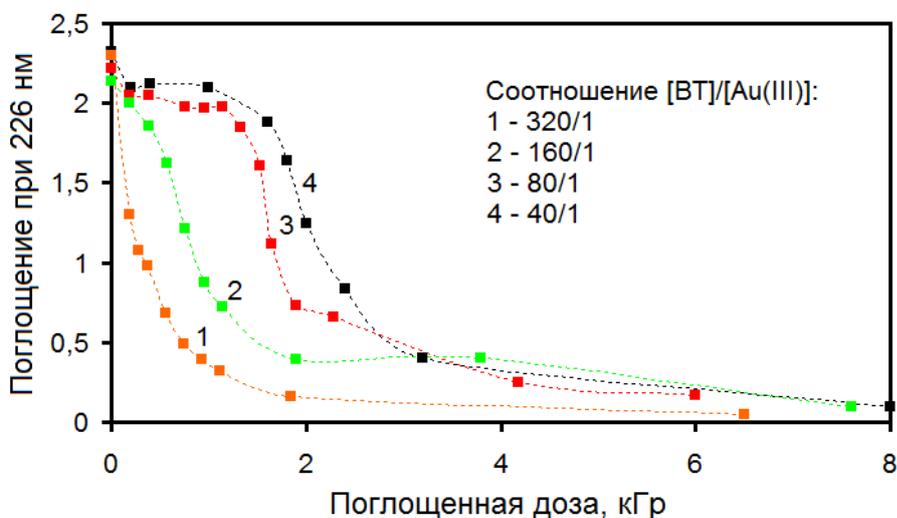


Рисунок 4.16 – Зависимости оптической плотности при $\lambda = 226$ нм облученных растворов ВТ-Ау(III) с различным соотношением ВТ и Ау(III) (разбавлены в 50 раз) от поглощенной дозы (мощность дозы 6,2 Гр/с)

Полученные зависимости оптической плотности при длине волны $\lambda = 226$ нм от поглощенной дозы для систем с различным отношением [ВТ]/[Ау(III)] (рисунок 4.16) свидетельствуют о принципиальном влиянии ионов Ау(III) на кинетику полимеризации винилтриазола. Действительно, присутствие в растворе ионов Ау(III) в концентрации $6,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л ($[ВТ]/[Ау(III)] = 160/1$) приводит к значительному снижению начальной скорости полимеризации мономера, в то время как для образцов с отношениями 80/1 и 40/1 наблюдаются выраженные периоды ингибирования. Для количественного сравнения средних скоростей полимеризации при малых степенях конверсии мономера в системах с различным содержанием Ау(III) (40/1, 80/1 и 160/1) были рассчитаны эффективные радиационно-химические выходы расхода ВТ (таблица 4.7). Количество экспериментальных точек, соответствующих выбранным на рисунке 4.16 участкам, указано в скобках рядом с соответствующим значением G_{eff} в таблице 4.7. Для образца с отношением $[ВТ]/[Ау(III)] = 320/1$ значение радиационно-химического

выхода было оценено на начальном участке кривой 1 (близком к линейному) (рисунок 4.16).

Таблица 4.7 – Влияние концентрации Au(III) на кинетику полимеризации ВТ

Мольное отношение [ВТ]/[Au(III)]	40/1	80/1	160/1	320/1	без [Au(III)]
G(-ВТ) молекулы/100 эВ	70 (4)	80 (6)	320 (3)	$2,0 \cdot 10^3$ (3)	$2,4 \cdot 10^3$ (4)
Период ингибирования, кГр (полимеризация)	~1,8	~1,3	<0,4	-	-
Индукционный период (наночастицы)	~2,8	~1,6	~0,6	-	-

Анализ данных, представленных на рисунке 4.16 и в таблице 4.7, показывает, что ионы Au(III) действуют как ингибиторы радикальной полимеризации винилтриазола. Так, например, даже для исследуемых растворов с предельно низким отношением концентраций мономера и Au(III) (320/1) радиационно-химический выход конверсии ВТ оказывается на ~20% ниже соответствующего значения для систем, не содержащих Au(III).

Ключевая информация, проливающая свет на причины ингибирующего действия ионов Au(III), может быть получена из анализа кинетических особенностей процессов формирования металлических наночастиц. Оптические спектры металлических золей, образующихся при действии ионизирующего излучения на водно-спиртовые растворы ВТ-Au(III), показаны на рисунках 4.17 и 4.18. Величина оптической плотности при длине волны $\lambda = 400$ нм постепенно возрастает при увеличении дозы вследствие конверсии ионов золота в металл вплоть до 5 – 6 кГр ($[ВТ]/[Au(III)] = 80/1$) и 10 – 14 кГр ($[ВТ]/[Au(III)] = 40/1$). Положения максимумов плазмонных полос ($\lambda_{\text{ППР max}}^{\text{ППР}}$) смещаются в коротковолновую область по мере облучения систем (таблица 4.8). В целом, характер изменения спектров плазмонного поглощения, показанных на рисунках 4.17 и 4.18, при увеличении дозы оказывается подобен тому, что ранее обсуждался в главе 3.2.2 (например, рисунок 3.24). Так, зависимости интенсивности полос поглощения, обусловленного поверхностным плазмонным резонансом, от поглощённой дозы, приведенные на рисунке 4.19, показывают, что за

продолжительным индукционным периодом, величина которого зависит от исходной концентрации ионов Au(III), следует этап ускоренного образования наночастиц. Однако, обратим внимание на то, что поглощенные дозы, соответствующие началу «быстрой» полимеризации, коррелируют с пороговыми дозами, при которых наблюдается формирование металлической фазы (табл. 2). Таким образом, наблюдается согласованное кинетическое поведение: наряду с «S-образной» зависимостью формирования наночастиц от поглощенной дозы, имеется антибатная зависимость расхода мономера (рисунок 4.20).

Таблица 4.8 – Положения максимумов (нм) полосы плазмонного поглощения в облученных растворах ВТ-Au(III) в зависимости от дозы

(А) – Мольное отношение [ВТ]/[Au(III)] 80/1

Доза, кГр	2,4	2,7	3,0	3,6	6,0	14,4
λ_{\max}	530	528	517	517	514	512

(Б) – Мольное отношение [ВТ]/[Au(III)] 40/1

Доза, кГр	3,5	3,9	7,8	14,1	23,0
λ_{\max}	524	521	519	519	515

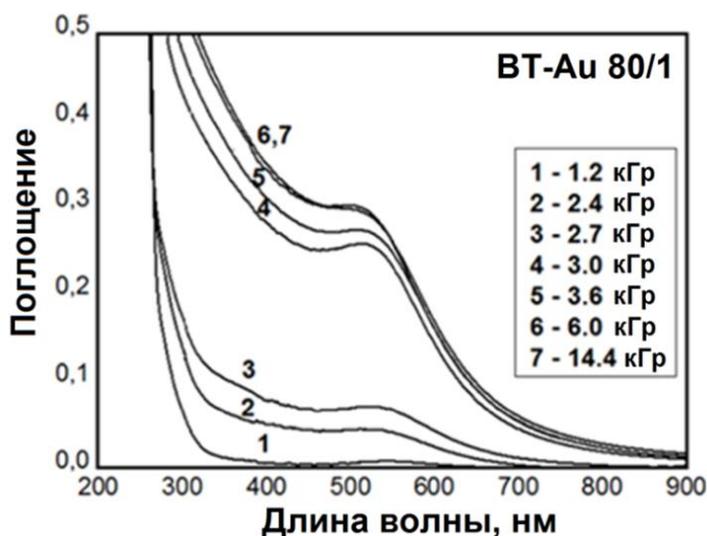


Рисунок 4.17 – Оптические спектры облученных 1 мас. % растворов ВТ-Au(III) ([ВТ]/[Au(III)] = 80/1)

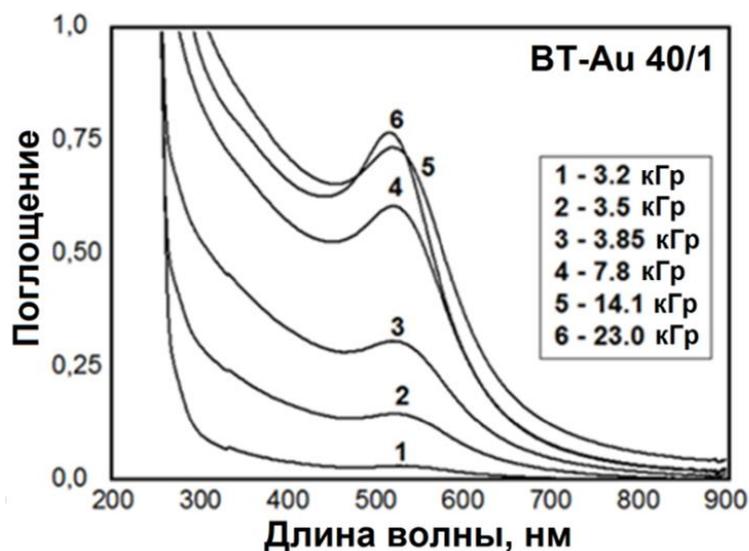


Рисунок 4.18 – Оптические спектры облученных 1 мас. % растворов ВТ-Аu(III) ([ВТ]/[Au(III)] = 40/1)

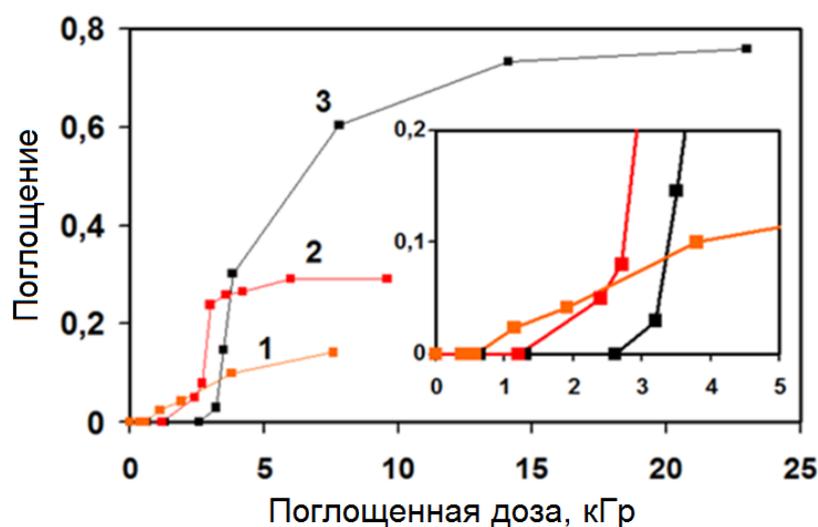


Рисунок 4.19 – Зависимости максимумов оптического поглощения полос поверхностного плазмонного резонанса наночастиц золота от поглощённой дозы для облученных растворов ВТ-Аu(III) с различным соотношением Au(III): 160/1 (1), 80/1 (2), 40/1 (3) (мощность дозы 20 Гр/с)

