ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИРКУТСКИЙ ИНСТИТУТ ХИМИИ ИМ. А.Е. ФАВОРСКОГО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ТИХОНОВ НИКОЛАЙ ИВАНОВИЧ

РОЛЬ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТРИЦ В ФОРМИРОВАНИИ ПАРАМАГНИТНЫХ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ

02.00.03 – Органическая химия 02.00.04 – Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

> Научный руководитель: кандидат химических наук С.С. Хуцишвили

Иркутск-2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ4
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПАРАМАГНИТНЫХ
МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ НАНОСИСТЕМ И
ПРОБЛЕМАТИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ИХ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ
(ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)9
1.1. Общие тенденции в современной нанохимии и практическое применение
наноразмерных материалов9
1.2. Синтез металлсодержащих органических композиционных
материалов13
1.3. Методы исследования структурных особенностей металлсодержащих
органических наносистем17
1.4. Приложение методов магнитного резонанса к исследованию структуры
наноразмерных материалов
1.4.1. Ядерный магнитный резонанс21
1.4.2. Электронный парамагнитный резонанс
ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ
НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СИНТЕТИЧЕСКИХ И
ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ (ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ)
2.1. Серебросодержащие нанокомпозиты на основе (со)полимеров 1-винил-
1,2,4-триазола
2.1.1. Парамагнетизм серебросодержищих комплексов
2.1.2. Исследование комплексов методом ЯМР и квантовой химии35
2.1.3. Формирование серебросодержащих нанокомпозитов
2.2. Золото- и серебросодержащие бионанокомпозиты на основе веществ
гуминового ряда45
2.2.1. Структурные особенности и парамагнетизм нанокомпозитов на основе
ряда гуминовых веществ47

2.2.2. Изменение спиновой концентрации в процессе синтеза
металлсодержащих органических нанокомпозитов
2.2.3. Формирование кластерной системы в матрице гуминового
вещества55
2.2.4. Нитроксильные радикалы в гуминовых веществах и
металлсодержащих нанокомпозитах на их основе
2.2.5. Исследование термостабильности и физико-химических факторов,
обуславливающих устойчивость нанокомпозитов
2.3. Золото- и железосодержащие нанокомпозиты на основе
галактозосодержащих полисахаридов65
2.3.1. Исследование формирования золотосодержащих нанокомпозитов66
2.3.2. Парамагнитные характеристики золотосодержащих
нанокомпозитов
2.3.3. Магнитные железосодержащие нанокомпозиты на основе природного
полисахарида арабиногалактана74
2.3.4. Изучение карбонизации и развития наносистемы в процессе
термодеструкции железосодержащих нанокомпозитов
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ
3.1. Объекты исследования
3.2. Методика экспериментов и регистрация спектров ЭПР
3.3. Регистрация спектров ЯМР
3.4. Квантово-химические расчеты
ВЫВОДЫ
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

ВВЕДЕНИЕ

В нынешний век нанотехнологий становятся все более актуальными поиски новых материалов, способов получения, структурных исследований и использования многофункциональных органических систем в качестве матриц для металлсодержащих нанокомпозитов. Уникальность последних в значительной степени определяется их принципиально иными свойствами по сравнению с исходными веществами. Эта уникальность тесно связана с формированием и стабилизацией наночастиц в органическом материале, его супрамолекулярной самоорганизацией и стабилизирующими свойствами оригинальной матрицы [1,2]. Кроме того, формирование наноразмерных частиц в органических полимерных матрицах представляет собой сложный многостадийный процесс. Поэтому изучение формирования наносистемы, установление механизмов образования наночастиц, точная характеризация полученных объектов и объяснение их необычных свойств являются важными и крайне актуальными задачами.

Особенную актуальность настоящее исследование приобретает в связи с широким использованием металлсодержащих органических наносистем В медицине [3], поэтому современная нанохимия вынуждена более все требовательно относиться как к физико-химическим методам исследования, так и к контролю свойств, получаемых наноразмерных материалов, включающих магнитные наночастицы. Поскольку мировое сообщество с настороженностью относится к использованию материалов нового поколения [4,5], остро ставится вопрос о необходимости планомерного развития методов контроля таких веществ. Таким образом, исследование синтетических и структурных особенностей, магнетизма и других свойств наноматериалов на основе органических матриц является неотъемлемой частью современной науки в России и мировом сообществе.

Если на начальных этапах развития нанохимии одной из главных проблем было недостаточное развитие физико-химических методов для исследования строения нановещества [7], то в дальнейшем исследователи столкнулись с рядом новых трудностей, заключающихся в отсутствие универсального метода контроля свойств наномагнетиков. Методы магнитного резонанса являются неоспоримо важным инструментом структурных исследований и вносят значимый вклад в бурно развивающиеся области нанохимии, а ЭПР-спектроскопия является единственным наиболее современным универсальным и перспективным методом парамагнитных частиц [8,9]. Известно, исследования что накомпозиты, содержащие частицы переходных и благородных металлов, как правило, парамагнитны или ферромагнитны. Это позволяет использовать для их изучения мощнейший современный метод – спектроскопию электронного магнитного резонанса, чему и посвящена значительная часть данной работы. Совокупность полученных сведений методами магнитного резонанса (с привлечением других аналитических методов) позволит в дальнейшем разработать комплексный подход к исследованию и контролю качественных и количественных характеристик, стабильности вещества и свойств наносистем на базе органических матриц, а также сформировать оптимальные и отлаженные подходы к созданию новых металлсодержащих органических субстанций.

Данная работа выполнена в рамках программы ФНИ государственных академий наук V.44. «Фундаментальные основы химии» в соответствии с планом НИР Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН по проекту V.44.1.2. «Исследование особенностей строения и физико-химических свойств новых целевых гетероатомных И элементорганических соединений на молекулярном и супрамолекулярном уровнях методами спектроскопии И квантовой химии» и госзадания Министерства науки и высшего образования РФ (госконтракт № 13.7232.2017/8.9) при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (грант № МК-7149.2016.3 «Гуминовые вещества как матрицы металлсодержащих наномагнетиков с антиоксидантными свойствами»).

Цель работы. Развитие и дополнение представлений о строении и магнитных свойствах новых наноразмерных материалов на основе синтетических и природных органических полимерных матриц и наночастиц благородных и переходных металлов, а также исследование роли органических матриц в формировании наночастиц и их структурной организации методом спектроскопии ЭПР.

Научная новизна и практическая значимость работы. Впервые показана эффективность спектроскопических магниторезонансных методов для процессов формирования изучения органических нанокомпозитов С благородными и переходными металлами непосредственно в резонаторе спектрометра ЭПР. Такой подход позволил осуществлять контроль 3a образованием нанофазы, размерами и формой наночастиц, а также регулировать свойства формирующихся магнитных материалов. Проведены систематические исследования парамагнитных свойств нанокомпозитов на основе практически значимых органических высокомолекулярных соединений (синтетических 1-винил-1,2,4-триазола, (со)полимеров природных полисахаридов (арабиногалактан, галактоманнан) к-каррагинан, И гуминовых веществ, выделенных из бурых углей, сланцев и пелоидов), содержащих частицы металлов, что позволило получить информацию о формировании и способах стабилизации сверхмалых наночастиц металла в сложных макромолекулярных объектах.

Определены характер и динамика формирования металлсодержащих нанокомпозитов в водном растворе и твердой фазе для наночастиц металла разной природы. В процессе чего органическая матрица участвует в восстановлении ионов металлов, претерпевая частичное окисление с возникновением в ее структуре радикальных фрагментов, которые в свою очередь наряду с функциональными группами стабилизируют частицы металла. Проведены структурные исследования определения центров координации в органических матрицах с ионами и нанофазой металла, в частности, изучена структурная организация серебросодержащих комплексов на базе (со)полимеров 1-винил-1,2,4-триазола, прекурсоров наноразмерных композиционных материалов.

Исследованы особенности образования и устойчивости молекулярных кластеров металла в природных бионанокомпозитах на основе гуминовых веществ. Показана необходимость ЭПР-контроля в получении железосодержащих нанокомпозитов в полисахариде арабиногалактана, а также в процессе термической деструкции композита, как способа получения новых субстанций в процессе направленной карбонизации наноматериалов.

Достоверность и надежность результатов основана на использовании современных методов синтеза и анализа органических соединений, спектроскопии магнитного резонанса (ЭПР и ЯМР), рентгенодифракционного анализа, просвечивающей электронной микроскопии, ИК- и УФ-спектроскопии, элементного анализа и квантвово-химических расчетов.

Личный вклад автора. Включенные в диссертацию результаты получены лично автором или при его непосредственном участии. Соискатель самостоятельно планировал, выполнял и анализировал теоретические расчеты и эксперименты, участвовал в интерпретации спектральных и расчетных данных, в подготовке и написании публикаций.

Апробация работы и публикации. По теме диссертации опубликовано 3 статьи в международных и российских журналах, рекомендованных ВАК, и тезисы 10 докладов на всероссийских и международных конференциях. Основные результаты диссертационной работы были представлены на Международной конференции «Magnetic Resonance: Form Fundamental Research to Practical Application» (Kazan, 2016); Международной конференции «Forth International Conference on Chemical Investigation and Utilization of Natural Resources» Международной конференции (Ulaanbaatar, 2016); «XXVIIth International Conference on Magnetic Resonance in Biological Systems» (Kyoto, 2016); «Asia-Pacific Международной конференции EPR/ESR **Symposium**» (Irkutsk/Listvyanka, 2016); Международной конференции «IV School for young scientists "Magnetic Resonance and Magnetic Phenomena in Chemical and Biological Physics"» (Novosibirsk, 2016); Всероссийской научной конференции «V Научные чтения, посвященные памяти академика А.Е. Фаворского» (Иркутск, 2017);

Международной конференции «Наноразмерные междисциплинарные исследования. Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, 2017); Международной конференции «18th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-dimensional Materials» (Belo Horizonte, 2017); Международном юбилейном конгрессе, посвященном 60-летию Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН «Фаворский-2017» (Иркутск, 2017); Конкурсе проектов молодых ученых ИрИХ СО РАН (Иркутск, 2018).

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 121 странице текста, содержит 5 таблиц, 29 рисунков и состоит из введения, трех глав, выводов, списка используемых сокращений и списка литературы, насчитывающего 271 наименование. Глава 1 посвящена обзору современных методов получения металлсодержащих полимерных нанокомпозитов и изучению их физикохимических свойств, в частности методами магнитного резонанса. В Главе 2 (обсуждение результатов) содержатся основные результаты выполненного исследования. В Главе 3 описаны синтез объектов исследования и техника проведения экспериментов ЭПР и ЯМР, а также методики квантово-химических расчетов.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПАРАМАГНИТНЫХ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ НАНОСИСТЕМ И ПРОБЛЕМАТИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ИХ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

1.1. Общие тенденции в современной нанохимии и практическое применение наноразмерных материалов

Слово "нанотехнологии" прочно вошло в нашу жизнь в течение последних пары десятилетий. Прежде всего необходимо точно понять с какой формой материала имеет дело современная наука и определиться с термином "нано". Среди многих определений, наиболее простое для восприятия дает Губин: "нанообъект" – физический объект, сильно отличающийся по свойствам от соответствующего массивного материала и имеющий как минимум один из размеров в нанодиапазоне (не более 100 нанометров)" [9]. Среди получаемых наноматериалов можно выделить группу наноструктурированных композиционных материалов, структурные элементы или наполнители которых – кластеры, кристаллиты, молекулы – имеют размеры в диапазоне от одного до нескольких десятков нанометров.

Взрыв интереса как академического, так и промышленного к этим материалам за последнее десятилетие обусловлен уникальными вариациями и изменениями фундаментальных электрических, оптических и магнитных свойств, которые происходят по мере продвижения от "бесконечно протяженного" твердого тела к малой частице материала, состоящей из счетного числа атомов. Особо стоит отметить магнитные наноматериалы, в которых наиболее заметны принципиальные изменения свойств вещества [9]. В качестве таких объектов

часто используются частицы металлов и их оксидов, которые в свою очередь и проявляют те самые уникальные свойства в нанометровом размере и определяют основные физические свойства.

Нанотехнология перспективная область фундаментальной как И прикладной науки и техники имеет дело с различными веществами и материалами нового поколения, которые находят широкое применение в различных аспектах нашей жизни. Наночастицы получили применение в клеточной инженерии и разработке новых методов эффективной экспресс-диагностики и терапии различных заболеваний на ранних стадиях развития – в важных и актуальных вопросах вирусологии, антибиотических свойств и лечении рака [10-13], в том числе используются интеллектуальные наноматериалы как платформы-носители для доставки лекарств в контексте клинического применения [14], в улучшении репродуктивного [15]. здоровья человека в регенеративном лечении И имплантологии [16]. Еще одна очень актуальная и быстроразвивающаяся область технического применения достижений наноматериалов – электроника, которая с развитием инженерной мысли использует новые возможности высокотехнологичных ресурсов, применяя их в основном в отрасли проводников [17]. Например, тонкая сетка, состоящая из наноразмерных полупроводников, прикрепляющаяся к коже и позволяющая считывать показатели организма [18], нанотрубки, которые можно использовать в радиочастотной технике [19], тонкие пленки из наночастиц переходных металлов, обладающие уникальными электрическими и фотоэлектрическими свойствами [20] и позволяющие работать с трибоэлектрическими наногенераторами, преобразующими энергию трения в электричество [21]. Также все многообразие получаемых новых материалов находит применение в промышленности [22,23], в производстве качественно новых катализаторов [24], в создании возобновляемых источников энергии [25], развитии солнечной энергетики [26,27]. Таким образом, нанотехнологии находят все больше и больше применений практически во всех областях нашей жизни.

