

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА



*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

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2024

Диссертационная работа выполнена в лаборатории химии высоких энергий кафедры электрохимии Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова.

- Научный руководитель** – *Зезин Алексей Александрович*  
*доктор химических наук*
- Научный консультант** – *Фельдман Владимир Исаевич*  
*доктор химических наук, профессор*
- Официальные оппоненты** – *Сергеев Владимир Глебович*  
*доктор химических наук, Московский*  
*государственный университет имени*  
*М.В. Ломоносова, Химический факультет,*  
*кафедра коллоидной химии, заведующий кафедрой*
- Абхалимов Евгений Владиленович*  
*кандидат химических наук, Институт физической*  
*химии и электрохимии им. Ф.Н. Фрумкина*  
*Российской академии наук, лаборатория*  
*радиационных технологий, ведущий научный*  
*сотрудник*
- Боровков Всеволод Игоревич*  
*доктор физико-математических наук, профессор*  
*РАН, Институт химической кинетики и горения*  
*им. В.В. Воеводского СО РАН, лаборатория*  
*быстропротекающих процессов, ведущий научный*  
*сотрудник*

Защита диссертации состоится «1» марта 2024 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.3 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские Горы, д.1, стр. 3, СХА (преп.).

E-mail: [mish@kinet.chem.msu.ru](mailto:mish@kinet.chem.msu.ru)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/014.3/2826>

Автореферат разослан «\_\_» января 2024 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета МГУ.014.3  
кандидат химических наук, доцент



М.И. Шилина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### 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 ПВТ.

### **Методология и методы исследования**

Методология диссертационной работы заключается в анализе кинетики и механизма радиационно-химического восстановления ионов  $\text{Ag(I)}$  и  $\text{Au(III)}$ , 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  $\text{Ag(I)}$  с макромолекулами ПВТ исследовали методом потенциометрии. Для получения независимой информации о структуре, форме и распределении по размерам наночастиц  $\text{Ag}$  и  $\text{Au}$  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  $\text{Au(III)}$  и  $\text{Ag(I)}$ ;
2. получены систематические данные о влиянии рН и концентрации ионов металлов на размеры генерируемых наноструктур  $\text{Ag}$  и  $\text{Au}$ , 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». 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 14<sup>th</sup> 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.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **Введение**

Во **введении** обсуждается актуальность работы, выбор методов и объектов исследования, сформулирована цель и поставлены основные задачи, описана научная и практическая значимость полученных результатов.

### **Обзор литературы**

Обзор литературы (глава 1) содержит четыре раздела. В **разделе 1.1** обсуждаются свойства и перспективы применения наночастиц серебра и золота. Особое внимание уделено рассмотрению плазмонных свойств и использованию метода оптической (электронной) спектроскопии при анализе наночастиц

благородных металлов. **Раздел 1.2** посвящен анализу общих подходов к получению и стабилизации наночастиц серебра и золота. В **разделе 1.3** обсуждаются физико-химические аспекты получения наночастиц металлов и металлополимерных нанокомпозитов, а также рассматриваются свойства ПВТ в качестве стабилизирующей матрицы. В **разделе 1.4** приводится обобщение обзора литературы, формулируются цель и задачи исследования.

### Методика эксперимента

В **главе 2** представлены используемые реактивы и материалы, методики приготовления дисперсий макромолекулярных комплексов ПВТ-Ag(I), ПВТ-Ag(III) и комплексов ВТ-Ag(I), ВТ-Au(III) при различном рН и отношении молярных концентраций триазольных групп к ионам металлов, наночастиц серебра и золота, стабилизированных макромолекулами ПВТ, а также методы исследования комплексов и металлополимерных нанокомпозитов. Методом потенциометрического титрования получали информацию о процессах комплексообразования ПВТ и ионов  $Ag^+$ . 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 и создания инертной атмосферы. Оптические спектры исходных и облученных образцов регистрировали с помощью спектрометра УФ видимого диапазона Lambda-9 UV VIS (Perkin Elmer, Великобритания, диапазон спектра 200

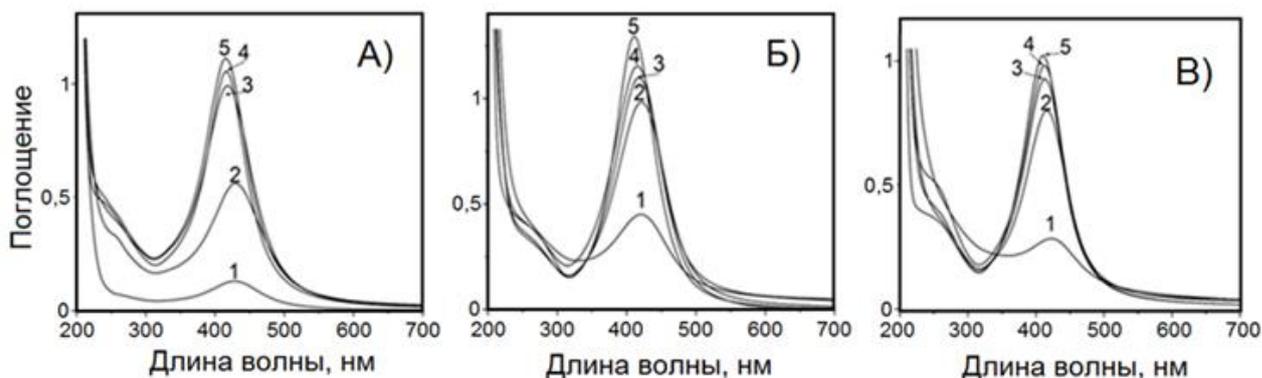
– 900 нм). Все измерения проводили в кварцевых кюветах с оптической длиной пути 1 мм. Микрографии и микродифрактограммы были получены на электронном просвечивающем микроскопе Leo-912 AB OMEGA (Zeiss, Германия) с ускоряющим потенциалом 60-120 кВ. Разрешающая способность 0,34 нм.

