

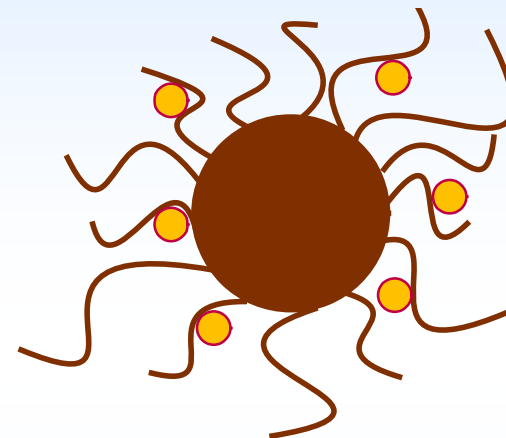
# Использование описанных выше систем для стабилизации металлических наночастиц

- Стабилизация с помощью:



Полимеров  
(**хитозан**)

✓ МЕДИЦИНА

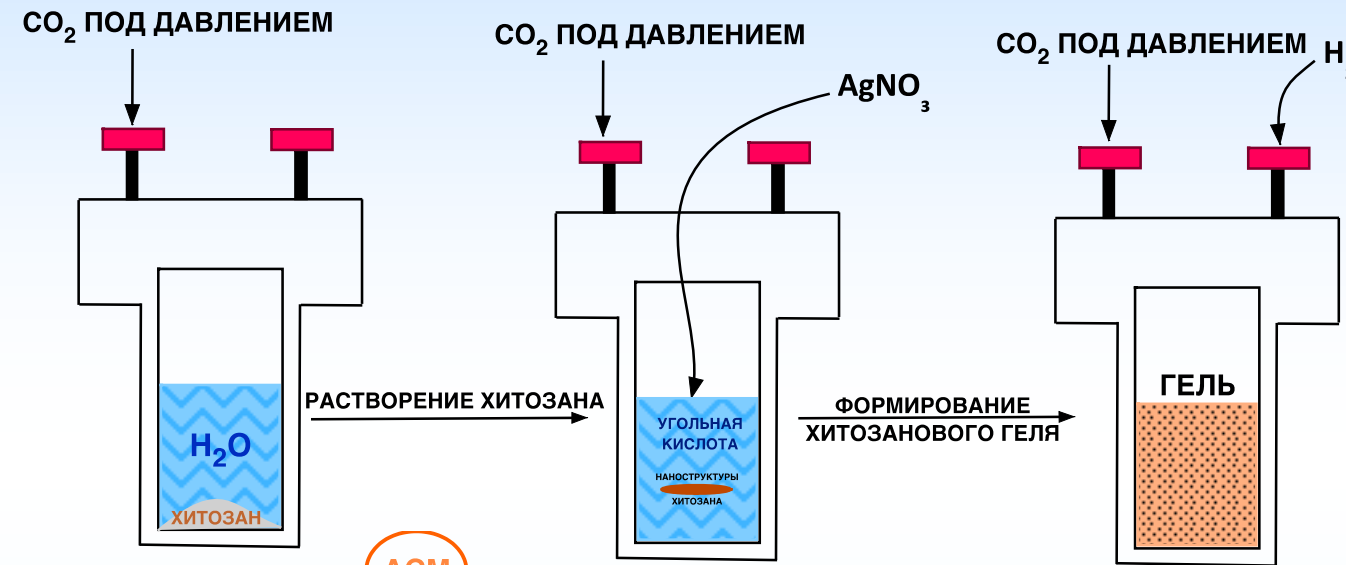


Сополимеров  
(**ПС-блок-П4ВП**)

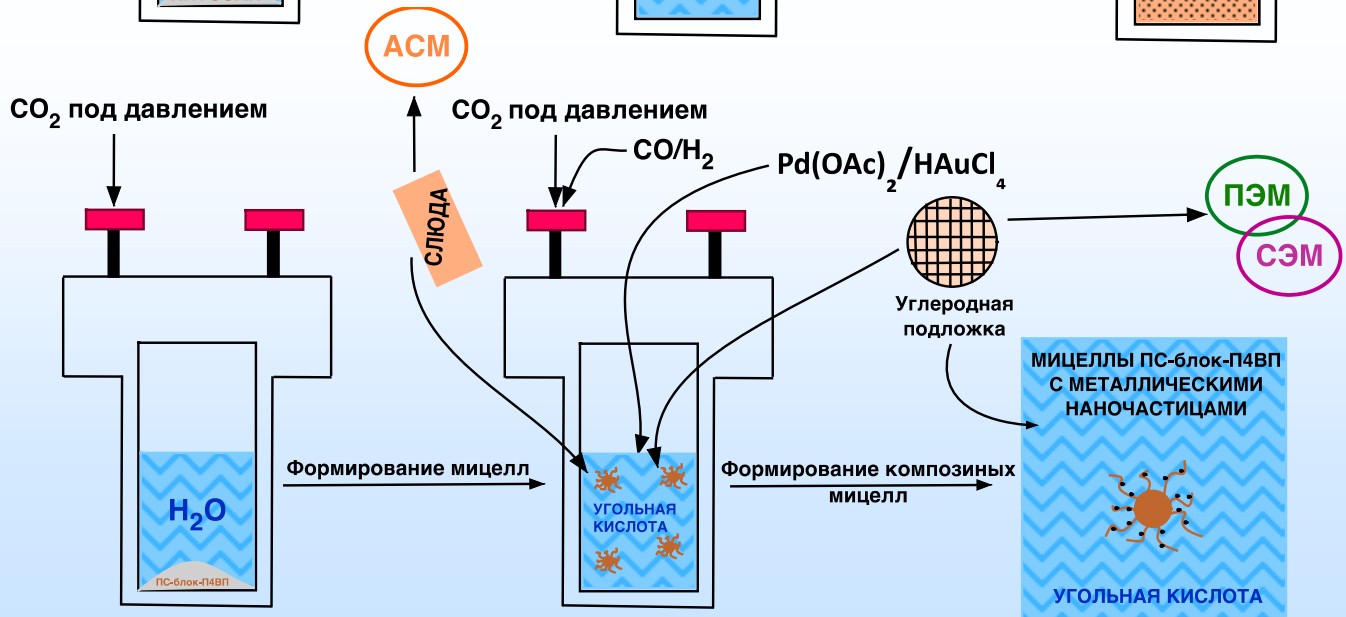
✓ КАТАЛИЗ

✓ Стабилизация металлических **наночастиц** с помощью поликатионов в растворах **угольной кислоты**

# Растворение полимеров в угольной кислоте и стабилизация металлических наночастиц

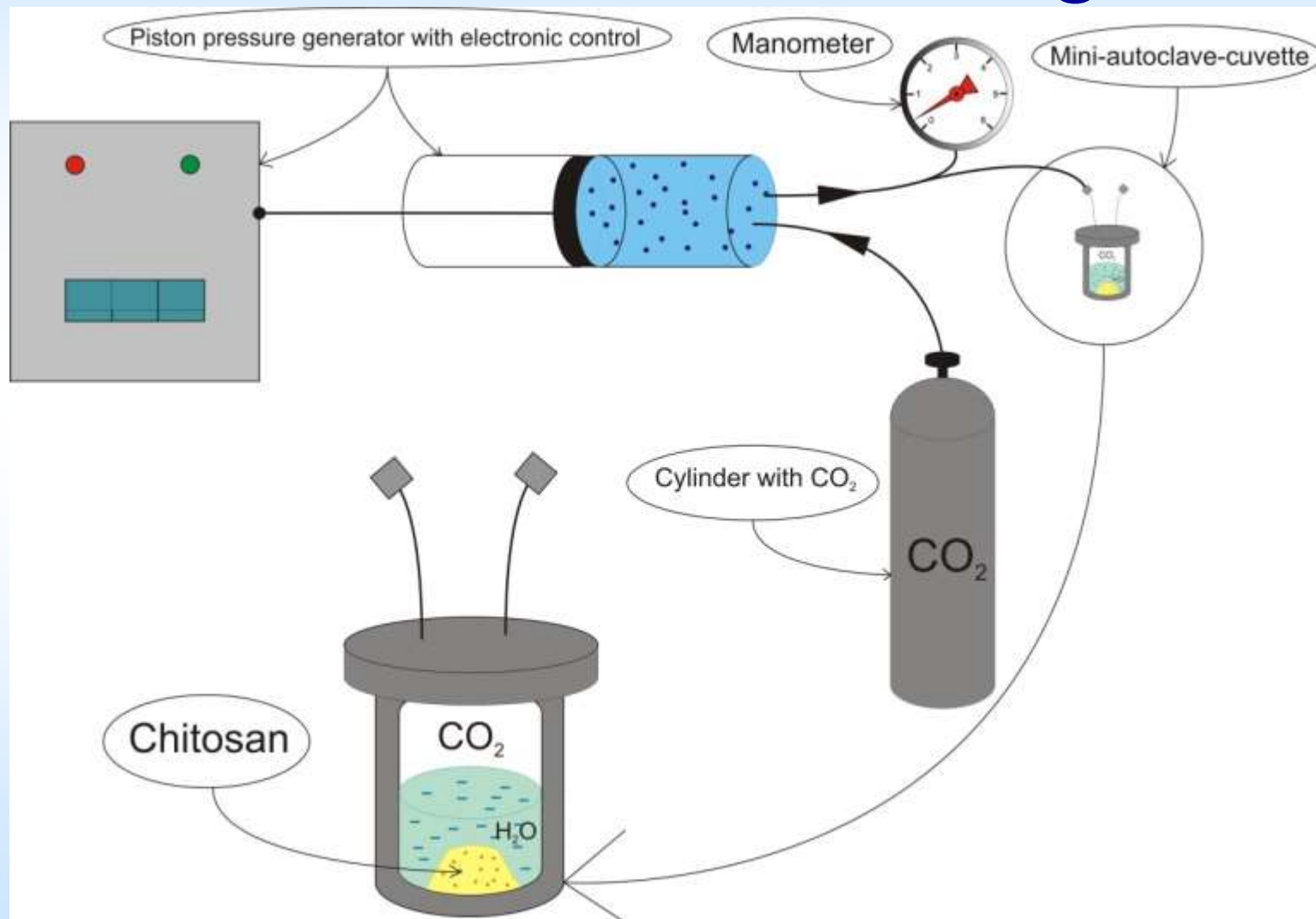


Хитозан,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  
 300 атм  $\text{CO}_2$ , 25  
 $^\circ\text{C}$ ,  
 +  $\text{AgNO}_3$   
 + 10 атм  $\text{H}_2$

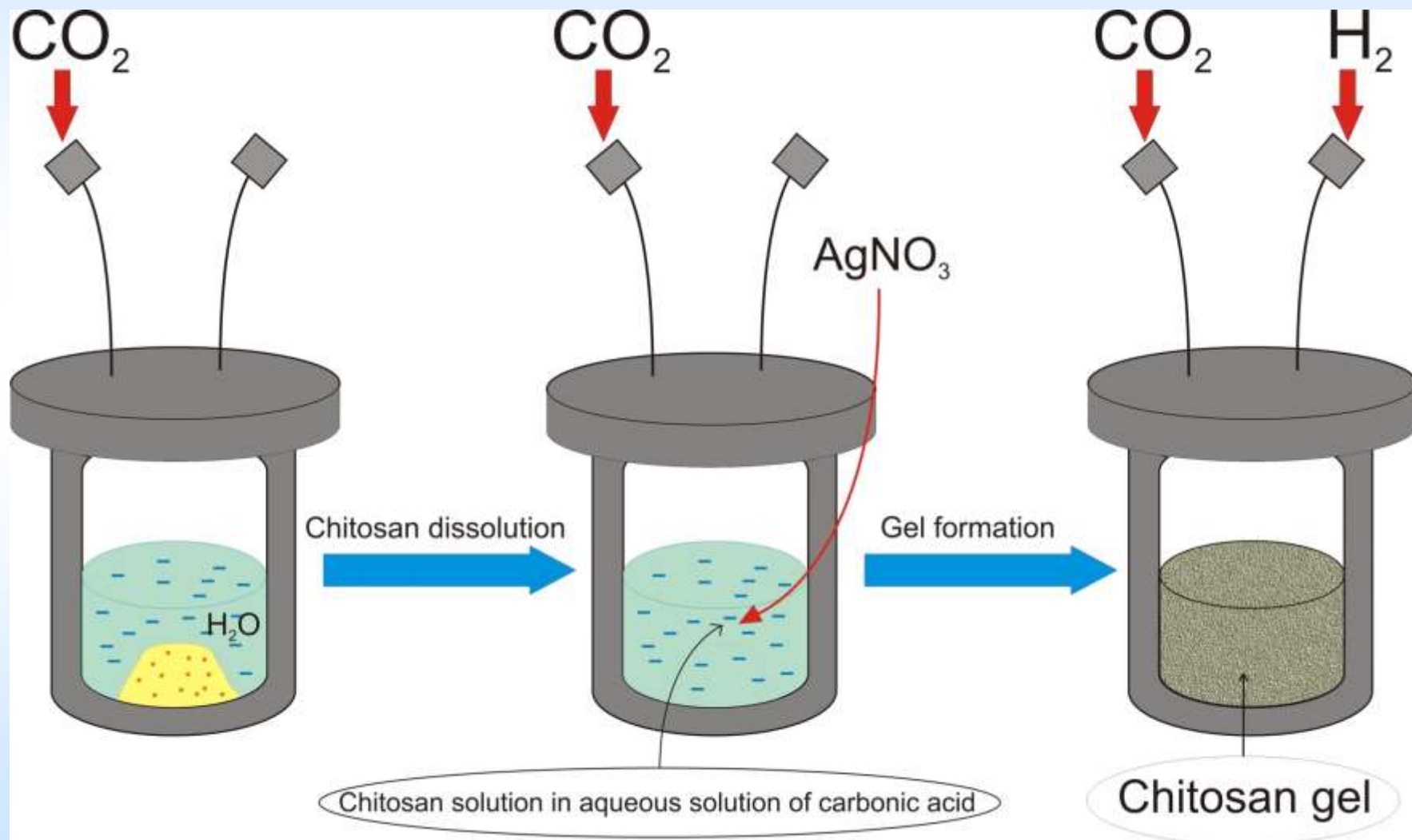


ПС-блок-П4ВП,  
 $\text{H}_2\text{O}$ , 300 атм  $\text{CO}_2$ ,  
 25  $^\circ\text{C}$ ,  
 +  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{HAuCl}_4$ ,  
 + 1 атм  $\text{CO}/10$  атм  
 $\text{H}_2$

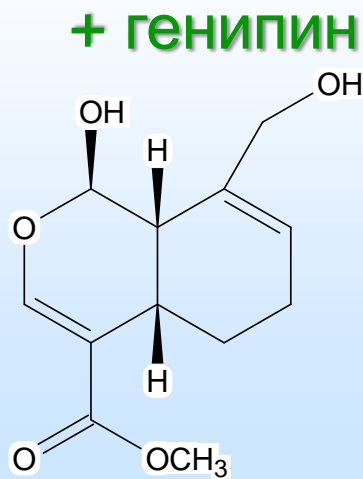
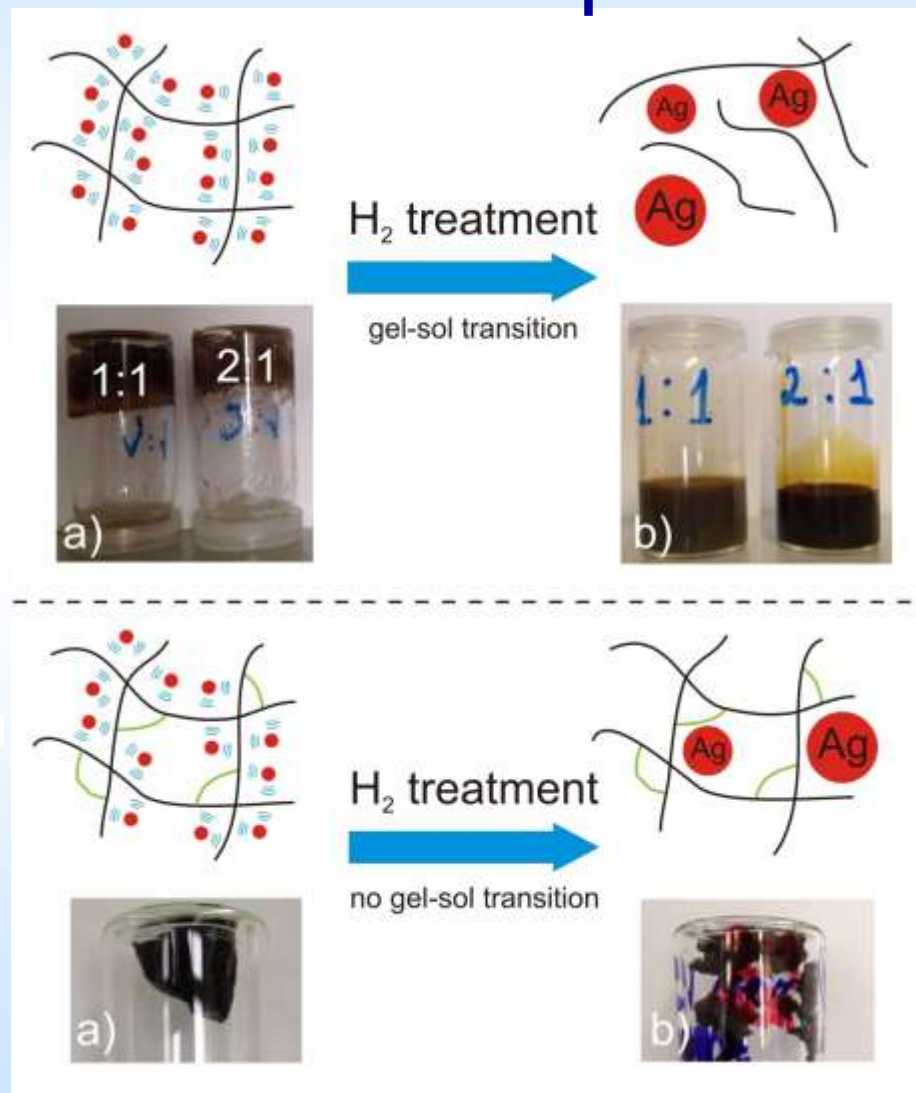
# Композиты хитозана с наночастицами Ag