Большую популярность приобрел синтез изолированных парамагнитных наночастиц металла. Например, в монографии Капека [28] рассматриваются и

существующие обобщаются достижения В методах синтеза наночастиц благородных металлов с преимущественно сферической морфологией, как на их физические и химические свойства влияет изменение размера, формы и химического состава нанокристаллита; представлен ряд примеров взаимодействия таких частиц на наноуровне с различными органическими полимерами и сополимерами; в целом, основное внимание уделяется экспериментальным и, в меньшей степени, теоретическим исследованиям характеристик наночастиц. В обзоре [29] профессор Раи и соавторы сосредоточились на биомедицинских применениях наночастиц благородных металлов, в частности, серебра, золота и платины в диагностике и лечении наиболее проблемных заболеваний, таких как злокачественные новообразования, ВИЧ-инфекция, туберкулез, болезнь Паркинсона и другие. Кроме того, критически проанализировано применение различных металлических частиц: наночастиц серебра в новых антимикробных веществах [30], наночастиц золота в качестве перспективного эффективного носителя лекарственного средства [31], наночастиц платины в трансплантации костей, стоматологии, терапии рака и других областях [32]. По-прежнему актуальны исследования токсичности металлических наночастиц в связи с поиском решения ряда медицинских проблем. Парамагнитные частицы гадолиния уже используются для диагностики и лечения рака [33], такие наночастицы создаются с учетом важных конструктивных параметров (противораковое лекарственное средство гемцитабин-5'-монофосфат посредством поверхностного супрамолекулярного синтеза координирует с наночастицами Gd (III) для самостоятельной сборки в тераностические наночастицы), определяющие их поведение in vivo для точной диагностики с использованием магнитнорезонансной томографии. Разумеется, существуют и другие примеры применения наночастиц металлов, например, в энергетике [34]. Проводящие органические полимеры все чаще используются в качестве носителя катализатора на топливных больших площадей поверхности электрической элементах из-за ИХ С проводимостью. Введение органическую металлических наночастиц В полимерную матрицу может эффективно увеличить площадь удельную

поверхности этих материалов и, следовательно, улучшить каталитическую эффективность. В работе [35] представлен золотосодержащий полимерный нанокомпозит, полученный методом одностадийного синтеза, основанного на плазменной взаимодействии жидкости с постоянным током. Золотые наночастицы были непосредственно синтезированы из HAuCl₄ в поли(3,4этилендиокситиофен) полистиролсульфонате. Полученный нанокомпозит является перспективным для электрокаталитического применения в топливных элементах.

В обзорах Мориарти и Помогайло [7,36] подробно анализируются достижения в области синтеза, исследования и применения разнообразных функциональных наноструктурированных материалов. Большой интерес с точки зрения фундаментальной науки и практического применения представляют нанокомпозиты на основе макромолекулярных матриц, в качестве которых используются различные органические синтетические и природные полимеры, например, поливинилхлорид, полистирол, полиакрилонитрил, политиофен и другие. Такие материалы обладают массой уникальных свойств и находят широкое применение в различных областях исследований и разработок [37-40]. Одними из наиболее перспективных природных органических полимеров, используемых в качестве матрицы для нанокомпозитов, являются полисахариды, например, арабиногалактан, каррагинан, крахмал, галактоманнан, целлюлоза и другие. Нанокомпозиты на их основе, в зависимости от размерности, формы и природы частиц металлов, обладают комплексом каталитических, магнитных, оптических, биологически активных свойств [41-45]. Причем свойства конечного продукта зависят не только от полимерной матрицы и свойств нанокристаллитов, но и от характера наполнения [46-48].

1.2. Синтез металлсодержащих органических композиционных материалов

Прежде изучения конечных продуктов, нанокомпозитов, различными аналитическими методами, а также проверки их свойств, следует рассмотреть весь "жизненный цикл" вещества, начав с основных подходов к синтезу подобных материалов. В современной химической литературе существует большое количество работ по получению и изучению наноразмерных магнетиков, которые, в свою очередь, представляют собой вещества, различающиеся по виду, структуре, методам получения, по характеру областей практического применения [49-54]. В качестве стабилизирующих матриц парамагнитных частиц могут выступать органические вещества такие как метилметакрилат, стирол, капролактон, уксусная кислота, фенилацетилен и многие другие [5,37]. Также вышеупомянутые магнитные нанокомпозиты могут быть получены на основе органических полимеров с наночастицами металлов, основные методы синтеза которых будут рассмотрены ниже. Подробно методы получения подобных металлсодержащих органических материалов представлены в работах [6,9,37].

Наиболее распространенными химическими методами являются реакции восстановления. Для синтеза металлических наночастиц из солей соответствующих металлов применяют различные восстановители органической или неорганической природы. В качестве эффективного восстановителя часто используют NaBH₄, спирты с высокой температурой кипения, однако в "зеленой химии" предпочтение отдается нетоксичным восстанавливающим агентам, например, таким, как глюкоза [6,56,57].

В работе [6] подробно изложен еще один простой способ получения наночастиц – осаждение металла или его оксида *in situ* на полимерную матрицу при смешении органического полимера или полимерного прекурсора с растворимым неорганическим реагентом. Еще одним интересным методом является микрокапсулирование – получение микрочастиц вещества в оболочках

из полимерных материалов. Полимер выполняет роль стабилизирующего агента, обволакивая наночастицу, защищает ее от воздействия внешней среды. В качестве таких оболочек могут выступать природные полисахариды и синтетические полимеры [57].

Давно известен И хорошо изучен получения золь-гель метод наноматериалов [58,59]. В основе процессы данного метода лежат контролируемого гидролиза соединений. Он обычно применяется для получения оксидов металлов. Так, на примере оксида ZnO показаны уникальные термические свойства данного материала, полученного методом золь-геля, а также изучены процессы старения тонких пленок на его основе, в том числе, исследованы распределения частиц, их устойчивость, оптические и другие свойства [60,61].

Внедрение наночастиц атомного металла непосредственно в органические полимеры осуществляют также методами осаждения. Эти методы позволяют не только получать новые материалы, но и непосредственно в процессе получения исследовать в газовой фазе межфазные взаимодействия, физико-химические характеристики наночастиц и природу адгезии [6,9]. Имеются работы, в которых описываются процессы осаждения органической прекурсорной пленки меди(II) на поверхность полимера для последующей металлизации и восстановлении ионов Cu²⁺ [62]. Эффективный метод селективной металлизации кластеров меди с высокой адгезионной прочностью представлен в работе [63], которая может служить примером изучения адгезионных свойств наноматериала С использованием наносекундной лазерной модификации и электроизоляционной медной обшивки.

В течение последних лет активно исследуются наноматериалы с биметаллическими (гибридными) наночастицами, иногда стабилизируемые высокомолекулярными соединениями [6]. Такие продукты применяются в медицине, катализе и других областях. Например, в работе [64] синтезированы биметаллические наночастицы из серебра и золота, имеющие структуру ядрооболочка, полученные осаждением золота на предварительно сформированные 50

нм наночастицы Ад в коллоидных растворах для использования в иммуноанализе. последнее время, в связи с постоянно ухудшающейся экологической В обстановкой в мире, становятся очень популярными методы "зеленого синтеза" – авторы публикации [65] проводили одностадийный синтез гибридных наночастиц Fe/Ni с экстрактом эвкалипта, с последующим исследованием структурных особенностей и изучением каталитической активности биомолекул. Авторами работы [66] изучен процесс синтеза и возможности каталитического применения биметаллических наночастиц серебро-палладий, генерируемых *in situ* внутри тонких пленок поливинилового спирта (ПВС) двухступенчатым способом. На первом этапе ПВС-Ад изготавливают путем мягкой термической обработки тонкослойной пленки со спин-покрытием, причем полимер функционирует как восстановитель для внедренных ионов металла и как стабилизирующая матрица для формирующихся наночастиц. На второй стадии водный раствор K₂PdCl₄ распределяется на эту пленку при комнатной температуре, после чего Pd осаждается на наночастицах Ад и сплавляется с ними.

В последнее время стали использовать методы криохимического напыления атомного металла на охлажденные до низких температур полимерные материалы, чаще всего в среде жидкого инертного газа. Данный метод позволяет получать химически чистые наночастицы, однородные по составу и строению [6,9]. Наиболее полно криохимический синтез, а также структура и физикохимические свойства полученных этим путем металлсодержащих полимеров, обсуждается в работе [67], где, в том числе, представлено большое количество примеров реакций твердотельного низкотемпературного осаждения атомов или кластеров различных металлов, a также процессы сополимеризации И соосаждения во всевозможных вариациях. Более частным примером является работа наших соотечественников [68], в которой описывается криохимический синтез полиморфных наноструктур стероидного нейрогормона дегидроэпиандростерона газов-носителей, В присутствии а также рассматриваются различные свойства конечных продуктов.

Процессы создания новых композитных материалов могут протекать не только при низких температурах, но и в высокотемпературных условиях. Здесь необходимо упомянуть две основные подгруппы методов – термолиз и термическое испарение. При термолизе происходит термораспад металлсодержащих соединений с последующим образованием наночастиц [9]. Интересный пример термолитического синтеза наночастиц оксида цинка, полученных скоординированного цинка с ИЗ одномерного применением ультразвука, представлен в работе [69]. Недавний и не менее интересный пример рассмотрен группой американских исследователей [70], которые показали, как наночастицы оксида железа с небольшим количеством дефектов и узким распределением диаметра могут быть получены путем введения молекулярного кислорода в качестве одного из активных веществ в процессе термического разложения. Это достигается без необходимости какого-либо постсинтетического окисления или термического отжига. При термическом испарении происходит бомбардировка поверхности органического полимера горячими атомами металла, сопровождающаяся протеканием деструкции приповерхностных слоев полимера, а иногда и более глубокими процессами химического взаимодействия между атомами металла, и функциональными группами полимера [9]. В работе группы ученых из Китая [71] исследованы рабочие характеристики полимерных солнечных элементов, в поверхностные слои которых методом термического испарения были добавлены гибридные металлические наноструктуры AgAl, причем с ингибированием диффузии атомов Ад в соседний слой, что позволяет изучить резистивность к старению и процессы инкапсуляции наночастиц, а также сохранить эффект локализованного поверхностного плазмонного резонанса.

Таким образом, существует огромное многообразие способов создания металлических наноразмерных частиц в органическом материале, некоторые из которых освещены в настоящем разделе. Как можно заметить, все вышеупомянутые методы прямо или косвенно пересекаются между собой, но каждый из них, тем не менее, вносит что-то новое и дает исследователю уникальные архитектурные инструменты, оставляя при этом возможность для

дальнейшего исследования различных процессов (с участием внешних и внутренних факторов), протекающих при создании металлсодержащих органических нанокомпозитов.

1.3. Методы исследования структурных особенностей металлсодержащих органических наносистем

Современные органические композиционные материалы, включающие в себя наночастицы переходных и благородных металлов, обладают принципиально иными свойствами по сравнению с исходными веществами. Они приобретают повышенную механическую прочность, устойчивость к внешним воздействиям, изменяют растворимость, приобретают биологическую активность и т.д. В настоящее время нанокомпозитные материалы все более широко применяются в самых разных областях и, особенно, в медицине (магнитные лечебные мази, препараты, магнитные жидкости для лекарственные магниторезонансной томографии). Однако, несмотря на перспективность этого направления в медицине, существуют и противники применения подобных новых материалов. В первую очередь серьезные опасения связаны со стабильностью металлических наночастиц и свойств наноматериалов, что может приводить, например, к аккумуляции металла в организме, раковым заболеваниям и другим последствиям [72,73]. Поэтому современная нанохимия становится все более требовательной к физико-химическим методам исследования и контролю получаемых материалов, включающих магнитные наноразмерные частицы, особенно для наноматериалов медицинского назначения. Образование наноразмерных частиц в органических полимерных матрицах либо в растворах полимеров является сложным многостадийным процессом. Установить механизм зарождения наночастиц, все

фазы их образования и рост, дать точную характеристику полученных объектов – первоочередные задачи нанохимии [74-77].

Свойства наноматериалов определяются такими параметрами, как химический состав, тип кристаллической решетки и степень дефектности, размерами и формой частиц, морфологией (для структурно неоднородных частиц), взаимодействием частиц с окружающей их органической матрицей и соседними частицами. Существует множество методов для анализа структуры, мониторинга формирования и изучения свойств получаемых наноразмерных объектов, среди которых методы рентгеноструктурного анализа, сканирующая и просвечивающая микроскопии, УФ и мессбауэрская спектроскопии, массспетрометрия (МС) и много других.