В рамках описанного в разделах 1.2.2 и 3.2.3 механизма радиационно-индуцированного восстановления ионов Au(III) наблюдаемые особенности кинетики полимеризации ВТ могут быть следствием конкуренции между ионами Au(III) и молекулами мономера за спиртовые радикалы (реакции 4.20 – 4.22):



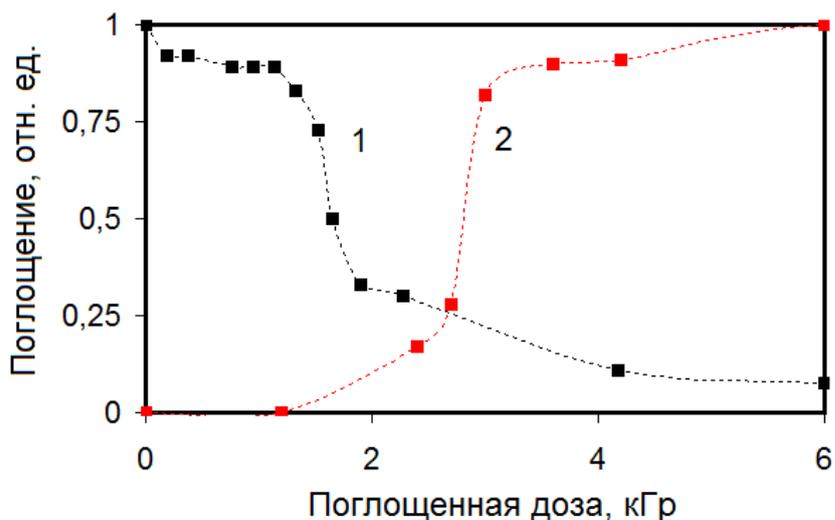
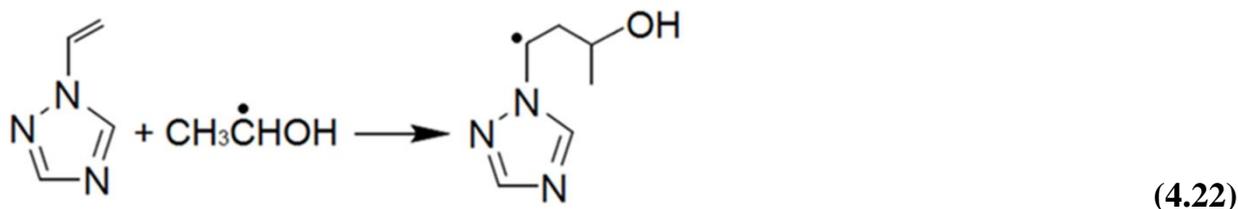
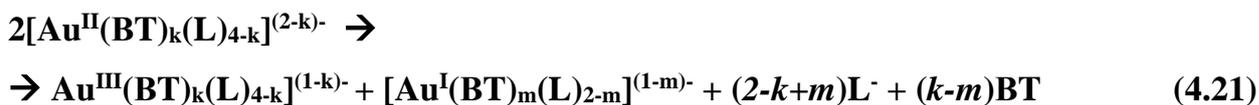


Рисунок 4.20 – «S-обратная» зависимость (1) оптической плотности при 226 нм (отн. ед.) и «S-образная» зависимость интенсивности плазмонного поглощения наночастиц (2) ($[\text{BT}]/[\text{Au}(\text{III})] = 80/1$)

Подчеркнем, что при добавлении этанола в количестве 10% по объему, подавляющее большинство актов инициирования цепи должно осуществляться в реакциях с участием спиртовых радикалов. Однако, несмотря на достаточно высокую концентрацию BT по сравнению с Au(III), отношение (4.23) может быть значительно меньше 1 из-за большой разницы в константах скорости k_{Au} и k_{BT} реакций 4.20 и 4.22 соответственно.

$$r = \frac{k_{\text{BT}}[\text{BT}]}{k_{\text{Au(III)}}[\text{Au(III)}]} \ll 1 \quad (4.23)$$

Действительно, известно, что константы скоростей реакций присоединения карбоцентрированных радикалов к двойной связи как правило не превышают $10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [164]. Так, например, константа скорости реакции метильного радикала с

этиленом (простейшие по строению карбоцентрированный радикал и алкен) в жидкой фазе составляет $7 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [164]. Однако, поскольку ОН-группа и триазольное кольцо существенно влияют на электронную плотность в радикале и алкене, соответственно, и, как следствие, на энергию активации и константу скорости, последняя может возрасти на два-три порядка. С другой стороны, стерические затруднения, связанные с радикалом и молекулой ВТ, должны играть против увеличения константы скорости реакции $k_{\text{ВТ}}$. В то же время константа скорости $k_{\text{Au(III)}}$, по-видимому, может быть близка к диффузионно-контролируемой (так, например, сообщалось, что константа скорости реакции спиртовых радикалов с ионами Au(III) в изопропаноле составляет $7,6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [131]), т. е. как минимум на три порядка выше $k_{\text{ВТ}}$. Таким образом, разница в константах $k_{\text{ВТ}}$ и $k_{\text{Au(III)}}$ может привести к наблюдаемому в эксперименте ингибированию полимеризации, связанному с восстановлением ионов Au(III). В свою очередь на стадии зародышеобразования спиртовые радикалы перестают играть роль восстановителей (поскольку термодинамически не могут обеспечить генерацию изолированных атомов Au⁰); вместо этого они выступают преимущественно как инициаторы цепи, что приводит к ускорению полимеризации.

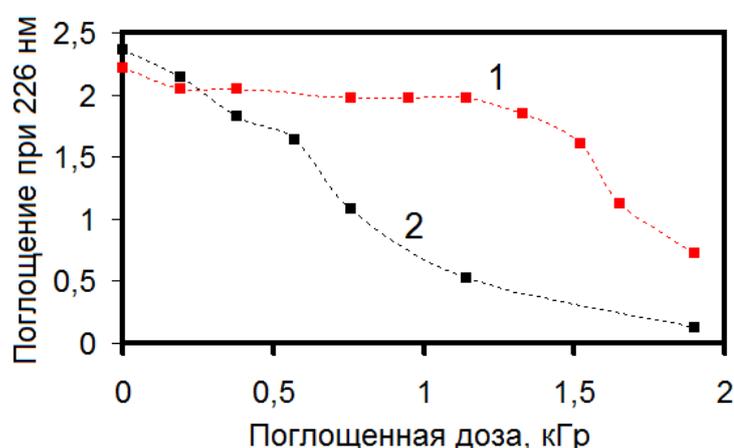


Рисунок 4.21 – Зависимости величины оптической плотности при $\lambda = 226 \text{ нм}$ от поглощенной дозы для облученных растворов ВТ-Au(III) ($[\text{ВТ}]/[\text{Au(III)}]$ 80/1), содержащих этанол (1), а также без него (2) (разбавление в 50 раз) (мощность дозы 6,2 Гр/с)

Заметим, что скорость конверсии ВТ в присутствии ионов Au(III) должна, по-видимому, увеличиваться, если в роли инициаторов полимеризации будут

выступать радикалы $\bullet\text{OH}$ (таблица 1.3 глава 1.2.4). Для проверки этого предположения, также была проведена серия экспериментов с образцами, не содержащими этанол ($[\text{BT}]/[\text{Au(III)}] = 80/1$). Соответствующие зависимости величины оптической плотности при длине волны $\lambda = 226$ от поглощенной дозы показаны на рисунке 4.21. Действительно, эффективный радиационно-химический выход полимеризации в таком случае возрастает приблизительно в 7 раз и составляет 570 молекул/100 эВ (для растворов с этанолом – 80 молекул/100 эВ). Однако даже для системы без спирта радиационно-химический выход конверсии ВТ не достигает той величины, что наблюдалась в отсутствие ионов Au(III) ($2,3 \cdot 10^3$ молекул на 100 эВ, таблица 4.2). Предположительно, это может быть связано с уменьшением скорости инициирования полимеризации за счет конкуренции за радикалы $\bullet\text{OH}$ со стороны ионов золота в низших степенях окисления, которые образуются за счет восстановления ионов Au(III) гидратированными электронами.

Таким образом, полимеризация ВТ в присутствии Au(III) и процессы восстановления ионов золота обнаруживают сильное взаимное влияние. Прежде всего, это выражается в корреляции поглощенных доз, соответствующих периоду ингибирования полимеризации и индукционному периоду формирования наночастиц. В отличие от растворов ВТ- Ag(I) , в которых радиационно-индуцированная сборка наночастиц серебра, главным образом, происходит после завершения процессов конверсии ВТ и, следовательно, осуществляется из металлополимерных комплексов ПВТ- Ag(I) , для систем ВТ- Au(III) существенное влияние на условия сборки коллоидов могло бы оказывать промежуточное взаимодействие относительно коротких макромолекул ПВТ с растущими частицами.

Для исследований на просвечивающем электронном микроскопе были выбраны образцы растворов ($[\text{BT}]/[\text{Au(III)}] = 40/1$ и $80/1$), облученных до дозы 14 кГр. Также был изучен образец с $[\text{BT}]/[\text{Au(III)}] = 40/1$, облученный до дозы 23 кГр, поскольку форма соответствующего ему оптического спектра (рисунок 4.18, спектр б) отличается как шириной, так и положением максимума полосы плазмонного поглощения от спектра 5 (14 кГр). Микрографии и полученные из их анализа распределения по размерам показаны на рисунках 4.22 и 4.23, соответственно.

Исходя из этих данных, можно заключить, что во всех случаях формируются наночастицы, размеры которых не превышают 10-11 нм. Этот факт указывает на эффективную стабилизацию коллоидов в процессе их сборки. Соответствующие характеристики распределений по размерам (рисунок 4.23) приведены в таблице 4.9.