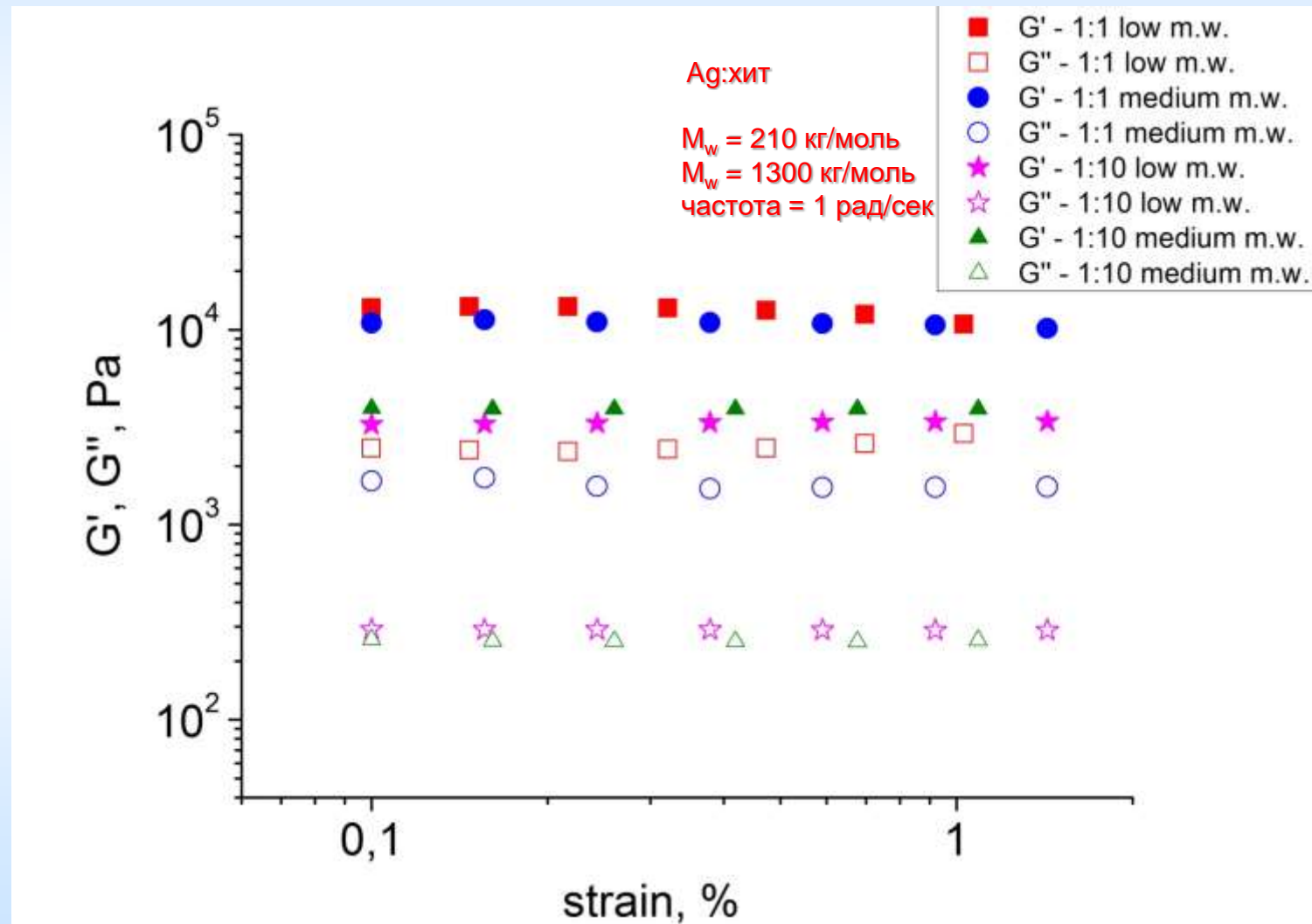
# Композиты хитозана с наночастицами Ag



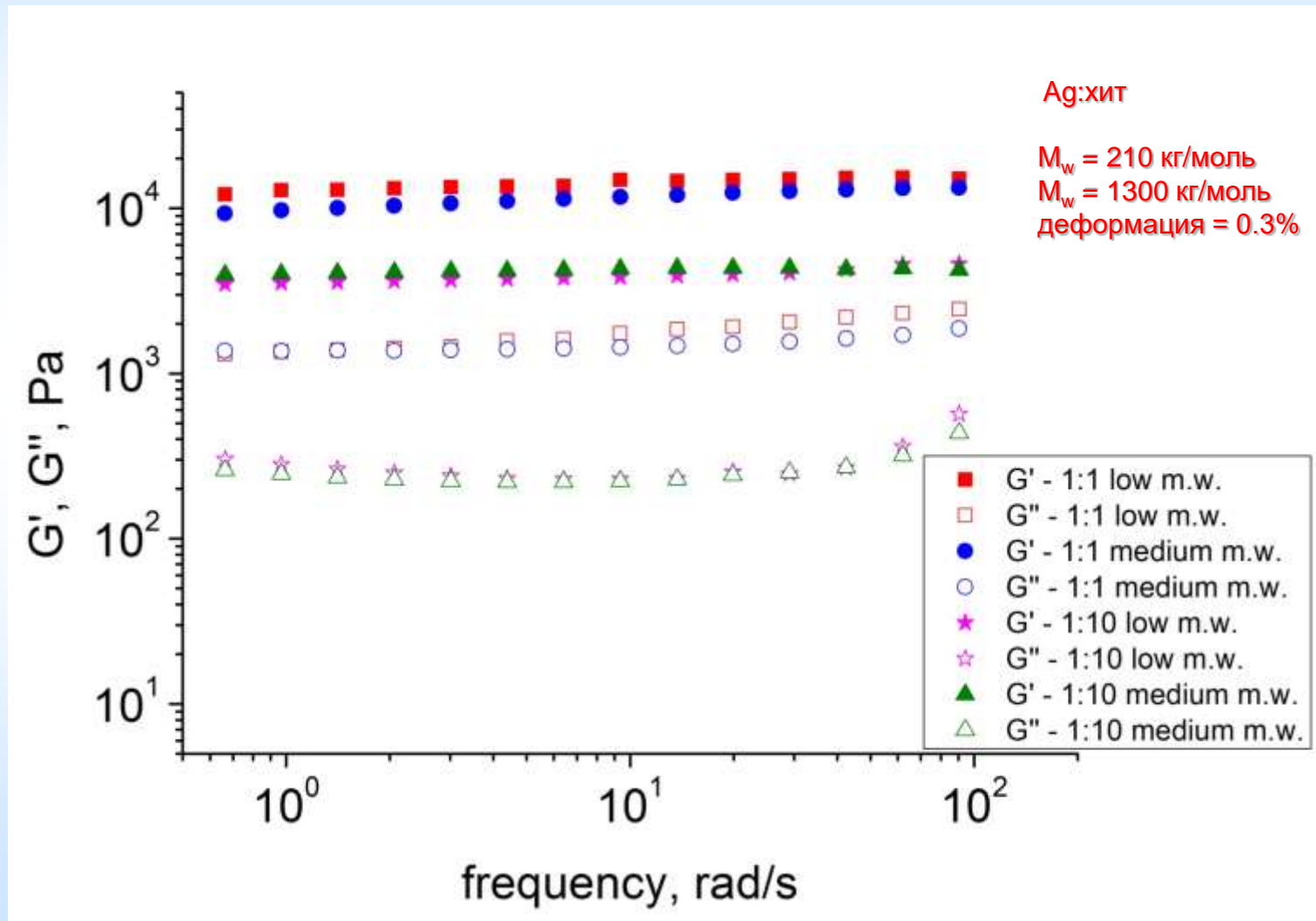
# Композиты хитозана с наночастицами Ag



# Композиты хитозана с наночастицами Ag

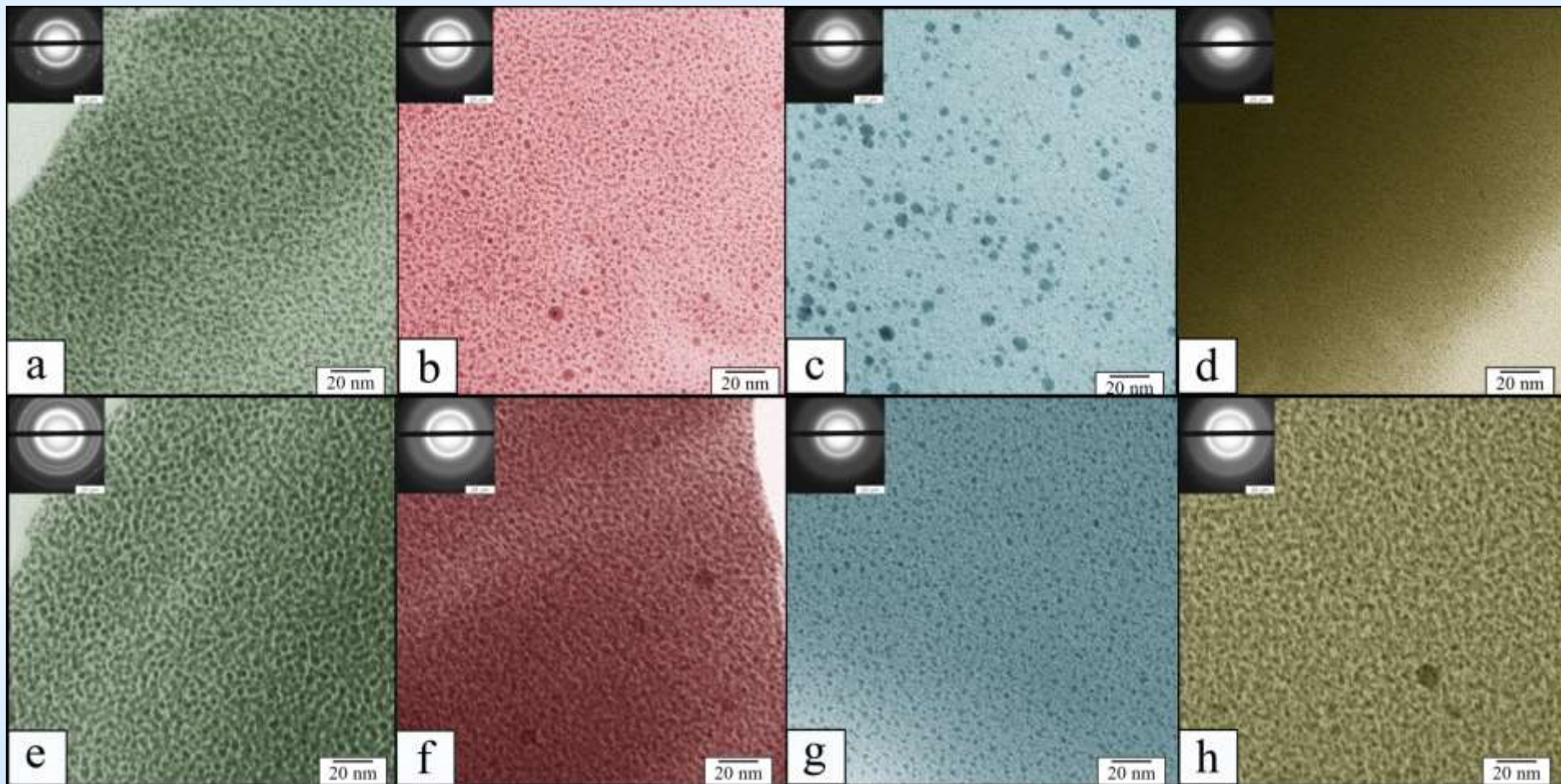


# Композиты хитозана с наночастицами Ag



# Композиты хитозана с наночастицами Ag

$M_w=210$  кг/моль



хит:Ag 1:1

2:1

5:1

10:1

ПЭМ  $M_w=1300$  кг/моль

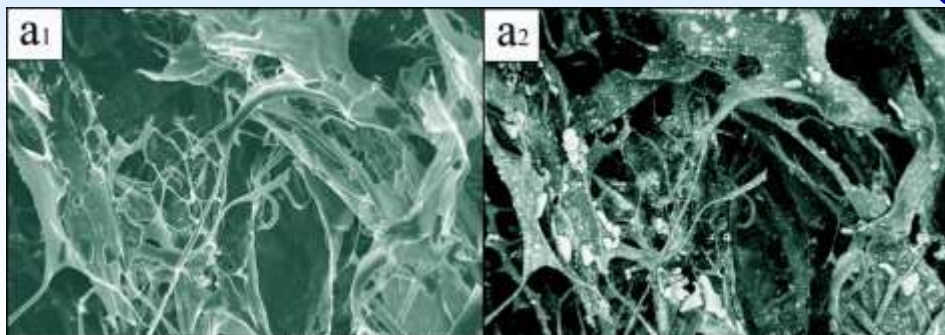


# Композиты хитозана с наночастицами Ag

вторичные

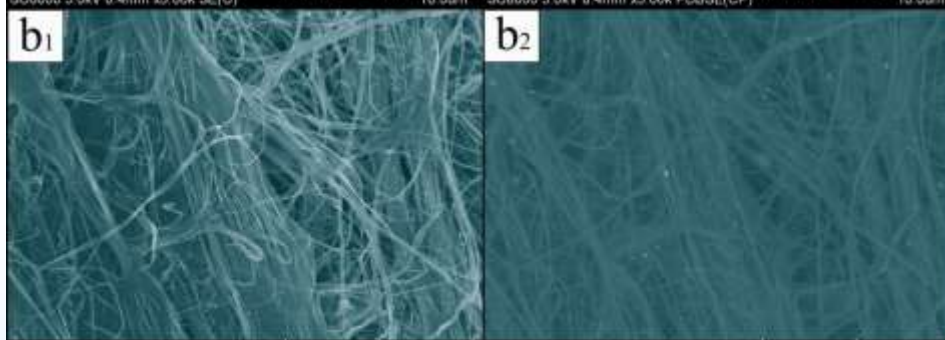
хит:Ag

1:1

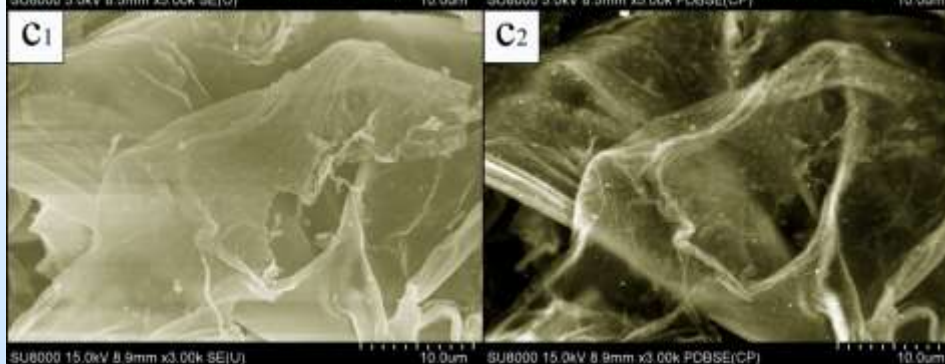


обратно-  
рассеянные

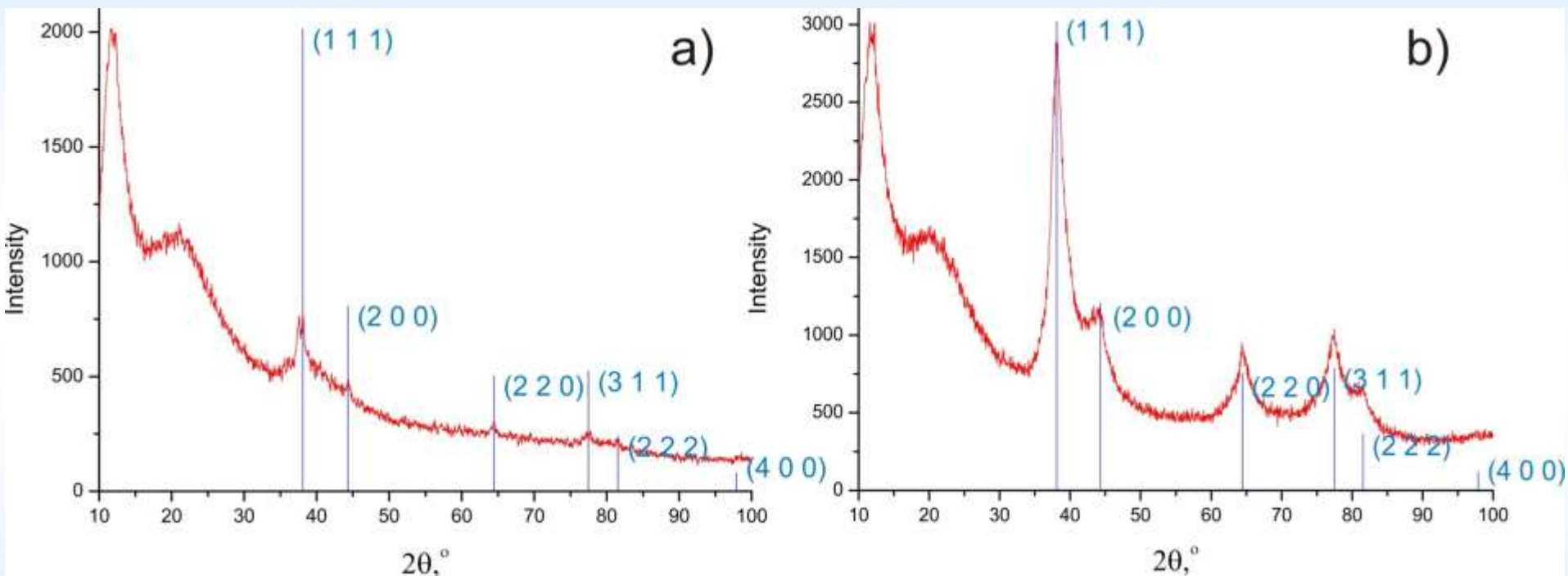
5:1



10:1



# Композиты хитозана с наночастицами Ag



без обработки водородом

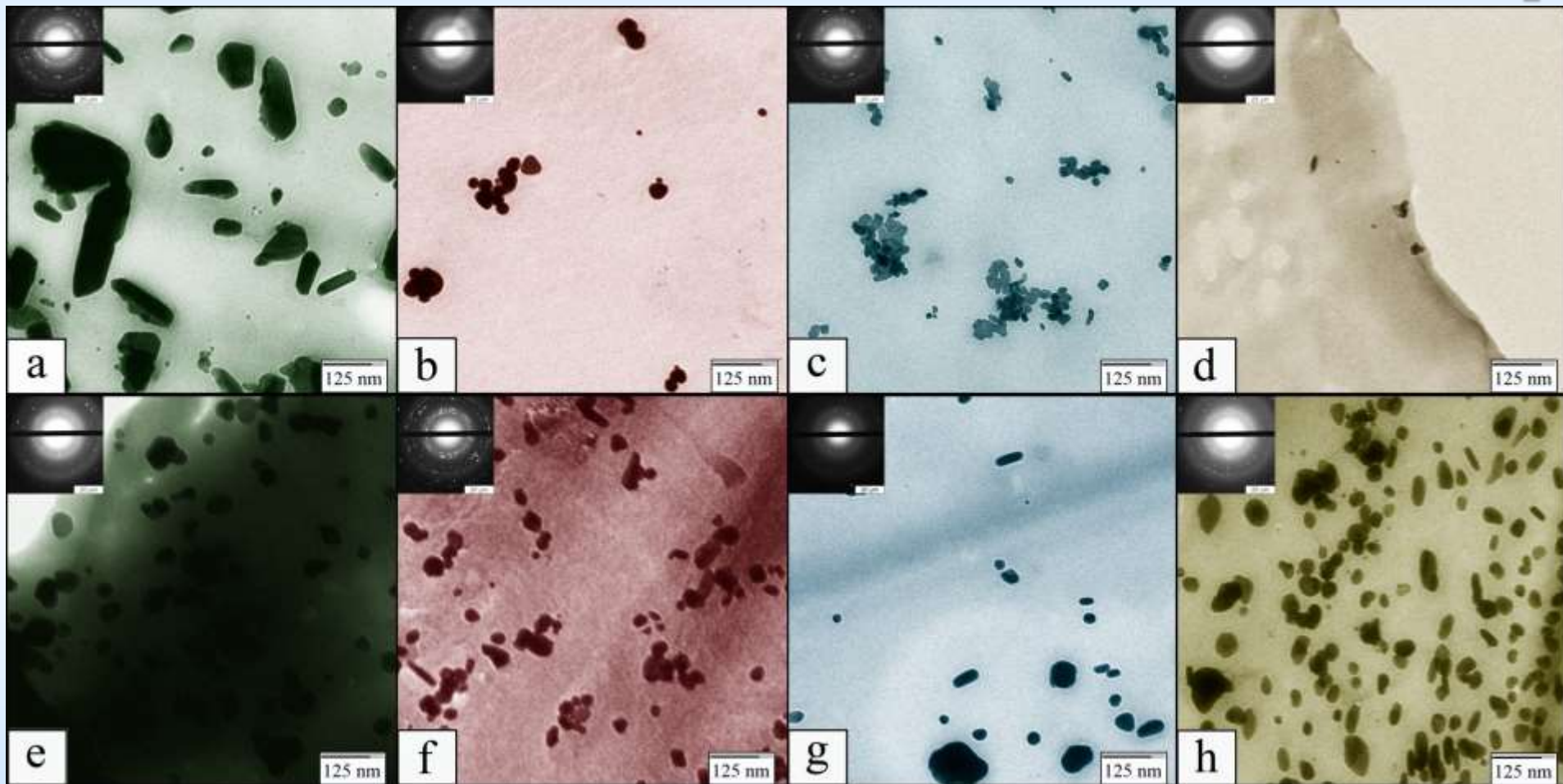
с обработкой водородом

хит:Ag = 2:1

# Композиты хитозана с наночастицами Ag

после  $H_2$

$M_w=210$  кг/моль



хит:Ag 1:1

2:1

5:1

10:1

ПЭМ  $M_w=1300$  кг/моль

# Композиты хитозана с наночастицами Ag

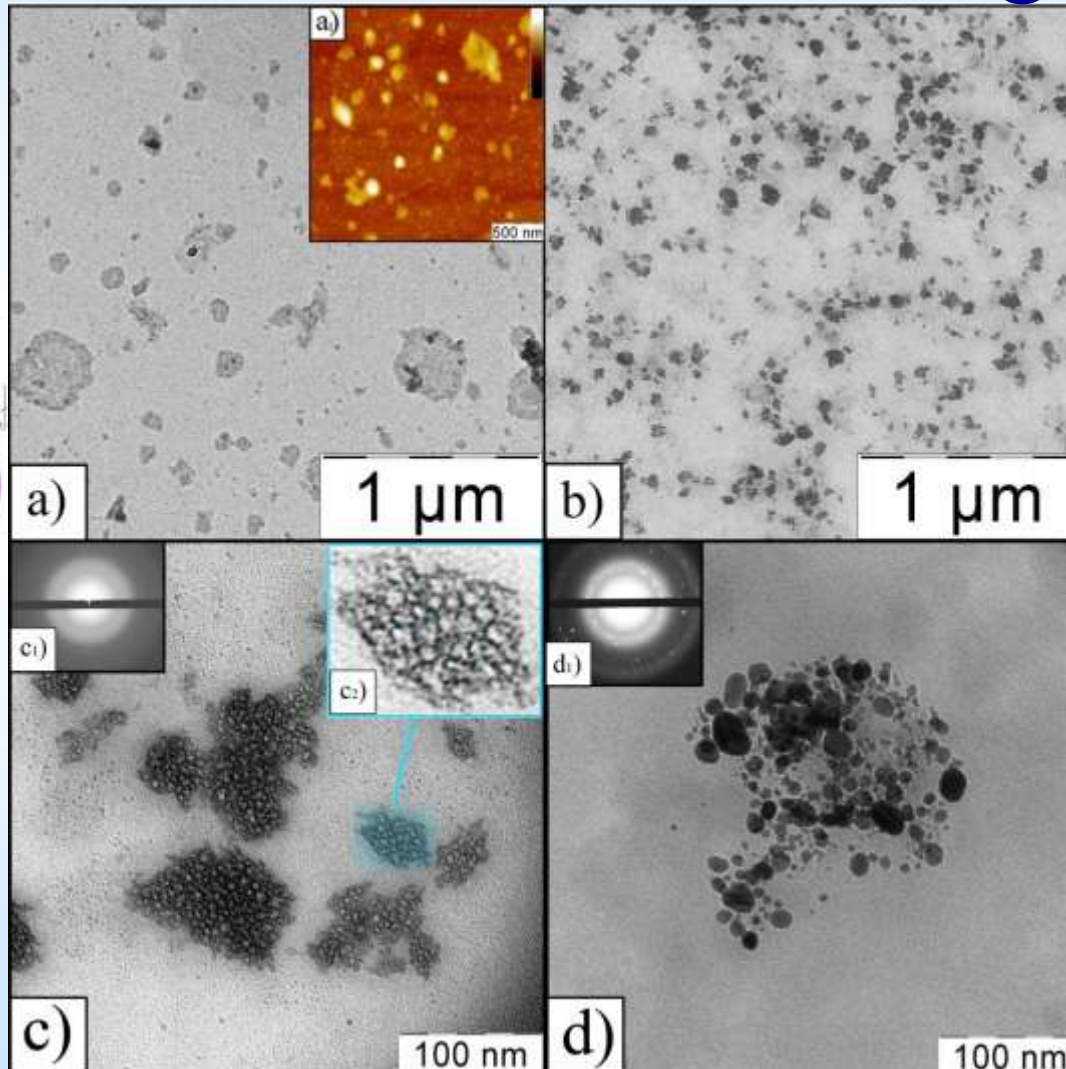
No	Composition	Molar ratio chitosan:AgNO <sub>3</sub>	Form	Average size, nm (TEM)
Chitosan with low molecular weight (Mw <sub>chit</sub> =210 kg/mol, Mn <sub>chit</sub> =77 kg/mol, DD=84%)				
1	chitosan + AgNO <sub>3</sub>	1:1	gel	3±1
			sol	80±20
2	chitosan + AgNO <sub>3</sub>	2:1	gel	3±1
			sol	30±10
3	chitosan + AgNO <sub>3</sub>	5:1	gel	5±2
			sol	30±12
4	chitosan + AgNO <sub>3</sub>	10:1	gel	2.1±0.4
			sol	14±6
5	chitosan + AgNO <sub>3</sub> + genipin	2:1	gel	2.3±0.5
			sol	27±12
Chitosan with medium molecular weight (Mw <sub>chit</sub> =1300 kg/mol, Mn <sub>chit</sub> =240 kg/mol, DD=74%)				
6	chitosan + AgNO <sub>3</sub>	1:1	gel	3±1
			sol	50±20
7	chitosan + AgNO <sub>3</sub>	2:1	gel	3±1
			sol	37±9
8	chitosan + AgNO <sub>3</sub>	5:1	gel	5±1
			sol	50±17
9	chitosan + AgNO <sub>3</sub>	10:1	gel	3±1
			sol	42±18
10	chitosan + AgNO <sub>3</sub>	20:1	gel	2.0±0.4
			sol	40±12
11	chitosan + AgNO <sub>3</sub> + genipin	2:1	gel	4±2
			gel after H <sub>2</sub> treatment	57±18