### **Результаты и обсуждение**

В главе 3, состоящей из трех разделов, рассматривается радиационно-химический синтез наночастиц серебра (НЧАg) и золота (НЧАu) в водных дисперсиях металлополимерных комплексов ПВТ-Ag(I) и ПВТ-Au(III). Раздел 3.1 посвящен обсуждению физико-химических аспектов формирования НЧАg, стабилизированных макромолекулами ПВТ. Кислотно-основные свойства ПВТ, а также особенности формирования комплексов ПВТ-Ag(I) обсуждаются в разделе 3.1.1 Функциональные группы ПВТ за счет неподеленной электронной пары атома азота в четвертом положении триазольного кольца обладают электронодонорными свойствами и способны протонироваться при понижении pH. Результаты потенциометрического титрования водных растворов ПВТ серной кислотой показали, что протонирование функциональных групп при pH 6,0 практически отсутствует. Максимальная степень протонирования макромолекул ПВТ достигается, начиная с pH 2,4. Данные потенциометрического титрования водных растворов ПВТ нитратом серебра позволяют заключить, что при отношении молярных концентраций [ПВТ]/[Ag(I)] выше 5/1 (pH 6,0) более 95% катионов  $Ag^+$  связаны с триазольными группами. Обнаружено, что эффективное комплексообразование  $Ag^+$  с макромолекулами наблюдается также и в сильноокислых средах.

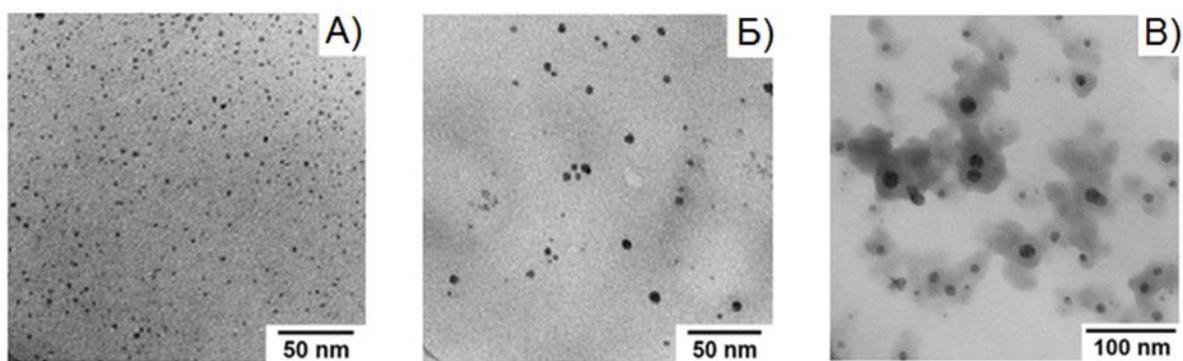
Облучение дисперсий ПВТ-Ag(I) сопровождается появлением желто-коричневой окраски, что качественно подтверждает образование НЧАg. В оптических спектрах (рис. 1) облученных при pH 2,0, 2,4 и 6,0 дисперсий ([ПВТ]/[Ag(I)] = 25/1) присутствуют интенсивные полосы поглощения с максимумами при 409 – 430 нм в зависимости от pH и поглощенной дозы, обусловленные поверхностным плазмонным резонансом НЧАg. Для всех исследуемых систем с увеличением поглощенной дозы наблюдается постепенный рост интенсивности пиков плазмонного резонанса вплоть до выхода на плато, что

характеризует степень восстановления ионов  $\text{Ag(I)}$  в металлическую фазу. С ростом поглощенной дозы наблюдается смещение максимумов плазмонных пиков в ультрафиолетовую область, которое свидетельствует об увеличении электронной плотности в наночастицах благодаря восстановлению адсорбированных ионов серебра [1].



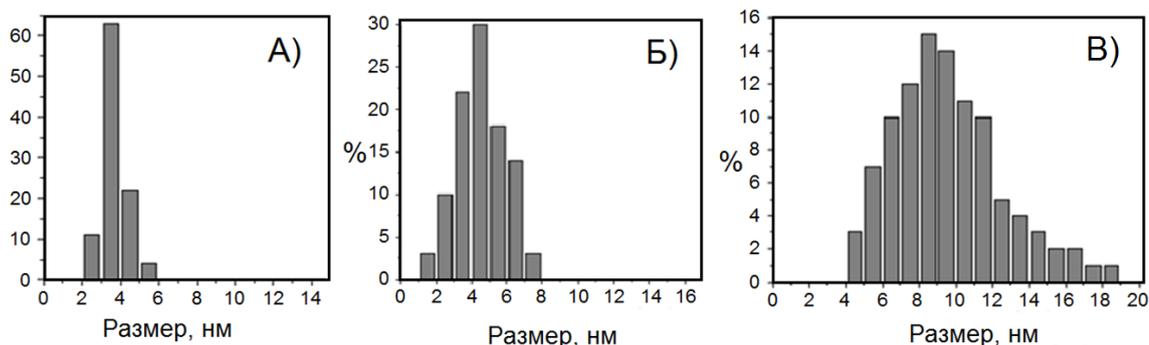
**Рисунок 1.** Оптические спектры облученных дисперсий ПВТ- $\text{Ag(I)}$ ,  $[\text{ПВТ}]/[\text{Ag(I)}] = 25/1$  при рН 6,0 (А), 2,4 (Б), 2,0 (В) до поглощенных доз 0,6 (1), 2,2 (2), 5,5 (3), 11 (4) и 44 (5) кГр