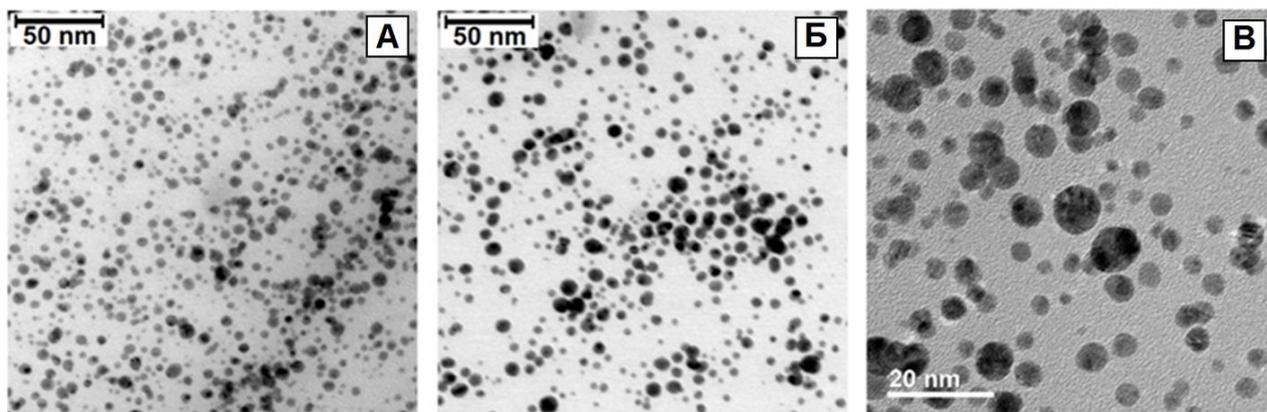


Рисунок 4.22 – Микрографии растворов ВТ-Аu(III) ($[ВТ]/[Аu(III)] = 40/1$), облученных при рН 5,5 до доз 14 (А) и 23 кГр (Б, В)

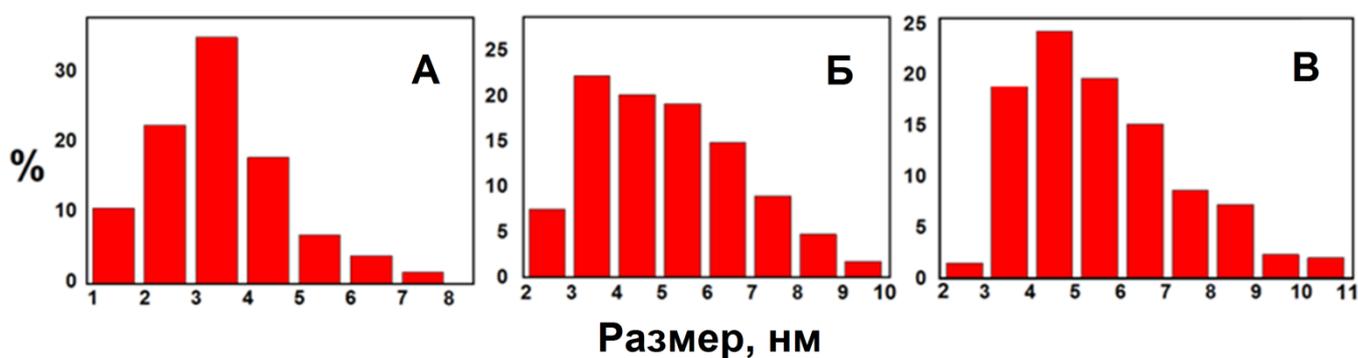


Рисунок 4.23 – Гистограммы распределения наночастиц золота по размерам, полученных в растворах ВТ-Аu(III) при облучении. Поглощенные дозы составили 14 кГр ((А) – $[ВТ]/[Аu(III)] = 80/1$, (Б) – 40/1) и 23 кГр ((В) – 40 /1)

Таблица 4.9 – Средние размеры наночастиц золота, полученных в растворах ВТ-
Au(III) при облучении

Система / доза	D_n	D_w	$PDI = D_w/D_n$
80/1, доза 14 кГр	3,0	4,2	1,40
40/1, доза 14 кГр	4,4	6,2	1,41
40/1, доза 23 кГр	4,7	6,9	1,47

Заметим, что согласно данным просвечивающей электронной микроскопии облучение растворов с мольным отношением $[ВТ]/[Au(III)] = 40/1$ до дозы 23 кГр приводит к уменьшению доли наночастиц с размерами $<2-3$ нм и одновременному увеличению фракции относительно крупных наночастиц (8 – 11 нм) (рисунок 4.23 и таблица 4.9). В то же время данные оптической спектроскопии свидетельствуют о трансформации пространственной организации наночастиц (таблица 4.9, значения D_{UV-VIS}). Наблюдаемые изменения ширины и интегральной интенсивности полос плазмонного поглощения золотых зольей на завершающих этапах радиационно-химического восстановления ионов золота, ранее обсуждались в главе 3.2.2. Так, уширение полосы (рисунок 4.18, спектр 5) может означать наличие агрегатов близко расположенных мелких наночастиц вокруг относительно больших. При дальнейшем облучении такие «частицы-спутники», по-видимому, могут поглощаться крупными наночастицами (рисунок 4.18, спектр 6).

Таблица 4.10 – Сравнительный анализ размеров наночастиц, полученных в системах ПВТ-Au(III) и ВТ-Au(III) при облучении

[Au(III)], М	ПВТ (0,1%), $C_{Tr} = 1,05 \cdot 10^{-3}$ М		ВТ (1%), $C = 1,05 \cdot 10^{-1}$ М	
	D_n	D_w	D_n	D_w
$1,3 \cdot 10^{-3}$	-	-	2,9	4,4
$1,8 \cdot 10^{-3}$	2,7	3,5	-	-
$2,6 \cdot 10^{-3}$	-	-	4,7	6,9
$4,2 \cdot 10^{-3}$	3,6	4,8	-	-

В заключение раздела, следует обратить внимание на то, что при сопоставимых концентрациях ионов Au(III) облучение 1% растворов ВТ приводит к генерации наночастиц, среднечисленные и средневесовые диаметры которых оказываются несколько больше, чем в растворах 0,1% ПВТ (таблица 4.10). Анализ соответствующих распределений по размерам показывает (рисунок 3.31 (Б) и рисунок 4.23 (Б, В)), что, прежде всего, это может быть связано с образованием фракций относительно крупных наночастиц (5-11 нм) в условиях «однореакторного» синтеза. В случае, когда прекурсором является металлополимерный комплекс ПВТ-Au(III), доля таких фракций мала (5-7 нм) или отсутствует (8-11 нм), что косвенно подтверждает наше предположение о возможности стабилизации некоторых наночастиц золота короткими молекулами ПВТ при однореакторной сборке нанокомпозитов.

* * *

Таким образом, в данном разделе было установлено, что увеличение концентрации ионов Au(III) приводит к ингибированию процессов конверсии мономера. Кроме того, было обнаружено, что интенсивная полимеризация и стадия зарождения наночастиц происходят в одном и том же диапазоне поглощенных доз. Причиной такого эффекта является конкуренция процессов восстановления ионов Au(III) и реакций инициирования цепи, которые в случае водно-спиртовых растворов ВТ (1% масс.) осуществляются, главным образом, за счет присоединения спиртовых радикалов к молекулам мономера.

5. Заключение

Анализ результатов просвечивающей электронной микроскопии и электронной спектроскопии поглощения позволяет заключить, что радиационно-химическое восстановление ионов Ag(I) и Au(III) в комплексах с макромолекулами ПВТ в широком диапазоне отношения концентраций триазольных групп и ионов металлов (от 25/1 до 2,5/1) приводит к формированию относительно малых наночастиц (средние диаметры наночастиц серебра, полученных в нейтральных средах составляют 3 (25/1) и 4 нм (2,5/1), а наночастиц золота изменяются от 1,5 (25/1) нм до 4 нм (2,5/1)). Полученные золи характеризуются относительно узкими распределениями по размерам. Следует обратить внимание на то, что повышение концентрации ионов Ag(I) и Au(III) в 10 раз ($[\text{ПВТ}]/[\text{M}] = 25/1$ и $2,5/1$) не приводит к значительному увеличению размеров наночастиц и изменению их формы. Это свидетельствует о высокой стабилизирующей способности ПВТ по отношению к наночастицам Ag и Au . Обладая выраженными электронодонорными свойствами, обусловленными наличием неподеленной электронной пары у атома азота, находящегося в четвертом положении кольца, триазольные группы взаимодействуют с адсорбированными ионами и поверхностными координационно ненасыщенными атомами металла, обеспечивая тем самым эффективную адсорбцию макромолекул ПВТ на поверхности наночастиц, и, как следствие, стабилизацию наноструктур на ранних стадиях их сборки. Учитывая, что макромолекулы ПВТ помимо гидрофильных триазольных фрагментов содержат гидрофобные углеродные остовы, дополнительный вклад в стабилизацию наночастиц вносят более слабые гидрофобные взаимодействия. Однако, следует отметить, что поскольку сегмент Куна макромолекул ПВТ сопоставим с диаметром образующихся наночастиц золота и серебра, наиболее вероятной геометрии комплекса «наночастица-макромолекула» отвечают структуры, в которых макромолекула, взаимодействуя с частицей, не может полностью обернуться вокруг нее. Таким образом, одна макромолекула способна взаимодействовать с несколькими наночастицами и, наоборот – одна частица может связываться с сегментами разных полимерных цепей, в результате чего в растворе образуются ассоциаты, состоящие из нескольких наночастиц и макромолекул.

Влияние pH на размеры наночастиц серебра и золота, формирующихся в облученных дисперсиях металлополимерных комплексов ПВТ-Ag(I) и ПВТ-Au(III)

В настоящей работе было показано, что ключевое влияние на размеры наночастиц Ag и Au, образующихся при облучении водно-спиртовых растворов и дисперсий металлополимерных комплексов ПВТ-Ag(I) и ПВТ-Au(III) рентгеновским излучением, оказывает исходное значение pH систем. Понижение значения pH способствует увеличению средних диаметров наночастиц как в случае серебра, так и золота. Установлено, что этот эффект обусловлен, с одной стороны, влиянием кислотности среды на соотношение процессов зародышеобразования и роста наночастиц, а с другой, изменением условий взаимодействия макромолекул с поверхностью наночастиц.