# Композиты хитозана с наночастицами Ag

ХИТ+ПГХ



ХИТ+ПГХ+Ag

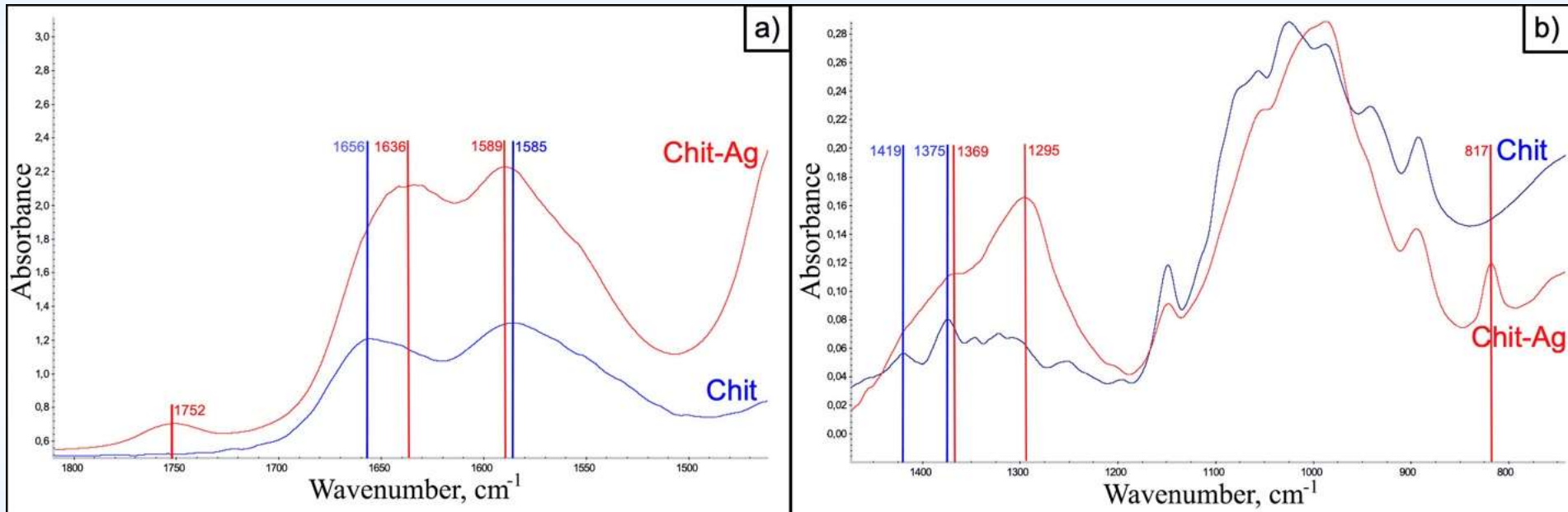


ХИТ+ПГХ+Ag

ХИТ+ПГХ+Ag  
+H<sub>2</sub>

ПЭМ

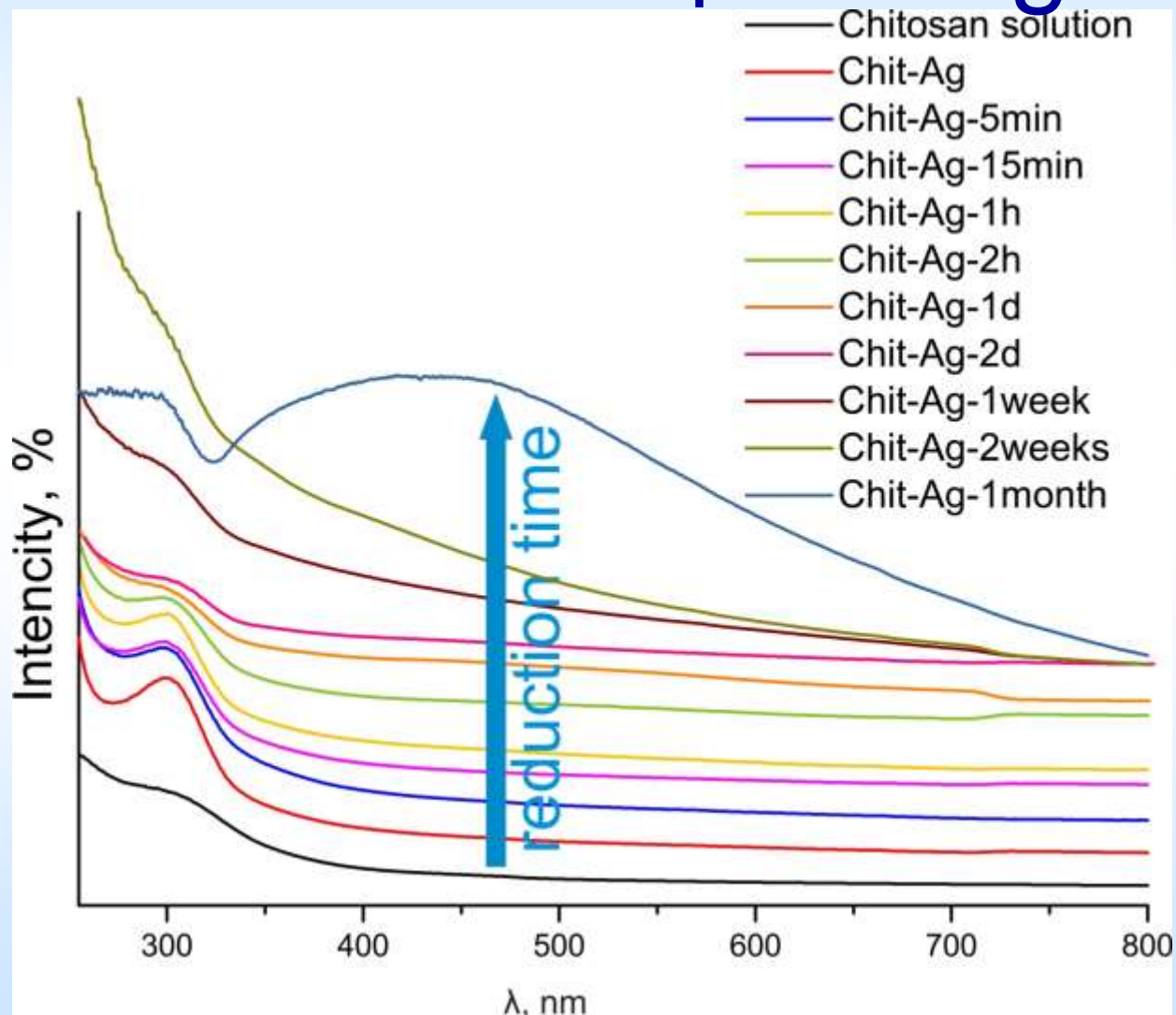
# Композиты хитозана с наночастицами Ag



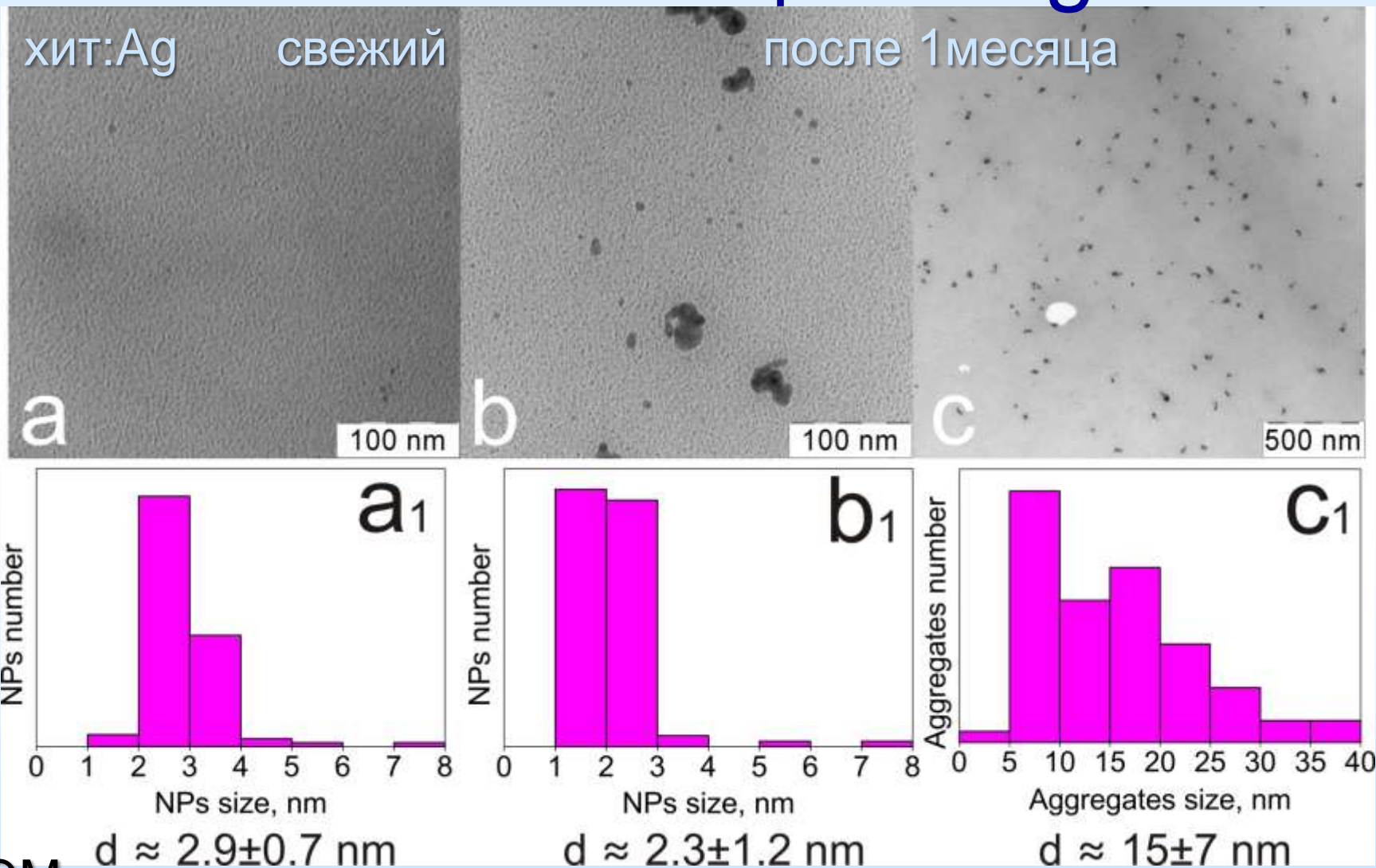
на просвет

НПВО

# Композиты хитозана с наночастицами Ag

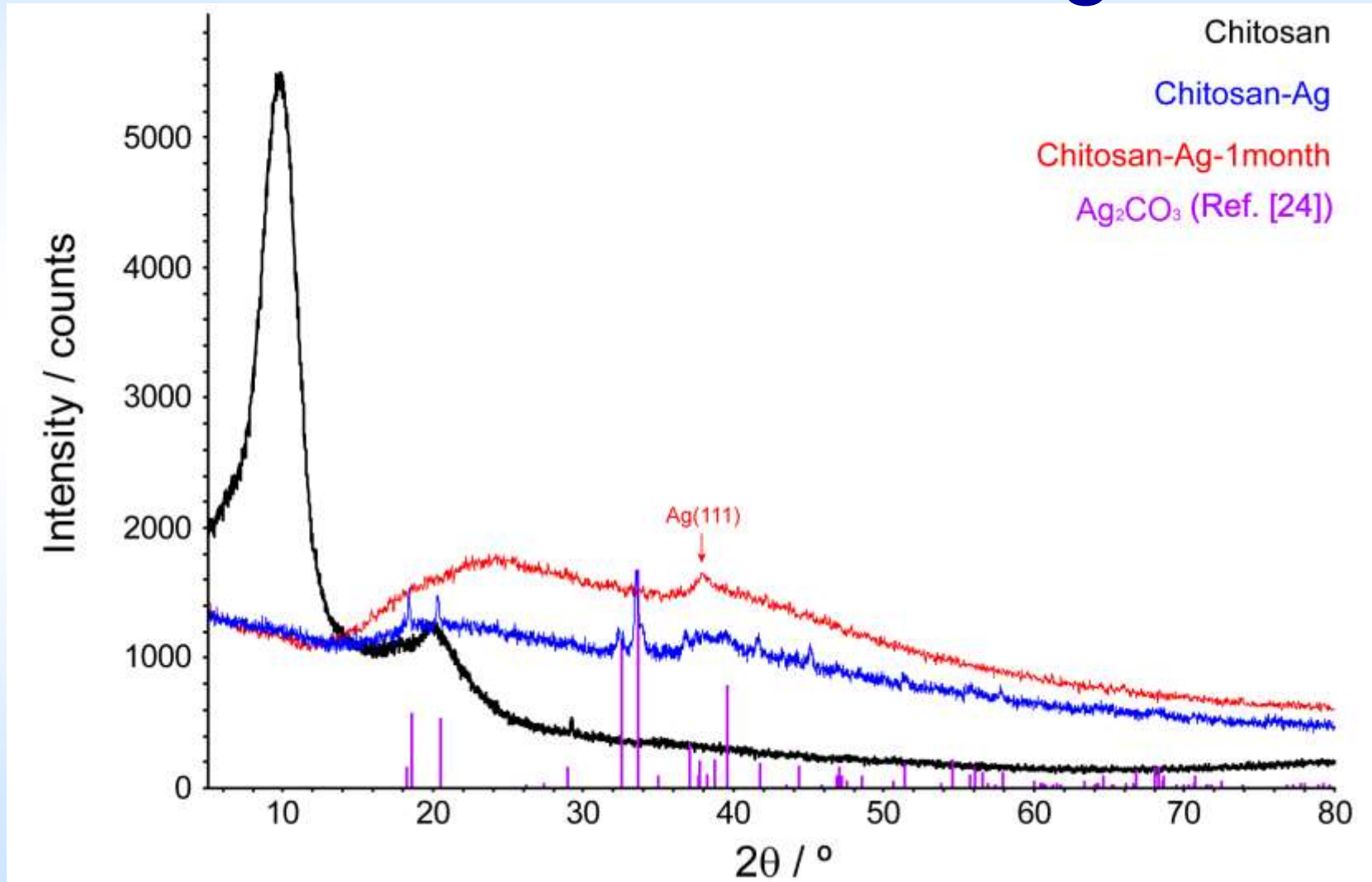


# Композиты хитозана с наночастицами Ag

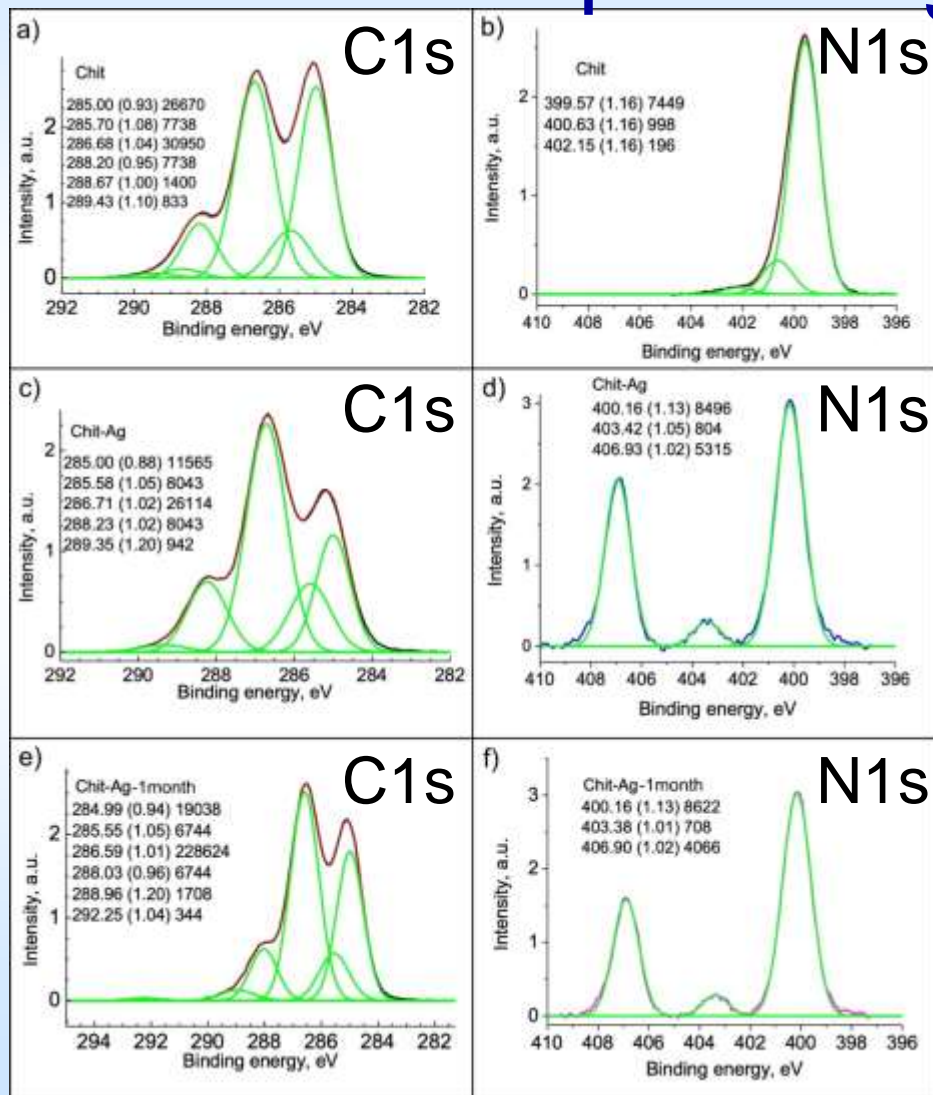




# Композиты хитозана с наночастицами Ag



# Композиты хитозана с наночастицами Ag

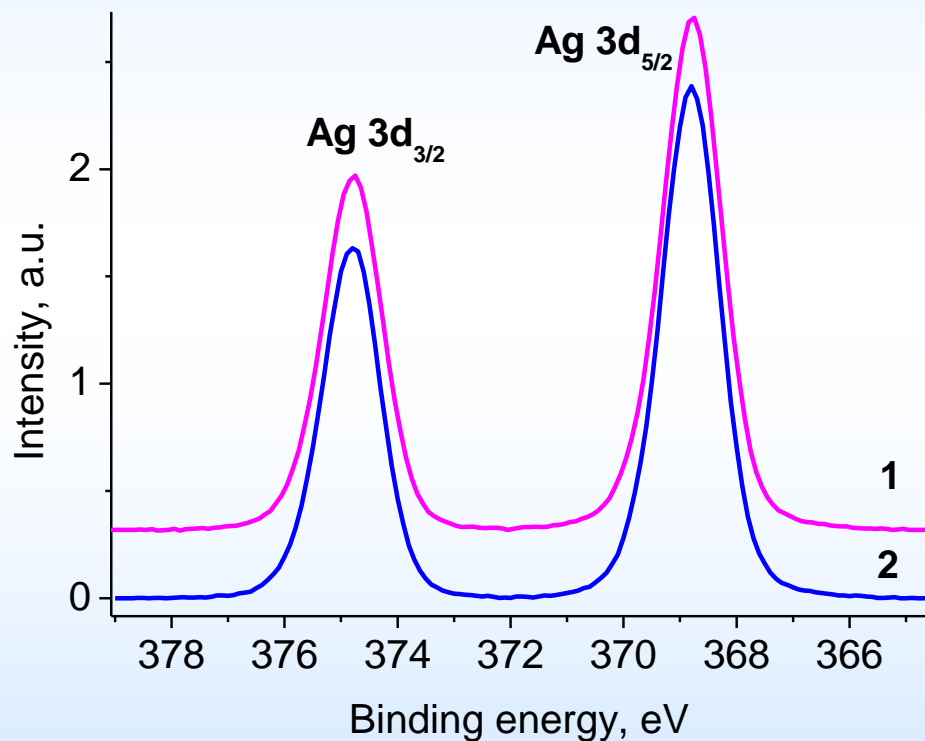


# Композиты хитозана с наночастицами Ag

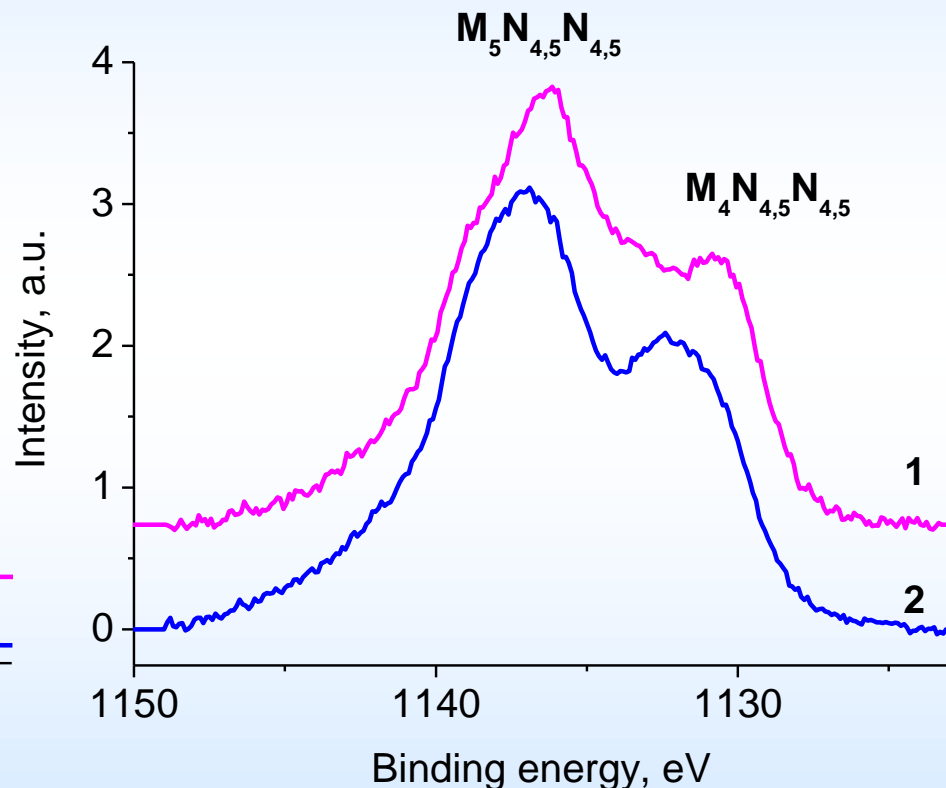
Sample	Group	C 1s						N 1s			
		C-C/ C-H	C-N	C-OH	O-C-O	C(O)N, C(O)O	CO <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	N(O)C	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> , ONO <sub>2</sub>
	Peak	C1	C2	C3	C4	C5	C6	N1	N2	N3	N4
Chit	E, eV	285.0	285.7	286.7	288.2	288.7	289.43	399.6	400.63	402.2	
	W, eV	0.93	1.08	1.04	0.95	1.00	1.10	1.16	1.16	1.16	
	I <sub>rel</sub>	0.35	0.10	0.41	0.10	0.02	0.01	0.86	0.11	0.02	
Chit-Ag	E, eV	285.0	285.6	286.7	288.2	289.4	-	400.2		403.4	406.9
	W, eV	0.88	1.05	1.02	1.02	1.2	-	1.13		1.05	1.02
	I <sub>rel</sub>	0.21	0.15	0.48	0.15	0.02	-	0.58		0.06	0.36