Начать стоит с микроскопии, так как эти методы наиболее наглядны, они используются в первую очередь для определения среднего размера и формы частиц или кластеров, их распределения в наноматериале, супрамолекулярную организацию вещества. Наиболее широко применяются ПЭМ и сканирующая электронная (СЭМ) микроскопии. Спектроскопия ПЭМ позволяет получить не только прямое изображение наноструктур в твердых телах и поверхностях, но и собирать информацию о поверхностных слоях или абсорбентах [78,79]. С недавних пор изменения в структуре наночастиц в результате взаимодействия с газо-, жидко- или твердофазными субстратами теперь может контролироваться этим методом [80]. СЭМ, в свою очередь, является ограниченным инструментом ДЛЯ описания наноразмерного материала. Основной проблемой СЭМ с применением к анализу характеристик наночастиц является низкое разрешение, из-за чего невозможно четко различать наночастицы от подложки. Тем не менее, несмотря на недостатки, СЭМ – это мощный метод визуализации поверхностей практически любого материала [81].

В настоящее время используется несколько методов рентгеновского анализа для описания наноматериалов – рентгеноабсорбционная, рентгенофлуоресцентная, рентгенодифракционная, энергодисперсионная рентгеновская и рентгенофотоэлектронная спектроскопии [82,83]. Все эти методы

полезны при определении состава сформировавшихся микрокристаллитов, их пространственного строения и свойств.

Мессбауэровская спектроскопия вносит важный вклад в изучение структурных особенностей вещества – определение числа окисления, локальной симметрии связи и магнитной структуры во многих кристаллических и аморфных твердых телах и широко используется как в промышленности, так и в фундаментальных исследованиях. Однако существенным недостатком метода является его ограничение на несколько "удобных" ядерных изотопов и количество вещества. Мессбауэровская спектроскопия связана с наблюдением резонансного ядрами радиоактивных изотопов. работе поглощения ү-квантов В [84] описываются основные принципы эффекта Мессбауэра И обсуждаются взаимодействия, сверхтонкие практические аспекты использования мессбауэровских изотопов в исследовании наноматериалов.

Ультрафиолетовая спектроскопия – является перспективным методом, который может быть использован для исследования наноматериалов и получения их спектров испускания, поглощения и отражения в ультрафиолетовой области излучения. В спектроскопии ультрафиолетовой области величины пиковой длины волны и спектральной ширины полосы зависят от размера частиц, формы и состава наночастицы. Таким образом, УФ-спектроскопия также используется как точный метод контроля изменения размера и формы частиц, дисперсии на наноуровне. Эти и другие возможности, и области применения УФспектроскопии в исследовании наноматериалов обсуждаются в работе [85].

Масс-спектроскопия основана на определении отношения массы к заряду ионов, образующихся при ионизации компонентов анализируемого вещества. Возможности метода в современной нанонауке используются для изучения строения и количественной оценки наночастиц, помимо этого предпринимаются попытки найти новые подходы с использованием MC-анализа в исследовании уникальных физическо-химических свойств наноматериала [86,87].

Сейчас мировое сообщество становится все более требовательным к методам исследования и контролю получаемых наноразмерных препаратов.

Действительно сегодня сделаны реальные шаги в направлении изучения размеров, строения, состава наночастиц и свойств наноматериала в целом - выросла разрешающая способность, чувствительность и скорость отклика ряда приборов СЭМ, (микроскопия ПЭМ И рентгеновские дифрактометры, приборы рентгеновской кристаллографии, магнитометры и много других), которые становятся более универсальными, появляются принципиально новые возможности (например, CryoEM). Однако для решения любой задачи из области нанохимии необходимо привлечение комплекса физико-химических методов. Методы магнитного резонанса являются важным неотъемлемым звеном в решении структурных проблем и характера взаимодействий в химических соединениях, и их использование становится все более актуальным как более универсального подхода с ростом возможностей этих методов.

1.4. Приложение методов магнитного резонанса к исследованию структуры наноразмерных материалов

Метолы магнитного резонанса являются неоспоримо важным инструментом структурных исследований и вносят значимый вклад в бурно развивающиеся области нанохимии и наномедицины, а ЭПР-спектроскопия является единственным наиболее современным прямым универсальным и перспективным методом исследования парамагнитных частиц [8,9]. Известно, что полимерные нанокомпозиты, содержащие наночастицы переходных И благородных металлов, как правило, парамагнитны или ферромагнитны. Это позволяет использовать для их изучения спектроскопию электронного магнитного резонанса. Проведение синтеза нанокомпозита непосредственно в резонаторе ЭПР спектрометра позволяет контролировать образование нанофазы, размеры и

форму наночастиц, а также свойства магнитных материалов. Корректная интерпретация химического поведения и биологической активности соединений невозможна без знания структуры химических форм и факторов, определяющих их относительную устойчивость. Огромную роль в этих исследованиях играют методы многоимпульсной мультиядерной спектроскопии ЯМР.

Совокупность сведений, получаемых методами магнитного резонанса с привлечением физико-химических методов позволяет выработать других комплексный подход к исследованию И диагностике качественных И количественных характеристик, стабильности вещества и свойств наноматериалов на базе органических полимерных металлсодержащих нанокомпозитов, а также сформировать оптимальные и отлаженные подходы к созданию новых субстанций.

1.4.1. Ядерный магнитный резонанс

Спектроскопия ЯМР является методом, который требует небольшого возмущения анализируемой системы, обеспечивая при этом исключительную детализацию о структуре вещества [88]. Эти особенности делают ЯМР особенно подходящим для анализа *in situ* химической структуры, реакций и даже динамики в некоторых случаях. В связи с такой универсальностью неудивительно, что ЯМР-анализ был применен к широкому ряду систем [89], к большим биомолекулам [90], литиевым батареям [91]. Возможности использования ЯМР особенно привлекательны в исследованиях возникновения и окончательного формирования геометрии наночастиц металлов. Аналитические цели при изучении частиц варьируются от отслеживания молекулярных предшественников при образовании металлической нанофазы до реорганизации и морфологии поверхности частиц во время каталитической реакции, архитектуры наночастиц,

их электронных свойств и химии взаимодействия между поверхностями частиц [92]. Спектроскопия ЯМР является эффективным инструментом изучения молекулярной структуры молекул, связанных с поверхностями наноматериалов, а также методом определения размера наночастиц в растворе. Комбинация спектроскопических методов ЯМР, объединяющая одно- и многомерную ЯМР- спектроскопии, позволяет проводить исследования химического состава поверхности и физических свойств некоторых наноматериалов как, например, защищенные тиолом наночастицы золота [93].

МРТ стала одним из наиболее широко используемых и мощных инструментов для неинвазивной клинической диагностики из-за высокой степени контрастности мягких тканей, пространственного разрешения и глубины проникновения. Интенсивность сигнала МРТ связана с временами релаксации протонов *in vivo*. Для повышения контрастности перед сканированием вводят различные, так называемые контрастные вещества, среди которых широкое применение получили неорганические наночастицы и наноразмерные комплексы [94,95]. Используемые обычно контрастные вещества основаны на парамагнитных или суперпармагнитных наночастицах (частицах оксида железа, либо на ферритах, или на комплексах лантаноидных металлов, в основном ионов гадолиния). Недавно лантаноидные комплексы стали активно использоваться в наноструктурированных материалах для разработки нового класса контрастных веществ в исследовании тканей с повышенным кровоснабжением и опухолей [94,96]. Между тем, чтобы преодолеть ограничения отдельных методик визуализации, были разработаны техники мультимодальной визуализации. Также важной задачей является создание многофункциональных контрастных агентов, которые могут быть обнаружены с помощью мультимодальных методик [95]. Магнитолипосомы являются эффективными мультимодальными контрастными агентами. Они могут одновременно переносить два вида контраста (для укорочения времен как спин-решеточной, так и спин-спиновой релаксаций).

Однако применение ЯМР в исследовании наноматериалов часто требует использования более совершенного оборудования и методов, а также большого

Кроме опыта для выполнения работ. того, спектроскопия ЯМР имеет существенные ограничения при работе С магнитными, В частности парамагнитными, наносистемами.

1.4.2. Электронный парамагнитный резонанс

В последнее время в области нанотехнологий достигнут значительный прогресс в разработке различных видов наноразмерных парамагнетиков на основе благородных и переходных металлов [1,8,97]. Наиболее полно и доступно описание применения наносистем на основе металлических частиц представлено в книге Вонсовского [97]. Динамично развивающийся рынок медицинских разработок требует все более эффективных веществ, обладающих уникальными свойствами, разработка которых, В свою очередь, сопровождается соответствующей функционализацией, повышением требований к качественной характеристике получаемого продукта, однозначного установления структуры вещества. Исходя из вышесказанного, становится понятно, что для описания парамагнитных свойств требуется надежный и качественный инструмент структурного анализа металлических парамагнитных частиц.

В первые годы после открытия ЭПР, этот метод применялся в основном для решения частных физических задач. Постепенно метод начал с успехом для тонких деталей применяться исследования электронной структуры парамагнитных ионов в кристаллических решетках разной симметрии, а также началось бурное применение метода ЭПР к решению химических задач (радикальные реакции и индивидуальные свободные радикалы, бирадикалы, триплетные некоторые дефекты, системы, точечные т.е. нарушения кристаллической решетки). Для современной химии имеет чрезвычайно большое значение выяснение структуры и химических свойств парамагнитных частиц,

принимающих участие в сложных химических процессах. Парамагнитные благородные металлы и металлы переходных групп периодической системы являются активными центрами огромного числа различных гетерогенных катализаторов и входят в состав различных металлорганических комплексов, в том числе наноразмерных комплексов, а также большинства биологических ферментов. Кроме того, магнитные частицы в структуре органической макромолекулярной матрицы могут быть определяющими активность сложных синтетических и природных полимерных композитов.

Одним из современных направлений биохимии является "ЭПР in vivo", который уже обладает огромной важностью в биомедицинских науках. Первые попытки исследований В живых тканях были осложнены низкой чувствительностью доступных ЭПР спектрометров в сочетании с проблемой нерезонансного поглощения микроволн, что приводило к дальнейшей потере чувствительности и иногда значительному нагреву образца. Однако со временем появились новые методики, позволяющие проводить такие эксперименты в CW, "ЭПР in vivo" разрабатывались режиме для даже специальные спектрометры. Возможности низкочастотные методик часто связаны С уникальной способностью ЭПР в обнаружении и исследовании частиц с неспаренным электроном, находящегося в биорадикалах, оксидных ИЛИ метаболитов в живых системах, которые в свою очередь радикальных взаимодействуют с окружающей их средой на нано- и микроуровне. Метод может использоваться В подтверждении участия неспаренного электрона при возникновении физиологического или патофизиологического процесса, а также дополнять другие исследовательские методы для получения совокупной картины происходящего в живых тканях и клетках [98,99]. Эти возможности открывают окно для изучения как физиологических и клинических факторов, так и терапевтических лекарственных препаратов, способных моделировать реальные процессы в тканях. Прогресс метода привел к развитию нового ответвления, называемого в англоязычной литературе как "EPR Imaging", позволяющем

визуализировать процессы в биологических системах неинвазивным путем [100-103].

появлением спиновых меток, в качестве C которых в основном используются нитроксильные и тритильные радикалы, метод ЭПР уже смог зарекомендовать себя надежным источником информации в исследовании синтетических и природных макромолекул в нано диапазоне. Метод спиновых меток – это химический метод, который позволяет интегрировать молекулу, содержащую неспаренный электрон, в исследуемый образец. Необходимость понимания конформационных структуры, динамики И изменений биомакромолекул приводит к использованию спиновых маркеров, которые обеспечивают относительно полной информацией исследователя. Эта методика основывается на связывающих зондах, которые нацелены на функциональную группу. Неспаренный электрон обычно вносят через нитроксильный радикал стерически экранированный для сохранения стабильности. Импульсный ЭПР позволяет измерять малые магнитные взаимодействия, обеспечивая информацию о пробах с одной меткой или о связи между несколькими метками. В частности, могут быть измерены расстояния между парами спиновых меток, что привело к значительному развитию В исследовании структуры многих протеинов, ферментов, нуклеиновых кислот и других биомакромолекул [104-106]. Например, в работе группы ученых Университета Флориды [107] экспериментально охарактеризован импульсным ЭПР двойным электрон-электронным резонансом (DEER) конформационный ландшафт протеазы ВИЧ-1. Для этого нитроксидные спиновые метки прикреплялись к сконструированному остатку цистеина в области лоскута протеазы ВИЧ-1. Измерение расстояния между спиновыми метками, содержащихся в каждом лоскуте гомодимера, дали подробное описание конформационного отбора апофермента, а также индуцированные конформационные сдвиги в зависимости от связывания ингибитора, в работе предлагается DEER инструмента также в качестве для изучения конформационного отбора проб в ферментах. Методом ЭПР исследован большой пласт биологических объектов [108], таких как энзимы, полипептиды, витамины,

липиды, углеводы и других, а также исследовались вопросы токсичности лекарственных препаратов и продуктов питания. Метод маркировки нашел применение и для описания металлических молекулярных кластеров и наночастиц, и оказывается полезным при изучении процесса образования кластеров и магнитных свойств частиц [109,110].