Анализ физико-химических аспектов процессов радиолиза водно-спиртовой среды и радиационно-химического восстановления ионов Ag(I) и Au(III) показывает, что переход к сильноокислым средам приводит к резкому уменьшению отношения радиационно-химических выходов сильного (e_{aq}) и слабого (спиртовые радикалы) восстановителей. Главным результатом этого является снижение эффективности процессов гомогенного зародышеобразования и, напротив, увеличение вклада процессов роста наночастиц. Поскольку как для золота, так и для серебра критической стадией получения наночастиц является формирование сольватированных атомов металла, уменьшение выходов гидратированных электронов, очевидно, способствует генерации меньшего количества зародышей, следствием чего является образование более крупных наноструктур. Однако в кислых средах стадия гомогенного зародышеобразования с точки зрения термодинамического аспекта может осуществляться при участии атомов водорода, которые образуются при взаимодействии гидратированных электронов с катионами водорода. В этом случае вероятность зародышеобразования уменьшается из-за конкуренции реакций атомов водорода с ионами металлов и молекулами спирта. Из анализа отношения скоростей реакций атомов $\cdot H$ с этанолом и ионами металлов в рамках классической конкурентной кинетики следует, что вероятность процессов нуклеации уменьшается при понижении концентрации ионов металлов. Таким образом, по мере формирования наночастиц

доля атомов •Н, захваченных молекулами этанола, должна возрасти (как и выход спиртовых радикалов, обеспечивающих исключительно процессы роста наночастиц).

Логичное объяснение влияния протонирования макромолекул ПВТ на эффективность стабилизации наночастиц, и, как следствие, их средние размеры может быть дано в рамках теории процессов псевдоматричной стабилизации. Для наночастиц серебра, поверхность которых, как известно, заряжена положительно из-за адсорбции ионов Ag^+ , протонирование функциональных групп ПВТ приводит к ослаблению кооперативных взаимодействий макромолекул полимера с поверхностью металла вследствие возникновения электростатического отталкивания. Другой причиной может быть конкуренция между образованием координационных связей функциональных групп с ионами металлов, адсорбированных на поверхности наночастиц и протонированием функциональных групп.

Анализ результатов экспериментов по радиационно-химическому восстановлению ионов золота в присутствии ПВТ в кислых и слабокислых средах показал, что понижение рН способствует увеличению размеров наночастиц золота, что обусловлено действием двух факторов – изменением отношения скоростей процессов зародышеобразования и роста наночастиц и ослаблением взаимодействия макромолекул с поверхностью металла. В случае синтезируемых из анионного прекурсора наночастиц золота, поверхность которых может быть отрицательно заряжена вследствие адсорбции хлорид-ионов, уменьшение рН способствует ослаблению кооперативных взаимодействий. На основании данных о комплексообразовании ионов золота с макромолекулами ПВТ, свидетельствующих о значительно большем сродстве триазольных групп к поверхности золота, чем хлорид-ионов, следует предположить, что функциональные группы ПВТ способны замещать адсорбированные хлорид-ионы на поверхности наночастиц Au, образуя при этом координационные связи с адсорбированными ионами Au(I) и координационно ненасыщенными атомами Au. Таким образом, при понижении рН, как и в случае серебра, может наблюдаться конкуренция между протонированием макромолекул и образованием кооперативных координационных связей. Однако,

эксперименты с заменой акцептора гидроксильных радикалов с этанола на формиат натрия убедительно показали, что влияние этого эффекта на размеры образующихся наночастиц золота при отношении функциональных групп макромолекул к ионам золота 6/1 играет меньшую роль по сравнению с изменением кинетических и термодинамических условий протекания радиационно-индуцированных процессов зародышеобразования и роста.

Особенности однореакторной сборки металлополимерных нанокомпозитов путем радиационно-химического восстановления ионов металлов и радиационно-индуцированной радикальной полимеризации ВТ

Принципиально новым подходом к получению металлополимерных нанокомпозитов на основе ПВТ, разработанным в данной работе, является «однореакторный» метод синтеза наночастиц и полимерной матрицы посредством радиационно-химического восстановления ионов металлов и радиационно-индуцированной полимеризации ВТ в водно-спиртовых растворах. Было показано, что добавление этанола оказывает ключевой эффект не только на эффективность формирования наноструктур, но также способствует подавлению процессов сшивания образующихся макромолекул ПВТ, и, как следствие, лучшему контролю молекулярной массы.

Основное внимание в настоящей работе было уделено проблеме взаимного влияния процессов полимеризации и формирования наночастиц. Исследование кинетических особенностей процессов полимеризации и формирования наночастиц показало, что при облучении водно-спиртовых растворов ВТ, содержащих ионы Ag(I) , в широком диапазоне отношения молярных концентраций $[\text{ВТ}]/[\text{Ag(I)}]$ (5/1 – 50/1) полимеризация мономера завершается на более ранних стадиях, чем формирование наноструктур. Таким образом, в интервале поглощенных доз до 2,5 – 4 кГр, соответствующих полимеризации ВТ в присутствии ионов Ag(I) , преобладают реакции зародышеобразования наночастиц серебра (формирование атомов и малых кластеров), тогда как их рост происходит в основном после завершения образования макромолекул. Это позволяет сделать вывод о том, что формированию наночастиц предшествует образование металлополимерного комплекса ПВТ- Ag(I) .

Однако, в случае систем ВТ-Au(III) ситуация оказывается принципиально иной. Было обнаружено, что при увеличении концентрации ионов Au(III) начальные скорости конверсии ВТ существенно снижаются вплоть до появления выраженных периодов ингибирования полимеризации при увеличении исходной концентрации Au(III) до отношения $[ВТ]/[Au(III)] = 80/1$. Логичным объяснением наблюдаемого эффекта является конкуренция реакций восстановления ионов Au(III) и инициирования полимеризации, которые в водно-спиртовых растворах ВТ осуществляются, главным образом, благодаря радикалам $СН_3СН\cdot ОН$. Полученные результаты представляют актуальность как для понимания перспектив и потенциальных ограничений однореакторного метода, обусловленных физико-химическими аспектами реакций полимеризации и сборки наночастиц, так и роли мономеров и образующихся макромолекул в обеспечении контроля размеров наноструктур.

Следует подчеркнуть, что полученные результаты показывают перспективность однореакторного метода синтеза металлополимерных наноконкомпозитов на основе ПВТ, содержащих наночастицы золота и серебра. Как и в случае в водных растворах ПВТ, образование наночастиц в системах на основе ВТ происходит в условиях эффективного взаимодействия триазольных групп с поверхностью металла и также приводит к формированию наночастиц относительно малых размеров.

Перспективы дальнейшей разработки темы и рекомендации

К наиболее важным результатам работы следует отнести установление физико-химических причин, обуславливающих влияние рН на размеры образующихся наночастиц золота и серебра в ходе радиационно-химического восстановления ионов Ag(I) и Au(III) в присутствии ПВТ. Это открывает экспериментальные возможности настройки размеров наночастиц при варьировании рН облучаемой среды. Полученные в работе результаты показывают актуальность и целесообразность проведения исследований посвященных выяснению кинетических и термодинамических особенностей радиационно-химического формирования наночастиц. Логичным продолжением настоящей темы является использование других представителей класса полимеров с азольными

функциональными группами, которые проявляют свойства поликислот или полиоснований: поливинилтетразола и поливинилимидазола. Эти исследования позволяют рассчитывать на более глубокое понимание влияния рН на условия комплексообразования ионов металлов с функциональными группами и на особенности стабилизации наночастиц макромолекулами полимеров. С этой точки зрения также представляет принципиальный интерес исследование формирования наночастиц и их стабилизации в полимерных системах на основе интерполимерных комплексов.

Другим важным итогом работы является экспериментальная информация о преимуществах, которые обеспечивает водно-спиртовая среда для одnoreакторного синтеза металлополимерных нанокомпозитов в водно-спиртовых растворах, содержащих мономер и ионы металлов. С одной стороны наличие спирта подавляет процессы радиационно-индуцированного сшивания макромолекул и влияет на молекулярную массу полимера, а с другой увеличивает эффективность синтеза наночастиц. Дальнейшая работа может быть направлена на систематические исследования влияния содержания спирта на формирование нанокомпозитов.

6. Основные результаты и выводы

1. Установлено, что облучение водно-спиртовых дисперсий металлополимерных комплексов ПВТ-Ag(I) и ПВТ-Au(III) приводит к формированию наночастиц серебра и золота. Проанализированы факторы, определяющие размер наночастиц, предложена схема механизма. Средний диаметр наночастиц серебра, полученных при отношении молярных концентраций функциональных групп ПВТ к ионам Ag(I) $[ПВТ]/[Ag(I)]$ 25/1 и 2,5/1, составляют от 3 до 4 нм, тогда как средний диаметр наночастиц золота изменяется от 1,5 до 4 нм ($[ПВТ]/[Au(III)] = 25/1, 6/1, 2,5/1$), что обусловлено высокой стабилизирующей способностью ПВТ.
2. Показано, что понижение pH приводит к увеличению размеров как наночастиц серебра, так и золота. Средние размеры наночастиц серебра увеличиваются от 3 до 9 нм при понижении pH от 6 до 2, а золота от 1,5 до 3,5 нм ($[ПВТ]/[Ag(I)]$ или $[Au(III)] = 25/1$). Причиной этого эффекта является одновременное действие кинетического фактора (изменение отношения скоростей процессов зародышеобразования и роста наночастиц) и термодинамического фактора, обусловленного влиянием pH на координационные и электростатические взаимодействия макромолекул с поверхностью наночастиц.
3. Разработан метод однореакторного синтеза наночастиц серебра и золота, стабилизированных макромолекулами ПВТ, заключающийся в восстановлении ионов металлов и полимеризации ВТ при облучении водно-спиртовых растворов комплексов ВТ-Ag(I) и ВТ-Au(III). Предложена кинетическая схема процессов.
4. Показано, что применение водно-спиртовых растворов имеет значение для синтеза нанокомпозитов как с точки зрения скорости образования наночастиц, так и с точки зрения контроля молекулярной массы ПВТ. Введение в реакционную систему этанола приводит к подавлению процессов сшивания макромолекул, что объясняется в рамках представлений о кинетике конкурирующих реакций.
5. Установлено, что при облучении водно-спиртовых растворов ВТ, содержащих ионы Ag(I) ($[ВТ]/[Ag(I)] = 5/1, 10/1, 25/1, 50/1$) полимеризация предшествует формированию наночастиц. Увеличение исходной концентрации ионов Au(III) до отношения $[ВТ]/[Au(III)] = 80/1$ приводит к выраженному ингибированию

процессов полимеризации мономера. Предложена кинетическая схема, объясняющая данный эффект конкуренцией реакций инициирования цепи и восстановления ионов Au(III), в которых участвуют спиртовые радикалы.