Chit-Ag- 1month	E, eV	285.2	285.8	286.8	288.2	289.4	292.5	400.4		403.6	407.1
	W, eV	0.94	1.05	1.01	0.96	1.2	1.04	1.13		1.01	1.02
	I <sub>rel</sub>	0.29	0.13	0.43	0.13	0.02	0.01	0.64		0.05	0.30

# Композиты хитозана с наночастицами Ag

фотоэлектроны

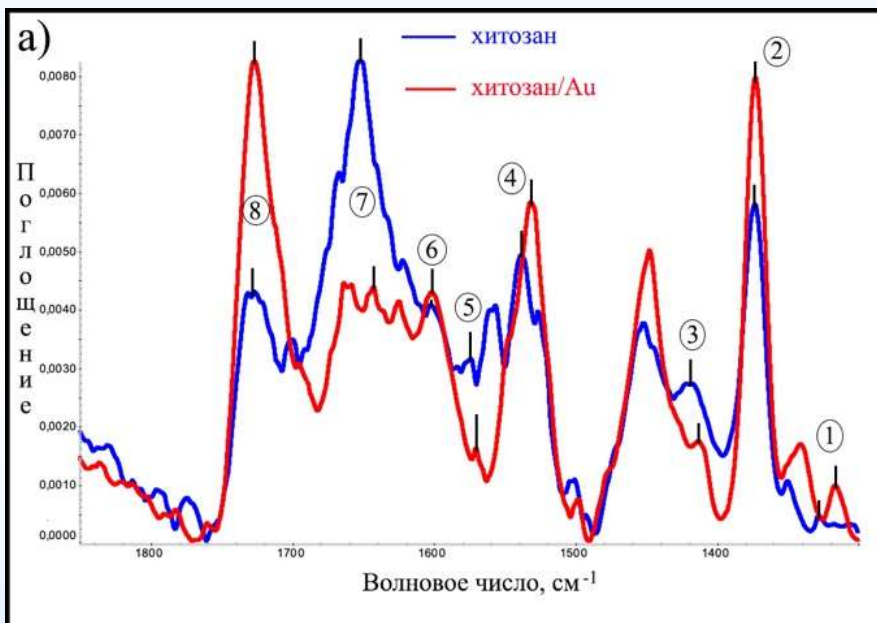


Оже-электроны



Chit:Ag 2) свежий 1) после 1 месяца

# Композиты хитозана с наночастицами Au

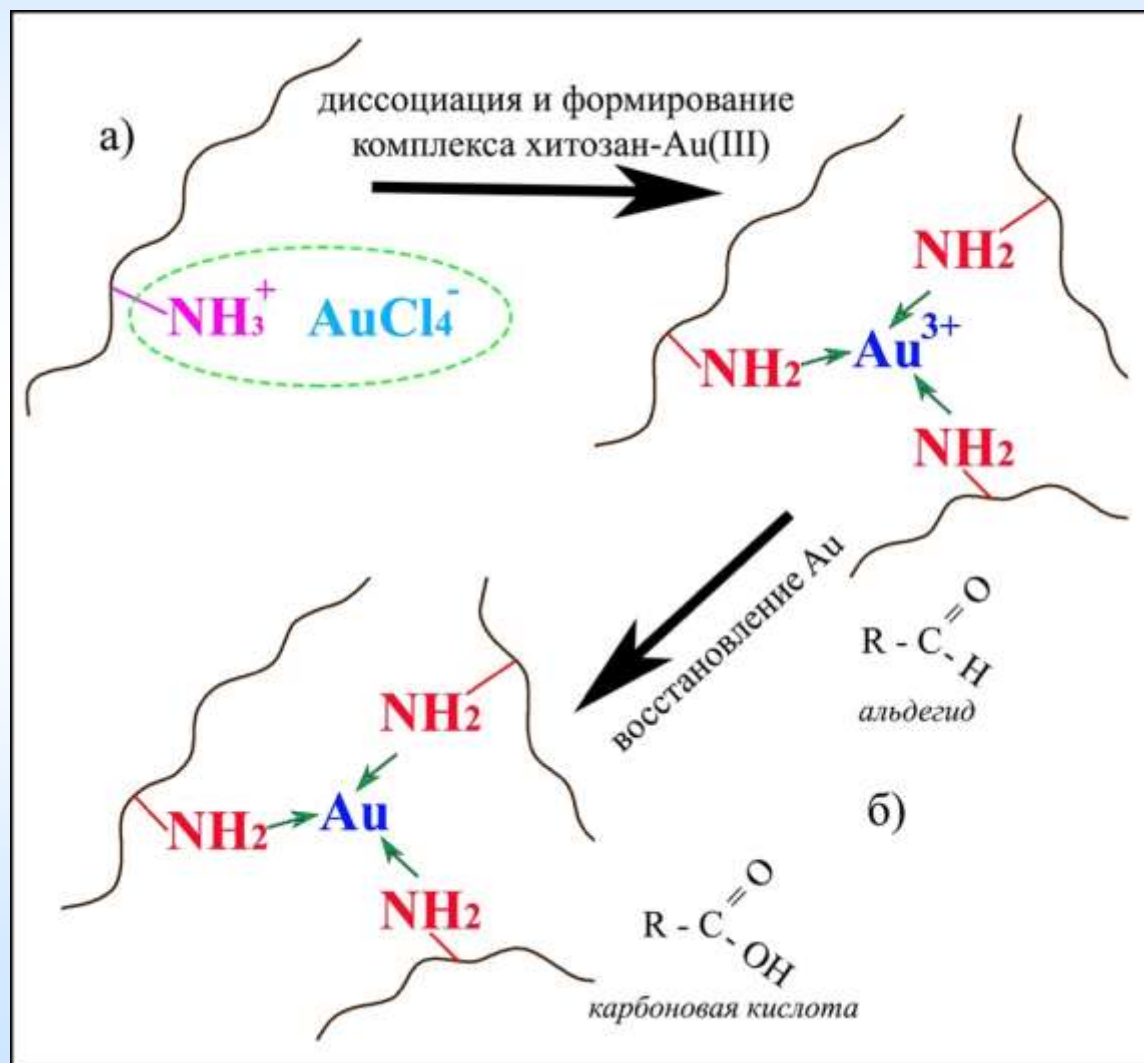


б)

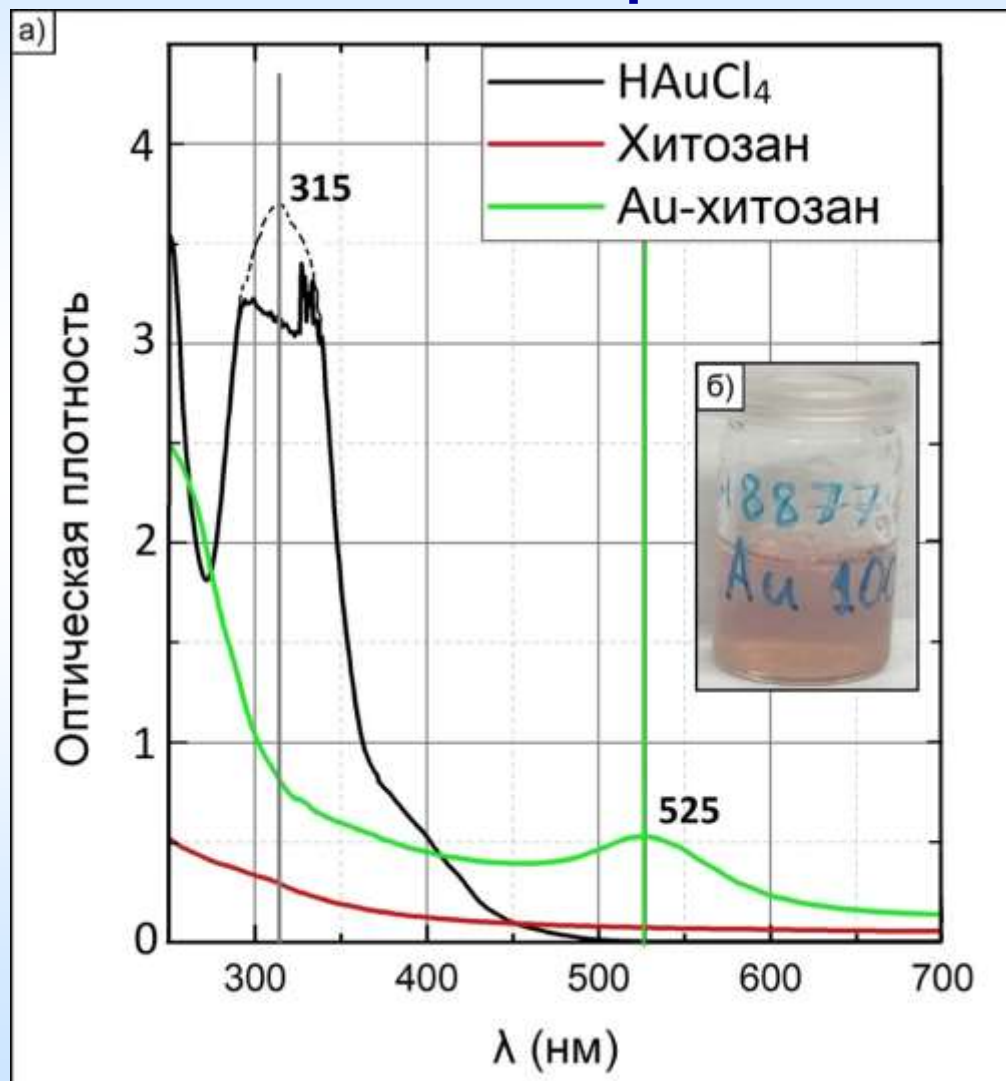
Номер	Описание линии	Образец исходного хитозана, см <sup>-1</sup>	Образец композита хитозан/Au, см <sup>-1</sup>
1	Растягивающие колебания C-N	1327	1316
2	Характеристическая линия амида III	1372	1372
3	Изгибные колебания CH <sub>2</sub>	1421	1413
4	Характеристическая линия NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1538	1531
5	Изгибные колебания N-H	1574	1570
6	Характеристическая линия амида II	1601	1601
7	Характеристическая линия амида I	1652	1642
8	Растягивающие колебания C=O	1730	1727



# Композиты хитозана с наночастицами Au

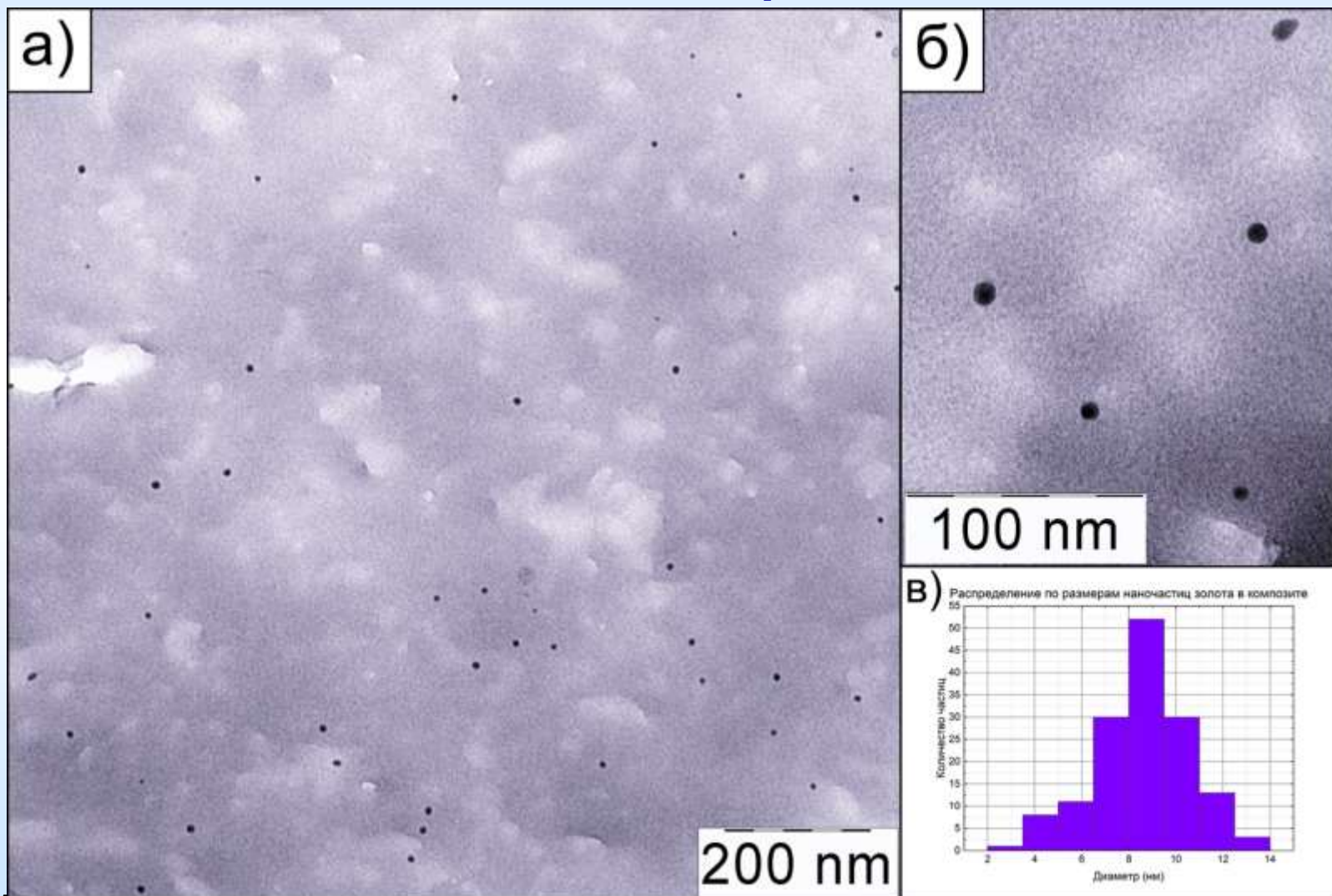


# Композиты хитозана с наночастицами Au



Au:хит  
= 2:1

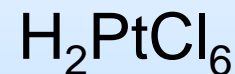
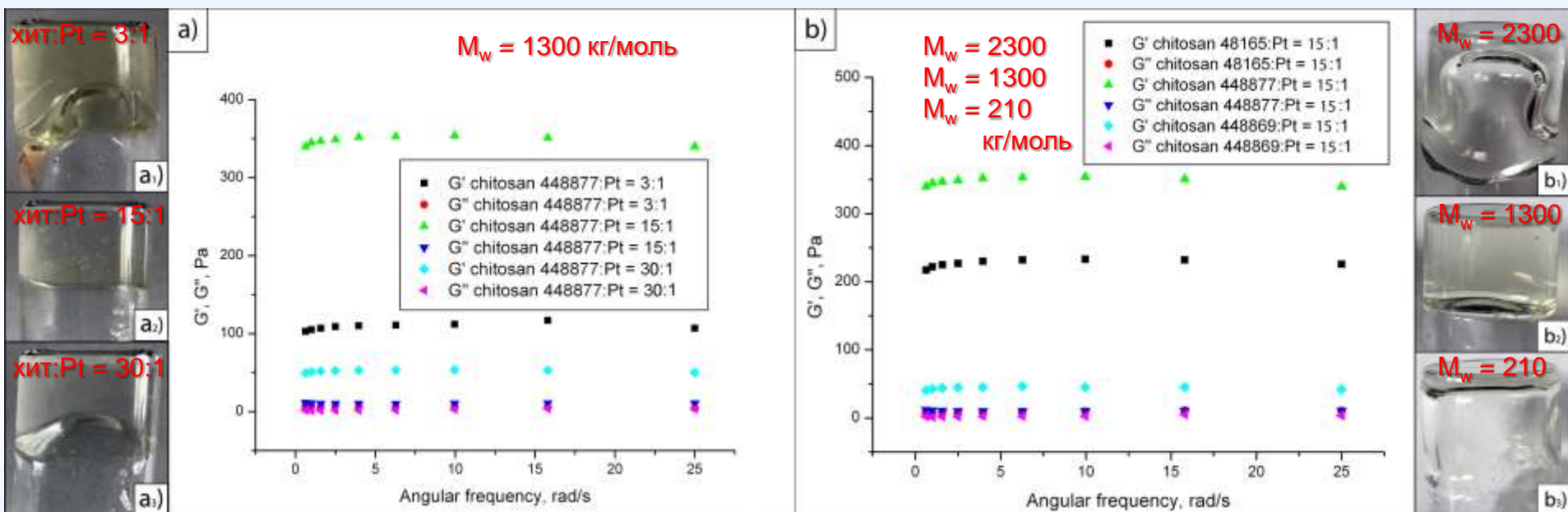
# Композиты хитозана с наночастицами Au