Последние годы мировая наука испытывает неподдельный интерес к наноматериалам (нанотрубки, фуллерены, пленки), углеродным которые проявляют комбинацию функционально важных уникальных свойств теплопроводность и электропроводность, высокая механическая прочность и свойства [111]. Спектроскопические оптические характеристики таких углеродных материалов многообразны (например, некоторые образцы дают линию поглощения характерного узкого синглета с g-фактором близким к g_e , а некоторые – широкие линии более 1000 Гс) и зависят от многих факторов (температура обработки, функционализация, присутствие углеродного материала в смеси). Широко изучаются одностенные углеродные нанотрубки с применением мультичастотного ЭПР [112-114]. Исследуются монослои графена антиферромагнитные свойства, парамагнетизм, индуцированный точечными дефектами, а также поведение оксида графена в полимерных нанокомпозитах на полипропилен/этилен-пропилен-каучука [115-118]. Важной основе смеси особенностью углеродных наноматериалов является ИХ способность к функционализации, быть модифицирован например, графен может наночастицами оксида титана, который исследуется методом ЭПР для тонкого определения побочных парамагнитных частиц [119]. Исследуются методом ЭПР и фуллерены С₆₀ и С₇₀, имеющие большие перспективы в использовании в органических фотовольтаических устройствах [120,121].

Большое распространение в медицине и технике получили парамагнитные металлсодержащие наноразмерные комплексы, в том числе полимер-коллоидные, и комплексы дендримеров, требующие мощного инструментария для исследования их структурных особенностей. Дендримеры представляют собой особый класс полимеров с четко определенной структурой и сложной

архитектурой, представленной в виде ветвящихся отростков с многочисленными функциональными группами на концах. В отличие от традиционных полимеров, структуры дендримеров могут точно контролироваться во время их ступенчатого синтеза, что приводит к узкой полидисперсности в дополнение к уникальной свойствам. Вследствие структурной геометрии многозначным этого, И дендримеры особенно привлекательны биомедицинских применений для (доставка лекарств и генетических материалов, антиамилоидогенные эффекты, противовоспалительные свойства и применение дендримеров в качестве датчиков для выявления аллергий на лекарства) [122,123]. Рассмотрим некоторые примеры исследования дендримеров и их металлокомплексов методом ЭПР: в работе [124] авторами получен ряд поли-(пропиленимин)дендримерных комплексов Cu(II), Zn(II) И Co(III) В качестве катализаторов гидролиза пнитрофенилдифенилфосфата; представлены спектральные И термические исследования для некоторых комплексов переходных металлов бис(бензилтиокарбогидразона), фокусируясь на исследовании методом ЭПР комплексов Cu²⁺ и VO²⁺ [125]; детально описаны спектральные характеристики ЭПР спин-кросоверных дендримерных комплексов Fe(III) [126, 127]; выполнены исследования полиаминоамидных дендримеров, ИХ функионализацию карбометоксипирролидоном и пиридином, и взаимодействие с частицами меди методами импульсного ЭПР с применением спиновых ловушек [128-131]; изучены в присутствии и в отсутствии парамагнитных проб Gd(III)-содержащие полиаминоамидные дендримеры, являющиеся перспективными контрастными агентами для магнитно-резонансной томографии [132].

В последнее время, как уже отмечалось выше, особое внимание уделяется методам создания на поверхности магнитных металлических наночастиц органических полимерных покрытий [6,9]. Полимеры, содержащие способные к координации атомы, могут выступать в качестве макромолекулярных лигандов по отношению как к ионам металлов, так и к уже образовавшимся наночастицам. Будучи покрытыми оболочкой высокомолекулярного полимера, они образуют агрегативно устойчивые магнитные нанокомпозиты. Изучение металлсодержащих

органических композитов предполагает исследование их магнитных, в том числе и парамагнитных, свойств. Спектры ЭПР металлополимерных наносистем могут линии различного типа – сложные содержать линии характерные ЛЛЯ ферромагнитных образцов [133-135], узкие синглеты [136-139] и широкие линии в 500-800 Гс [140,141], связанные с электронами проводимости металлов, мультиплетные сигналы, которые соответствуют молекулярным металлическим кластерам Me_n [142,143]. Также наносистема в спектрах ЭПР может давать довольно широкую линию свыше 1000 Гс [144]. Сложность в интерпретации информации, полученной методом ЭПР, зависит от таких факторов, как химический состав наночастиц, тип кристаллической решетки и степень ее дефектности, размер и форма частиц (для структурно неоднородных частиц), взаимодействием наночастиц с окружающей их матрицей и соседними частицами и другими. На примере оксида железа Fe₂O₃, также отметим, что кристаллические фаз: ромбоэдрической решетки могут иметь несколько магнитных С кристаллической решеткой α -Fe₂O₃ (гематит) и с кубической γ -Fe₂O₃ (маггемит), магнитные свойства которых зависят от температуры. Оксид α -Fe₂O₃ становится антиферромагнитным при температуре ниже 950 К, а у-Fe₂O₃ представляет собой ферримагнетик [9,145,146].

Сейчас мировое сообщество становится все более требовательным к методам исследования и контролю получаемых магнитных наноматериалов. решения любой задачи из области нанохимии необходимо Однако для привлечение комплекса физико-химических методов. Методы магнитного резонанса являются одними из самых востребованных и важных в решении структурных проблем и характера взаимодействий в химических соединениях, и их использование становится все более актуальным с ростом возможностей этих методов. Спектроскопия ЭПР представляется наиболее перспективным И многообещающим исследования наноразмерных методом материалов (парамагнитных, ферромагнитных), эффективного суперпарамагнитных И контроля стадий зарождения, роста, агломерации наночастиц и старения наносистем [7,8].

ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СИНТЕТИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ (ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ)

2.1. Серебросодержащие нанокомпозиты на основе (со)полимеров 1-винил-1,2,4-триазола

В настоящей работе методами магнитного резонанса с привлечением других аналитических методов и квантово-химических расчетов исследованы формирование и свойства серебросодержащих органических нанокомпозитов на основе (со)полимеров 1-винил-1,2,4-триазола, а также структурная организация полимерных комплексов (прекурсоров нанокомпозитов), координация с ионами серебра в полимерной структуре ПВТ и сополимеров ВТ с кротоновым альдегидом (КА), кротоновой кислотой (КК) и винилпирролидоном (ВП).

Наиболее интересным представителем среди *N*-винилазолов является BT и (со)полимеры. Благодаря комплексу уникальных свойств таких, его как водорастворимость, способность нетоксичность. высокая к комплексообразованию И кватернизации, биосовместимость, ΒT И его (со)полимеры являются перспективными для практического применения [147-153]. Поскольку синтезированные материалы могут использоваться как полимерные матрицы для нанокомпозитных катализаторов, сорбентов благородных металлов и т.п., они привлекательны для исследователей не только с научной, но и с практической точки зрения. В настоящем разделе представлены результаты по исследованию формирования, структурных особенностей и физикохимических свойств новых органических композитов с наночастицами серебра.

Результаты этого раздела частично опубликованы в работе [154].

2.1.1. Парамагнетизм полимерных серебросодержащих комплексов

Полимерные И макроциклические часто комплексы являются прекрурсорами в получении металлсодержащих органических нанокомпозитов, в частности, для исследованных серебросодержащих нанокомопозитов на основе (со)полимеров 1-винил-1,2,4-триазола, кроме того сами комплексы имеют широкое применение – в моделировании биологических процессов, в качестве MPT, а контрастных агентов В также В клиническом использовании макромолекулярных комплексов радиоактивных металлов [155-157]. Они также полезны для выяснения соотношения структурно-реакционной способности, то есть стерического и электронного влияния лигандов на активность ионов металлов, их каталитическую активность. Одной из очень важных характеристик способность синтетических макромолекулярных лигандов является ИХ стабилизировать необычные (как высокие, так и более низкие) состояния окисления ионов металлов. Широкое развитие исследований по применению металлополимерных комплексов [158,159] и выявленные в последнее время особенности процесса комплексообразования с полилигандами ставят вопрос о строении координационной сферы ионов металла в таких комплексах. Наиболее ярко полимерная природа лиганда проявляется при комплексообразовании ионов металла с незаряженными макромолекулами полиоснований. В таких системах происходит кооперативное связывание металла, который при этом распределяется между макромолекулами неравномерно.

Лигандной группой комплекса в ПВТ является остаток триазола (Рисунок 2.1.1), в цикле которого имеется три атома азота, а в сополимерах также кислород несущие функциональные группы. Важно отметить, что сама органическая матрица на базе ВТ обладает рядом ценных свойств для разработки биологически активных и высокотехнологичных материалов, которые в нанокомпозите могут проявлять синергизм со свойствами металлических наночастиц [148,160,136].



Рис. 2.1.1. Схема синтеза серебросодержащих комплексов на основе ПВТ.

На Рисунке 2.1.2 и в Таблице 1 приведены спектры ЭПР исследованных комплексов серебра с органическими полимерными лигандами и их характеристики. Парамагнетизм серебросодержащих полимерных комплексов описывается широкими линиями с (ΔH) 600-1100 Гс и характерными величинами *g*-факторов 2.13-2.49.

Спектры ЭПР зависят от пространственной ориентации образцов в магнитном поле, что свидетельствует о некоторой кристалличности, и от массовой доли серебра в образце. В комплексах сополимеров ВТ с КА, КК и ВП сигнал ЭПР становится асимметричным с параметром *A/B* 1.1-1.6 (Рисунок 2.1.2(c,d)) и имеет Дайсонову форму линии. Такая форма линии характерна для полупроводников и может указывать как на поглощение в проводящем скин-слое [161], так и на формирование дополнительных типов комплексов, например, с тригональной симметрией.

Как показано в работах [162, 136], органические комплексы на базе сополимеров ВТ с акрилонитрилом, выступающие прекурсорами для получения нанокомпозитов путем термического восстановления ионов серебра в твердой фазе, представляют собой комплексы двухвалентного серебра аксиальной симметрии, характеризующейся соответствующей анизотропией *g*-фактора: $g_{\parallel} = 2.262$ и $g_{\perp} = 2.076$. Характеристики ЭПР полученных в данной работе ком-

 Таблица 1.
 Парамагнитные характеристики серебросодержащих (со)полимерных комплексов.

Образцы	ЭПР характеристики		
	<i>g</i> -фактор	$\Delta H, \Gamma c$	A/B
ПВТ-AgNO ₃	2.13	1070	1.0
(BT-BП)-AgNO ₃	2.16	620	1.1
(BT-KA)-AgNO ₃	2.43	1130	1.6
(BT-KK)-AgNO ₃	2.49	1000	1.5

плексов согласуются и с другими литературными данными для двухвалентного серебра [163, 164]. Такие высоко окисленные состояния серебра возникают путем диспропорционирования Ag(I), которое приводит к образованию Ag(I)-комплексов полимерных лигандов (L) и металлического нуль-валентного серебра Ag⁰ [163].

$$2Ag^{+} + L \rightarrow Ag^{2+}L + Ag^{0}$$

Один из примеров стабилизации высоких степеней окисления с Ag(II) можно наблюдать в комплексах с макроциклическими и другими лигандами [165-168]. Комплексы серебра в гипервалентных состояниях обычно стабильны только, когда они формируются с неокисляющимися лигандами, выдерживающими сильные окислительные способности Ag(II) [169-171]. Двухвалентное серебро $(4d^9)$ часто стабилизируется при координации в азотсодержащих гетероциклических соединениях [168, 169, 172], а также с азотсодержащими макроциклическими лигандами связанными Ag(II) и Ag(III), за счет их сильных свойств как σ -донора [173].



Рис. 2.1.2. ЭПР спектры при комнатной температуре для серебросодержащих комплексов на основе (а) ПВТ и сополимеров (b) ВТ-ВП, (c) ВТ-КА и (d) ВТ-КК.

Наблюдаемые спектры ЭПР комплексов серебра типичны для интересных, но достаточно редких d^9 квадратно-плоскостных комплексов иона Ag(II). Они характеризуются особенно широкими сигналами ЭПР за счет коротких времен релаксации [174], которые могут быть интерпретированы как сигналы спинового резонанса электронов проводимости катионов серебра [175-178] и сигналы ЭПР Ag²⁺, ионов распределенных клубках полимера [166]. В Кроме того, дополнительное уширение и сложная форма линии могут быть обусловлены как присутствием в образце нескольких типов комплексов, так и высокой локальной концентрацией закомплексованных ионов серебра в полимерных клубках. Это

может обусловливать зависимость интенсивности сигнала от соотношения лиганда к количеству ионов металла, а при высокой массовой доле серебра в полимерных клубках могут формироваться координационно насыщенные комплексы. Сосуществование нескольких типов комплексов и кооперативный характер стабилизации в полимерной матрице является причиной зависимости спектра (интенсивности и асимметрии) от концентрации серебра.

