

ХИМИЯ

УДК 541.138:512.952

**С. А. Саргисян¹, К. С. Маргарян², Т. С. Саргсян²,
И. Г. Агаджанян¹**

**Электрохимический синтез нанокompозитов золота на
основе 1-винилимидазола и кротоновой кислоты**

(Представлено академиком Л. А. Тавадяном 23/IV 2019)

Ключевые слова: *1-винилимидазол, кротоновая кислота, электрохимическая сополимеризация, электролиз золотосодержащих нанокompозитов.*

В последние годы повышенный интерес к композитам наночастиц металлов связан с их необычными физическими и химическими свойствами по сравнению с массивным металлом. Такие нанокompозиты применяются в катализе, биомедицине, электронике и др. [1-5]. Наночастицы металлов термодинамически неустойчивы и одним из основных механизмов стабилизации наноразмерных частиц является их включение в полимерные матрицы, которые препятствуют их агрегации. Жесткость и прочность защитного полимерного слоя, его пространственная протяженность, а также взаимодействие полимера с металлической частицей являются основными характеристиками эффективности стабилизации наноразмерных частиц (НРЧ).

В качестве полимерной матрицы можно использовать полимеры и сополимеры 1-винилимидазола (ВИМ), поскольку они являются биосовместимыми, нетоксичными ($LD_{50} > 3500 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$), водорастворимыми полимерами, обладающими химической и термической стабильностью [7, 8].

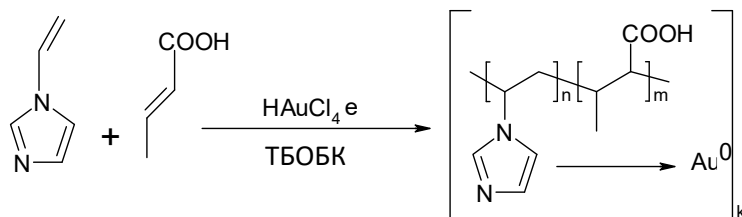
В настоящей работе впервые обсуждаются результаты электрохимического синтеза металлополимерных композитов и покрытий на чисто железном и стальном электродах при совмещении процесса электрохимической иницированной (со)полимеризации ВИМ с кротоновой кислотой (КК) и катодным выделением металлов.

Нами показано, что при электролизе водных или водно-этанольных растворов ВИМ и КК или их смесей при различных их соотношениях в присутствии HAuCl_4 формируются нанокompозиты и нанокompозитные покрытия с содержанием золота, преимущественно в присутствии инициа-

тора пероксидного типа, например 4-третбутилперокси-4-оксобутиновой кислоты (ТБОБК), потенциал электровосстановления которого близок к потенциалу выделения металлов -0.6-1.2 В (х.с.э).

В ИК спектрах полученных нанокомпозитов обнаружена серия полос поглощения в областях 628, 680, 915 см^{-1} относящиеся к плоскостным деформационным колебаниям имидазольного кольца; 1080,1285,1430,1540 см^{-1} – скелетное колебание гетерокольца [9].

Интенсивная полоса в ИК-спектрах при 1710 см^{-1} свидетельствует о том, что в сополимерах карбоксильная группа КК находится в неионизированной форме. При переходе от сополимеров к нанокомпозитам с наночастицами золота видно, что количество неионизированных карбоксильных (-COOH) групп существенно снижается и при этом появляется новая полоса поглощения при 1575 см^{-1} характерная валентным колебаниям карбоксилат-аниона (-COO⁻). Исчезновение полосы поглощения – C=C-связи винильной группы при 1650 см^{-1} свидетельствует о протекании сополимеризации с раскрытием двойных связей. Полученные в работе данные свидетельствуют о том, что образуется композит следующего строения:



По данным рентгенофазового анализа (рис 1.) серия полос, соответствующих золоту, подтверждает включение частиц *Au* в полимерную матрицу при формировании композита.

Синтезированные пленки с включением золота имеют сиреневую окраску, что подтверждает наличие в них золота.

Наличие в полимерной матрице частичек золота подтверждено визуально, а также по данным рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии.