Анализ микрографий (рис. 2) показывает, что при рН 6,0 образуются наноструктуры с размерами от 2 до 6 нм (рис. 3) (значение среднечислового диаметра  $D_n = 3,2$ , значение средневесового диаметра  $D_w = 3,3$ , показатель полидисперсности  $\text{PDI} (D_w/D_n) = 1,03$ ). Средние размеры НЧА $\text{Ag}$ , полученных при рН 2,4, оказываются несколько больше (табл. 1), более широким становится и распределение ( $\text{PDI} = 1,05$ ). Дальнейшее понижение рН до 2,0 приводит к формированию наиболее крупных частиц до 19 нм по размерам. Тем не менее, и в этом случае распределение остается относительно узким ( $\text{PDI} = 1,12$ ). Таким образом, уменьшение рН и, следовательно, увеличение степени протонирования макромолекул ПВТ приводит к укрупнению НЧА $\text{Ag}$ .



**Рисунок 2.** – Микрографии облученных до дозы 44 кГр дисперсий ПВТ-Ag(I), [ПВТ]/[Ag(I)] = 25/1 при рН 6,0 (А), 2,4 (В), 2,0 (С)

Интересным результатом является то, что увеличение величины мольного отношения звеньев ПВТ к ионам Ag(I) в 10 раз не приводит к значительному укрупнению наночастиц. Это открывает возможности для получения концентрированных по металлу зольей ПВТ-Ag. Таким образом, в интервале рН 2,4 – 6,0 и при мольном отношении [ПВТ]/[Ag(I)] в пределах 25/1 – 2,5/1 ПВТ обеспечивает формирование малых НЧА<sub>g</sub>, что свидетельствует о его высокой стабилизирующей способности.



**Рисунок 3.** – Гистограммы распределения наночастиц серебра по размерам, полученных при облучении до дозы 44 кГр дисперсий ПВТ-Ag(I), [ПВТ]/[Ag(I)] = 25/1 при рН 6,0 (А), 2,4 (В), 2,0 (С)

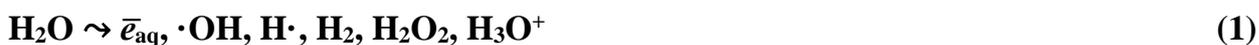
За счет неподеленной электронной пары атома азота, триазольные группы взаимодействуют с адсорбированными ионами и координационно ненасыщенными атомами Ag, способствуя эффективной адсорбции макромолекул ПВТ на поверхности НЧА<sub>g</sub>, и, как следствие, стабилизации наноструктур на ранних стадиях сборки. Дополнительный вклад в стабилизацию наночастиц могут вносить более слабые гидрофобные взаимодействия углеродных остовов. Однако,

протонирование звеньев ПВТ может приводить к ухудшению условий стабилизации за счет электростатического фактора (поверхность НЧА<sub>g</sub> положительно заряжена из-за адсорбции ионов Ag<sup>+</sup>), что приводит к укрупнению НЧА<sub>g</sub> при понижении рН.

**Таблица 1.** – Среднемассовые и среднечисленные размеры наночастиц серебра, полученных в дисперсиях ПВТ-Ag(I) при облучении

[ПВТ]/[Ag(I)]	Доза, кГр	рН	$D_n, nm$	$D_w$	$D_w/D_n$
25/1	44	6,0	3,2	3,3	1,03
		2,4	4,2	4,4	1,05
		2,0	8,9	10,0	1,12
2,5/1	12	6,0	3,4	3,8	1,12
			3,6	4,1	1,14
	48	2,4	4,8	5,7	1,19
			6,1	7,0	1,15

В заключительной части раздела проанализированы кинетические особенности и вероятный механизм формирования НЧА<sub>g</sub>. Обнаружено, что начальный этап синтеза характеризуется низкой скоростью генерации НЧА<sub>g</sub>. В общем виде механизм радиационно-химического формирования НЧА<sub>g</sub> может быть представлен в виде совокупности реакций зародышеобразования и роста. При облучении водных растворов образуются продукты радиолиза:

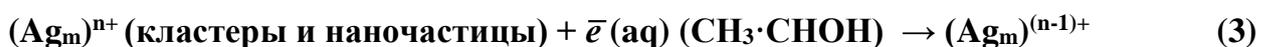


среди которых  $e_{aq}$  ( $E^0(H_2O, 1/2H_2/e_{aq}, H_3O^+) = -2,87$  В [2]) участвуют в восстановлении ионов Ag(I) до изолированных атомов:



Для превращения окислительных продуктов ( $\cdot OH$  радикалы) в восстановительные частицы в данной работе использовали этанол, что определяет