Наблюдаемые в спектрах ЭПР слабые узкие синглеты в области *g*-фактора 2.006 (см. Рисунок 2.1.2(a, b)), судя по характеристическим параметрам ЭПР, обусловлены электронами проводимости малых наночастиц нуль-валентного серебра [168,179,180]. Такие частицы могут образоваться за счет агрегации возникающей нанофазы серебра в процессе диспропорционирования Ag(I), а также возможного фотоиндуцированного восстановления ионов металлов [181]. Важно подчеркнуть, что осаждающееся металлическое нуль-валентное серебро также может стабилизироваться в органической матрице. В этом случае гомо- и сополимер ВТ действуют как эффективная стабилизирующая матрица для нано-



Рис. 2.1.3. Спектры поглощения УФ-*вид* для (1) ПВТ и (2) серебросодержащего комплекса на основе ПВТ (Ag-8.2%).

фаз формирующегося металла [148,160,136]. При этом специально соблюдались условия, исключающие какую-либо температурную обработку, чтобы предотвратить термоиндуцированное восстановление. Все синтезированные комплексы до проведения $\Psi \Phi$ -*вид* экспериментов хранили при температуре 20 °C в черном ящике для предотвращения контакта со светом. Образование Ag⁰ было доказано появлением слабо интенсивного плазмонного поглощения (для Ag-8% полимерного комплекса) в видимой области спектра (в диапазоне 440-480 нм) изза коллективного возбуждения электронов проводимости серебра (Рисунок 2.1.3), что согласуется с данными ЭПР.

2.1.2. Исследование серебросодержащих полимерных комплексов методом ЯМР и квантовой химии

Метод ЯМР, в частности ЯМР ¹⁵N, в исследовании полимерных парамагнитных комплексов крайне редко используется в силу обменных взаимодействий и сложности контроля сигналов в таких макромолекулярных объектах [92,182]. Однако нам удалось применить метод ЯМР к исследованию серебросодержащих комплексов на основе ПВТ, что позволило однозначно установить место координации с ионами серебра. В двумерных спектрах ЯМР ¹⁵N HMBC {H-1–N-15} исходного ПВТ в растворе D_2O были обнаружены кросс-пики атома азота N-1 (-159.4 м.д.), N-2 (-96.5 м.д.) и N-4 (-136.4 м.д.) триазольного кольца с протонами H-3 и H-5, см. Рисунок 2.1.4. Отнесение сигналов ЯМР ¹⁵N было сделано на основании данных, приведенных в монографии [183]. В спектрах



Рис. 2.1.4. 2D ¹⁵N HMBC-gp ¹H-¹⁵N ЯМР спектры для исходного ПВТ (а) и серебросодержащего комплекса на основе ПВТ (б) с содержанием серебра Ag-8.2%.
ЯМР ¹⁵N полимерных комплексов (содержание серебра 8%) уже наблюдаются исключительно два сигнала атома азота N-1 и N-2, химические сдвиги которых практически не отличаются от таковых в исходном полимере. Ранее при изучении формирования серебросодержащих нанокомпозитов на основе сополимеров ВТ с акрилонитрилом предполагалось, что стабилизация наночастиц серебра происходит по атому азота в четвертом положении в кольце триазола, как наиболее электроотрицательного атома [136]. Отсутствие сигнала (обменное уширение кросс-пика) от атома азота N-4 свидетельствует, что действительно именно атом азота N-4 участвует в обменном взаимодействии с ионами серебра.

Следует подчеркнуть, что в растворе заметное влияние обменного взаимодействия ионов серебра с ПВТ начинается не сразу, а лишь по достижении некоторой критической концентрации серебра (около 0.9-1.0%). Таким образом, последовательное увеличением доли серебра сопровождается уменьшением количества незакомплексованных звеньев полимерной цепи ПВТ и приводит к уширению пика атома азота N-4, который становится ненаблюдаемым.

Исследование полимеров и их комплексов методами квантовой химии задача довольно затруднительная, но при удачном выборе модельного соединения такие расчеты могут быть полезны для понимания пространственных особенностей строения самого полимера и его комплексов. В качестве модельного соединения был выбран фрагмент полимера, состоящий из 3-х молекул мономера (Рисунок 2.1.5). Цель расчета заключалась в определении пространственной структуры полимерной цепочки и оценка влияния координации AgNO₃ на константы экранирования в спектрах ЯМР.

Триазольные кольца в модельном, некоординированном с AgNO₃ фрагменте располагаются по спирали, со смещением ~33° и ориентированы практически параллельно друг другу. Взаимодействие системы с AgNO₃ приводит к формированию комплекса (Рисунок 2.1.6). Абсолютные значении констант магнитного экранирования приведены в Таблице 2, расстояние Ag-N составляет 2.14 Å. Для сравнения с экспериментальными химическими сдвигами рассчитаны константы экранирования атома азота в пирроле, пиридине и нитрометане, выб-



Рис. 2.1.5. Модель фрагмента полимера ПВТ, состоящая из трех молекул мономера ВТ.



Рис. 2.1.6. Схема (а) исходного состояния (расстояние от AgNO₃ до триазольного кольца фрагмента ПВТ 7.0 Å) и (b) конечное состояние, в котором атом серебра координирует с атомом азота (расстояние Ag–N составляет 2.14 Å).

	N H	N H			CH ₃ NO ₂	CH ₃ NO ₂
	B3LYP/6-	B3LYP/aug	B3LYP/6-	B3LYP/aug	B3LYP/aug	B3LYP/6-
	311++	-cc-PVDZ	311++	-cc-PVDZ	-cc-PVDZ	311++
	G(d,p)	108.7 ppm	G(d,p)	-74.9 ppm	-126.8 ppm	G(d,p)
	92.3 ppm		-101.1 ppm			-152.5 ppm
-136.4	_	_	N 1128.9 (-72.2)	N 114.8 (-70.1)	N 114.8 (-122.0)	N 1128.9 (-123.6)
R -159.4	N 12. 10.8 (81.5)	N 12. 27.3 (81.4)	_	_	N 12. 27.3 (-154.1)	N 12. 10.8 (-163.3)
	_	_	N 1464.3 (-36.8)	N 1436.6 (-38.3)	N 1436.6 (-90.2)	N 14. 64.3 (-88.2)
AgNO ₃ -136.8 N/11	_	_	_	_	N 11. 40.5 (-167.3)	N 11. 17.4 (-169.9)
R R R R R	_	_	_	_	N 12. 13.0 (-139.8)	N 12. 0.7 (-153.2)
	_	_	_	_	N 1458.7 (-68.1)	N 1499.2 (-53.3)

Таблица 2. Теоретически рассчитанные хим. сдвиг атомов азота в триазольном цикле.

ранные в качестве стандарта, для оценки теоретического химического сдвига атомов азота в триазольном цикле (Таблица 2). Различные стандарты применяются в мультистандартном подходе, для наиболее корректного описания гибридизации исследуемых атомов и, как следствие, повышение качества расчета тензора магнитного экранирования того или иного атома. В незамещенном полимере, для оценки химического сдвига атома 12 была рассчитана константа экранирования пиррольного и пиридинового атомов азота. Так, расчет B3LYP/6-311++G(d,p) дает для пиррольного атома азота значение 92.3 м.д., что приводит к оценке химического сдвига атома 12 в полимере 81.5 м.д., что отличается от экспериментального значения (-159.4 м.д.) почти в два раза. Аналогичное значение дает и расчет B3LYP/aug-cc-PVDZ. Для пиридинового азота 11 и 14 эти два метода дают -71 м.д. и -37 м.д., соответственно, что также нельзя считать приемлемым по отношению к экспериментальным значениям (-136.4 м.д. и -96.5 м.д., соответственно), см. Таблицу 2. Приемлемое соответствие было достигнуто, когда в качестве стандарта был выбран нитрометан. Величина магнитного экранирования нитрометана для атома азота составляет -126.8 м.д. (B3LYP/aug-cc-PVDZ) и -152.5 м.д. (B3LYP/6-311++G(d,p)). Первый, из перечисленных, метод дает значение химического сдвига атома 11 (-122.0 м.д.), 12 (-154.1 м.д.) и 14 (-90.2 м.д.), что отличается от экспериментальных значений на 14.4 м.д., 5.3 м.д. и 6.3 м.д., соответственно. Второй метод B3LYP/6-311++G(d,p) дает для азота нитрометана константу экранирования -152.5 м.д. Относительно этого значения химического сдвига атома 11 (-123.6 м.д.), 12 (-163.3 м.д.) и 14 (-88.2 м.д.), что отличается от экспериментальных значений на 12.8 м.д., 3.9 м.д. и 8.3 м.д., соответственно.

Полученные результаты, учитывая уровень расчета и приближенную модель полимера (только три фрагмента цепи), можно считать вполне неплохими. Исходя из этих данных, нами были оценены химические сдвиги атомов азота в полимере, координирующем с AgNO₃. Все расчеты проводились относительно значения магнитного экранирования атома азота в нитрометане в двух приближениях: B3LYP/aug-cc-PVDZ и B3LYP/6-311++G(d,p). Согласно расчетам, в базисе aug-cc-PVDZ химические сдвиги принимают значения: 11 (-167.3 м.д.), 12 (-139.8 м.д.) и 14 (-68.1 м.д.), что отличается от экспериментальных значений для атомов 11, 12 и 14 на 30 м.д., 19.4 м.д. и 28.3 м.д., соответственно. Как видно, величина отклонения весьма существенна, что говорит о значительном магнитном возмущении, вызываемом координацией атома азота и серебра. Чуть лучше результаты дает расчет в базисе 6-311++G(d, p). Отклонение от эксперимента составляет 13.2 м.д. (11), 4.1 м.д. для атома 12 и 8.1 м.д. для атома 14, что свидетельствует о значительном дисбалансе при оценке химических сдвигов атомов одного сорта. Несмотря на такую погрешность рассчитанных значений тензора магнитного экранирования, качественная картина изменения этой

величины передается правильно. Сопоставление полученных результатов и соответствующих магнитно-резонансных параметров для исследуемых систем также подтверждает, что координация с серебром происходит по 4-му положению триазольного цикла.

2.1.3. Формирование серебросодержащих нанокомпозитов

Процессы формирования наночастиц и нанокомпозитов в силу разных технических причин являются наиболее малоизученными областями в нанохимии. Спектроскопия ЭПР оказалась, пожалуй, наиболее удачным подходом к изучению нанообъектов благодаря парамагнетизму многих нульвалентных металлов. Готовый нанокомпозит или реакционную смесь в ограниченном объеме в необходимых условиях можно изучать непосредственно в резонаторе спектрометра, отслеживая и регистрируя все изменения во времени.

Так, методом ЭПР было исследовано получение органических серебросодержащих нанокомпозитов на основе полимера ВТ и динамики их образования в окислительно-восстановительном процессе, а также поведение парамагнитных характеристик композитов. После термического восстановления комплексов в спектрах ЭПР образцов нанокомпозитов зарегистрированы узкие сигналы с *g*-фактором в области 2.00, которые были отнесены к электронам проводимости формирующихся наночастиц, стабилизированных органической матрицей, что согласуется с данными [137, 179,180,184].

Мониторингом реакции восстановления комплексов непосредственно в резонаторе спектрометра ЭПР удалось отследить возникновение и рост наночастиц. Наблюдения проводились при постепенно возрастающей температуре от 20 до 230, 250 и 260 °C для образцов, содержащих серебро в

количестве 10, 20 и 50%, соответственно (температурные пределы выбирались относительно момента активного восстановления). Уменьшение интенсивности широкого комплексного сигнала до его полного исчезновения и увеличение интенсивности узкого синглета наблюдаются для всех случаев в течение одного часа (Рисунок 2.1.7). При этом независимо от содержания металла, наблюдается одновременный сдвиг *g*-фактора в сильное поле и сужение синглета с ростом интенсивности сигнала. Такую синхронность изменений параметров можно объяснить возникновением металлической нанофазы, ростом и стабилизацией органической матрицей. Таким образом, формирование наночастиц нанокомпозита осуществляется В несколько этапов И сопровождается уменьшением *g*-фактора с 2.0048 до 2.0035 с линейным увеличением интенсивности и двойного интеграла узкого сигнала. В течение первых 15-20 мин ширина и параметр асимметрии уменьшаются, затем этот процесс замедляется, и через 45-50 мин сигнал приобретает практически симметричную Лоренцеву форму с шириной 4.7-5.7 Гс. Наблюдаемые изменения можно объяснить постоянным образованием множества малых металлических частиц одновременно с последующей их стабилизацией и ростом более крупных наночастиц. Аналогичное преобразование спектров ЭПР комплексов меди и серебра до типичного синглета в процессе восстановления при высоких температурах наблюдалось ранее в работах [136,185]. В процессе нагрева комплексов при высокой температуре наблюдается редокс процесс, в результате которого происходит восстановление ионов серебра до нуль-валентного состояния в процессе разложения нитрата серебра.

$$2Ag^+NO_3 \rightarrow 2Ag^0 + 2NO_2 + O_2$$

Гипотетически механизм восстановления можно описать, опираясь на теорию переноса электронов [186], предполагая, что термоактивация увеличивает энергию, как центрального иона, так и лиганда (матрицы), тем самым способствуя транспорту электронов. В этом случае процесс восстановления иона металла в комплексе при высокой температуре должен носить диссоциативный внутрисферный характер и сопровождаться образованием металла с нулевой ва-



Рис. 2.1.7. ЭПР-мониторинг термического восстановления при 260 °С для серебросодержащего полимерного комплекса ПВТ (Ag-50%).