Анализ полученных результатов исследований (табл. 1) показал, что при увеличении в водной мономерной композиции концентрации *HAuCl₄*, размер выделяющихся в композите и в пленке частиц золота возрастает. Видно, что при концентрации 1.2 ммоль/л золотохлористоводородной кислоты наибольшее количество частиц золота имеет радиус около 5.0 нм, тогда как при концентрации 2.5 ммоль/л этот показатель достигает примерно 6.5 нм.

С помощью оптической просвечивающей микроскопии определены размеры и форма частиц золота в композите, а также визуализировано явление агрегирования восстановленных в полимерном композите и пленке частиц металла (рис. 2).

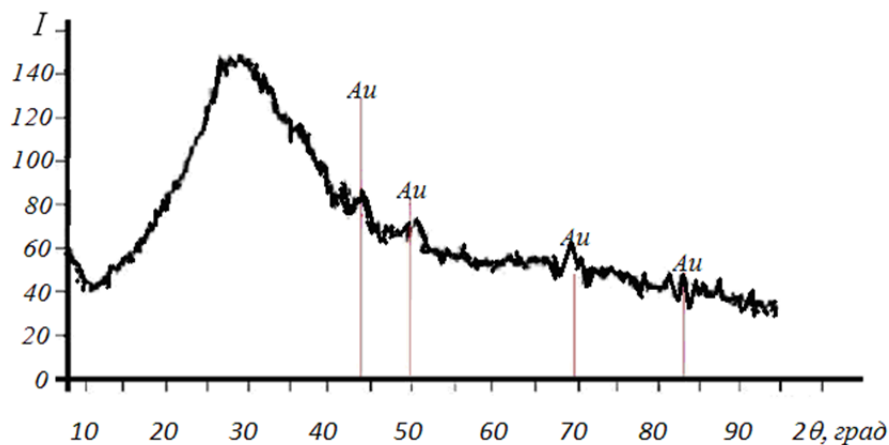


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма полимерного нанокompозита; 2θ – угол Брега, I – интенсивность (от.ед.).

В композитной пленке обнаружены частицы золота сферической формы размером от 5.12 до 6.78 нм (а), которые объединяются в более крупные агрегаты размером 46-52 нм (б) (рис. 2).

Таблица 1

| $C_{(HAuCl_4)}$, ммоль/л | 1.2 | 2 | 2.5 |
|---------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Радиус, нм | 5.23 ± 0.26 | 5.56 ± 0.15 | 6.37 ± 0.31 |

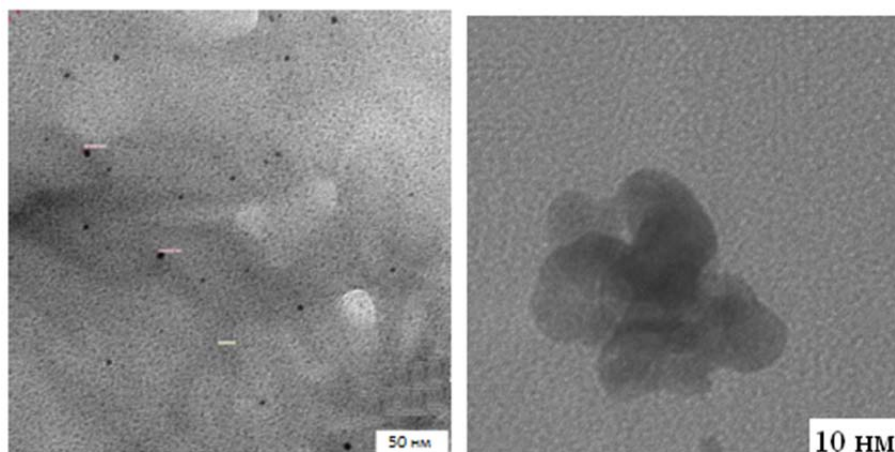


Рис. 2. Микрофотографии сополимерной пленки (ВИМ и КК) с включением наночастиц золота.