некоторые кинетические особенности рассматриваемых процессов. В реакциях этанола с  $\cdot\text{OH}$  и  $\cdot\text{H}$  радикалами являются спиртовые радикалы ( $E^0(\text{CH}_3\text{CHO}, \text{H}^+/\text{CH}_3\cdot\text{CHOH}) = -1,1 \text{ В (СВЭ)}$  [2]). Образованию металлической фазы предшествует формирование малых кластеров, дальнейший рост которых происходит за счет их коалесценции и восстановления ионов  $\text{Ag(I)}$ , адсорбированных на поверхности. Поскольку стандартный потенциал пары  $\text{Ag}^+/\text{Ag}^0$  (изолированный атом) равен  $-1,8 \text{ В (СВЭ)}$  [3]), стадия нуклеации является критической и обеспечивается только  $e_{\text{aq}}$ . Стадию роста кластеров и наночастиц могут обеспечить более слабые восстановители – спиртовые радикалы:



Таким образом, начальный этап характеризуется более высокой скоростью реакций зародышеобразования и формирования малых кластеров по сравнению с процессами роста наночастиц. На этом же этапе значимую роль могут играть процессы окисления малых кластеров. По мере накопления в системе кластеров и наночастиц важную роль начинают играть процессы адсорбции и восстановления ионов на поверхности металла, что приводит к увеличению эффективной скорости конверсии  $\text{Ag(I)}$  благодаря тому, что в реакциях могут принимать как  $e_{\text{aq}}$ , так и спиртовые радикалы.

При понижении рН вследствие протекания реакции (4):

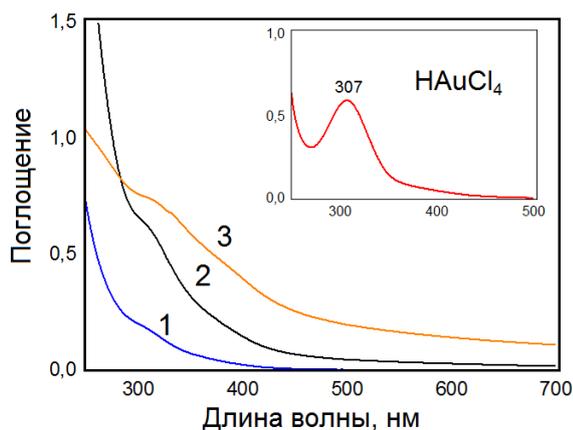


радиационно-химический выход  $e_{\text{aq}}$  резко уменьшается. Вместо  $e_{\text{aq}}$  генерируются атомы водорода, которые термодинамически могут восстанавливать  $\text{Ag(I)}$  до  $\text{Ag}^0$  ( $E^0(\text{H}^+/\text{H}\cdot) = -2,3 \text{ В (СВЭ)}$  [2]). Однако, часть атомов  $\cdot\text{H}$  реагирует с молекулами этанола, что приводит к снижению выходов сильных восстановителей и увеличению выхода радикалов ( $\text{CH}_3\cdot\text{CHOH}$ ). Так, отношение скоростей реакций атомов водорода с ионами серебра и молекулами этанола при  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  (в приближении классической конкурентной кинетики) равно:

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

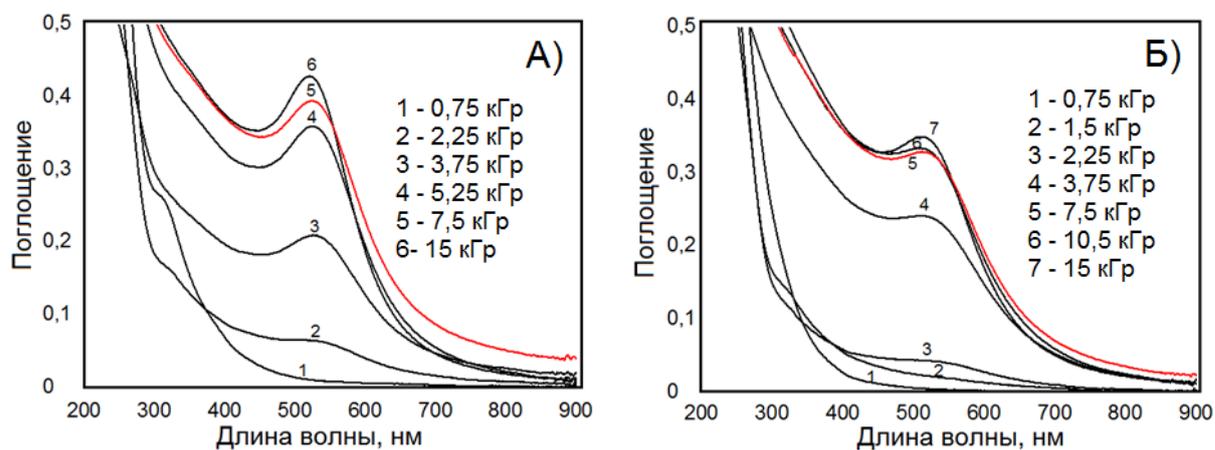
Это способствует возрастанию роли процессов роста НЧА<sub>g</sub> по сравнению с нуклеацией, и, как следствие, формированию более крупных коллоидов. Таким образом, сделан вывод, что увеличение средних размеров НЧА<sub>g</sub> является следствием одновременного действия кинетического фактора (уменьшение выхода сильных восстановителей) и термодинамического фактора (снижение вероятности стабилизации малых наночастиц при протонировании функциональных групп ПВТ).