7. Список литературы

1. А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд. Наночастицы металлов в полимерах / М.: Химия. 2000. – 672 С.
2. M.C. Daniel, D. Astruc. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology // *Chem. Rev.* – 2004. – V. 104. – P. 293 – 346.
3. M.A. Shenashen, S.A. El-Safty, E.A. Elshehy. Synthesis, Morphological Control, and Properties of Silver Nanoparticles in Potential Applications // *Part. Part. Syst. Charact.* – 2014. – V. 31. – P. 293–316.
4. D. Evanoff, G. Chumanov. Synthesis and Optical Properties of Silver Nanoparticles and Arrays // *Chem. Phys. Chem.* – 2005. - V.6. – P. 1221 – 1231.
5. A. Zezin. Synthesis of hybrid materials in polyelectrolyte matrixes: Control over sizes and spatial organization of metallic nanostructures // *Polym. Sci. Ser. C.* – 2016. – V. 58. – P. 118 – 130.
6. P. Maiti, S. Sarkar, T. Singha, S.D. Roy, M. Mahato, P. Karmakar, S. Paul, P.K. Paul. Enhancement of Fluorescence Mediated by Silver Nanoparticles: Implications for Cell Imaging // *Langmuir.* – 2023. – V. 39. – P. 6647-6946.
7. I. Ielo, G. Rando, F. Giacobello, S. Sfameni, A. Castellano, M. Galletta, D. Drommi, G. Rosace, M.R. Plutino. Synthesis, Chemical–Physical Characterization, and Biomedical Applications of Functional Gold Nanoparticles: A Review // *Molecules.* – 2021. – V. 26. – P. 5823.
8. T. Ishida, T. Murayama, A. Taketoshi, M. Haruta. Importance of size and contact structure of gold nanoparticles for the genesis of unique catalytic processes // *Chem. Rev.* – 2020. – V. 120. – P. 464–525.
9. A. Corma H. Garcia. Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions // *Chem. Soc. Rev.* – 2008. – V. 37. – P. 2096–2126.
10. S. Sarina, E.R. Waclawik, H. Zhu. Photocatalysis on supported gold and silver nanoparticles under ultraviolet and visible light irradiation // *Green Chem.* – 2013. – V.15. – P. 1814–1833.
11. K. Weissmehl, H.-J. Harpe. *Industrial Organic Chemistry* / Wiley-VCH, Weinheim, 4th edn. 2003. – 491 P.

12. B. Taylor, J. Lauterbach, W. N. Delgass. Gas-phase epoxidation of propylene over small gold ensembles on TS-1 // *Appl. Catal., A.* – 2005. – V. 291. – P. 188–198.
13. M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet and B. Delmon. Low-Temperature Oxidation of CO over Gold Supported on TiO₂, α -Fe₂O₃, and Co₃O₄ // *J. Catal.* – 1993. – V. 144. – P. 175–192.
14. Y. Wang, S. Wang, S. Zhang, O.A. Scherman, J.J. Baumberg, T. Ding, H. Xu. Plasmon-directed polymerization: Regulating polymer growth with light // *Nano Res.* – 2018. – V. 11. – P. 6384–6390.
15. X. Ji, G. Kan, X. Jiang, B. Sun, M. Zhu, Y. Sun. A monodisperse anionic silver nanoparticles colloid: Its selective adsorption and excellent plasmon-induced photodegradation of Methylene Blue // *J. Colloid Interface Sci.* – 2018. – V. 523. – P. 98–109.
16. Y. Li, H.J. Schluesener, S. Xu. Gold nanoparticle-based biosensors // *Gold Bulletin.* – 2010. – V. 43. – P. 29 – 41.
17. J. Homola, S.S. Yee, G. Gauglitz. Surface plasmon resonance sensors: review // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 1999. – V. 54. – P. 3 – 15.
18. Z. Liang, J. Sun, Y. Jiang, L. Jiang, X. Chen. Plasmonic enhanced optoelectronic devices // *Plasmonics.* – 2014. – V. 9. – P. 859 – 866.
19. M. Rycenga, C.M. Cobley, J. Zeng, W. Li, C.H. Moran, Q. Zhang, D. Qin, Y. Xia. Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications // *Chem. Rev.* – 2011. – V. 111. – P. 3669 – 3712.
20. V. Amendola, R. Pilot, M. Frasconi, O.M. Maragò, Iatì, M.A. Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: A review // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2017. – V. 29. – P. 203002.
21. K.A. Willets, R.P. Van Duyne. Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing // *Annu. Rev. Phys. Chem.* – 2007. – V. 58. – P. 267 – 297.
22. V. M. Misin, A. A. Zezin, D. I. Klimov, A. V. Sybachin, A. A. Yaroslavov. Biocidal Polymer Formulations and Coatings // *Polym. Sci. Ser. B.* – 2021. – V. 63. – P. 459–469.
23. J. García-Barrasa, J.M. López-de-Luzuriaga, M. Monge. Silver nanoparticles: synthesis through chemical methods in solution and biomedical applications // *Cent. Eur. J. Chem.* – 2011. – V. 9. – P. 7 – 19.

24. C. Volker, M. Oetken, J. Oehlmann. The Biological Effects and Possible Modes of Action of Nanosilver // *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. – 2013. – V. 223. – P. 81-106.
25. L. Kvitek, A. Panacek, J. Soukupova, M. Kolar, R. Vecerova, R. Prucek, M. Holecova, R. Zboril. Effect of surfactants and polymers on stability and antibacterial activity of silver nanoparticles (NPs) // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – V. 112. – P. 5825-5834.
26. D. He, J.J. Dorantes-Aranda, T.D. Waite. Silver Nanoparticle-Algae Interactions: Oxidative Dissolution, Reactive Oxygen Species Generation and Synergistic Toxic Effects // *Environmental Science & Technology*. – 2012. – V. 46. – P. 8731-8738.
27. Н.С. Марченков, Н.В. Марченко. Наночастицы золота и их применение для тераностики заболеваний человека // *Медицинская физика*. – 2014. – Т. 64. – С. 64 -77.
28. S. Jain, D.G. Hirst, M. O`Sullivan. Gold nanoparticles as novel agents for cancer therapy // *The British Journal of Radiology*. – 2012. – V. 85. – P. 101 – 113.
29. C.R. Patra, R. Bhattacharya, E. Wang, A. Katarya, J.S. Lau, S. Dutta, et al. Targeted delivery of gemcitabine to pancreatic adenocarcinoma using cetuximab as a targeting agent // *Cancer Res*. – 2008. – V. 68. – P. 1970 – 1978.
30. R. Popovtzer, A. Agrawal, N.A. Kotov, A. Popovtzer, J. Balter, T.E. Carey, et al. Targeted gold nanoparticles enable molecular CT imaging of cancer // *Nano Lett*. – 2008. – V. 8. – P. 4593 – 4596.
31. B. Van de Broek, N. Devoogdt, A. D`Hollander, H.L. Gijs, K. Jans, L. Lagae, et al. Specific cell targeting with nanobody conjugated branched gold nanoparticles for photothermal therapy // *ACS Nano*. – 2011. – V. 5. – P. 4319 – 4328.
32. A. Zezin. Synthesis of hybrid materials in polyelectrolyte matrixes: Control over sizes and spatial organization of metallic nanostructures // *Polym. Sci. Ser. C*. – 2016. – V. 58. – P. 118 – 130.
33. R.W. Murray. Nanoelectrochemistry: Metal Nanoparticles, Nanoelectrodes, and Nanopores // *Chem. Rev*. – 2008. – V. 108. – P. 2688–2720.
34. G.L. Nealon, B. Donnio, R. Greget, J.-P. Kappler, E. Terazzi, J.-L. Gallani. Magnetism in gold nanoparticles // *Nanoscale*. – 2012. – V.4. – P. 5244–5258.

35. U. Kreibig, M. Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters* / Berlin: Springer, 1995. – 553 P.
36. J. Turkevich, G. Garton, P.C. Stevenson. The color of colloidal gold // *Journal of Colloid Science*. – 1954. – V. 9. – P. 26 – 35.
37. Б.Г. Ершов. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства // *Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. – 2001. – Т. XLV. – С. 20 – 30.
38. Н.Г. Хлебцов. Оптика и биофотоника наночастиц с плазмонным резонансом // *Квантовая электроника*. – 2008. – Т. 38. – С. 504 – 529.
39. S.A. Maier. *Plasmonics: Fundamentals and Applications* / New York: Springer, 2007. – 234 P.
40. G. Mie. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen // *Annalen Der Physik*. – 1908. – V. 330. – P. 377 – 445.
41. S. Underwood, P. Mulvaney. Effect of the solution refractive index on the color of gold colloids // *Langmuir*. – 1994. – V. 10. – P. 3427 – 3430.
42. E.G. Wigglesworth, J.H. Johnston. Mie theory and the dichroic effect for spherical gold nanoparticles: an experimental approach // *Nanoscale Adv.* – 2021. – V. 3. – P. 3530–3536.
43. S. Link, M.A. El-Sayed. Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles // *J. Phys. Chem. B*. – 1999. – V. 103. – P. 4212-4217.
44. L. Scaffardi, J. Tocho. Size dependence of refractive index of gold nanoparticles // *Nanotechnology*. – 2006. – V.17. – P. 1309–1315.
45. S. Berciaud, L. Cognet, P. Tamarat, B. Lounis. Observation of Intrinsic Size Effects in the Optical Response of Individual Gold Nanoparticles // *Nano Let.* – 2005. – V. 5. – P. 515-518.
46. B. G. Ershov, E. V. Abkhalimov, R. D. Solovov, V. I. Roldughin. Gold nanoparticles in aqueous solutions: influence of size and pH on hydrogen dissociative adsorption and Au(III) ion reduction // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2016. – V.18. – P. 13459-13466.