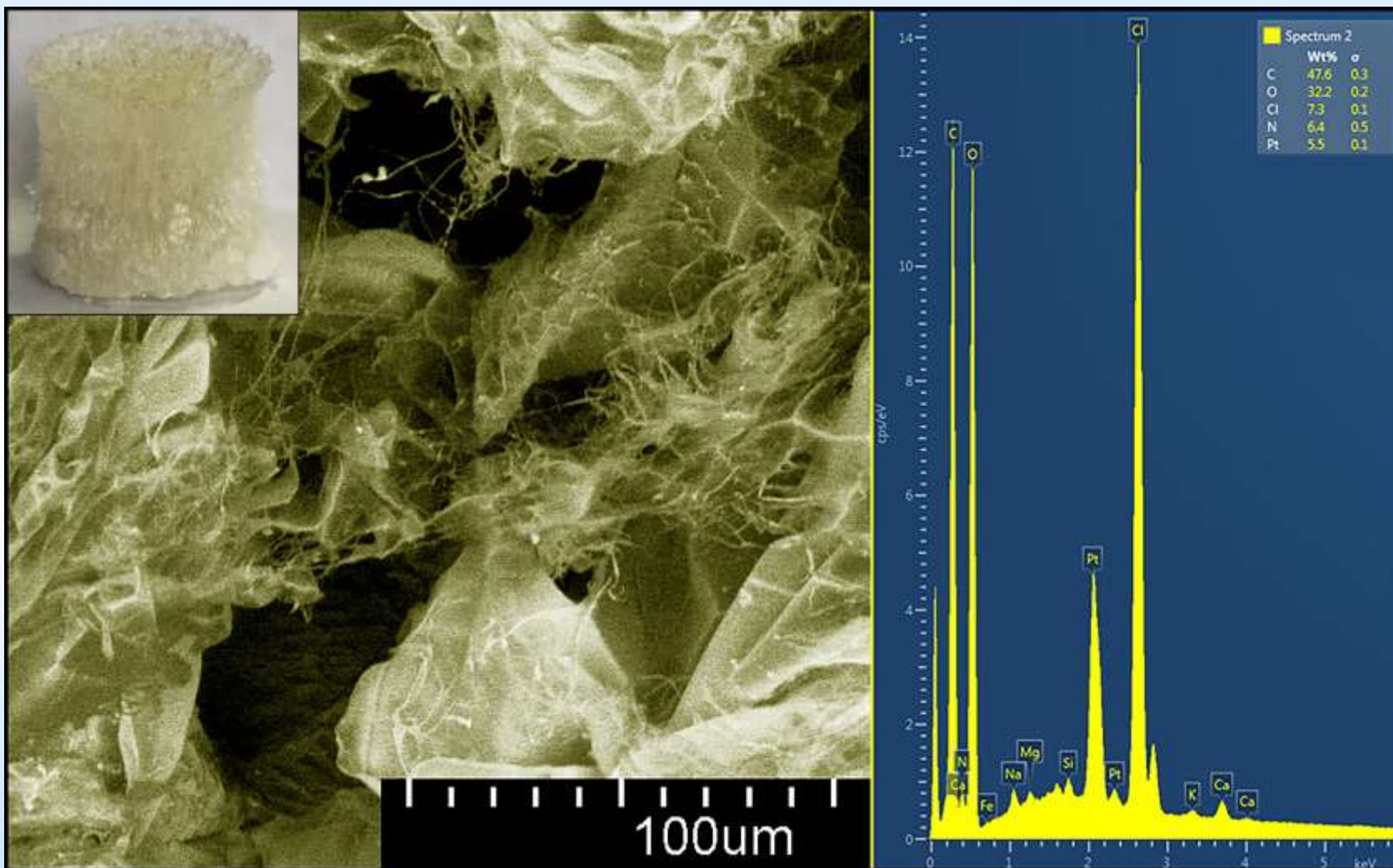
Au:ХИТ  
= 2:1



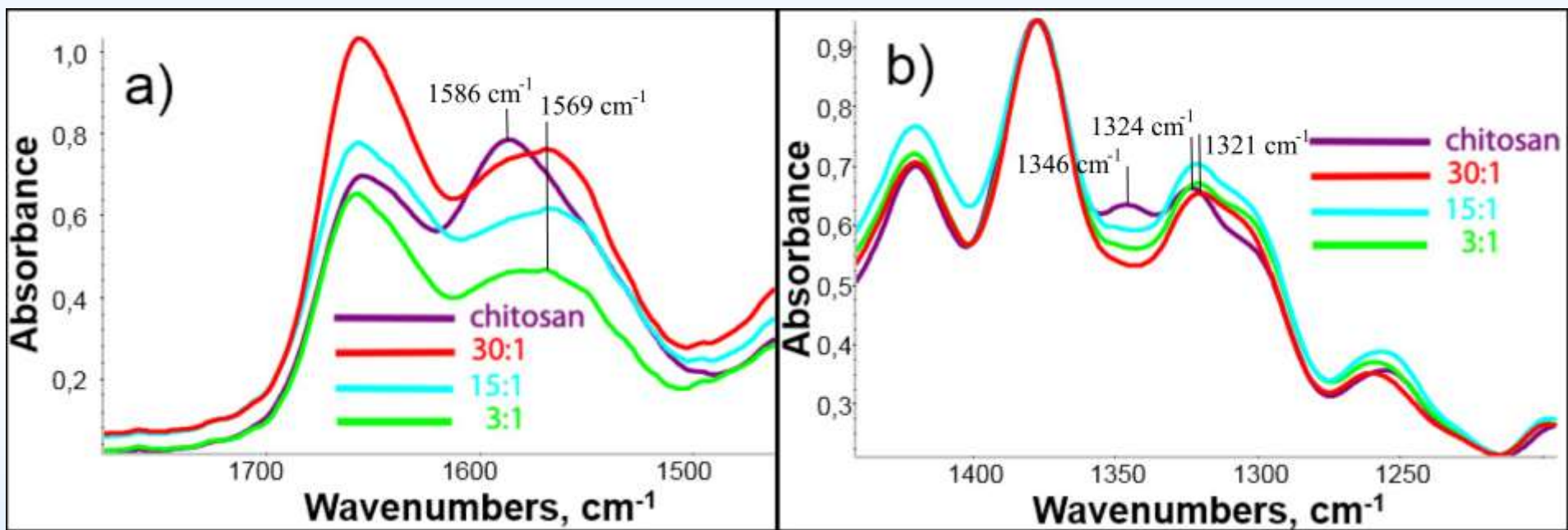
# Композиты хитозана с наночастицами Pt



# Композиты хитозана с наночастицами Pt

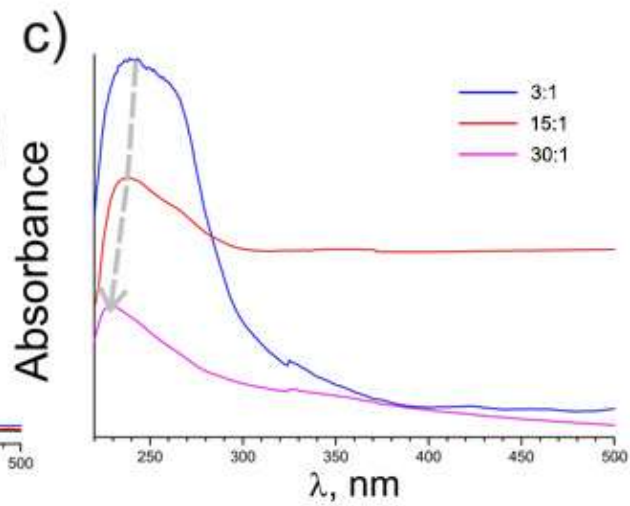
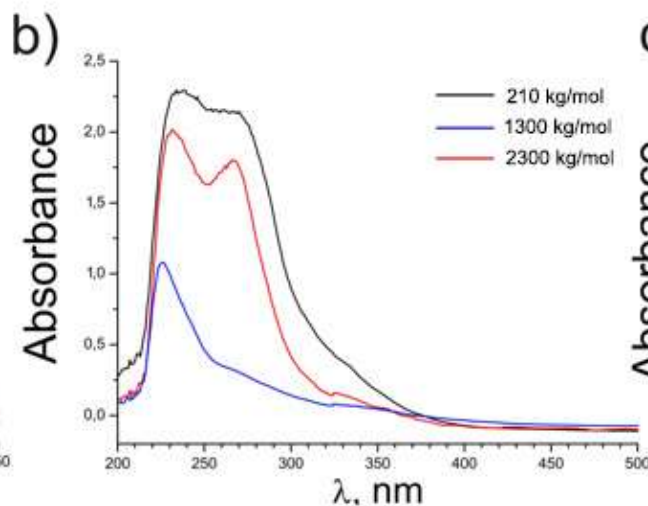
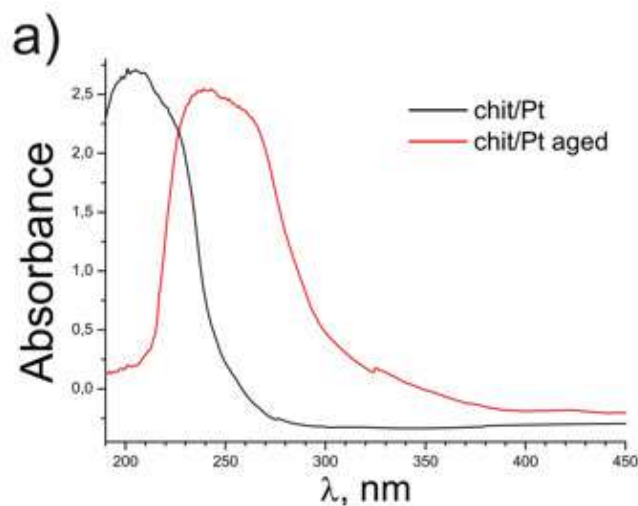


# Композиты хитозана с наночастицами Pt



$M_w = 1300$  кг/моль

# Композиты хитозана с наночастицами Pt



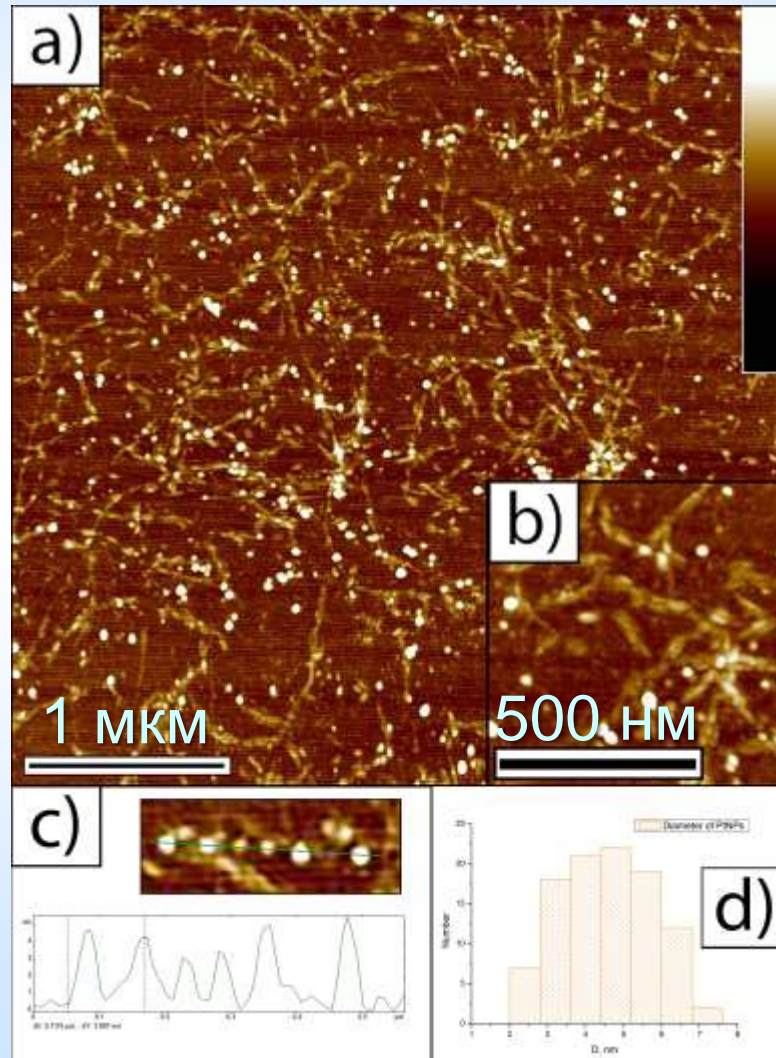
3:1  
 $M_w = 1300$  кг/моль  
длительное  
время  
экспозиции  
(2 недели)

30:1  
 $M_w = 210$  кг/моль  
 $M_w = 1300$  кг/моль  
 $M_w = 2300$  кг/моль

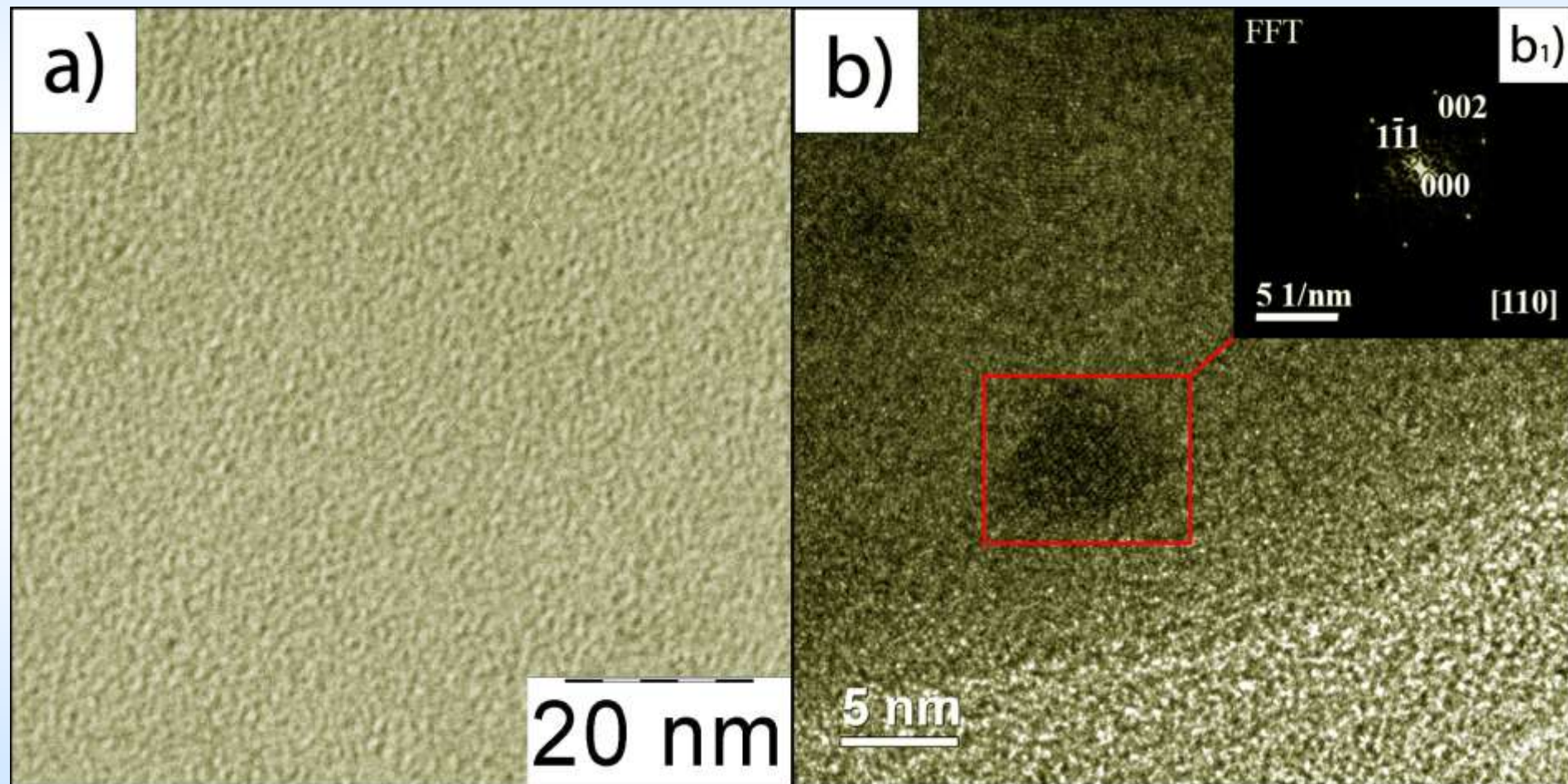
3:1  
15:1  
30:1  
 $M_w = 1300$  кг/моль

# Композиты хитозана с наночастицами Pt

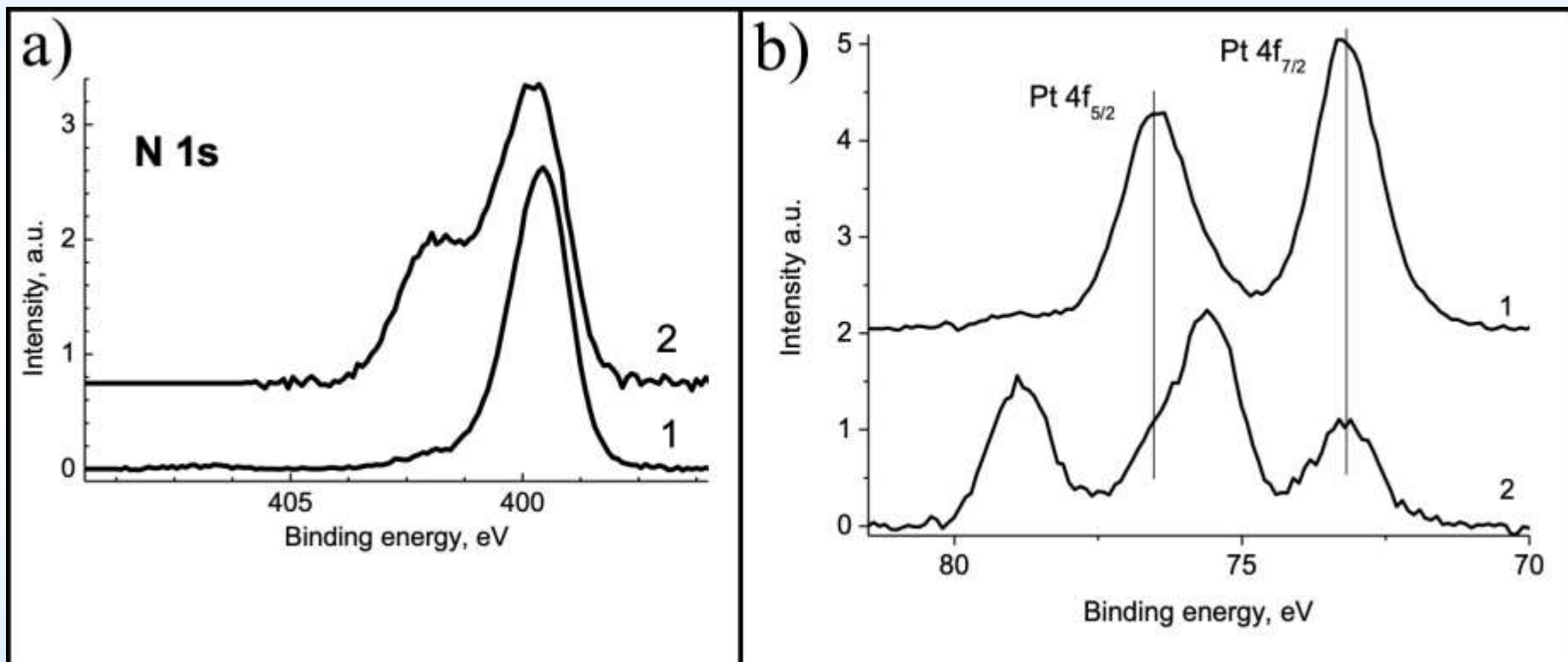
15:1  
 $M_w = 2300$  кг/моль



# Композиты хитозана с наночастицами Pt



# Композиты хитозана с наночастицами Pt



1) исходный хитозан, 2) композит хит:Pt

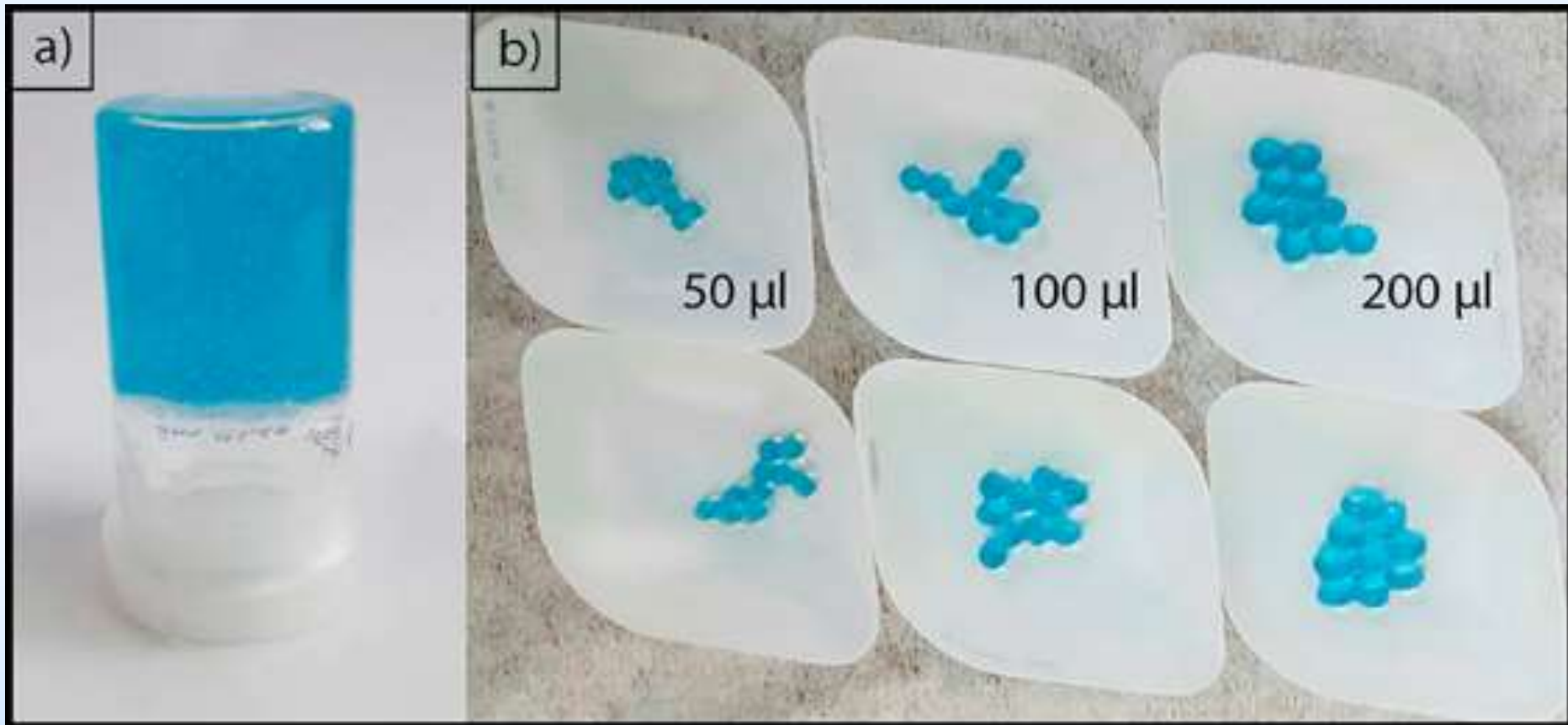
1) начало записи спектра, 2) конец записи спектра