Обсуждению процессов радиационно-индуцированного формирования НЧА<sub>u</sub> в водных дисперсиях металлополимерных комплексов ПВТ-Au(III) посвящен **раздел 3.2**. На рис. 4 показаны оптические спектры водных дисперсий металлополимерных комплексов ПВТ-Au(III) при различных концентрациях ионов Au(III), а также раствора H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>. Исчезновение полосы поглощения при 307 нм, отвечающей образованию комплекса с переносом заряда (Au<sup>3+</sup> ← Cl<sup>-</sup>) указывает на замещение лигандов Cl<sup>-</sup> на триазольные группы.



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

Радиационно-химическое восстановление комплексов проводили при двух значениях рН: 2,2 и 5,5, обеспечивающих условия, в которых степень протонирования макромолекул ПВТ кардинально различается, и разным отношении [ПВТ]/[Au(III)] (25/1, 6/1, 2,5/1).



**Рисунок 5.** – Оптические спектры облученных дисперсий ПВТ-Аu(III) ( $[ПВТ]/[Au(III)] = 6/1$ ) при рН 2,2 (А) и 5,5 (Б)

В оптических спектрах облученных образцов (рис. 5) присутствуют широкие полосы поглощения плазмонного поглощения НЧАu с максимумами, находящимися в интервале 511 – 530 нм в зависимости от поглощенной дозы и рН. При увеличении поглощённой дозы также наблюдается гипсохромный сдвиг положений максимумов плазмонных пиков. Сравнение интенсивностей полос плазмонного поглощения зольей, полученных при рН 2,2 и 5,5, содержащих одинаковые концентрации Au, показывает, что восстановление ионов Au(III) в сильноокислой среде приводит к формированию наночастиц, средние размеры которых оказываются больше, чем при рН 5,5. С этими данными согласуются результаты просвечивающей электронной микроскопии. Среднечисловые  $D_n$  и средневесовые  $D_w$  диаметры НЧАu, полученные исходя из анализа микрографий, приведены в табл. 2. Таким образом, также как и для НЧАg, проведение синтеза в сильноокислых средах способствует формированию в среднем более крупных НЧАu.

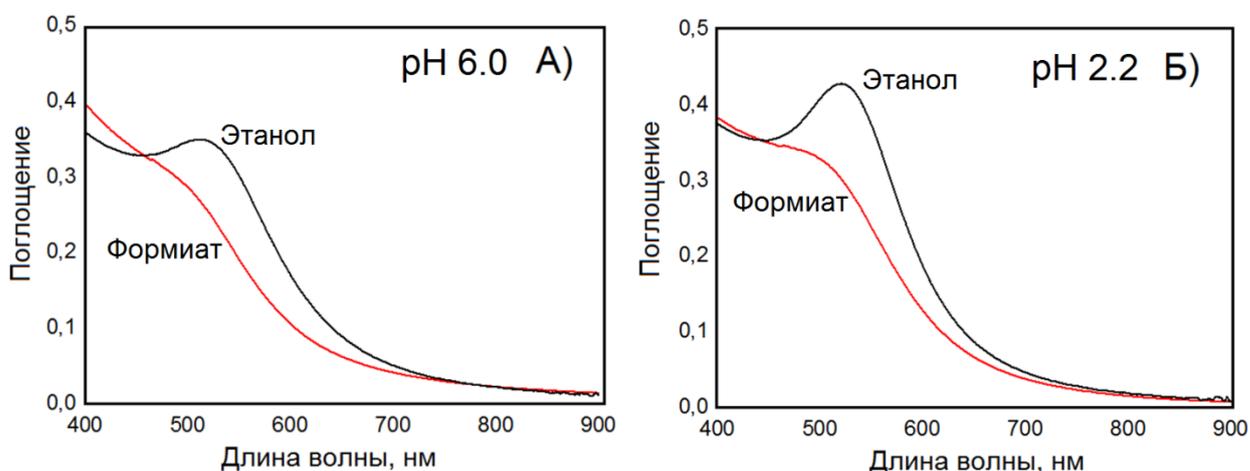
**Таблица 2.** – Средние размеры наночастиц золота, полученных в дисперсиях ПВТ- Au(III) при облучении

рН	[ПВТ]/[Au(III)]	Доза, кГр	$D_n$ , нм	$D_w$ , нм	$D_w/D_n$
2,2	25/1	14	3,3	3,8	1,15
5,5			1,5	1,6	1,07
2,2	6/1	15	4,1	6,3	1,54
5,5			2,7	3,5	1,30
5,5	2,5/1	34	3,6	4,8	1,33

Применение дисперсий ПВТ-Au(III) состава  $[ПВТ]/[Au(III)] = 25/1$  (рН 5,5) приводит к формированию ультрамалых НЧАи, размеры которых не превышают 2 нм (рН 5,5). Высокая эффективность стабилизации ПВТ по отношению к НЧАи может быть объяснена специфической адсорбцией функциональных групп на поверхности Au, вследствие координационных взаимодействий триазольных колец с адсорбированными ионами и координационно ненасыщенными атомами золота. Результаты исследования процессов комплексообразования ионов золота с макромолекулами ПВТ позволяют предположить, что даже в сильноокислых средах триазольные группы способны замещать адсорбированные анионы  $Cl^-$  (по аналогии с замещением лигандов в хлоридных комплексах Au(III)) и образовать кооперативные координационные связи, что приводит к эффективному ограничению размеров НЧАи.