47. V. A. Ershov, N. P. Tarasova, B. G. Ershov. Electronic State of Silver Nanoparticles during Their Photochemical Formation in a Deaerated Aqueous Solution // *Doklady Chemistry*. – 2020. – V. 495. – P. 171–174.
48. A. Zezin, G. Danelyan, A. Emel'yanov, A. Zharikov, G. Prozorova, E. Zezina, S. Korzhova, T. Fadeeva, S. Abramchuk, N. Shmakova, A. Pozdnyakov. Synthesis of antibacterial polymer metal hybrids in irradiated poly-1-vinyl-1,2,4-triazole complexes with silver ions: pH tuning of nanoparticle sizes // *Applied Organometallic Chemistry*. – 2022. – V. 36. – P. e6581.
49. S. Malola, L. Lehtovaara, J. Enkovaara, H. Häkkinen. Birth of the Localized Surface Plasmon Resonance in Monolayer-Protected Gold Nanoclusters // *ACS Nano*. – 2013. – V. 7. – P. 10263–10270.
50. R.H. Doremus. Optical Properties of Small Gold Particles // *J. Chem. Phys.* – 1964. – V. 40. – P. 2389-2396.
51. J. Rodríguez-Fernández, J. Pérez-Juste, P. Mulvaney, L.M. Liz-Marzán. Spatially-Directed Oxidation of Gold Nanoparticles by Au(III)–CTAB Complexes // *J. Phys. Chem. B* – 2005. – V. 109. – P.14257–14261.
52. T. Hendel, M. Wuthschick, F. Kettemann, A. Birnbaum, K. Rademann, J. Polte. In Situ Determination of Colloidal Gold Concentrations with UV–Vis Spectroscopy: Limitations and Perspectives // *Anal. Chem.* – 2014. – V. 86. – P. 11115–11124.
53. N.G. Khlebtsov, B.N. Khlebtsov, E.V. Kryuchkova, S.V. Zarkov, A. M. Burov. Universal Determination of Gold Concentration in Colloids with UV–vis Spectroscopy // *J. Phys. Chem. C*. – 2022. – V. 126. – P. 19268-19276.
54. A.A. Zharikov, R.A. Vinogradov, E.A. Zezina, A.S. Pozdnyakov, V.I. Feldman, A.L. Vasiliev, A.A. Zezin. The radiation-induced preparation of ultrasmall gold nanoparticles in Au(III) complexes with units of poly(1-vinyl-1,2,4-triazole) and poly(1-vinyl-1,2,4-triazole) – poly(acrylic acid) // *Colloid and Interface Science Communication*. – 2022. – V. 47. – P. 100602.
55. W. Haiss, N.T.K. Thanh, J. Aveyard, D.G. Fernig. Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV–Vis Spectra // *Anal. Chem.* – 2007. – V.79. – P. 4215–4221.

56. N.G. Khlebtsov. Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from Extinction Spectra // *Anal. Chem.* – 2008. – V. 80. – P. 6620–6625.
57. L.B. Scaffardi, N. Pellegrini, O. Sanctis, J.O. Tocho. Sizing gold nanoparticles by optical extinction spectroscopy // *Nanotechnology.* – 2005. – V.16. – P. 158–163.
58. E. Abkhalimov, V. Ershov, B. Ershov. Determination of the Concentration of Silver Atoms in Hydrosol Nanoparticles // *Nanomaterials.* – 2022. – V. 12. – P. 3091 – 3106.
59. J. Belloni. Nucleation, growth and properties of nanoclusters studied by radiation chemistry: Application to catalysis // *Catal. Today.* – 2006. – V. 113. – P. 141 – 156.
60. М.В. Кирюхин, Б.М. Сергеев, А.М. Прусов, В.Г. Сергеев. Фотохимическое восстановление катионов серебра в полиэлектrolитной матрице // *Высокомолекулярные соединения, Б.* – 2000. – Т.42. – С. 1069 – 1073.
61. F. Kim, J.H. Song, P. Yang. Photochemical Synthesis of Gold Nanorods // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V.124. – P. 14316–14317.
62. L. Maretti, P.S. Billone, Y. Liu, J.C. Scaiano. Facile Photochemical Synthesis and Characterization of Highly Fluorescent Silver Nanoparticles // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V.131. – P. 13972–13980.
63. H. You, J. Fang. Particle-mediated nucleation and growth of solution-synthesized metal nanocrystals: A new story beyond the LaMer curve // *Nano Today.* – 2016. – V. 11. – P. 145-167.
64. J. Turkevich, P.C. Stevenson, J. Hillier. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold // *Discussions of the Faraday Society.* – 1951. – V. 11. – P. 55 – 75.
65. G.Frens. Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions // *Nat. Phys. Sci.* – 1973. – V.241. – P. 20-22.
66. M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D.J. Schiffrin, R.J. Whyman. Synthesis of Thiol-Derivatized Gold Nanoparticles in a Two phase Liquid-Liquid System // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1994. – P. 801-802.
67. T. Sosebee, M. Giersig, A. Holzwarth, P. Mulvaney. The Nucleation of Colloidal Copper in the Presence of Poly(ethyleneimine) // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* – 1995. – V. 99. – P. 40 – 49.

68. Химическая энциклопедия: в 5 т. / гл. ред. акад. И.Л. Кнунянц. – М.: Советская Энциклопедия. 1988-1998. – Т. 2. С. 162 – 164.
69. V.K. La Mer. Nucleation in phase transitions // *Industrial and engineering chemistry*. – 1952. – V. 44. – P. 1270 – 1277.
70. J. Polte. Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles – a new perspective // *CrystEngComm*. – 2015. – V. 17. – P. 6809 – 6830.
71. N. Thanh, N. Maclean, S. Mahiddine. Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution // *Chem. Rev.* – 2014. – V. 114. – P. 7610 – 7630.
72. Y. Stetsyshyn, K. Awsiuk, V. Kusnez, J. Raczowska, B.R. Jany, A. Kostruba, K. Harhay, H. Ohar, O. Lishchynskyi, Y. Shymborska, et al. Shape-Controlled synthesis of silver nanoparticles in temperature-responsive grafted polymer brushes for optical applications // *Appl. Surf. Sci.* – 2019. – V. 463. – P. 1124–1133.
73. H. Kochkar, M. Aouine, A. Ghorbel, G. Berhault. Shape-Controlled Synthesis of Silver and Palladium Nanoparticles Using β -Cyclodextrin // *J. Phys. Chem. C*. – 2011. – V.115. – P. 11364–11373.
74. A.B.R. Mayer. Colloidal metal nanoparticles dispersed in amphiphilic polymers // *Polym. Adv. Technol.* – 2001. – V.12. – P. 96–106.
75. A.B.R. Mayer, J.E. Mark. Colloidal gold nanoparticles protected by cationic polyelectrolytes // *J. Macromol. Sci. A*. – 1997. – V.34. – P. 2151–2164.
76. J. Piella, N.G. Bastús, V. Puntès. Size-Controlled Synthesis of Sub-10-nanometer Citrate-Stabilized Gold Nanoparticles and Related Optical Properties // *Chem. Mater.* – 2016. – V. 28. – P. 1066-1075.
77. S. Yang, Y. Wang, Q. Wang, R. Zhang, B. Ding. UV irradiation induced formation of Au nanoparticles at room temperature: The case of pH values // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. – 2007. – V.301. – P. 174–183.
78. C. Li, D. Li, G. Wan, J. Xu, W. Hou. Facile synthesis of concentrated gold nanoparticles with low size-distribution in water: temperature and pH controls // *Nanoscale Research Letters*. – 2011. – V.6. – P. 440-450.

79. W. Patungwasa, J.H. Hodak. pH tunable morphology of the gold nanoparticles produced by citrate reduction // *Materials Chemistry and Physics*. – 2008. – V. 108. – P. 45–54.
80. Y. Miwa, A. Zinchenko, L.I. Lopatina, V.G. Sergeyev, S. Murata. Size control of gold nanoparticles synthesized in a DNA hydrogel // *Polym Int*. – 2014. V.63. – P. 1566–1571.
81. F. Schulz, T. Homolka, N.G. Bastús, V. Puentes, H. Weller, T. Vossmeier. Little Adjustments Significantly Improve the Turkevich Synthesis of Gold Nanoparticles // *Langmuir*. – 2014. – V. 30. – P. 10779–10784.
82. K. S. Mayya, V. Patil, M. Sastry. On the Stability of Carboxylic Acid Derivatized Gold Colloidal Particles: The Role of Colloidal Solution pH Studied by Optical Absorption Spectroscopy // *Langmuir*. – 1997. – V. 13. – P. 3944–3947.
83. A. Bakar, O. Guven, A.A. Zezin, V.I. Feldman. Controlling the size and distribution of copper nanoparticles in double and triple polymer metal complexes by X-ray irradiation // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2014. – V. 94. – P. 62 – 65.
84. A.A. Yaqoob, K. Umar, M.N.M. Ibrahim. Silver nanoparticles: various methods of synthesis, size affecting factors and their potential applications—a review // *Applied Nanoscience*. – 2020. – V.10. – P.1369–1378.
85. Z. Ni, Z. Wang, L. Sun, B. Li, Y. Zhao. Synthesis of poly acrylic acid modified silver nanoparticles and their antimicrobial activities // *Materials Science and Engineering: C*. – 2014. – V. 41. – P. 249–254.
86. D. Spadaro, E. Barletta, F. Barreca, G. Currò, F. Neri. Synthesis of PMA stabilized silver nanoparticles by chemical reduction process under a two-step UV irradiation // *Applied Surface Science*. – 2010. – V. 256. – P. 3812–3816.
87. K.M. Koczur, S. Mourdikoudis, L. Polavarapu, S.E. Skrabalak. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis // *Dalton Trans*. – 2015. – V. 44. – P. 17883 – 17905.
88. Z.H. Mbhele, M.G. Salemane, C.G.C.E. van Sittert, J.M. Nedeljkovic, V. Djokovic, A. S. Luyt. Fabrication and characterization of silver-polyvinyl alcohol nanocomposites // *Chem. Mater*. – 2003. – V. 15. – P. 5019 – 5024.

89. J. Koetz, S. Kosmella. *Polyelectrolytes and Nanoparticles* / Springer Laboratory, Berlin. 2007. – 105 P.
90. M. Venkatesham, D. Ayodhya, A. Madhusudhan, N.V. Babu, G. Veerabhadram. A novel green one-step synthesis of silver nanoparticles using chitosan: catalytic activity and antimicrobial studies // *Applied Nanoscience*. – 2014. – V.4. – P. 113–119.
91. H. Huang, X. Yang. Synthesis of polysaccharide-stabilized gold and silver nanoparticles: a green method // *Carbohydrate Research*. – 2004. – V. 339. – P. 2627-2631
92. A.D. Tiwari, A.K. Mishra, S.B. Mishra, O.A. Arotiba, B.B. Mamba. Green synthesis and stabilization of gold nanoparticles in chemically modified chitosan matrices // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2011. – V. 48. – P. 682 – 687.
93. D.K. Bozanic, V. Djokovic, J. Blanusa, P.S. Nair, M.K. Georges, T. Radhakrishnan. Preparation and properties of nano-sized Ag and Ag₂S particles in biopolymer matrix // *Eur. Phys. J. E*. – 2007. – V. 22. – P. 51 – 59.
94. M. Rafique, I. Sadaf, M.S. Rafique, M.B. Tahir. A review on green synthesis of silver nanoparticles and their applications // *Artificial Cells, Nanomedicine, And Biotechnology*. – 2017. – V. 45. – P. 1272 – 1291.
95. D.E. Dagas, G.V. Danelyan, M. Ghaffarlou, E.A. Zezina, S.S. Abramchuk, V.I. Feldman, O. Güven, A.A. Zezin. Generation of spatially ordered metal–polymer nanostructures in the irradiated dispersions of poly (acrylic acid)–poly (vinylimidazole)–Cu²⁺ complexes // *Colloid Polym. Sci.* – 2020. – V. 298 – P. 193–202.
96. G.Y. Ostaeva, I.M. Papisov, D.E. Arbutov, A.I. Papisova. Specific features of nonstoichiometric interpolymer complexes of poly(acrylic acid) and poly(ethylene glycol) as protectors of copper nanoparticles in aqueous sols // *Polym. Sci. A*. – 2013. – V. 55. – P. 253–257.
97. V.V. Annenkov, N.L. Mazyar, V.A. Kruglova, S.M. Ananiev, Equilibria in solutions of complexes of poly(acrylic acids) and poly(N-vinylazoles), *J. Mol. Liq.* – 2001. – V.91. – P. 109–114.