лентностью. Восстановление сопровождается частичной деструкцией органической матрицы (основным продуктом термолиза является 1,2,4-триазол).

Методом синхронного термического был установлен анализа температурный диапазон формирования наноразмерных частиц серебра и эффектов определен тепловых параллельным диапазон С массспектрометрическим определением выделяющихся продуктов реакции. На этапе нагрева образца до температуры 200 °C, наблюдается потеря массы образца без проявления тепловых эффектов, при этом в масс-спектрометре кроме фоновых и сигналов газа-носителя другие сигналы не обнаруживаются. При температуре выше 220 °С наблюдается потеря массы, сопровождающаяся экзотермическим тепловым эффектом и появлением в масс-спектре сигналов с м/е 46 и м/е 69. Массовому числу м/е 42 вероятно соответствует фрагмент NO₂, характерный для азотсодержащих соединений [187]. Сигнал же с м/е 69 можно отнести к триазолильным циклам [188], наличие которых может быть связано с частичной деполимеризацией, характерной для винилароматических полимеров.

Таким образом, можно предположить, что при температуре изотермической выдержки происходит частичная деструкция полимерной матрицы ПВТ с выделением 1,2,4-триазол-1-ильного радикала, отметим, что

температура кипения ВТ составляет 250 °С. В ходе изотермической выдержки образца процесс деструкции постепенно прекращается, о чем свидетельствует снижение скорости потери массы и интенсивности пиков с м/е 46 и м/е 69 в массспектрах, что, по-видимому, объясняется завершением процесса восстановления металла в полимерной матрице с образованием более термодинамически устойчивого нанокомпозита.

Спектры ЭПР металлических наночастиц сильно отличаются от спектров объемных металлов и зависят от размеров частиц. Наблюдаемые узкие сигналы ЭПР с *g*-фактором близким к свободному электрону g_e , обусловлены электронами нулевой валентностью проводимости металлов С [189]. Парамагнетизм полученных нанокомпозитов составляет порядка 10¹⁹-10²⁰ спин/г. Характеристики узких синглетов ЭПР – симметричная линия (A/B = 1.0) с g-фактором около 2.004 и шириной 5-6 Гс (Рисунок 2.1.8) – характерны для малых наночастиц размером 2-3 нм [182,190]. Показано, что после термообработки исходной органической матрицы при более жестких условиях (270 °С в течение 2 часов) в спектре ЭПР обнаруживается слабый синглет с (N) 10¹⁵⁻¹⁶ спин/г, что пренебрежимо мало в сравнении с нанокомпозитами.



Рис. 2.1.8. ЭПР спектр при комнатной температуре нанокомпозита на основе ПВТ (Ag-50%), типичный спектр для всех исследуемых серебросодержащих нанокомпозитов.

2.2. Золото- и серебросодержащие бионанокомпозиты на основе веществ гуминового ряда

В настоящем разделе приведены результаты исследования парамагнетизма и структурных особенностей гуминовых веществ и нанокомпозитов на их основе, содержащих серебряные и золотые наночастицы. ГВ считаются очень перспективными антиоксидантами, сочетающими низкую токсичность И способность эффективно тормозить свободно радикальные процессы в живых организмах [191,192]. Кроме того, они широко используются в фармацевтической промышленности и нашли множество применений в машиностроении, сельском хозяйстве, ветеринарии, медицине, охране окружающей среды, косметике и фармацевтике [193-196]. Структура ГВ чрезвычайно сложна, и их разнообразные свойства все еще недостаточно изучены, особенно те, которые присущи веществам, извлеченным из монгольских источников [197,198]. Чтобы глубже понять природу ГВ, нужно непосредственно контролировать их свойства, необходимо добиться стабильности целевых продуктов и воспроизводимости их свойств.

Все ГВ, выделенные из пелоидов (ГВп) монгольского озера Гурван Нуур, сланцев Шинэ Худаг (ГВс) и бурых углей (ГВу) месторождения Бага Нуур, являются парамагнитными и дают очень интенсивные сигналы в спектрах ЭПР. Конденсированная полиароматическая природа системы сопряженных связей определяет парамагнитные свойства ГВ. Молекулярная структура исследуемых веществ характеризуется наличием ароматических и алифатических компонентов. Высокое отношение Н/С (степень бензоидности), хорошо разрешенные полосы связей С=С ароматических колец В ИК-спектрах, высокое количество функциональных групп, очень низкие коэффициенты экстинкции позволяют предположить, что ароматические фрагменты доминируют над фрагментами алифатических цепей В структуре ΓВ исследуемых образцов. Высокая

концентрация парамагнитных центров или свободных радикалов согласуется с наличием хорошо развитой системы сопряженных связей в структуре ГВ. Функциональная структура этих соединений представлена характерными полярными функциональными группами СООН, ОН, СО, NH₂, а также длинными алкильными боковыми Такая цепями остатков жирных кислот. полифункциональность ГВ в сочетании с высокосопряженной структурой их полиароматических фрагментов обусловливает их ценные биологические свойства, в том числе антиоксидантную активность [199]. Спецификой этих веществ является стохастический характер, обусловленный особенностями их образования. К фундаментальным свойствам ГВ относятся нестехиометричность их состава, нерегулярность строения, гетерогенность структурных элементов и полидисперстность [200,201], что связано с различными геоботаническими характеристиками залегания месторождений, неоднородностью ботанического глубины разложения. Несмотря состава. на широкое применение И разностороннее исследование, ГВ все еще недостаточно хорошо изучены в силу весьма сложного строения. Многие структурные вопросы до сих пор остаются открытыми, хотя проблемы строения и состава, структурных особенностей и свойств регулярно освещаются в престижных международных изданиях [202,203]. Поиск новых данных о составе и структурной организации исходных ГВ, полученных из пелоидов, углей и сланцев, а также характеристик их антимикробной, антиоксидантной и противовоспалительной активности является основой получения нанокомпозитов как лекарственных субстанций [197,199,204].

Таким образом, полученные металлсодержащие органические нанокомпозиты сочетают свойства ГВ (например, такие как антиоксидантная активность и растворимость в воде) со свойствами наночастиц благородных антимикробные свойства. Кроме металлов. например, того. длительная агрегативная устойчивость полученных нанокомпозитов определяет интерес к использованию ГВ в качестве матриц для получения металлсодержащих органических нанокомпозитов со стабильными парамагнитными свойствами.

Результаты этого раздела опубликованы в работах [205-212].

2.2.1. Структурные особенности и парамагнетизм нанокомпозитов на основе ряда гуминовых веществ

Все исследуемые ГВ из монгольских источников и нанокомпозиты на их основе парамагнитны и дают в спектре ЭПР сигнал высокой интенсивности (Рисунок 2.2.1), подобный сигналам в рассмотренных выше серебросодержащих нанокомпозитах на основе поли-1-винил-1,2,4-триазола. Однако в отличие от синтетических органических матриц вещества гуминовго ряда отличаются гетерогенностью структурных элементов, высокой функционализацией сложностью геометрического строения, и также позволяют синтезировать агрегативно устойчивые нанокомпозиты. Основной сигнал – узкая симметричная интенсивная линия шириной 4.5-5.5 Гс с g-фактором 2.005 соответствует концентрации неспаренных спинов (N) 10¹⁷-10¹⁹ спин/г. Разброс значений концентрации парамагнитных центров от образца к образцу составляет два порядка и связан с различием природы вещества и источников, откуда были извлечены ГВ. Этот высоко интенсивный сигнал обусловлен свободными радикалами (>CH-O·, -COO· и других), часто присутствующими в таких высокомолекулярных природных соединениях, представляющих собой макрорадикалы [213,214]. Эти структурные особенности нанокомпозитов подтверждаются показателями ароматичности И степенью окисленности исходных гуминовых веществ – параметр О/С равен 0.65, 0.73 и 0.86 для гуматов выделенных из углей, сланцев и пелоидов, соответственно, что характеризует их как сильно окисленные структуры. Во всех ИК-спектрах нанокомпозитов наблюдаются характерные полосы поглощения, свидетельствующие об их многофункциональности. ИК-спектры представлены набором полос различной 3424 см⁻¹ (гидроксильные группы), 2922 см⁻¹ интенсивности: (ллинные метиленовые цепочки), 2853 см⁻¹ (метильные концевые группы), 1623-1591, 1383 см⁻¹ (бензоидные структуры), 1227 см⁻¹ (С-О эфирные), 1075-1037 см⁻¹ (СО

углеводов) и имеют количественные отличия для нанокомпозитов в зависимости от органических матриц, выделенных из различных источников. Основными кислородсодержащими формами исследуемых В композитах являются гидроксильные группы, С-О эфирные связи (1227 см⁻¹) и СО-ОН углеводов. Наиболее интенсивен сигнал в спектре веществ, полученных из углей ГВу, что объясняется их природными особенностями, заключающимися в структуре соединений с высокой спиновой концентрацией и степенью делокализации неспаренных электронов [215]. Само "ядро" ГВ в зависимости от глубины разложения вещества может представлять собой развитую конденсированную систему (что особенно характерно для веществ, выделенных из углей), где эффективно делокализованы электроны преимущественно углеродцентрированных радикалов [215]. ГВ в целом и особенно ее "внешний слой" могут иметь весьма разнообразные структурные фрагменты [216], содержащие кислород- и азотцентрированные радикалы [214,215], а кислороднасыщенные концевые "ответвления" могут быть сходны по строению с олигосахарами и содержать алкильные боковые цепи остатков жирных кислот. Сигнал шириной около 200 Гс с *g*-фактором 2.04 и линия поглощения в области g = 4.3 однозначно относятся к соединениям трехвалентного железа (оксиды железа и изолированные ионы Fe³⁺, соответственно) [217], стабилизированных в структуре ГВ. Магнитные примеси в тех или иных количествах всегда присутствуют в образцах природного происхождения, и способны вносить свой вклад в магнетизм вещества. Так как нанокомпозитов по сути своей является модификацией ГВ получение посредством введения металла, можно ожидать изменения свойств исходного вещества.

Полученные серебро- и золотосодержащие нанокомпозиты (ГВ-Ад и ГВ-Au) в обзорном спектре ЭПР также дают несколько сигналов (Рисунок 2.2.2). Как видно из таблицы 3, введение металла не сказывается значительно на характеристиках основного сигнала вне зависимости от природы металла. Однако наблюдаемые изменения в характеристиках узкого синглета однозначно свидетельствуют об изменении окружения неспаренного электрона после введе-



Рис. 2.2.1. ЭПР спектр исходных ГВ, выделенных из сланцев, полученный при комнатной температуре. Типичный спектр для исходных матриц ГВ.

ния в ГВ тяжелых атомов серебра и золота. Узкая линия для металлсодержащих органических нанокомпозитов соответствует меньшей концентрации парамагнитных центров, чем в исходной матрице, и становится несколько (параметр асимметрии 0.9 свидетельствует асимметричной 0 появлении анизотропии), и уширяется почти на 1.0-1.5 Гс, форма линии смешанная, сигнал сторону низких полей (*g*-фактор увеличивается смещается в и больше отклоняется от значения свободного электрона g_e), что свидетельствует о вкладе спин-орбитальных взаимодействий электрона с тяжелым ядром. Таким образом, в отличие от композитов на основе (со)полимеров ВТ, узкая линия нанокомпозитов на основе ГВ представляет собой суперпозицию сигналов, обусловленных как свободными радикалами исходной матрицы, так И нуль-валентными наночастицами серебра или золота, что согласуется с данными ЭПР для электронов проводимости нуль-валентных частиц металлов малого размера [136138]. Также следует отметить, что широкая линия с *g*-фактором около 2.04 и шириной 100-150 Гс, обусловленная ионами трехвалентного железа, сужается и становится менее интенсивной, чем в исходных образцах. Длительное хранение нанокомпозитов приводит к практически полному исчезновению широких линий, что может быть связано с переходом ионов железа в матрице в немагнитную форму Fe²⁺.

По данным ПЭМ наночастицы серебра формируются в виде частиц округлой формы (Рисунок 2.2.3), размеры которых варьируются в интервале от 2 до 36 нм, что согласуется со средними значениями рентгенодифракционного анализа в 6-14 нм и подтверждается данными ЭПР.