Заключительная часть раздела посвящена обсуждению кинетических и термодинамических аспектов формирования НЧАи. По данным оптической спектроскопии, на начальном этапе синтеза наблюдается выраженный индукционный период, характеризующийся отсутствием полосы плазмонного поглощения НЧАи. Соответствующая ему пороговая доза пропорциональна концентрации Au(III). Наличие индукционного периода объясняется, тем, что ионы Au(III) могут окислять изолированные атомы золота ( $E^0 Au^+(H_2O)/Au^0$  (изолированный атом) = -1,5 В (СВЭ) [3]) и, тем самым, подавлять стадию нуклеации наночастиц. Таким образом, в системе происходит накопление ионов

Au(I), являющихся наиболее стабильным низковалентным продуктом восстановления ионов Au(III) гидратированными электронами или спиртовыми радикалами.



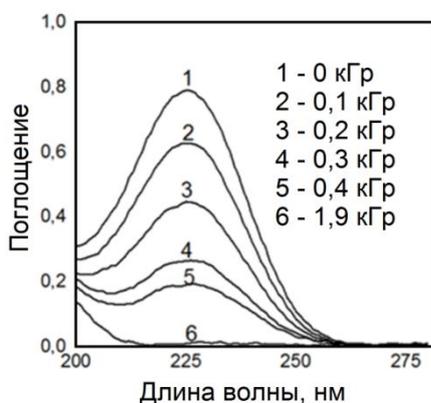
**Рисунок 6.** – Эффект замены акцептора гидроксильного радикала с этанола на формиат натрия. Для всех образцов поглощенная доза составила 15 кГр,  $[ПВТ]/[Au(III)] = 6/1$

Ключевую информацию о влиянии pH на процессы восстановления ионов золота и формирования наночастиц позволила получить замена акцептора гидроксильных радикалов с этанола на формиат натрия:



Анион-радикал  $CO_2^{\cdot -}$  является значительно более сильным восстановителем, чем  $CH_3\cdot CHOH$  ( $E^0(CO_2, \frac{1}{2}H_2/CO_2^{\cdot -}, H^+) = -1.9$  В [2]). Оптические спектры облученных при pH 2,2 и 6,0 дисперсий ПВТ-Au(III), содержащих 5 масс. % формиата натрия, (рис. 6) не имеют ярко выраженных максимумов и характеризуются плечом при ~ 500 – 510 нм и ростом поглощения в области 400 – 500 нм. Это соответствует золям, состоящим из ультрамалых НЧАи, размеры которых не превышают 1,5 – 2 нм [4]. Таким образом, применение формиата в качестве акцептора  $\cdot OH$  радикалов гораздо сильнее влияет на размеры наночастиц, чем протонирование макромолекул ПВТ, что свидетельствует о принципиальной роли кинетической конкуренции процессов зародышеобразования и роста. Однако, даже в присутствии формиата натрия интенсивность плазмонного поглощения золь, полученных при pH 2,2, оказывается несколько выше, чем при pH 6,0. Этот результат можно объяснить

ухудшением условий стабилизации НЧАи макромолекулами ПВТ из-за конкуренции реакций протонирования функциональных групп и образования кооперативных координационных связей макромолекул с поверхностью металла.

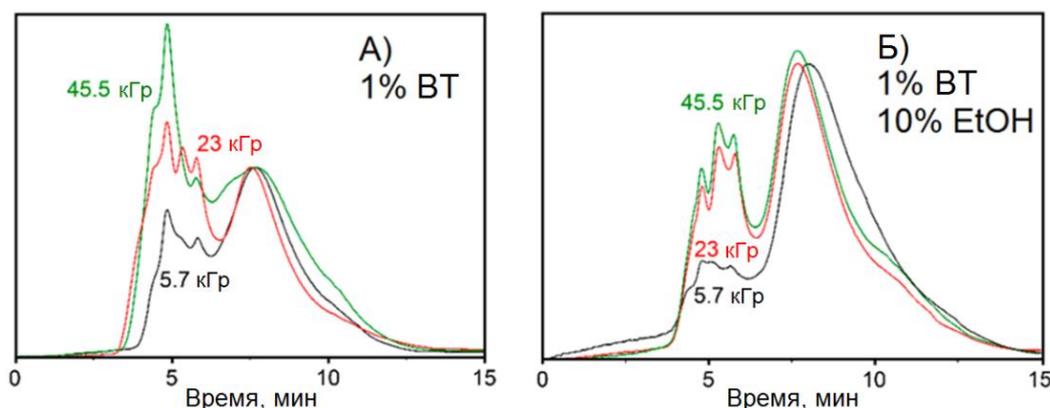


**Рисунок 7.** – Оптические спектры облученных растворов 1-винил-1,2,4-триазола (1% масс.) и разбавленных деарированной водой в 150 раз

**Глава 4** посвящена рассмотрению процессов «однореакторного» синтеза наночастиц серебра и золота при облучении водных растворов ВТ, содержащих ионы  $Ag(I)$  или  $Au(III)$ . В **разделе 4.1** обсуждаются особенности кинетики полимеризации ВТ в водных и водно-спиртовых растворах, содержащих 10% этанола по объему. Облучение 1% и 10% (масс.) растворов ВТ приводит к достаточно быстрому снижению интенсивности полосы поглощения при 226 нм, отвечающей электронному  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходу в двойной углерод-углеродной связи, что свидетельствует об эффективном расходе мономера уже при временах облучения 5 мин (мощность дозы 6,2 Гр/с) (рис. 7). Для 1% (масс.) растворов полоса поглощения ВТ в спектре облученных образцов исчезает при поглощённой дозе 1,8 – 2 кГр (время облучения 5 мин), для 10% растворов ВТ соответствующая доза составляет 5,5 – 6 кГр. Сопоставление радиационно-химических выходов конверсии ВТ на начальных участках кинетических кривых, показывает, что скорость полимеризации для 10% растворов в 2,5 – 3 раза выше, чем для 1%. Установлено, что добавление этанола не оказывает существенного влияния на скорость конверсии ВТ. Это связано с тем, что скорость инициирования радиационно-индуцируемой полимеризации определяется общей скоростью генерации активных частиц при радиолизе среды.