98. V.L. Demchenko, S.M. Kobylinskyi, S.V. Riabov, V.I. Shtompel, M.V. Iurzhenko, N.P. Rybalchenko. Novel approach to the formation of silver-containing nanocomposites by thermochemical reduction of Ag⁺ ions in interpolyelectrolyte-metal complexes // *Applied Nanoscience*. – 2020. – V.10. – P.5409–5419.
99. V.A. Baulin, E. Trizacc. Self-assembly of spherical interpolyelectrolyte complexes from oppositely charged polymers // *Soft Matter*. – 2012. – V.8. – P. 6755-6766.
100. A. Henke, S. Kadlubowski, M. Wolszczak, P. Ulan´ski, V. Boyko, T. Schmidt, K.-F. Arndt, J. M. Rosiak. The Structure and Aggregation of Hydrogen-Bonded Interpolymer Complexes of Poly(acrylic acid) With Poly(N - vinylpyrrolidone) in Dilute Aqueous Solution // *Macromol. Chem. Phys.* – 2011. – V. 212. – P. 2529–2540.
101. I. Suleimenov, O. Guven, G. Mun, A. Beissegul, S. Panchenko, R. Ivlev. The formation of interpolymer complexes and hydrophilic associates of poly(acrylic acid) and non-ionic copolymers based on 2-hydroxyethylacrylate in aqueous solutions // *Polym. Int.* – 2013. – V. 62. – P. 1310–1315.
102. M. Şen, C. Uzun, O. Güven. Controlled release of terbinafine hydrochloride from pH sensitive poly(acrylamide/maleic acid) hydrogels // *International Journal of Pharmaceutics*. – 2000. – V. 203. – P.149-157.
103. V.V. Khutoryanskiy. Hydrogen-bonded interpolymer complexes as materials for pharmaceutical applications // *International Journal of Pharmaceutics*. – 2007. – V. 334. – P. 15 – 26.
104. V.V. Khutoryanskiy, G.A. Mun, Z.S. Nurkeeva, A.V. Dubolazov. pH and salt effects on interpolymer complexation via hydrogen bonding in aqueous solutions // *Polymer International*. – 2004. – V. 53. – P.1382-1387.
105. I. Papisov, A. Litmanovich. On recognition phenomena in polymer-minute particle interactions and pseudo-matrix processes // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 1999. – V. 151. – P. 399 – 408.
106. I. Papisov. Matrix polymerization and other matrix and pseudomatrix processes as a method to obtain composite materials // *Polym. Sci. Ser. B*. – 1997. – V. 39. – P. 122 –133.

107. A. Litmanovich, I. Papisov. Preparation of nanocomposites in the processes controlled by macromolecular pseudomatrices: a theoretical treatment // *Polym. Sci. Ser. B.* – 1997. – V. 39. – P. 41 – 44.
108. R.R. Netz, J.-F. Joanny. Complexation between a Semiflexible Polyelectrolyte and an Oppositely Charged Sphere // *Macromolecules.* – 1999. – V. 32. – P. 9026 – 9040.
109. A. Henglein. Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles // *Chem. Rev.* – 1989. – V. 89. – P. 1861 – 1873.
110. B.G. Ershov. Short-lived metal clusters in aqueous solutions: formation, identification, and properties. // *Russian Chemical Bulletin.* 1999. V. 48, No. 1. P. 1 – 15.
111. Экспериментальные методы химии высоких энергий: Учебное пособие / под ред. М.Я. Мельникова. – М.: Изд-во МГУ. 2009. – 824 с.
112. V.I. Feldman, A.A. Zezin, S.S. Abramchuk, E.A. Zezina. X-ray Induced Formation of Metal Nanoparticles from Interpolyelectrolyte Complexes with Copper and Silver Ions: The Radiation-Chemical Contrast // *Phys. Chem. C.* – 2013. – V. 117. – P. 7286–7293.
113. Пикаев А. К. Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкостей / М.: Наука. 1986. – 440 С.
114. Э. Хенли, Э. Джонсон. Радиационная химия / М.: Атомиздат. 1974. – 417 С.
115. P. Wardman. Reduction Potentials of One-Electron Couples Involving Free Radicals in Aqueous Solution // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 1989. – V. 18. – P. 1637–1755.
116. A. Henglein. The reactivity of silver atoms in aqueous solutions // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* – 1977. – V. 81. – P. 556 – 561.
117. S. Mosseri, A. Henglein, E. Janata. Reduction of dicyanoaurate(I) in aqueous solution: formation of nonmetallic clusters and colloidal gold // *J. Phys. Chem.* – 1989. – V. 93. – P. 6791-6795.

118. S. Remita, P. Archirel, M. Mostafavi. Evaluation of the redox potential of $\text{Ag}_1^1(\text{CN})_2/\text{Ag}_1^0(\text{CN})_2^{2-}$ in aqueous solution // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V. 99. – P. 13198 – 13202.
119. I. Texier, S. Remita, P. Archirel, M. Mostafavi. Reduction of $\text{Ag}_1^1(\text{NH}_3)_2^+$ to $\text{Ag}_1^0(\text{NH}_3)_2$ in solution. Redox potential and spectral study // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100. – P. 12472 – 12476.
120. J. Pukies, W. Roebke, A. Henglein. Pulsradiolytische Untersuchung einiger Elementarprozesse der Silberreduktion // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie.* – 1968. – V. 72. – P. 842-847.
121. B. G. Ershov, E. Janata, A. Henglein, A. Fojtik. Silver Atoms and Clusters in Aqueous Solution: Absorption Spectra and the Particle Growth in the Absence of Stabilizing Ag^+ Ions // *J. Phys. Chem.* – 1993. – V. 97. – P. 4589-4594.
122. J. Belloni, M. Mostafavi, H. Remita, J.-L. Marignier, M.-O. Delcourt. Radiation-induced synthesis of mono- and multi-metallic clusters and nanocolloids // *New J. Chem.* – 1998. – V. 22. – P. 1239-1255.
123. B.G. Ershov, N.L. Sukhov, A.K Kiseleva, G.F. Ionova. Silver clusters: optical absorption and ESR spectra; structure and calculation of electron transitions // *Russian Chemical Bulletin.* – 1996. – V. 45. – P. 545 – 549.
124. E. Janata, A. Henglein, B. G. Ershov. First Clusters of Ag^+ Ion Reduction in Aqueous Solution // *J. Phys. Chem.* – 1994. – V. 98. – P. 10888-10890.
125. G.V. Buxton; C.L. Greenstock; W.P. Helman; A.B. Ross. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals $\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$ in Aqueous Solution // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 1988. – V. 17. – P. 513–886.
126. A. Sarkar, E. Janata. Formation of the Silver Hydride Ion AgH^+ upon the Reduction of Silver Ions by $\text{H}\cdot$ in Aqueous Solution. A Pulse Radiolysis Study // *Z. Phys. Chem.* – 2007. – V.221. – P. 403–413.
127. S.P. Mezyk, D.M. Bartels. Rate of Hydrogen Atom Reaction with Ethanol, Ethanol- d_5 , 2-Propanol, and 2-Propanol- d_7 in Aqueous Solution // *J. Phys. Chem. A.* – 1997. – V. 101. – P. – 1329-1333.
128. A. Balcerzyk, U. Schmidhammer, G. Horne, F. Wang, J. Ma, S.M. Pimblott, A. de la Lande, M. Mostafavi. Unexpected Ultrafast Silver Ion

- Reduction: Dynamics Driven by the Solvent Structure // *J. Phys. Chem. B.* – 2015. V. 119. – P. 10096–10101.
129. Химическая энциклопедия: в 5 т. / гл. ред. акад. И.Л. Кнунянц. – М.: Советская Энциклопедия. 1988-1998. – Т. 2. С. 171 – 173.
130. E. Gachard, H. Remita, J. Khatouri, B. Keita, L. Nadjo, J. Belloni. Radiation-induced and chemical formation of gold clusters // *New J. Chem.* – 1998. – V. 22. – P. 1257 – 1265.
131. G.R. Dey, A.K. El Omar, J.A. Jacob, M. Mostafavi, J. Belloni. Mechanism of Trivalent Gold Reduction and Reactivity of Transient Divalent and Monovalent Gold Ions Studied by Gamma and Pulse Radiolysis // *J. Phys. Chem. A.* – 2011. – V.115. – P. 383–391.
132. H. Yamamoto, T. Kozawa, S. Tagawa, M. Naito, J.-L. Marignier, M. Mostafavi, J. Belloni. Radiation-induced synthesis of metal nanoparticles in ethers THF and PGMEA // *Rad. Phys. Chem.* – 2013. – V. 91. – P. 148-155.
133. A.A. Zezin, V.I. Feldman, S.S. Abramchuk, G.V. Danelyan, V.V. Dyo, F.A. Plamper, A.H. Müller, D.V. Pergushov. Efficient size control of copper nanoparticles generated in irradiated aqueous solutions of star-shaped polyelectrolyte containers // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – V. 17. – P. 11490 – 11498.
134. B.M. Sergeev, L.I. Lopatina, A.N. Prusov, G.B. Sergeev, Borohydride Reduction of AgNO_3 in Polyacrylate Aqueous Solutions: Two-Stage Synthesis of “Blue Silver” // *Colloid Journal.* – 2005. – V. 67. – P. 213–216.
135. M. Mostafavi, M.O. Delcourt, N. Keghouche, G. Picq. Early steps of formation of silver/polyacrylate complexed oligomer clusters. A pulse radiolysis study // *Radiat. Phys. Chem.* – 1992. – V.40. – P. 445-450.
136. M. Mostafavi, M.O. Delcourt, G. Picq. Study of the interaction between polyacrylate and silver oligomer clusters // *Radiat. Phys. Chem.* – 1993. – V. 41. – P. 453—459.
137. B. G. Ershov, E. A. Abkhalimov. Mechanism of Silver Nucleation upon the Radiation-Induced Reduction of Its Ions in Polyphosphate-Containing Aqueous Solutions // *Colloid Journal.* – 2006. – V. 68. – P. 417–424.