# Композиты хитозана с наночастицами Pt

Microbial Strains	Sample type		
	Chitosan composite with platinum nanoparticles	Chitosan without Pt NPs	Amoxicillin
<i>B. subtilis</i> ATCC 6633	27 ± 0.05	0	39 ± 0.09
<i>B. coagulans</i> (429)	25 ± 0.12	0	35 ± 0.08
<i>E. coli</i> ATCC 25922	7 ± 0.21	0	38 ± 0.16



# Композиты хитозана с наночастицами Cu

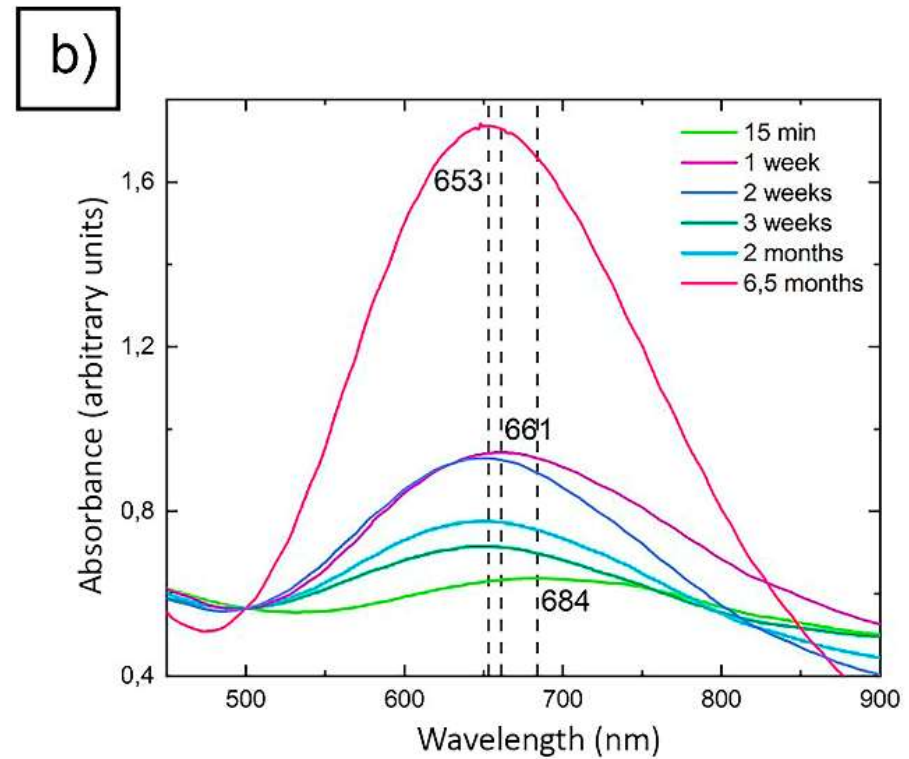
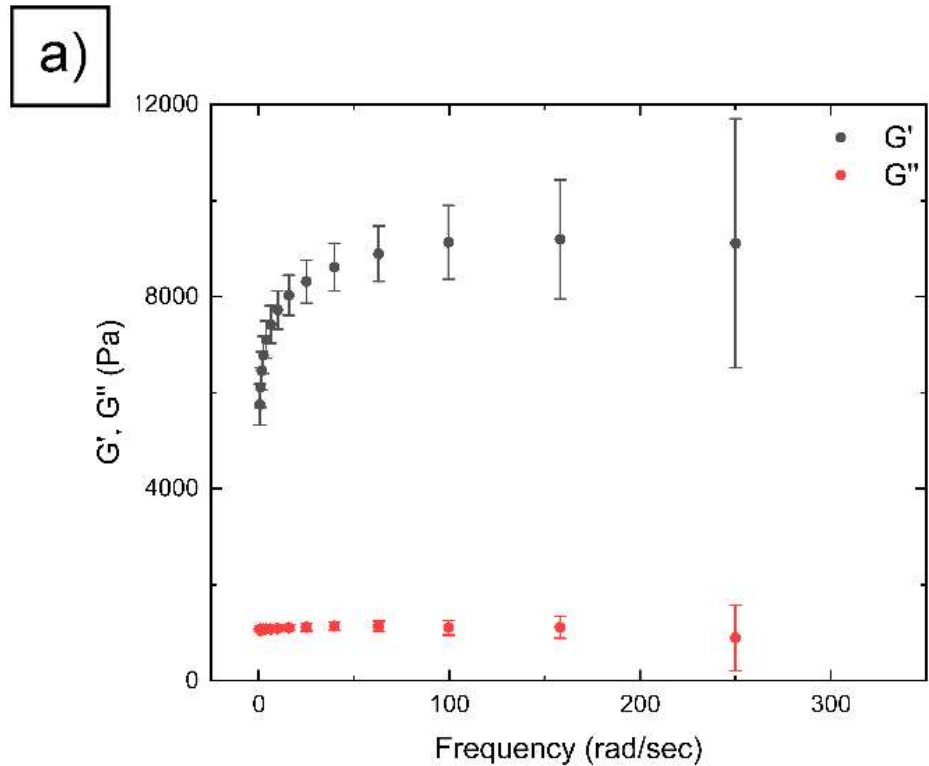


низкомолекулярный  
вид образцов

высокомолекулярный

+CuSO<sub>4</sub>

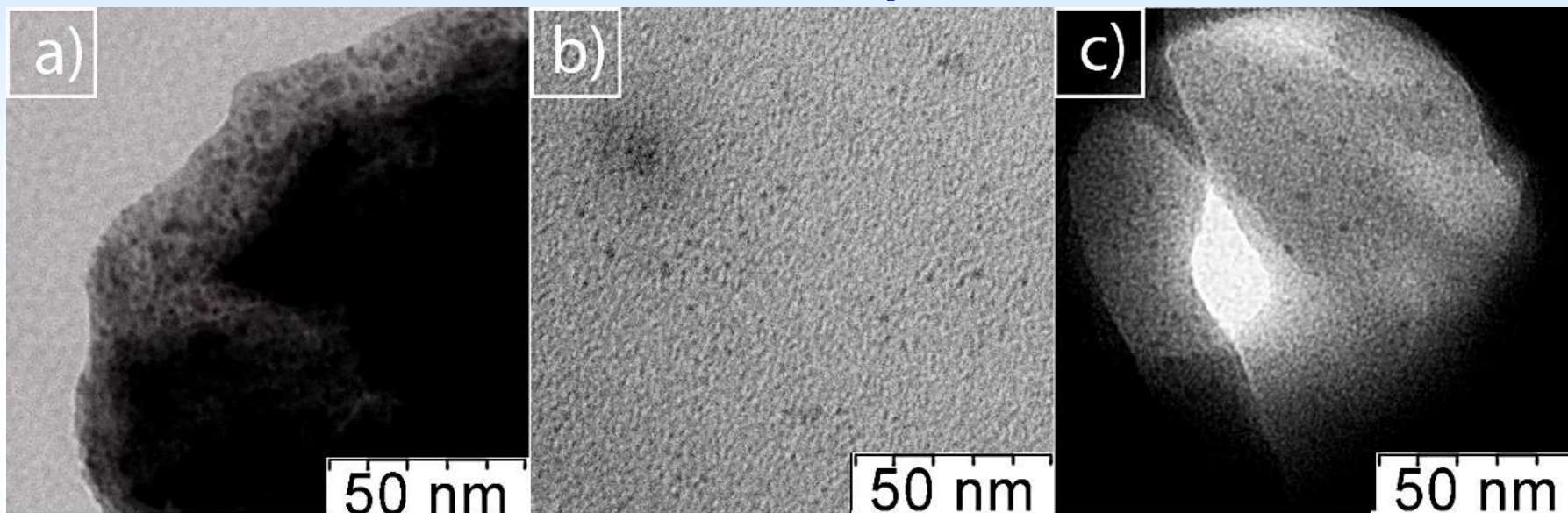
# Композиты хитозана с наночастицами Cu



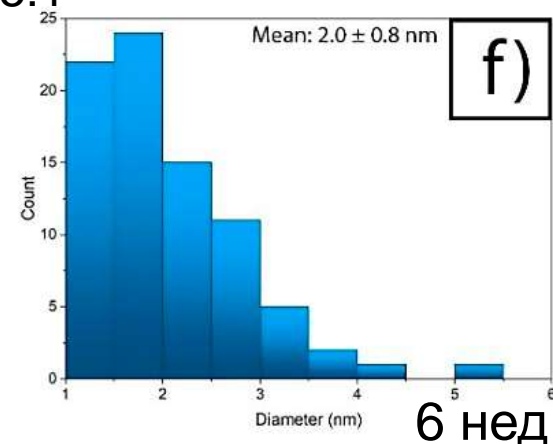
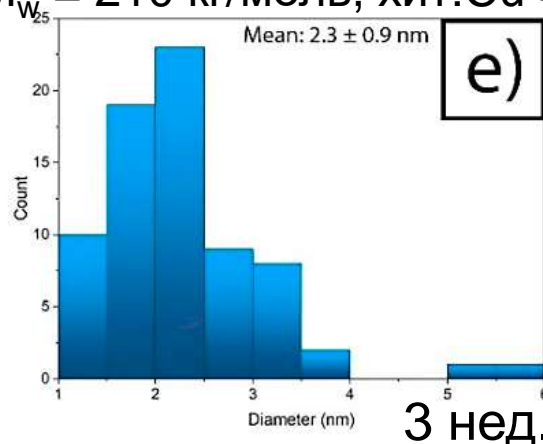
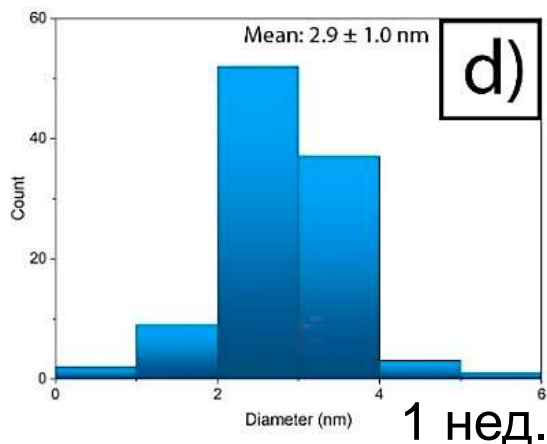
реологические исследования  
 $M_w = 210$  кг/моль, хит:Cu = 5:1

УФ-вид спектроскопия  
хит:Cu = 10:1

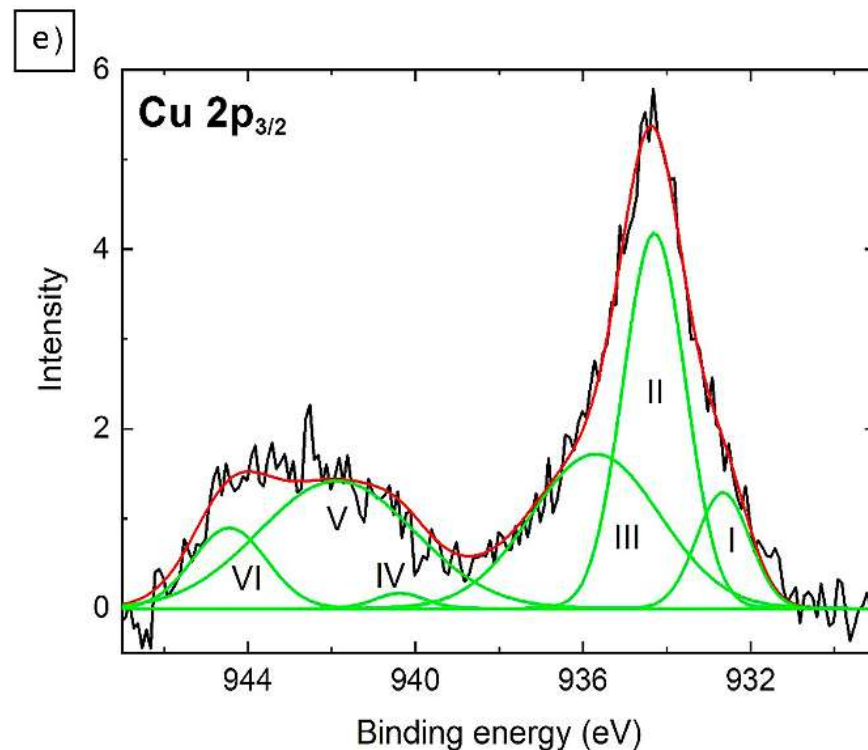
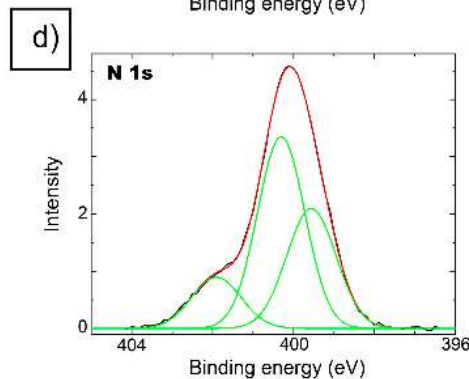
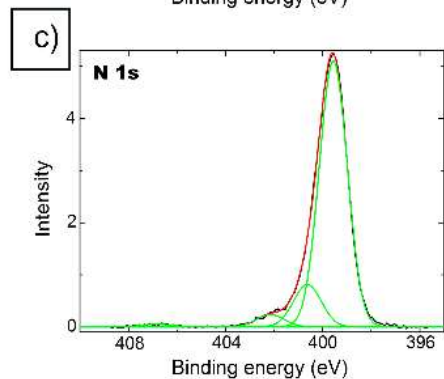
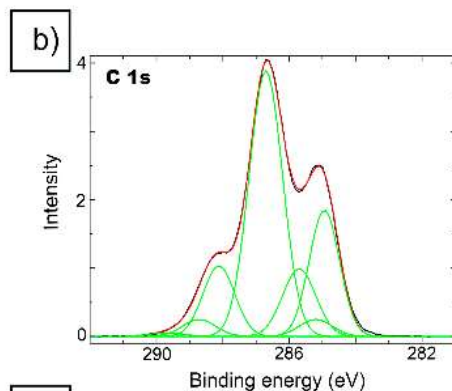
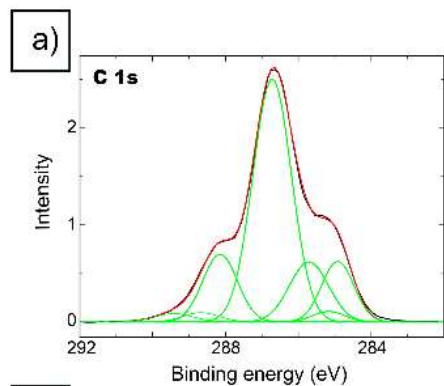
# Композиты хитозана с наночастицами Cu