Удельная электропроводность нанокompозитных полимерных пленок на основе сополимера ВИМ-КК увеличивается на три порядка по сравнению с исходными сополимерами – $7.6 \cdot 10^{-9}$ - $8.1 \cdot 10^{-7}$ См/м. Повышение элек-

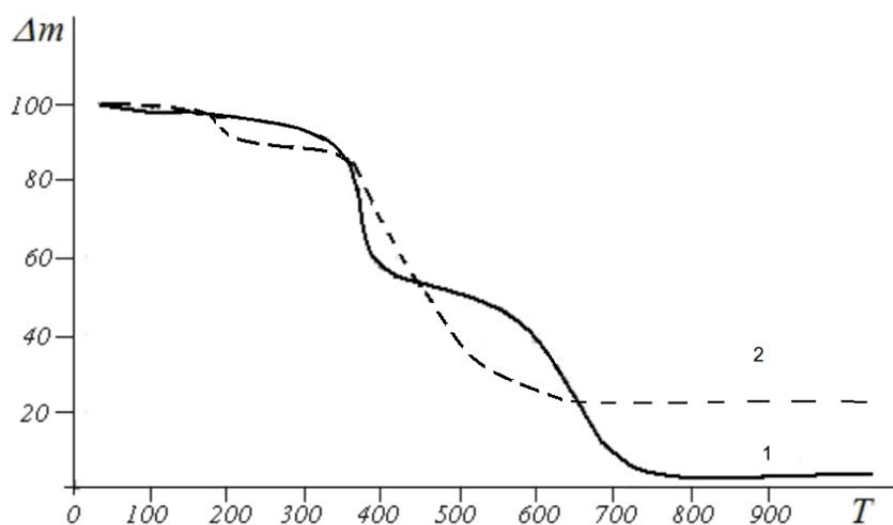
тропроводности по всей вероятности обусловлено вкладом в общую электропроводность отдельных локальных туннельных токов, возникающих в этих образцах между электропроводящими частичками металлического золота, близко расположенными в диэлектрической полимерной матрицы, аналогично [10].

Исследование термических свойств синтезированных композитов с наночастицами золота показывает, что в температурном интервале $\approx 200-300^\circ\text{C}$ нанокompозит на 5-10% менее термостабилен, чем исходный сополимер ВИМ-КК (рис. 3).

В интервале температуре $\approx 350-500^\circ\text{C}$ происходит полное разложение полимерной составляющей нанокompозитов с потерей массы $\approx 65\%$. Характер термического разложения нанокompозитов значительно отличается по характеру и стадийности от деструкции исходного сополимера ВИМ-КК, термодеструкция которого заканчивается при $\approx 680^\circ\text{C}$.

Наблюдаемые изменения, вероятно, являются следствием каталитических свойств металлических наночастиц, которые проявляются в процессе ускорения окислительной термодеструкции полимерной матрицы. Аналогичные явления наблюдаются в работах [10, 11].

Рис. 3. Термогравиметрические кривые исходного сополимера ВИМ-КК (1) и полимерного нанокompозита с *Au*-наночастицами (2); Δm – потеря массы (%), T – температура ($^\circ\text{C}$).



Экспериментальная часть. Электрохимический синтез проводили в стеклянных электролизерах без диафрагмы при потенциалах $-0.6-1.2\text{В}$ (х.с.э.). ИК-спектры полимеров и нанокompозитов снимали на спектрометрах «Spercod M-80» и «Bruker Vertex 70», используя мелкодисперсные порошки, запрессованные в таблетки с KBr . Электронные микрофотогра-

фии получены на оптическом микроскопе «Ахиорлан2», «CarlZeiss» (Германия). Рентгенографический анализ выполнен на порошковом дифрактометре «D8 ADVANCE» (Cu-излучения). Содержание металла в нанокompозитах определяли методом элементного и атомно-абсорбционного анализа на спектрометре «Perkin Elmer Analyst 200».

Термогравиметрический анализ выполняли на дериватографе фирмы «МOM» (Венгрия), скорость повышения температуры – 5 град. мин⁻¹.

1-винилидазол синтезировали по методике, описанной в работе [12], а кротоновую кислоту марки (х.ч.) очищали методом сублимации.