Рис. 2.2.2. ЭПР спектр золотосодержащего нанокомпозита на основе ГВ, выделенных из сланцев, при комнатной температуре.



Рис. 2.2.3. Микрофотографии ПЭМ серебросодержащих нанокомпозитов на основе ГВ, выделенных из (а) пелоидов, (b) сланцев и (c) бурого угля.

Таблица	3.	ЭПР	характеристики	И	содержание	металла	для	ΓВ	И
нанокомпозитов на их основе.									

Образец	Содержание металла, %	<i>N</i> , спин/г	g-factor	ΔH , Γ c	A/B
ГВс		4.4×10 ¹⁷	2.0050	5.37	1.0
ГВп		3.4×10 ¹⁸	2.0048	4.43	1.0
ГВу		1.6×10 ¹⁹	2.0050	5.66	1.1
ГВс-Ag	10.5	9.9×10 ¹⁷	2.0057	5.44	0.9
ГВп-Ag	9.8	3.0×10 ¹⁸	2.0056	5.17	0.9
ГВу-Ag	10.8	1.3×10 ¹⁹	2.0055	5.87	1.0
ГВс-Au	7.1	3.4×10 ¹⁷	2.0058	6.17	0.9
ГВп-Аи	6.8	1.7×10^{18}	2.0056	4.75	0.9
ГВу-Аи	8.6	1.4×10 ¹⁹	2.0055	5.83	1.0

2.2.2. Изменение спиновой концентрации в процессе синтеза металлсодержащих органических нанокомпозитов

Основной вклад в восстановление катионов серебра и золота до нульвалентного состояния обусловлен способными к окислению альдегидными группами с различным алифатическим и ароматическим окружением, а также фенольными гидроксилами [204, 218], находящихся в значительном количестве в составе ГВ (Рисунок 2.2.4, Рисунок 2.2.5). Это подтверждается снижением или отсутствием соответствующих полос поглощения в ИК спектрах. Кроме того, нанокомпозиты характеризуются более высокой степенью окисленности по сравнению с исходными образцами (например, (О/С) 0.65 для ГВу и 0.91 для ГВу-Ag), что также свидетельствует об их окислении в процессе восстановления серебра. В частности, наибольшей восстанавливающей способностью обладают самые малоокисленные ГВ. Необходимо отметить, что снижение спиновой концентрации в полученных нанокомпозитах, по-видимому, можно объяснить взаимодействием ионов металлов с электронодонорными центрами, в том числе со свободными радикалами, при формировании наносистем (Рисунок 2.2.5). Полученные нанокомпозиты характеризуются более высокой степенью исходными образцами ГВ, что окисленности ПО сравнению с также свидетельствует об их окислении в процессе восстановления металла. Свободные радикалы, наряду с фенольными группами, играющими роль восстановителя ионов металлов, могут координировать их и стабилизировать наночастицы последних. Более того, введение большего количества металла в матрицу приводит к большему снижению спиновой концентрации композита, что согласуется с предположением о взаимодействии ионов металла со свободными радикалами. Для проверки этого предположения был специально синтезирован композит ГВп-Ад с большим содержанием серебра (14.7%). Измеренная концентрация парамагнитных центров действительно несколько уменьшилась и



Рис. 2.2.4. Схема структурной организации нанокомпозитов на основе ГВ. Конденсированное "ядро" и отступающие от него ветви со структурными фрагментами, которые могут выступать как восстановители ионов металлов, так координировать их и стабилизировать наночастицы и кластеры последних.

составила 2.8×10¹⁸ спин/г. Следует отметить, что восстановление ионов Au³⁺ до нуль-валентного состояния требует трех электронов, которые должны существенно уменьшить спиновую концентрацию в образцах ГВ-Au по сравнению с образцами ГВ-Ag. Однако незначительное отличие в концентрациях может быть объяснено различным содержанием металла в нанокомпозитах (таблица 3). Кроме того, следует учитывать вклад от нуль-валентных наночастиц металла в спиновую концентрацию самого гуминового вещества.



Рис. 2.2.5. Схема наиболее вероятного восстановления ионов металла до нуль-валентного состояния.

При исследовании антиоксидантной активности исходных ГВ и нанокомпозитов на их основе установлено, что все образцы *in vitro* оказывают высокое ингибирующее действие на окислительные процессы (Рисунок 2.2.6), величина антиоксидантной активности превышает таковую для известного антиоксиданта янтарной кислоты. Наблюдаемое снижение антиоксидантной активности серебросодержащих нанокомпозитов можно объяснить уменьшением концентрации фенольных групп в получаемом нанокомпозите за счет их одноэлектронного окисления катионами серебра в процессе синтеза.

некоторые Важно заметить, ЧТО сложные моменты изменений антиокислительных свойств можно объяснить и другими процессами, так антиоксидантные свойства фенольных соединений определяются не только их антирадикальным действием, ОНИ также способны взаимодействовать с металлами переменной валентности и тем самым могут способствовать образованию свободных радикалов. В результате восстановления ионов металлов



Рис. 2.2.6. Антиоксидантная активность (а) исходных ГВ в сравнении с активностью известных антиоксидантов, и (b) металлсодержащих нанокомпозитов (содержание металла обозначено на рисунке).

могут активизироваться процессы разложения гидроперекисей (реакции типа Фентона) [219], при этом фенольные группы могут выступать в качестве прооксидантов. Таким образом, взаимодействуя с ионами металлов переменной валентности ингибироваться, ΜΟΓΥΤ, как так И активироваться свободнорадикальные окислительные процессы. Кроме того, железо, присутствующее в ГВ в количестве 0.1-1.5%, может выступать в качестве дополнительного инициатора свободнорадикальных процессов пероксидного окисления [209]. Попытки сопоставить антиоксидантную активность и спиновую концентрацию образцов ΓВ показали ee неоднозначность, что делает антиоксидантной активности невозможным подход к оценке на основе характеристик ЭПР в таких сложных веществах.

2.2.3. Формирование кластерной системы в матрице гуминового вещества

В спектрах ЭПР для серебросодержащих нанокомпозитов на основе гуминовых веществ, выделенных из пелоидов и сланцев, кроме того

обнаруживается мультиплетный сигнал с g-фактором 2.038 и константой 25 Гс (Рисунок 2.2.7), характерный для кластеров серебра [139,142,220]. По-видимому, восстановленные атомарные частицы нульвалентного серебра стабилизируются в матрице, образуя кластеры, часть ИЗ которых, претерпевая первичную агломерацию, прекращает свой дальнейший рост. Агрегативная устойчивость металлических кластеров матрице следствием В является структурных особенностей строения гуминовых веществ, способных стабилизировать нанофазу и предотвратить дальнейший рост первичных кластеров серебра. Однако нанокомпозиты на основе гуминовых веществ, выделенных из углей, не дают в спектрах ЭПР мультиплета от кластеров серебра. Это можно объяснить низким, как было указано выше, параметром О/С по сравнению с ГВ, выделенными из пелоидов и сланцев, поскольку именно кислородсодержащие фрагменты выступают в качестве координирующих центров для возникающих наночастиц.



Рис. 2.2.7. ЭПР спектр серебросодержащего нанокомпозита ГВс-Ад при комнатной температуре, во врезке представлен сигнал со сверхтонкой структурой характерный только для композитов ГВс-Ад и ГВп-Ад.

Наблюдаемый мультиплет (децет с соотношением интенсивностей 1:2.6:4.4:8:10.4:10.4:X:X:2.4:1.1) может быть обусловлен взаимодействием неспаренного электрона с девятью (или более) эквивалентными атомами серебра (I = 1/2). В действительности некоторые линии мультиплета подрасщеплены и, по-видимому, спектр представляет собой суперпозицию сигналов частиц с различным количеством атомов серебра в кластере Ag_n [142,221], в том числе, от изотопов серебра (¹⁰⁷Ag и ¹⁰⁹Ag, содержание в природе 51.8 и 48.2%, соответственно). Отметим, что наличие кластеров Ад9 в матрице гуминового вещества говорит в пользу эффективной стабилизирующей способности матрицы [222,223]. Этот многокомпонентный сигнал может принадлежать заряженным кластерам серебра [224], так как незначительное количество невосстановленных ионов серебра может быть включено в кластер с нуль-валентными атомами. Наличие заряда у таких молекулярных кластеров усиливает их взаимодействие с отрицательно заряженными участками радикалов гуминовой матрицы, что также стерически стабилизирует композит и как следствие препятствует разрушению кластерной наносистемы.

Сигнал мультиплета сохраняется, по крайней мере, в течение года, а при экстремальной температуре в 20 К полученные нанокомпозиты остаются стабильны, в спектрах ЭПР также сохраняются основной и многокомпонентный сигналы. Параметры мультиплета при 77 К – g = 2.037, линии уширяются на 0.5 Гс, А_{Ад} = 25.3 Гс – эти температурные изменения обратимы, что указывает на устойчивость наносистемы к воздействию экстремально низких температур. Результаты высокотемпературной обработки нанокомпозитов подтверждают, что нанокластеры серебра стабилизируются не в "ядре" гуминового вещества, а во "внешнем слое" содержащем множество функциональных групп. При нагреве нанокомпозитов непосредственно В резонаторе ЭПР спектрометра ЛО температуры деструкции образцов около 150 °C, наблюдается постепенное снижение интенсивности мультиплета (Рисунок 2.2.8), что связано с окислением матрицы, кислородсодержащие группы которой подвергаются окислению в пер-



Рис. 2.2.8. Сигнал мультиплета от кластеров серебра нанокомпозитов и снижение интенсивности сигнала с ростом температуры.

вую очередь. Таким образом, удаление функциональных групп из матрицы приводит к дестабилизации наносистемы и исчезновению сигнала мультиплета от кластеров серебра.

2.2.4. Нитроксильные радикалы в гуминовых веществах и металлсодержащих нанокомпозитах на их основе

При исследовании водных растворов ГВ и металлсодержащих нанокомпозитов методом МАЛДИ зарегистрировать спектры не удалось. Использовалась матрица 2,5-DHB (раствор CH₃CN/H₂O (1:1)), катионизирующий агент – CF₃COONa, рефлектрон, положительные ионы. При отрицательной

полярности регистрируются отдельные пики в диапазоне масс 2800-3300 Да (Рисунок 2.2.9). Возможно, это связано с локализацией отрицательного заряда на аминном фрагменте гуминовых кислот.



Рис. 2.2.9. Масс-спектр МАЛДИ пробы нанокомпозита на основе ГВ, выделенных из сланцев (раствор в воде, матрица 2,5-DHB, рефлектрон, отрицательные ионы).

В нанокомпозитах на основе веществ, выделенных из сланцев, в спектрах ЭПР был обнаружен слабый анизотропный триплет, обусловленный взаимодействием неспаренного электрона с атомом азота (Рисунок 2.2.10). Образование последнего может быть связано с глубиной разложения исходного вещества. Сигнал с общим расщеплением 60 Гс и *g*-фактором, близким к значению интенсивной узкой линии, может свидетельствовать о наличии нитроксильного фрагмента >N-O•. Такие функциональные группы, несущие радикалы и ион-радикалы чрезвычайно чувствительны к высоким температурам. При нагреве нанокомпозитов непосредственно в резонаторе ЭПР спектрометра до температуры около 180 °C триплет также исчезает вследствие окисления матрицы (Рисунок 2.2.10).



Рис. 2.2.10. ЭПР спектры для золотосодержащих нанокомпозитов на основе ГВ, выделенных из сланцев, где 1 – спектр, полученный при комнатной температуре, 2 – спектр образца после нагревания и 3 – модельный спектр нитроксильного фрагмента.

2.2.5. Исследование термостабильности и физико-химических факторов, обуславливающих устойчивость нанокомпозитов

При биомедицинском и техническом применении полученных серебро- и золотосодержащих нанокомпозитов неизбежно встанет вопрос о диапазоне их стабильности при нагревании, которое имеет место, например, при стерилизации в медицине при высоких температурах или воздействии лазера в плазмонных технологиях, что может приводить к нагреву вещества. В связи с тем, что

гуминовые вещества являются термоактивными веществами, необходимо изучать созданные на их основе композиционные органические материалы при повышенных температурах.

В результате термического анализа (методом ЭПР с привлечением методов синхронного термического анализа) показано, что в интервале термоактивности (от 0 нанокомпозитов исходных полимерных матриц до 1000 °C) И зарегистрировано наличие несколько термических эффектов, каждый из которых сопровождается соответствующим изменением массы образца в процессе линейного подъема температуры, Рисунок 2.2.11. В исходных веществах на начальном этапе подъема температур 40-210 °С (убыль массы 9%) наблюдается эндотермический эффект, связанный испарением влаги и малых органических молекул, а также разрушением гидратированных оболочек. Основной процесс окисления происходит в диапазоне температур 255-450 °C с максимумом при 394 °С (экзотермический процесс сопровождается убылью массы на 60%). В диапазоне 770-925 °C наблюдается экзотермический эффект, обусловленный изменениями в минеральной части гуматов.