$M_w = 210$  кг/моль, ХИТ:Cu = 5:1



# Композиты хитозана с наночастицами Cu



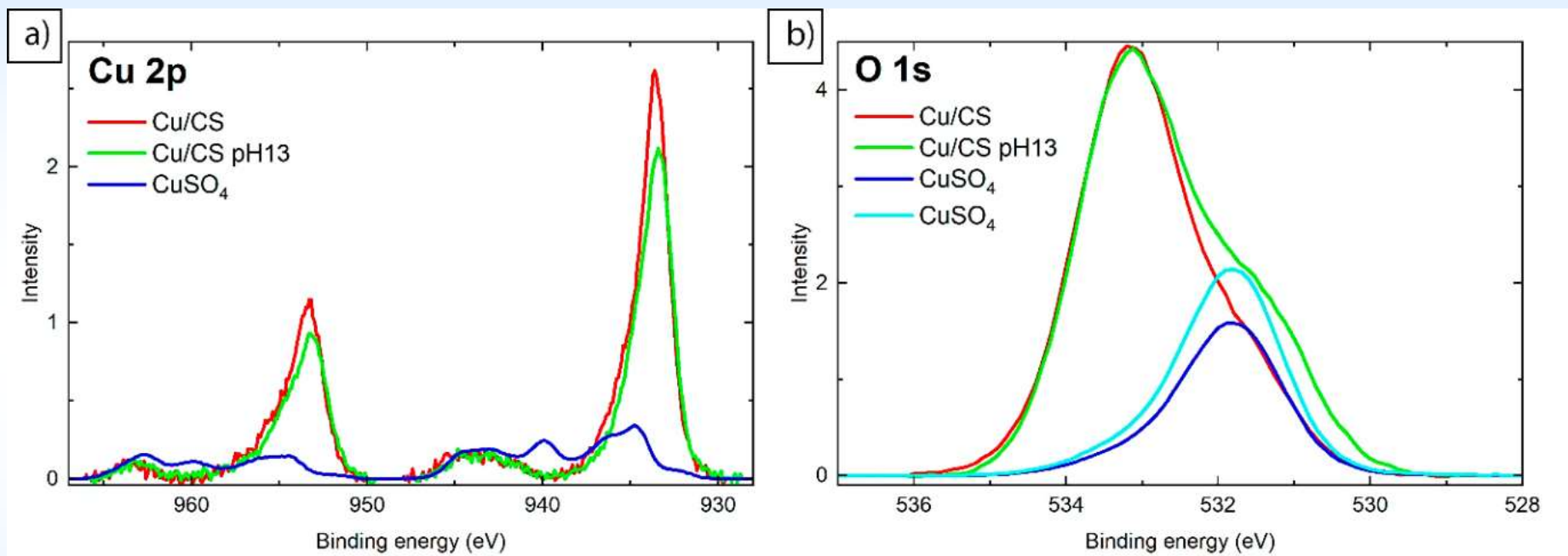
ЧИСТЫЙ ХИТОЗАН

КОМПОЗИТ ХИТ:Cu = 5:1  
1 неделя

# Композиты хитозана с наночастицами Cu

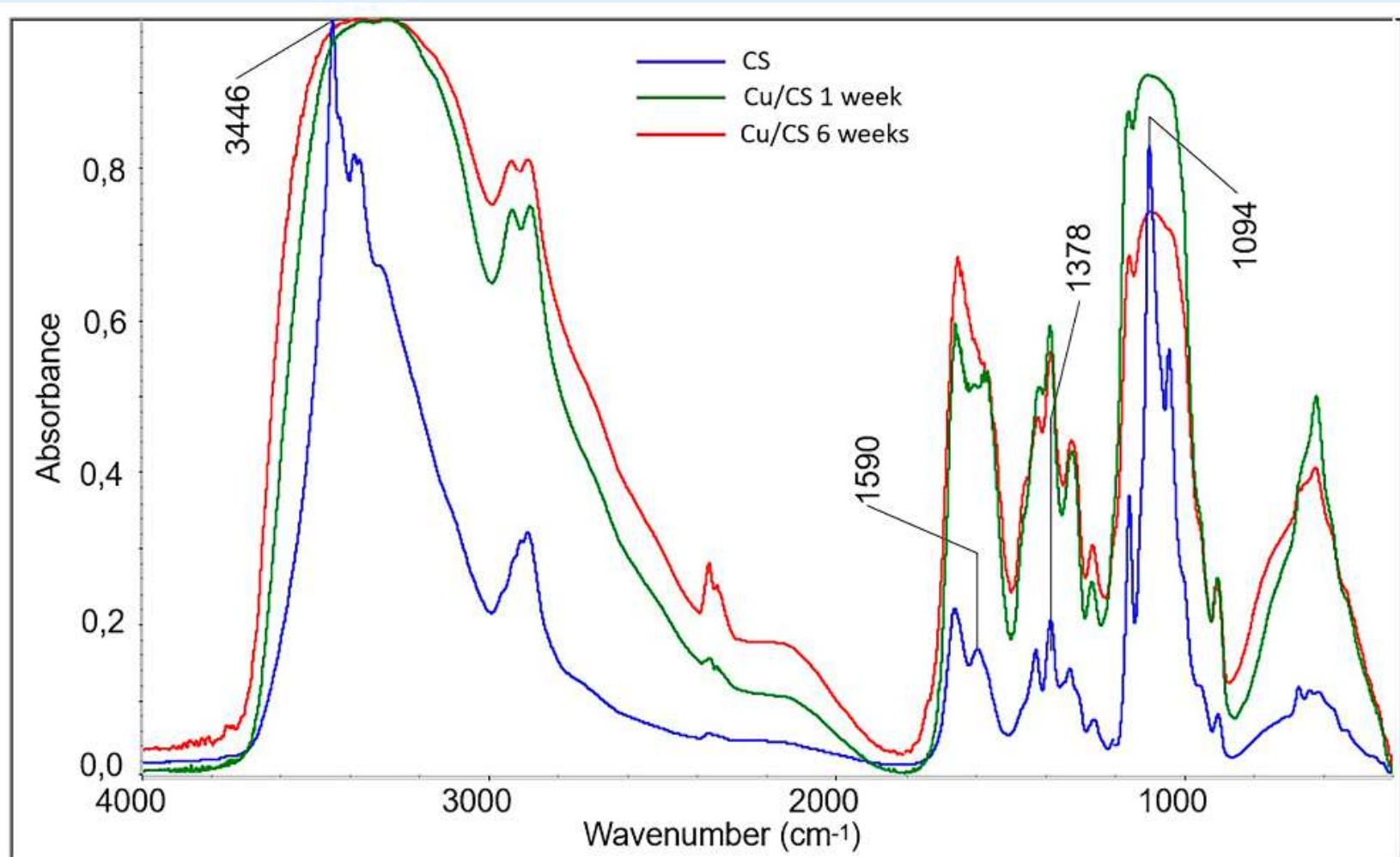
Sample		C 1s								N 1s			
	Group	C-C/ C-H	CH <sub>3</sub> - C(O)	C-N	C-OH	O-C-O	C(O)N	C(O)O	CO <sub>3</sub> ,	NH <sub>2</sub>	N(O)C	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> , ONO <sub>2</sub>
	Peak	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	N1	N2	N3	N4
CS	Eb (eV)	284.93	285.18	285.72	286.73	288.16	288.68	-	289.44	399.57	400.64	402.16	406.9
	W (eV)	0.88	0.88	1.07	1.06	1	1	-	1.1	1.15	1.15	1.15	1.24
	Irel	0.11	0.02	0.14	0.55	0.14	0.02	-	0.02	0.82	0.13	0.04	0.01
	Eb (eV)	284.96	285.22	285.75	286.73	288.14	288.72	289.72	-	399.58	400.33	401.93	-
Cu/CS	W (eV)	0.91	1.00	1.00	1.02	0.96	1.00	1.00	-	1.22	1.17	1.22	-
	Irel	0.21	0.03	0.12	0.48	0.12	0.03	0.01	-	0.34	0.52	0.14	-
	Eb (eV)	284.8	-	-	286.4	-	-	288.9	-	-	-	-	-

# Композиты хитозана с наночастицами Cu



Sample	O	C	N	Cu	S	Na
хит:Cu	25.3	67.4	4.7	1.0	0.9	-
хит:Cu pH13	23.7	68.9	4.0	1.1	-	1.5

# Композиты хитозана с наночастицами Cu

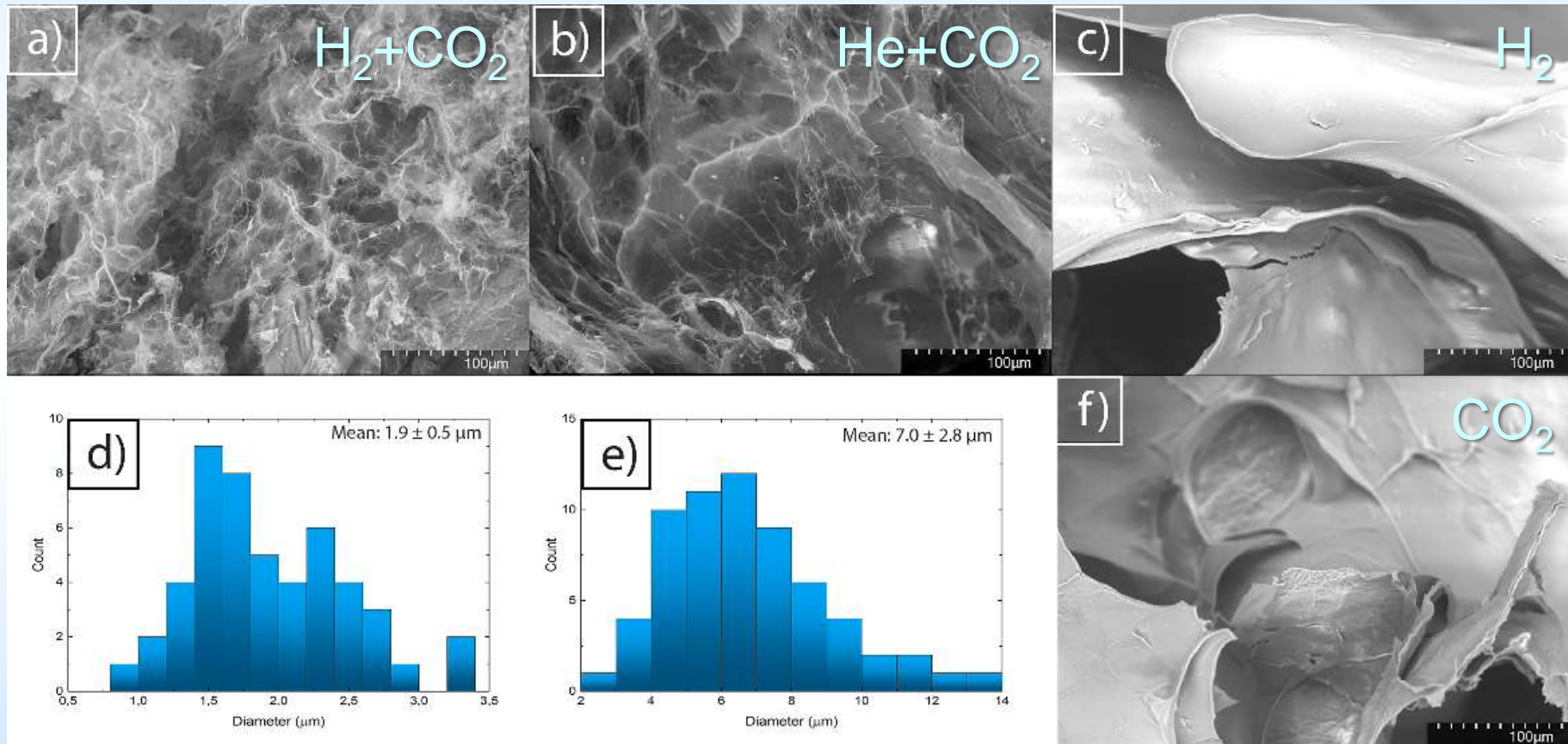


# Композиты хитозана с наночастицами Cu

Sample	Zone (mm)	
	<i>B.subtilis</i> ATCC 6633	<i>C.albicans</i> ATCC 2091
Cu/CS	28	17
Amoxiclav/clavulonic acid 20/10 µg	40	-
Amphotericin B 40 µg	-	15

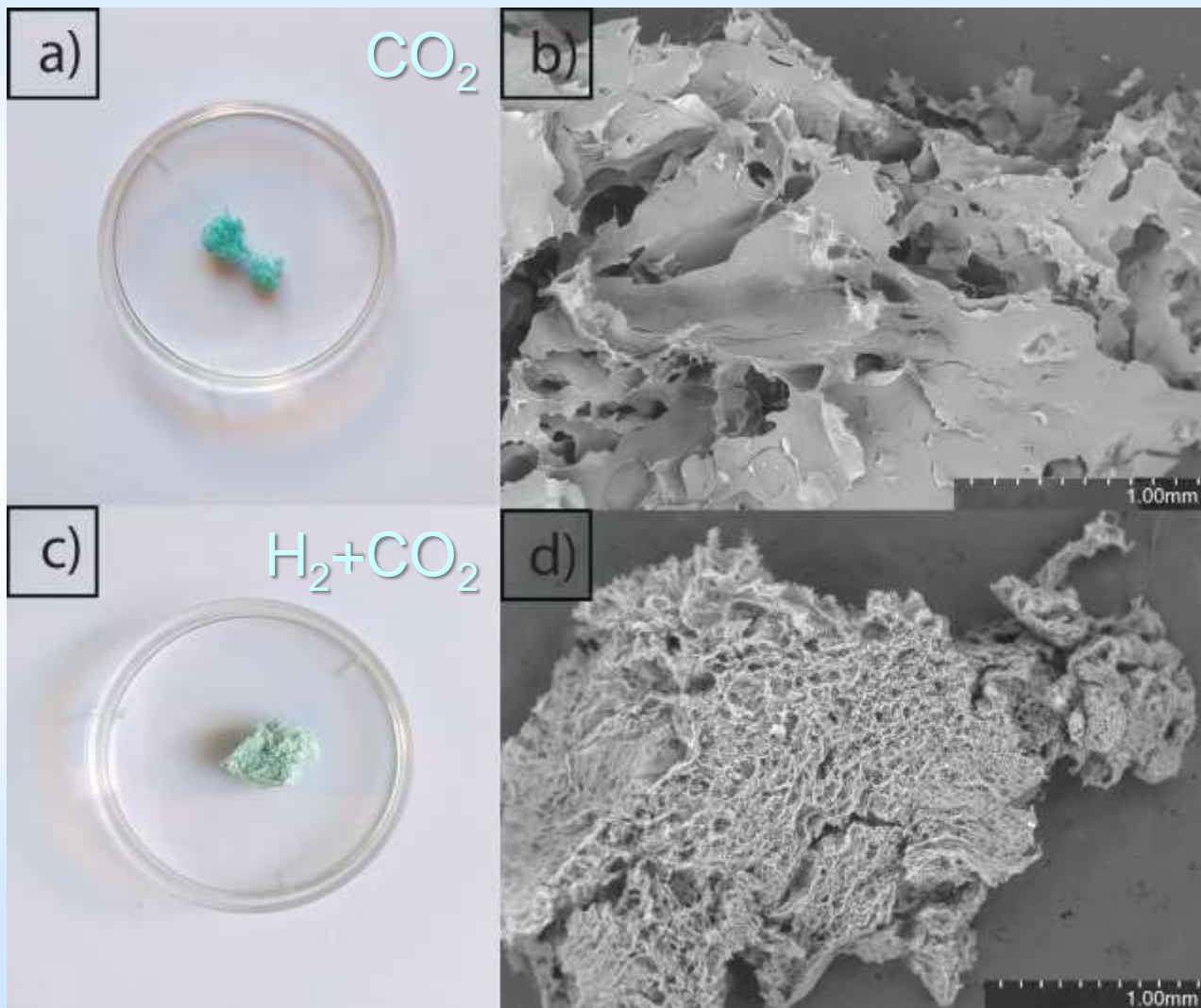


# Композиты хитозана с наночастицами Cu



хит:Cu = 5:1, M<sub>w</sub> = 210 кг/моль

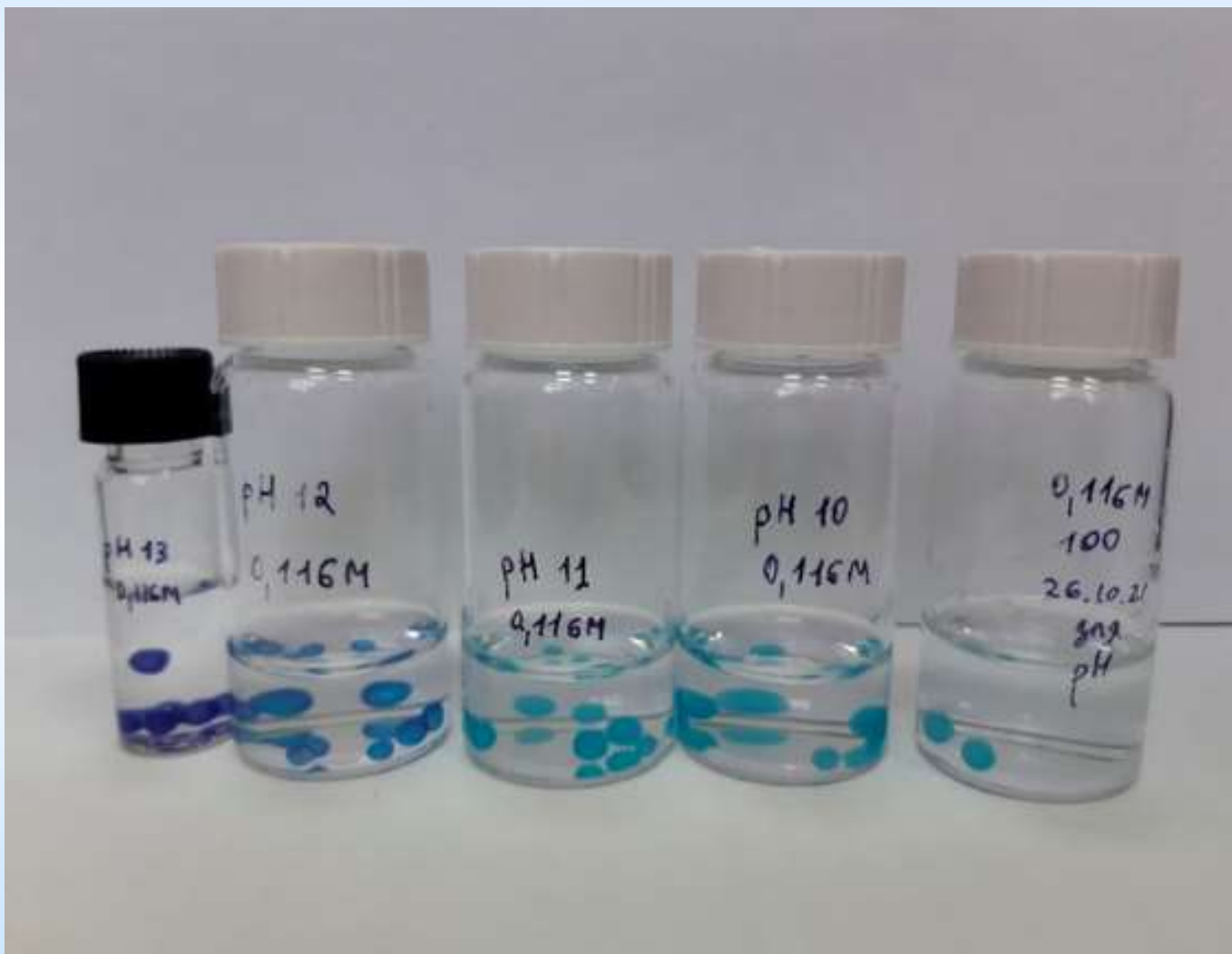
# Композиты хитозана с наночастицами Cu



ХИТ:Cu = 5:1  
 $M_w = 210$   
кг/моль

ВЫШЕ  
ПОРИСТОСТЬ  
МЕНЬШЕ  
ПЛОТНОСТЬ

# Композиты хитозана с наночастицами Си

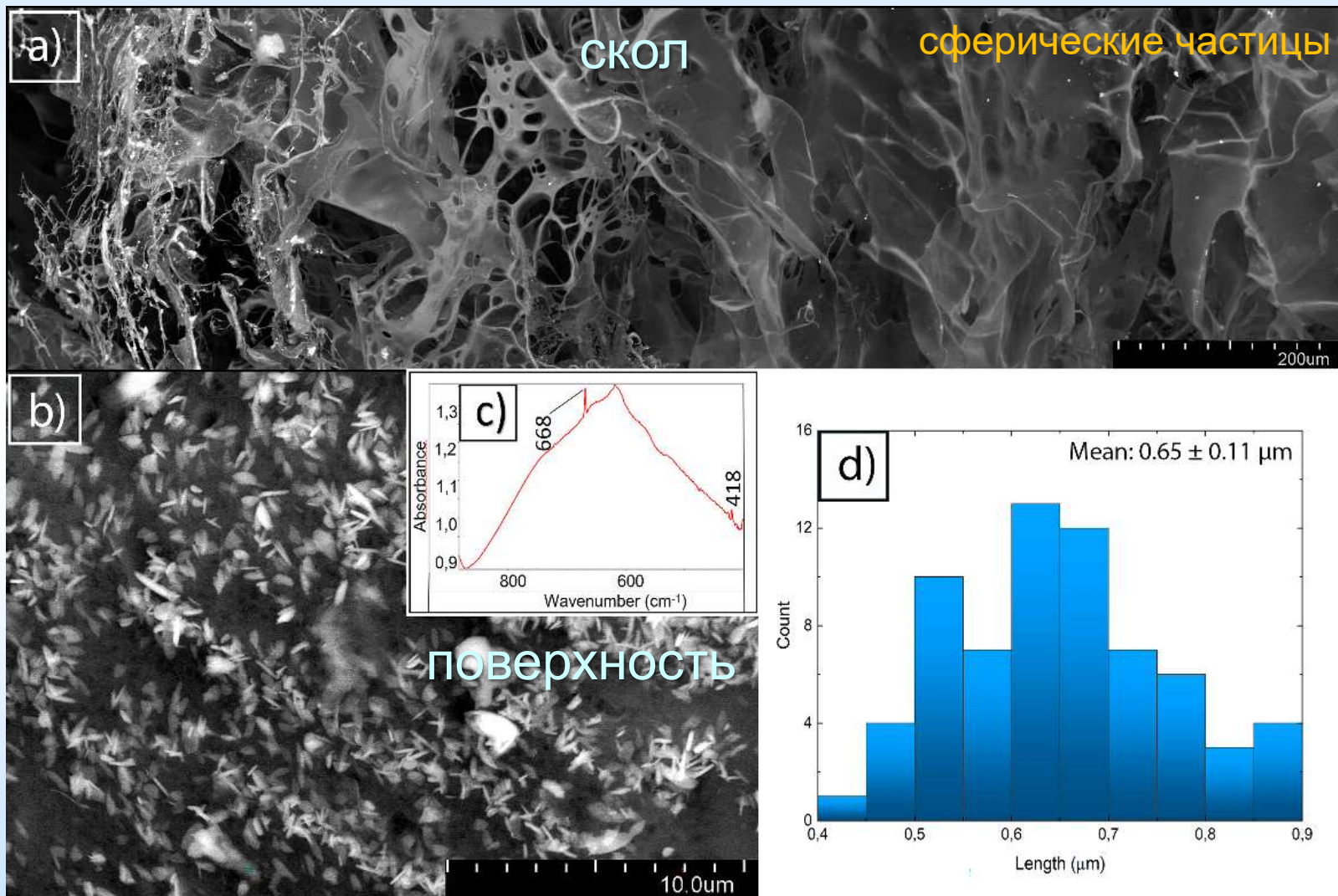


сферические  
частицы  
композита  
100 мкл,  
экспозиция при  
разных pH

$M_w = 1300$  кг/моль,

Stamer et al. // *Molecules* **2022**, 27, 7261

# Композиты хитозана с наночастицами Си



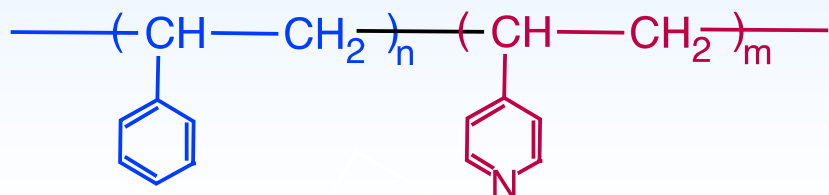
СЭМ

$M_w = 1300$  кг/моль,

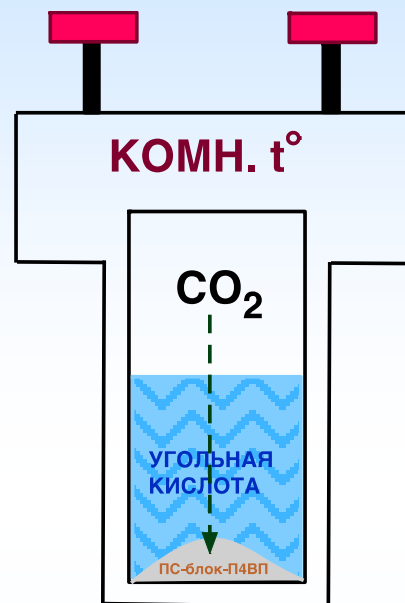
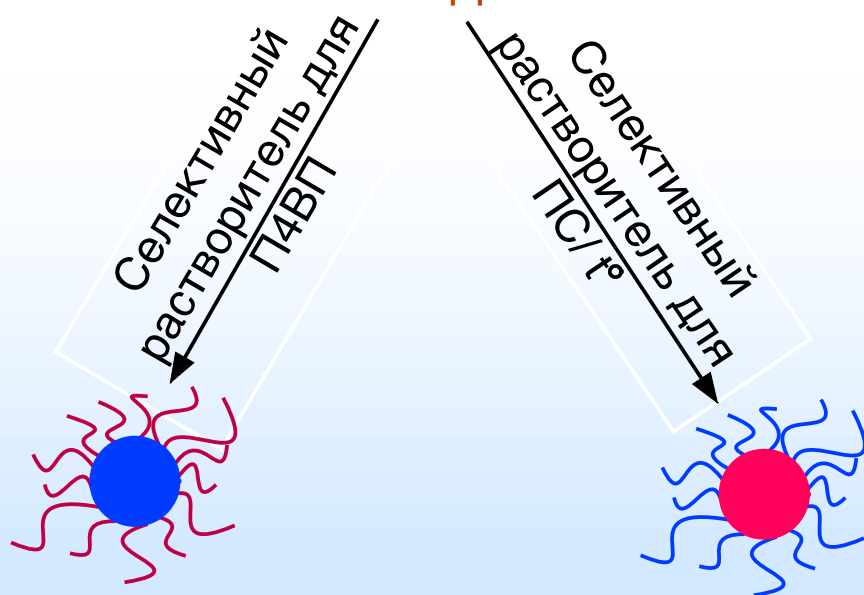
Stamer et al. // *Molecules* 2022, 27, 7261