¹Национальный политехнический университет Армении

²Ереванский государственный медицинский университет им. М. Гераци
e-mail: artsar86@mail.ru

**С. А. Саргисян, К. С. Маргарян, Т. С. Саргсян,
И. Г. Агаджанян**

Электрохимический синтез нанокompозитов золота на основе 1-винилимидазола и кротоновой кислоты

На чисто железном и стальном электродах синтезированы золотосодержащие нанокompозиты и нанокompозитные пленки на основе-1-винилимидазола и кротоновой кислоты при электрохимической (со)полимеризации в присутствии пероксидного инициатора 4-третбутилперокси-4-оксобоутиновой кислоты. Состав и структура нанокompозитов и пленок установлены рентгеноструктурным, термогравиметрическим, ИК-спектроскопическим элементным и атомно-абсорбционным методами. Установлено, что при увеличении в электролите концентрации золотохлористоводородной кислоты, размер выделяющихся в композите и пленке частиц золота возрастает.

**Ս. Հ. Մարգարյան, Կ. Ս. Մարգարյան, Տ. Ս. Մարգարյան,
Ի. Գ. Աղաջանյան**

Ոսկու նանոկոմպոզիտների էլեկտրաքիմիական սինթեզ 1-վինիլիմիդազոլի և կրոտոնաթթվի հիման վրա

Մաքուր երկաթ և պողպատի էլեկտրոդների վրա էլեկտրաքիմիական եղանակով սինթեզվել են ոսկի պարունակող նանոկոմպոզիտներ և ծածկույթներ 1-վինիլիմիդազոլի և կրոտոնաթթվի հիման վրա՝ օգտագործելով պերօքսիդային տիպի հարուցիչ: Նանոկոմպոզիտների և ծածկույթների կազմը և կառուցվածքը հաստատվել են ռենտգենկառուցվածքային, թերմոգրավիմետրիական, ԻԿ-սպեկտրոսկոպիական և ատոմադստրբցիոն եղանակներով: Հաստատված է, որ էլեկտրոլիտի մեջ $HAuCl_4$ -ի կոնցենտրացիայի ավելացման հետ կոմպոզիտում և կոմպոզիտային ծածկույթում ավելանում են ոսկու նանոմասնիկների քանակությունը և չափսերը:

S. H. Sargsyan, K. S. Margaryan, T. S. Sargsyan, I. G. Agajanyan

Electrochemical Synthesis of Gold Nanocomposites Based on 1-vinylimidazole and Crotonic Acid

On pure iron and steel electrodes, gold-containing nanocomposites and films based on 1-vinyl-imidazole and crotonic acid are synthesized in electrochemical (co) polymerization in the presence of a peroxide-type initiator, 4-tert-butyl peroxy-4-oxobutic acid. The composition and structure of nanocomposites and films were established by X-ray diffraction, thermogravimetric, IR spectroscopic elemental and atomic absorption methods. It has been established that with an increase in the concentration of $HAuCl_4$ in the electrolyte, the size of gold particles released in the composite and in the film increases

Литература

1. Янилкин В. В., Настапова Н. В., Султанова Э. Д. и др. – Изв. РАН. Сер. хим. 2016. № 1. С. 125-132.
2. Magdesieva T. V., Nikitin O. M., Zolotukhina E. V., Vorotyntsev M. A. – Electrochim. Acta. 2014. V. 122. P. 289-295.
3. Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е. Наночастицы металлов в полимерах. М. Химия. 2000. 672 с.
4. Ролдугин В. И. – Успехи химии. 2000. Т. 69. С. 899.
5. Волков В. В., Кравченко Т. А., Ролдугин В. И. – Успехи химии. 2013. Т. 82. С. 465.
6. Sato T. Stabilization of colloid dispersions by polymer adsorption. N.Y. Marcell Dekker. 1980. 357 p.
7. Саргисян С. А., Маргарян К. С., Саркисян А. С. – Хим. ж. Армении. 2012. Т. 65. № 1. С. 126.
8. Маргарян К. С., Саргисян С. А., Саркисян А. С. – ЖПХ. 2016. Т. 89. № 9. С. 1222.
9. Прозорова Г. Ф., Коржова С. А. и др. – Изв. РАН. Сер. хим. 2011. № 4. С. 657.
10. Саргисян С. А., Маргарян К. С., Саркисян А. С. – ЖПХ. 2018. Т. 91. № 2. С. 263.
11. Саргисян С. А., Маргарян К. С., Саркисян А. С. – Доклады НАН РА. 2017. Т. 117. № 2. С. 166.
12. Хачатрян С. Ф., Аттарян О. С., Мацоян М. С. – Хим. ж. Армении. 2005. Т. 58. № 1-2. С. 13