Данные гель-проникающей хроматографии показывают (рис. 8), что облучение водных растворов ВТ приводит к образованию полимерного продукта, молекулярно-массовое распределение которого зависит от поглощенной дозы. Облучение растворов полимеров может приводить к сшиванию либо деструкции макромолекул. Во всех образцах присутствует высокомолекулярная фракция с молекулярными массами, превышающими  $8 \cdot 10^5$  Да, которая отвечает сшитому ПВТ. Увеличение времени облучения приводит к росту доли высокомолекулярной фракции.

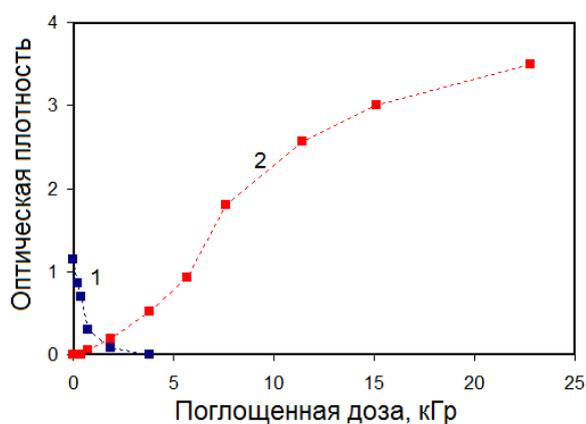
Обнаружено, что добавление этанола приводит к существенному снижению доли высокомолекулярной фракции в облученных образцах (рис. 8), что свидетельствует о подавлении процессов сшивания макромолекул ПВТ в присутствии этанола, что можно объяснить в рамках представлений конкурентной кинетики. В 1% растворах ВТ, содержащих этанол, молярная концентрация спирта превышает концентрацию мономера более, чем на порядок, поэтому  $\cdot\text{OH}$  радикалы преимущественно реагируют со спиртом. Соответственно, подавляются реакции образования макрорадикалов, которые приводят в конечном итоге к сшиванию ПВТ:



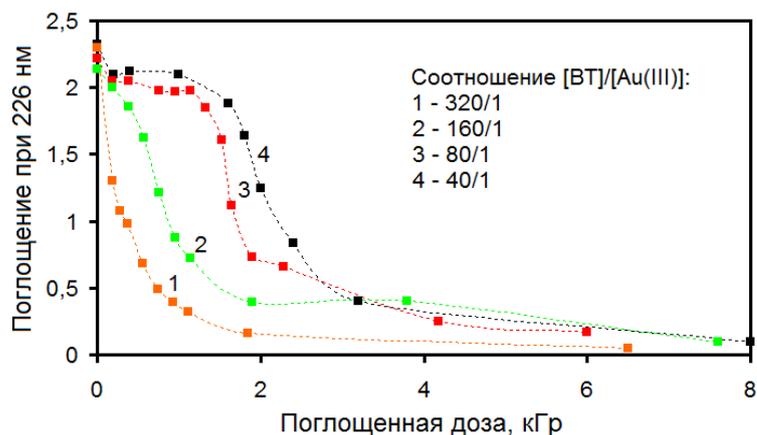
**Рисунок 8.** – Хроматограммы облученных 1% (масс.) растворов ВТ без этанола (А) и с этанолом в количестве 10% по объему (Б)

**Раздел 4.2** посвящен изучению процессов полимеризации ВТ в присутствии ионов Ag(I) и формирования наночастиц в водно-спиртовых растворах. Добавление этилового спирта, с одной стороны, обеспечивает благоприятные условия протекания реакций восстановления ионов Ag(I), а с другой – способствует подавлению процессов сшивания ПВТ и лучшему контролю молекулярной массы. Исходное значение pH облучаемых систем поддерживалось в интервале 5,8 – 6,0. Установлено, что для растворов, содержащих 1% (масс.) ВТ и ионы Ag(I) ( $[ВТ]/[Ag] = 5/1, 10/1, 25/1, 50/1$ ), процессы полимеризации завершались при поглощенных дозах 2,5 – 4 кГр. Более продолжительное облучение сопровождалось появлением интенсивной желто-коричневой окраски.

На рис. 9 приведена зависимость оптической плотности в максимуме поглощения полос поверхностного плазмонного резонанса наночастиц серебра для облученных растворов ВТ-Ag(I) ( $[ВТ]/[Ag(I)] = 25/1$ ), а также зависимость оптической плотности при 226 нм от поглощенной дозы. Эти данные показывают, что процессы полимеризации протекают значительно быстрее, чем радиационно-индуцированная сборка НЧАg. Таким образом, на этапе полимеризации доминируют процессы зародышеобразования (формирования атомов и малых кластеров). С другой стороны, поскольку степень конверсии ионов Ag(I) мала, образование металлополимерного комплекса ПВТ-Ag(I) предшествует генерации зольей Ag.