138. A.A. Zezin, A.I. Emel'yanov, G.F. Prozorova, E.A. Zezina, V.I. Feldman, S.S. Abramchuk, A.S. Pozdnyakov. A one-pot radiation-chemical synthesis of metal-polymeric nanohybrides in solutions of vinyltriazole containing gold ions // *Mendeleev Commun.* – 2019. – V. 29. – P. 158–159.
139. A.A. Zharikov, E.A. Zezina, R.A. Vinogradov, A.S. Pozdnyakov, V.I. Feldman, S.N. Chvalun, A.L. Vasiliev, A.A. Zezin. Assembling of metal-polymer nanocomposites in irradiated solutions of 1-vinyl-1,2,4-triazole and Au(III) ions: features of polymerization and nanoparticles formation // *Polymers.* – 2022. – V. 14. – P. 4601 – 4615.
140. A.A. Zezin, A.A. Zharikov, A.I. Emel'yanov, A.S. Pozdnyakov, G.F. Prozorova, S.S. Abramchuk, E.A. Zezina. One-pot preparation of metal–polymer nanocomposites in irradiated aqueous solutions of 1-vinyl-1,2,4-triazole and silver ions // *Polymers.* – 2021. – V. 13. – P. 4235 – 4248.
141. S.K. Pillalamarri, F.D. Blum, A.T. Tokuhiko, M.F. Bertino. One-Pot Synthesis of Polyaniline–Metal Nanocomposites // *Chem. Mater.* – 2005. – V. 17. – P. 5941–5944.
142. Пикаев А. К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры / М.: Наука. 1987. – 448 С.
143. A. Ashfaq, M.-C. Clochard, X. Coqueret, C. Dispenza, M.S. Driscoll, P. Ulański, M. Al-Sheikhly. Polymerization Reactions and Modifications of Polymers by Ionizing Radiation // *Polymers.* – 2020. – V.12. – P. 2877
144. C. Baldock, Y. De Deene, S. Doran, G. Ibbott, A. Jirasek, M. Lepage, K. B. McAuley, M. Oldham, L. J. Schreiner. Polymer gel dosimetry // *Phys. Med. Biol.* – 2010. – V. 55. – P. R1–R63.
145. Химическая энциклопедия: в 5 т. / гл. ред. акад. И.Л. Кнунянц. – М.: Большая Российская Энциклопедия. 1988-1998. – Т. 4. С. 157 – 159.
146. А.А. Тагер. Физико-химия полимеров / М.: Научный мир. 2007. – 576 С.
147. Г.Ф. Прозорова, А.С. Поздняков, С.А. Коржова, Т.Г. Ермакова, М.А. Новиков, Е.А. Титов, Л.М. Соседова. Токсикологические свойства

- поливинилтриазола и серебросодержащего нанокompозита на его основе // Изв. АН. Сер. хим. – 2014. - № 9. – С. 2126 – 2129.
148. G. F. Prozorova, S. A. Korzhova, A. S. Pozdnyakov, A. I. Emel'yanov, T. G. Ermakova, V. I. Dubrovina. Immunomodulatory properties of silver containing nanocomposites on the basis of polyvinyltriazole // Rus. Chem. Bull. – 2015. - V. – 64. – P. 1437 – 1439.
149. A. S. Pozdnyakov, A. I. Emel'yanov, T. G. Ermakova, G. F. Prozorova. Functional polymer nanocomposites containing triazole and carboxyl groups // Polym. Sci. Ser. B. – 2014. – V. 56. – P. 238 – 246.
150. A. Pozdnyakov, A. Emel'yanov, N. Kuznetsova, T. Ermakova, T. Fadeeva, L. Sosedova, G. Prozorova. Nontoxic hydrophilic polymeric nanocomposites containing silver nanoparticles with strong antimicrobial activity // International Journal of Nanomedicine. – 2016. – V. 11. – P. 1295 – 1304.
151. G. F. Prozorova, A. S. Pozdnyakov. Synthesis, Properties, and Biological Activity of Poly(1-vinyl-1,2,4-triazole) and Silver Nanocomposites Based on It Polym. Sci. Ser. C. – 2022. - V. 64. – P. 62–72.
152. Анненков В.В. Реакции комплексообразования с участием поливинилазолов. Диссертация на соискание уч. ст. д.х.н. Иркутск. 2001. 319 С.
153. A.V. Meltonyan, A.H. Poghosyan, S.H. Sargsyan. Surface coverage and adsorption properties of 1-vinyl-1,2,4-triazole on Au(111) surface: a molecular dynamics study // J. Mol. Model. – 2023. – V. 29. – P. 316.
154. G. F. Prozorova, S. A. Korzhova, T. V. Kon'kova, T. G. Ermakova, A. S. Pozdnyakov, A. N. Sapozhnikov, O. A. Proydakova, B. G. Sukhov, K. Yu. Arsent'ev, E. V. Likhoshvai, and B. A. Trofimov. Synthesis and properties of silver and gold nanocomposites in Poly-1-vinyl-1,2,4-triazole matrix // Journal of Structural Chemistry. – 2010. – V. 51. – P. 105-108.
155. S.H. Sargsyan, A.S. Sargsyan, A.V. Meltonyan, A.H. Poghosyan, K.S. Margaryan. Electrosynthesis of silver metal nanocomposites in a copolymer matrix of 1-vinyl-1,2,4-triazole and acrylic acid // J. Polym. Res. – 2021. – V. 28. – N.39.

156. G.F. Prozorova, A.S. Pozdnyakov, N.P. Kuznetsova, et al. Green synthesis of water-soluble nontoxic polymeric nanocomposites containing silver nanoparticles // *International Journal of Nanomedicine*. – 2014. – V. 9. – P. 1883 – 1889.
157. A.A. Zharikov, A.A. Zezin, E.A. Zezina, A.I. Emel'yanov, G.F. Prozorova. The radiational chemical reduction of silver ions in water suspensions of poly(vinyltriazole): the kinetic peculiarities of the formation of nanoparticles // *Moscow University Chemistry Bulletin*. – 2020. – V. 75. – P. 87 – 91.
158. J.D. Hanawalt, H.W. Rinn, L.K. Frevel. Chemical Analysis by X-Ray Diffraction // *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* – 1938. – V.10. – P. 457–512.
159. А.А. Зезин, В.И. Фельдман, А.В. Дудников, С.Б. Зезин, С.С. Абрамчук, С.И. Белопушкин. Восстановление ионов меди (2) в комплексах полиакриловая кислота-полиэтиленимин с использованием рентгеновского излучения // *Химия Высоких Энергий*. – 2009. – Т. 43. – С.143 – 148.
160. P.V. Zasimov, A.V. Belousov, I.A. Baranova, V.I. Feldman. Quantitative assessment of the absorbed dose in cryodeposited noble-gas films under X-ray irradiation: Simulation vs. experiment // *Rad. Phys. Chem.* – 2020. – V.177. – P.109084.
161. E.S. Shiryayeva, I.A. Baranova, G.O. Kiselev, V.N. Morozov, A.V. Belousov, A.A. Sherstiuk, M.A. Kolyvanova, P.V. Krivoschapkin, V.I. Feldman. Hafnium Oxide as a Nanoradiosensitizer under X-ray Irradiation of Aqueous Organic Systems: A Model Study Using the Spin-Trapping Technique and Monte Carlo Simulations // *J. Phys. Chem. C* – 2019. – V.123. – P. 27375–27384.
162. Tables of X-ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients from 1 keV to 20 MeV for Elements $Z = 1$ to 92 and 48 Additional Substances of Dosimetric Interest. (X-Ray Mass Attenuation Coefficients). Available online: <http://www.nist.gov/pml/data/xraycoef> (accessed on 17 February, 2022).
163. A. Usher, D.C. McPhail, J.A. Brugger. Spectrophotometric study of aqueous Au(III) halide–hydroxide complexes at 25–80 °C // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2009. – V.73. – P. 3359–3380.

164. H. Fischer, L. Radom. Factors Controlling the Addition of Carbon-Centered Radicals to Alkenes—An Experimental and Theoretical Perspective // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2001. – V. 40. – P. 1340–1371.

8. Приложение: результаты антибактериальных испытаний нанокompозитов ПВТ-Ag

В данном разделе приведены результаты антибактериальных испытаний металлополимерных нанокompозитов ПВТ-Ag, полученных в лаборатории химии высоких энергий Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова путем облучения водно-спиртовых дисперсий ПВТ-Ag(I) (отношение молярных концентраций функциональных групп ПВТ к ионам Ag(I) 25/1). Антибактериальные испытания были выполнены в Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН и Иркутском научном центре хирургии и травматологии.

Для определения антибактериальной активности нанокompозитов изучали их минимальную ингибирующую концентрацию (МИК) и минимальную бактерицидную концентрацию (МБК) в отношении референтных штаммов грамотрицательных микроорганизмов *E. coli* ATCC 25922, *P. aeruginosa* ATCC 27853 и *K. pneumoniae* ATCC 700603 методом серийных разведений [48]. Эксперименты проводились трижды для каждой культуры.

Установлено, что нанокompозиты обладают высокой антибактериальной активностью в отношении изученных микроорганизмов: *E. coli*, *P. aeruginosa* и *K. pneumoniae*. Наиболее чувствительной культурой является *E. coli*, для которой МИК и МБК составляют 2 и 4 мкг/мл (рН 6,0) и 4 и 16 мкг/мл (рН 2,0), соответственно. МИК и МБК полученных нанокompозитов для бактерий *P. aeruginosa* составляют 8 и 16 мкг/мл (рН 6.0) и 16 и 64 мкг/мл (рН 2.0). Тест-штамм *K. pneumoniae* проявляет наименьшую восприимчивость к антимикробному действию нанокompозитов; значения МИК и МБК составляют 32 и 64 мкг/мл (рН 6,0) и 64 и 256 мкг/мл (рН 2,0).

Таким образом, обнаружено, что антибактериальная активность нанокompозита, полученного при рН 6,0, почти в два раза выше, чем нанокompозита, приготовленного при рН 2,0, что может быть связано с существенным различием в размерах наночастиц (средние диаметры наночастиц равны 3 нм (рН 6.0) и 9 нм (рН 2,0)).