# Поли-4-винилпиридин: растворимый **поликатион** в кислых водных средах (растворы угольной кислоты)

Самоорганизация блок-сополимера  
ПС-блок-П4ВП в сферические  
мицеллы



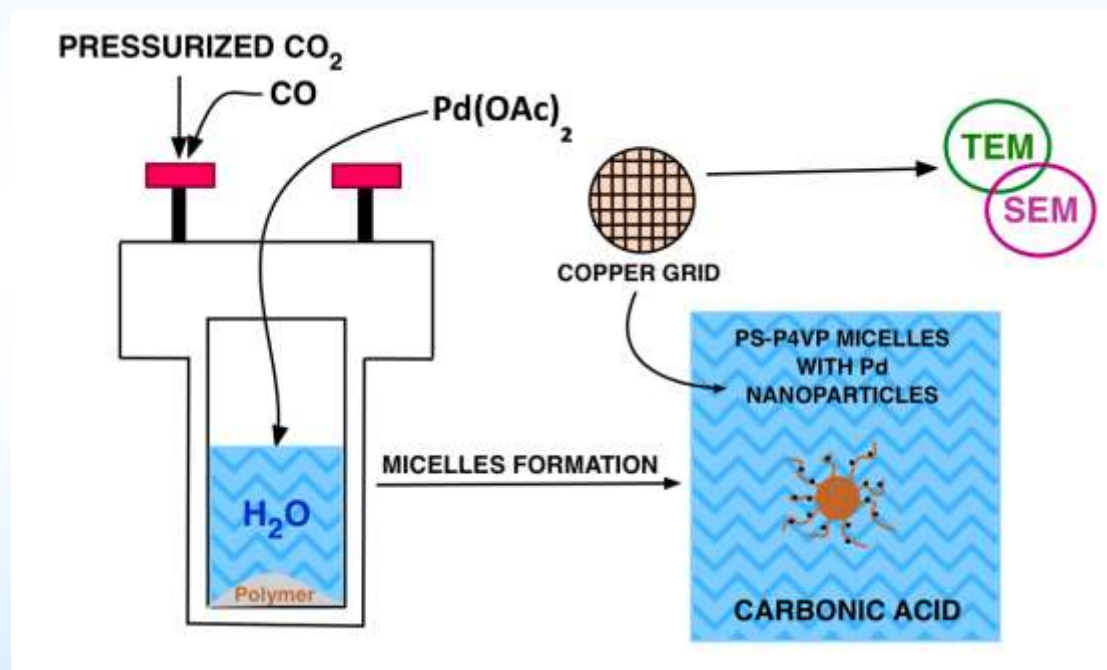
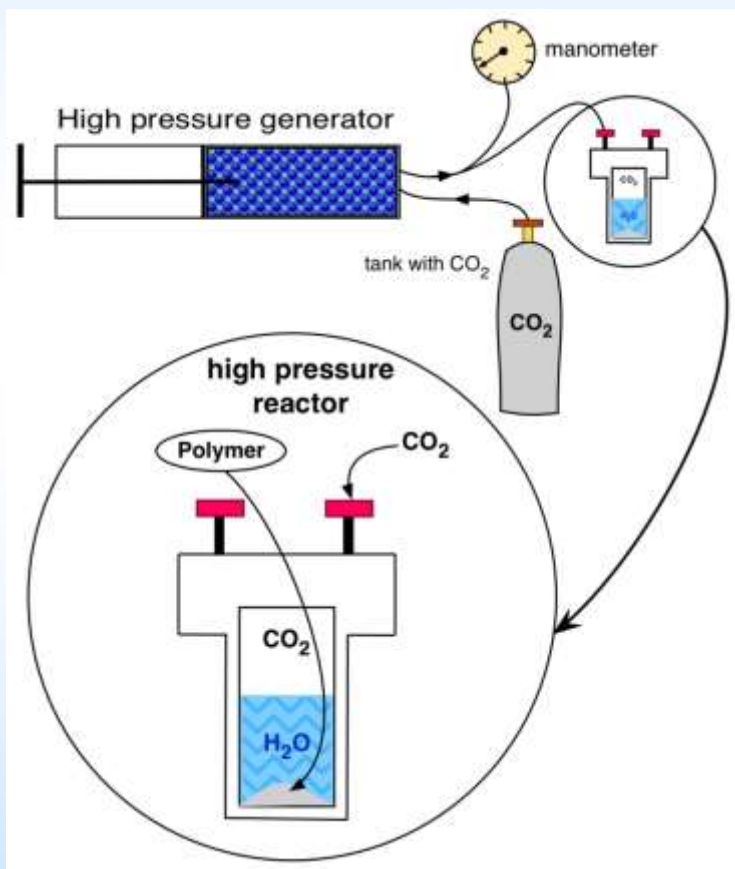
ОРГАНИЧЕСКИЙ ПРЕДРАСТВОРИТЕЛЬ



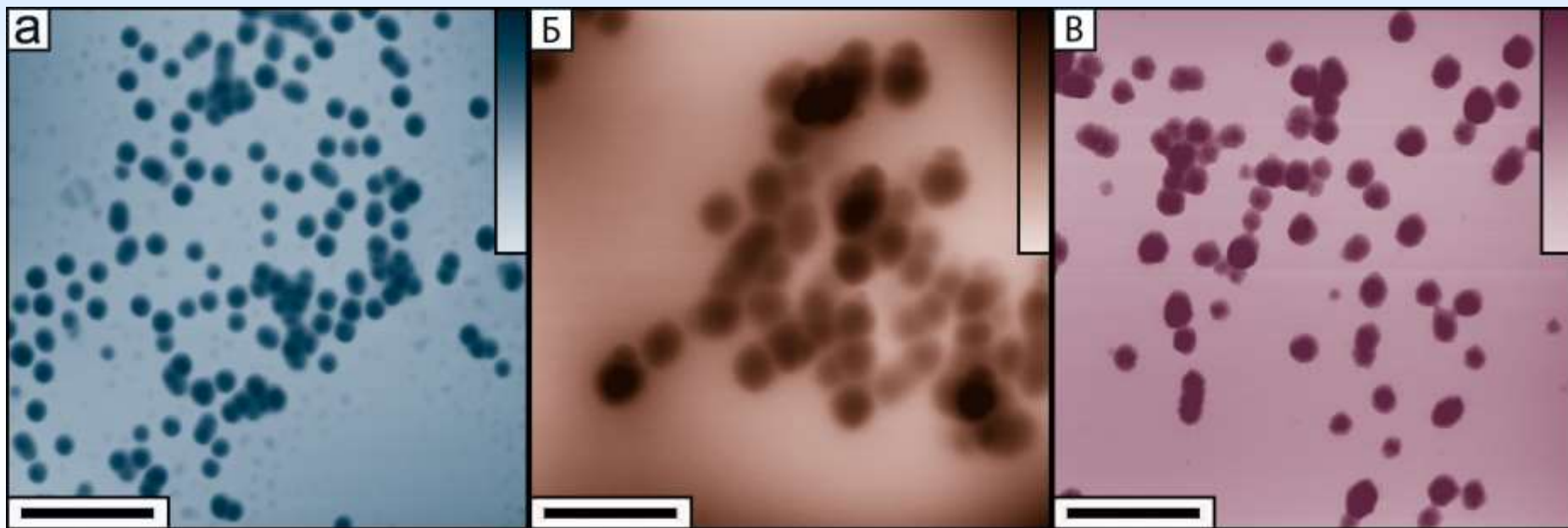
**ПЛАСТИФИКАЦИЯ!**

- ✓ Одностадийный подход к созданию **мицелл ПС-блок-П4ВП** в растворах самонейтрализующейся при декомпрессии среды – раствора **угольной кислоты**

# Формирование мицелл P4VP в присутствии угольной кислоты и декорирование наночастицами Pd



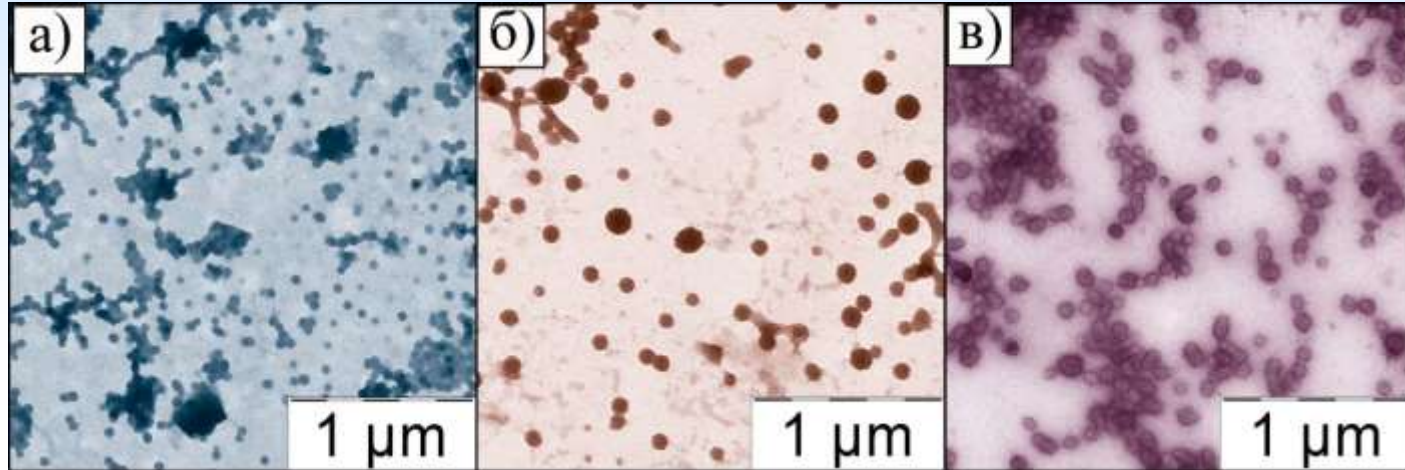
# Самоорганизация сополимера **ПС-блок-П4ВП** с поликатионным в присутствии угольной кислоты П4ВП блоком: морфология, наблюдения АСМ



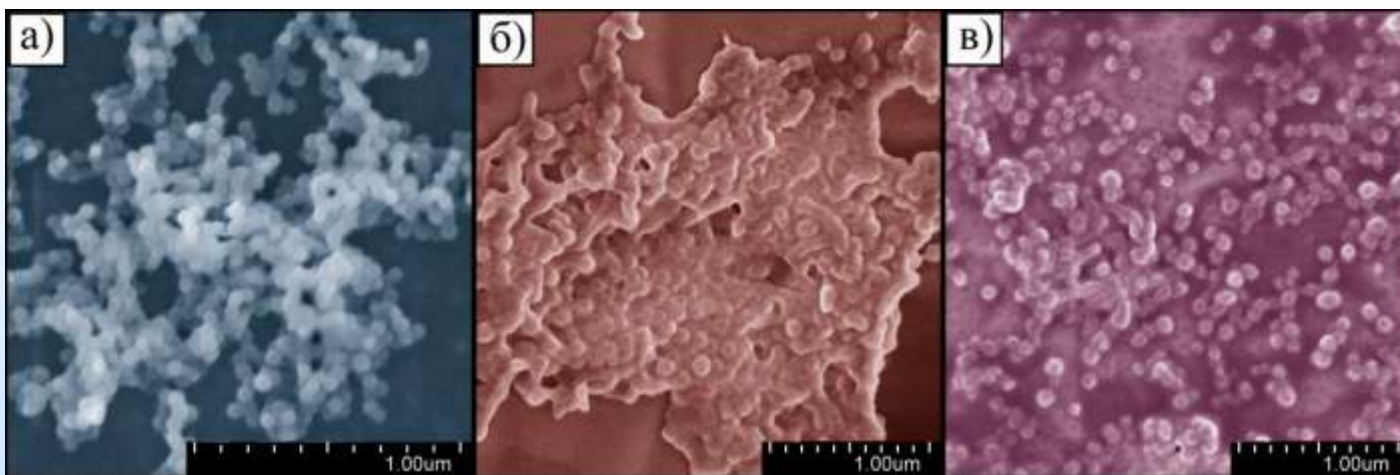
АСМ изображения **мицелл ПС-блок-П4ВП** на поверхности слюды, адсорбированных из раствора **угольной кислоты** ( $p(\text{CO}_2) = 300$  атм,  $T = 25$  °С,  $C = 0,1$  мг/мл). Образцы различаются по молекулярной массе блоков: а) ПС – 16 кг/моль, П4ВП – 12 кг/моль, б) ПС – 50 кг/моль, П4ВП – 22 кг/моль, в) ПС – 50 кг/моль, П4ВП – 61 кг/моль. Размер кадра  $2 \times 2$  мкм<sup>2</sup>, шкала высот: 100 нм, масштабная линия: 500 нм

# Мицеллы ПС-блок-П4ВП, сформированные в присутствии угольной кислоты: морфология, результаты ПЭМ и СЭМ

ПЭМ изображения мицелл ПС-блок-П4ВП на поверхности углеродной пленки-подложки, адсорбированных из раствора в угольной кислоте ( $p(\text{CO}_2) = 300 \text{ атм}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $C = 0,1 \text{ мг/мл}$ ). Образцы различаются по молекулярной массе блоков: а) ПС – 16 кг/моль, П4ВП – 12 кг/моль, б) ПС – 50 кг/моль, П4ВП – 22 кг/моль, в) ПС – 50 кг/моль, П4ВП – 61 кг/моль. Масштабная линия 1 мкм



СЭМ изображения мицелл ПС-блок-П4ВП на поверхности углеродной подложки, адсорбированных из раствора в угольной кислоте ( $p(\text{CO}_2) = 300 \text{ атм}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $C = 0,1 \text{ мг/мл}$ ). Образцы различаются по молекулярной массе блоков: а) ПС – 16 кг/моль, П4ВП – 12 кг/моль, б) ПС – 50 кг/моль, П4ВП – 22 кг/моль, в) ПС – 50 кг/моль, П4ВП – 61 кг/моль. Масштабная линия 1 мкм



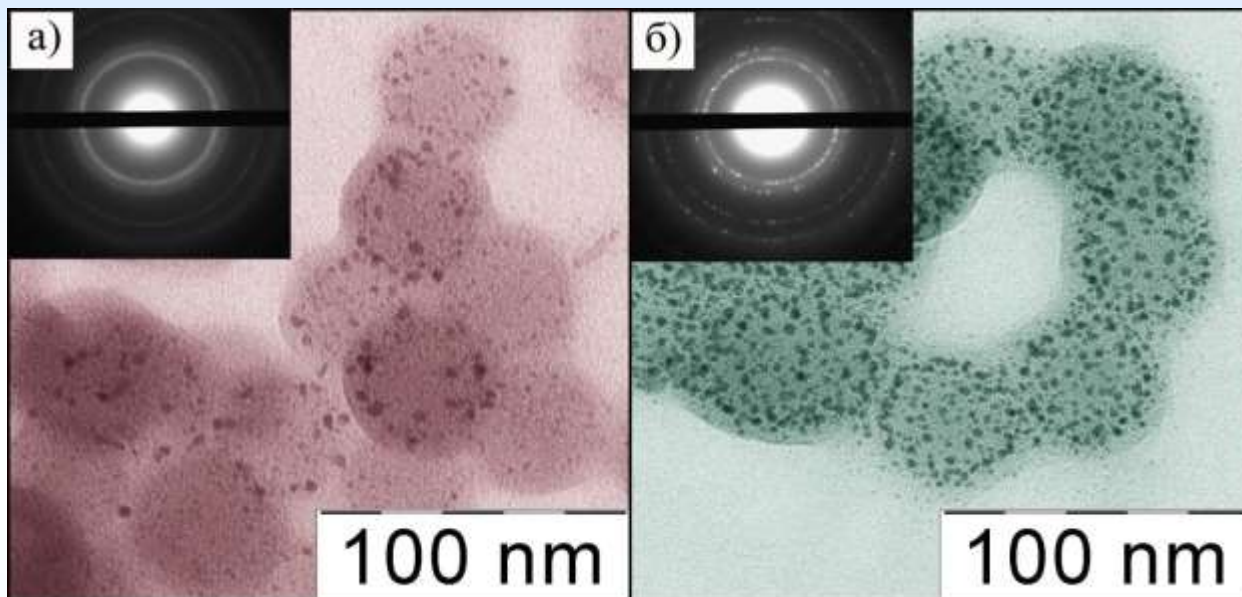


# Размеры мицелл, полученные разными экспериментальными методами: сопоставление и сравнение с теоретическими

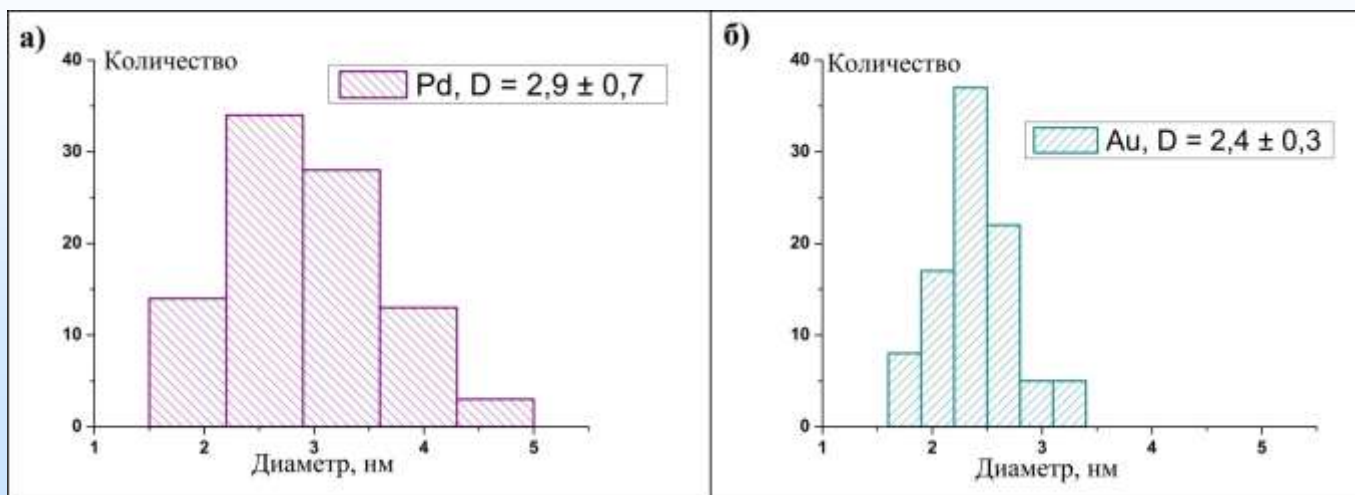
Соотношение длин звеньев ПС/П4ВП	АСМ, измерение ширины	АСМ, измерение высоты	ПЭМ	СЭМ	ДРС	Теоретические вычисления*
150/110	41 ± 5 нм	22 ± 2 нм	24 ± 3 нм	28 ± 3 нм	48 ± 5 нм	22 нм
480/210	71 ± 9 нм	30 ± 7 нм	33 ± 5 нм	48 ± 6 нм	88 ± 11 нм	49 нм
510/580	50 ± 8 нм	35 ± 8 нм	32 ± 5 нм	45 ± 7 нм	97 ± 9 нм	51 нм

\* рассчитанные радиусы ядра на основе модели из работы [Shusharina et al.// Macromolecules 29 (1996) 3167-3174]

# Использование мицелл ПС-блок-П4ВП, сформированных в растворах угольной кислоты, в качестве субстрата для наночастиц Pd/Au



Микрофотографии мицелл ПС-блок-П4ВП (ПС– 16 кг/моль, П4ВП– 12 кг/моль ) с локализованными в короне наночастицами и электронные дифрактограммы с рефлексами, соответствующими металлическому а) Pd и б) Au. Мицеллы адсорбированы на поверхность углеродной плёнки-подложки из растворов в угольной кислоте.



Характерные размеры наночастиц а) палладия, б) золота, локализованных в короне мицелл ПС-блок-П4ВП в растворах в угольной кислоте