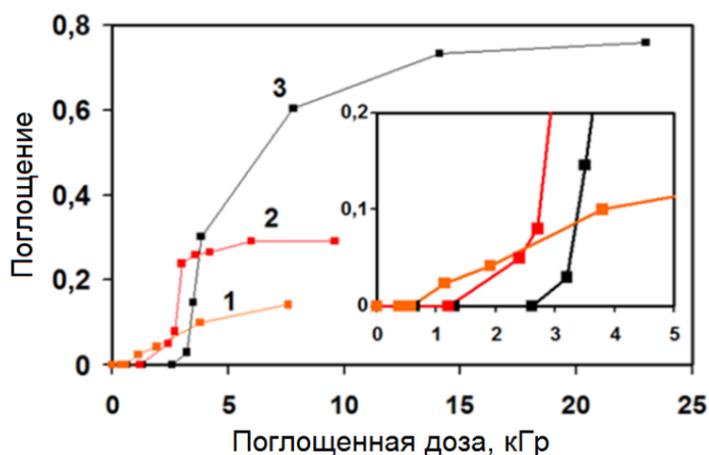


**Рисунок 9.** – Зависимости: 1 – оптической плотности при 226 нм и 2 – интенсивности плазмонного поглощения наночастиц серебра от дозы для образцов  $[ВТ]/[Ag(I)] = 25/1$  (мощность дозы 6,2 Гр/с)



**Рисунок 10.** – Зависимости оптической плотности при  $\lambda = 226$  нм облученных растворов ВТ-Au(III) с различным соотношением ВТ и Au(III) (разбавлены в 50 раз) от поглощенной дозы (мощность дозы 6,2 Гр/с)

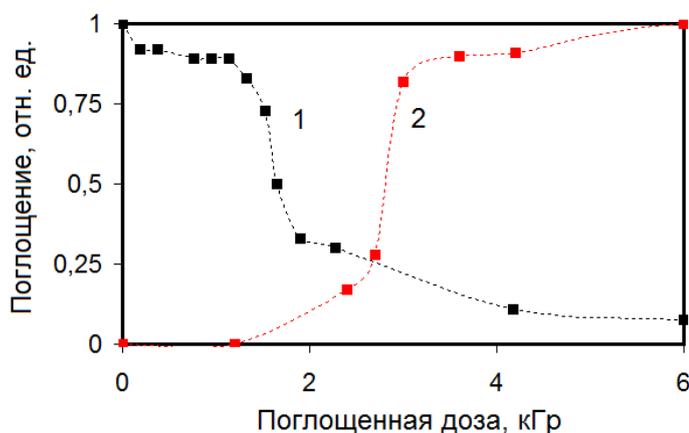
Результаты электронной просвечивающей микроскопии показывают, что облучение растворов ВТ-Ag(I) (содержание ВТ 1% и 10% (масс.), [ВТ]/[Ag(I)] = 25/1) до дозы 24 кГр приводит в обоих случаях к формированию относительно мелких НЧАg (средний диаметр 2 – 3 нм) с узким распределением по размерам. Для 10% растворов образующийся продукт представляет собой полимерный гель, наполненный наночастицами.



**Рисунок 11.** – Зависимости максимумов оптического поглощения полос поверхностного плазмонного резонанса наночастиц золота от поглощённой дозы для облученных растворов с соотношением Au(III)/ВТ: 160/1 (1), 80/1 (2), 40/1 (3) (мощность дозы 20 Гр/с)

«Однореакторный» синтез наночастиц золота (раздел 4.3) проводили при pH 5,5. Облучение образцов, содержащих 10% этанола (по объему), приводит к постепенному уменьшению интенсивности полосы с максимумом при 226 нм.

Полученные зависимости оптической плотности при длине волны  $\lambda = 226$  нм от поглощенной дозы для систем с различным отношением  $[VT]/[Au(III)]$  (рис. 10) свидетельствуют о том, что ионы Au(III) действуют как ингибиторы радикальной полимеризации VT. Вместе с тем, обнаружено, что поглощенные дозы, соответствующие началу «быстрой» полимеризации, коррелируют с пороговыми дозами, при которых наблюдается формирование металлической фазы (рис. 11). Таким образом, наблюдается согласованное кинетическое поведение: наряду с «S-образной» зависимостью формирования наночастиц от поглощенной дозы, имеется антибатная зависимость расхода мономера (рис. 12). В рамках обсуждаемого выше механизма особенности кинетики полимеризации VT обусловлены конкуренцией между ионами Au(III) и молекулами мономера за спиртовые радикалы.



**Рисунок 12.** – Зависимости (1) оптической плотности при 226 нм (отн. ед.) и (2) интенсивности плазмонного поглощения наночастиц ( $[VT]/[Au(III)] = 80/1$ )

Результаты исследования на просвечивающем электронном микроскопе образцов  $[VT]/[Au(III)] = 40/1$  и  $80/1$ , облученных до дозы 14 кГр, показали, что в ходе «однореакторного» синтеза формируются НЧАу, размеры которых не превышают 11 нм.

В заключительном разделе проанализированы и обобщены основные результаты диссертационной работы и их следствия.

## 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.

### Список литературы

1. Ершов Б.Г. 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. – № 3. – С. 20 – 30.
2. Wardman, P. Reduction Potentials of One-Electron Couples Involving Free Radicals in Aqueous Solution // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1989. – Т. 18 – С. 1637–1755.
3. Henglein A. Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles // Chem. Rev. – 1989. – Т. 89. – С. 1861-1873.
4. Amendola V. et al. Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: A review // J. Phys. Condens. Matter. – 2017. – Т. 29. – С. 203002.

### Список опубликованных работ по теме диссертации

Публикации 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).