B случае металлсодержащих органических нанокомпозитов эндотермический эффект, который может быть обусловлен сушкой образца (испарением влаги и разрушением возможных кристаллогидратов), наблюдается на термоаналитических кривых в интервале температур 40-125 °C. В диапазоне 125-315 °C наблюдается экзотермический эффект (с максимумом при 245 °C (убыль массы 10%) и 232 °С (убыль массы 8%) для золото- и серебросодержащего композита, соответственно), предположительно связанный с разрушением слабых полярных связей в органической матрице с образованием CO₂ и H₂O. Для золотосодержащего нанокомпозита стадия интенсивной потери массы (51%) 315-540 °C, наблюдается температур В диапазоне что сопровождается °C. экзотермическим эффектом с максимумом при 414 В случае серебросодержащего нанокомпозита диапазон температур с основным процессом разложения шире 317-610 °C (потеря массы 51%), который сопровождается суперпозицией двух экзотермических эффектов при температуре перехода между



Рис. 2.2.11. Термоаналитические кривые деструкции в кислороде воздуха (а) исходных ГВу, (b) золото- и (c) серебросодержащих нанокомпозитов на их основе.

ними 495 °C. В диапазоне 750-961 °C наблюдается эндоэффект, сопровождающийся незначительной потерей массы (0.17%), обусловленный, вероятно, структурными изменениями в неорганической части исследуемого вещества, который завершается плавлением серебра при 961 °C.

На первых этапах потеря массы обусловлена протеканием первичных реакций разложения органических веществ. В зависимости от типов гуминовых веществ температурные интервалы на разных этапах деструкции могут разниться [225,226]. Улаление ИЗ гуминовых веществ воды В результате декарбоксилирования может происходить вплоть до 200 °C. При 370-400 °C алифатических заканчивается деструкция практически составляющих перифирических фрагментов гуминовых веществ, а также декарбоксилирование. Согласно [227] фенольные группы более устойчивы, однако и они полностью разрушаются до 400-420 °C. С дальнейшим ростом температур процессы термодеструкции протекают в "ядре" гуминового вещества, и интенсивная потеря массы заканчивается при 500-600 °С. Дальнейшее увеличение температуры не приводит к существенному изменению массы образцов, что объясняется термодеструкции, поскольку более завершением стадии при высоких температурах она происходит в углеродном скелете либо в минеральной составляющей [228].

Мониторинг термодеструкции ГУМИНОВЫХ исходных веществ И нанокомпозитов на их основе непосредственно в резонаторе спектрометра ЭПР (Рисунок 2.2.12) показал, что до 100 °С парамагнитные характеристики остаются практически неизменными. Однако после удаления воды и формирования более компактных супрамолекулярных структур в диапазоне температур 120-300 °С наблюдается увеличение g-фактора и уширение линии, что может объясняться ростом обменных взаимодействий с устранением барьеров в матрице. С достижением температуры активной деструкции нанокомпозитов в районе 315 °C с интенсивным окислением органической матрицы значение *g*-фактора начинает резко уменьшаться, что связано с дестабилизацией наносистемы и агломерацией металлических наночастиц. В случае исходных веществ изменения значений g-

фактора менее значительны вследствие меньшей минерализации образцов по отношению к нанокомпозитам. Учитывая, что с ростом размеров сферических наночастиц возрастает и площадь поверхности, размер частиц будет оказывать большое влияние на протяженность межфазных границ металл-полимер, что должно обуславливать совокупное определяющее воздействие на снижение температурных интервалов термоустойчивости и термодеструкции.



Рис. 2.2.12. ЭПР-мониторинг термического разложения (△) исходных ГВу, (□) золото- и (○) серебросодержащих нанокомпозитов на их основе.

Показано, что золотосодержащий композит имеет наибольшую скорость термодеструкции (2.7%/мин), исходная матрица гуминового вещества имеет (1.2%/мин), среднее значение термодеструкция серебросодержащего нанокомпозита занимает продолжительное время и происходит с наименьшей (0.5%/мин), что свидетельствует о его высокой термической скоростью устойчивости. Природа металла и массовое количество наночастиц оказывает влияние на термические характеристики органической полимерной матрицы [228,229], в том числе вызывает более быструю термодеструкцию нанокомпозита (температура устойчивости смещается к 125 °С у нанокомпозитов). Аналогичные эффекты наблюдались при термодеструкции после введения металлсодержащих

наночастиц в матрицы полисахаридов для серебросодержащих гидрогелей хитозана, альгината натрия [230] и галактозосодержащих полисахаридов [231], а арабиногалактана также для железосодержащих нанокомпозитов И поливинилового спирта [232]. Однако следует учесть и структурную организацию исходного гуминового вещества, зоны их геобатанического залегания и глубину разложения, структурные фрагменты которых могут значительно определять устойчивость нанокомпозита. Рост устойчивости серебросодержащих нанокомпозитов при высоких температурах может быть обусловлен природой металла, компактной агрегацией надмолекулярной структуры, что приводит к возникновению устойчивой системы металл-углерод, а также создает стерические затруднения к дестабилизации системы [233].

2.3. Золото- и железосодержащие нанокомпозиты на основе галактозосодержащих полисахаридов

В последние годы в качестве эффективных стабилизирующих матриц наноразмерных применяют биополимеры частиц все чаще природного происхождения [206,234,235]. Различные полисахариды растений позволяют осуществлять синтез металлических частиц в экологически чистых условиях без дополнительных восстановительных реагентов. Полученные таким способом более органические нанокомпозиты обладают широким спектром функциональных свойств по сравнению с исходными материалами за счет включения в матрицу металлических наночастиц [236].

Наноразмерные частицы золота нашли широкое медико-биологическое применение, например, в современной разработке новых агентов для терапии рака [237-239], в качестве антибактериальных препаратов [240,241] и в тонких процессах передачи информации ДНК [242]. В то же время магнитные нанокомпозитные материалы с железооксидными частицами vжe давно зарекомендовали себя в современной электронике [243], в биологии [244], в катализаторов [24]. синтезе Очень яркое представление о перспективах использования наноразмерного золота и железосодержащих частиц в биологии и медицине, благодаря их уникальным магнитным свойствам, дают работы [245,246]. В свою очередь, стремительный рост потребности в новых материалах требует развития современных представлений физикохимии нанокомпозитов и более детального изучения процессов формирования наносистем.

В настоящей работе в качестве природной полимерной матрицы для наносистем использованы галактозосодержащие полисахариды, арабиногалактан, к-каррагинан, галактоманнан, способные играть одновременно металлов. Полученные И роль восстановителей ИОНОВ на ИХ основе себе свойства нанокомпозиты сочетают В полисахаридной матрицы биосовместимость) свойства (водорастворимость, нетоксичность, И наноразмерных частиц металла.

Результаты этого раздела частично опубликованы в работах [247-252].

2.3.1. Исследование формирования золотосодержащих нанокомпозитов

При изучении стадий формирования золотых наночастиц в процессах восстановления металла ключевая роль отводится электронному парамагнитному резонансу как инструменту мониторинга и эффективного контроля синтеза нанокомпозитов, осуществляемого непосредственно в резонаторе спектрометра. Показано, что восстановление золота осуществляется гидроксильными и терминальными карбонильными группами органической матрицы [141]. Одновременно с процессом формирования наночастиц золота осуществляется их стабилизация посредством ионных, координационных, ван-дер-ваальсовых и других взаимодействий между поверхностью наночастицы и высокополярными карбонильными гидроксильными, a также И карбоксильными группами полисахарида, образующимися в результате редокс-взаимодействия. Таким образом, кроме стабилизирующей функции природные органические матрицы выполняют активную роль в восстановлении ионов металлов, что обуславливает отличие принципа формирования этих наноситем от композитов на основе (со)полимеров ВТ.



Рис. 2.3.1. ЭПР-мониторинг восстановления ионов золота до нульвалентного состояния в матрице КГ (на последнем рисунке справа приведен типичный спектр золотосодержащего нанокомпозита на основе КГ (Au-4.2%)).

ЭПР-мониторингом золотосодержащих нанокомпозитов синтеза при взаимодействии HAuCl₄ с полисахаридом КГ в водном растворе при комнатной температуре отслеживалось восстановление ионов золота с момента смешивания водных растворов КГ с HAuCl₄ до образования нуль-валентных частиц (Рисунок 2.3.1). В момент смешения реактивов золото Au^{+3} находится в форме иона $AuCl_4^{-3}$ в диамагнитном состоянии, и в течение первых 2-3 минут реакции сигнал ЭПР не наблюдался, после чего появляется широкий асимметричный сигнал ($g = 2.05, \Delta H$ 28.9 Гс) комплекса двухвалентного золота Au⁺² образующегося при = взаимодействии водных растворов КГ с HAuCl₄ [253]. При добавлении щелочи NaOH этот широкий сигнал пропадает, процесс восстановления идет значительно быстрее, проходит через диамагнитную форму золота Au^+ , который Au^0 . B спектре уже полученного восстанавливается ДО нанокомпозита 600-800 с шириной Гс И *g*-фактором 2.09-2.10, наблюдается сигнал свидетельствующий об образовании наночастиц золота.



Рис. 2.3.2. УФ-*вид* спектры золотосодержащих нанокомпозитов КГ с содержанием золота (%): 1 – 2.8; 2 – 4.2; 3 – 5.6; 4 – 8.2.

Результаты, ЭПР-мониторингом полученные коррелировались С изменением цвета раствора от желтого к фиолетовому и появлением интенсивной поглошения УФ-вид полосы плазмонного В спектре нанокомпозитов. Интенсивность плазмонного поглощения зависит от исходной концентрации HAuCl₄ и растет с увеличением продолжительности процесса. Полисахариды не содержат хромофоров, поглощающих в видимой частях спектра, в то время как спектры водных растворов, полученных нанокомпозитов имеют интенсивный максимум поглощения. Наличие данного эффекта, обусловленного плазмонным резонансом золота при длине волны в области 520-540 нм, подтверждает возникновение в матрице полисахарида нульвалентных частиц золота Au⁰ (рис. 2.3.2). Кроме того, в зависимости от концентрационного соотношения матрица/HAuCl₄ изменяется интенсивность линии поглощения. Отметим, что индукционный период в начале реакции, характеризующийся отсутствием поглощения, может занимать 1-3 минуты (в зависимости от температуры), что согласуется с результатами ЭПР.

2.3.2. Парамагнитные характеристики золотосодержащих нанокомпозитов

Полученные препаративно золотосодержащие нанокомпозиты с различными полисахаридными матрицами дают в спектрах ЭПР достаточно интенсивные ЭПР сигналы (Рисунок 2.3.3, Таблица 4). Они представляют собой сложные широкие асимметричные линии смешанной формы, спектроскопические характеристики которых, в первую очередь, зависят от количества введенного металла, среднего размера наночастиц, и значительно менее от природы полисахарида. Широкие сигналы нанокомпозитов имеют ΔH_{pp} 600-750 Гс и эффективный *g*-фактор 2.05-2.15, отклонение которого от значения g_e для

свободного электрона составляет 0.048-0.110, что характеризует значительный вклад спин-орбитальных взаимодействий в релаксацию и свидетельствует о достаточно коротких временах релаксации. Такие широкие сигналы ЭПР металлсодержащих органических нанокомпозитов могут быть обусловлены спиновым резонансом электронов проводимости (CESR) [140,141,176,254] и ферромагнетизмом однодоменных металлических наночастиц [144,178,254]. Сложность линий объясняется возбуждением неоднородных типов колебаний ферромагнитного резонанса, то есть существованием нескольких типов резонансных колебаний, что ведет к уширению линии вследствие изменения релаксации, что, в том числе, связано с процессом характера магнитной рассеивания спиновых волн на электронах проводимости в металлах [256]. Кроме того, вклад в уширение линии вносят статистические неоднородности возможные примесные атомы (например, окисленные или гидратированные ато-



Рис. 2.3.3. ЭПР спектр золотосодержащего нанокомпозита на основе КГ с содержанием Au-5.6%.

Таблица 4. ЭПР-характеристики золотосодержащих нанокомпозитов на основе полисахаридов.

Образец	Содер. металла, %	Диаметр*	Широки	й сигнал	Узкие сигналы		
		, НМ	<i>g-</i> фактор	Δ <i>Η</i> , Γc	<i>g-</i> фактор	Δ <i>Η</i> , Γc	
КГ-Аи	2.8	10.5	2.120	590	2.0028	8.2	
					2.0000	2.0	
КГ-Аи	4.2	11.6	2.080	750	2.0029	7.5	
					2.0000	2.1	
КГ-Аи	5.6	11.7	2.050	740	2.0028	8.4	
					2.0000	2.5	
КГ-Аи	8.0	10.6	2.045	600	_	_	
AΓ-Au	11.0	11.5	2.094	730	2.0038	11.8	
AΓ-Au	16.0	11.3	2.068	700	2.0072	8.3	
AΓ-Au	6.1	11.4	2.060	720	2.0039	12.0	
AΓ-Au	5.5	10.6	2.102	620	2.0077	7.5	
ГМ-Au	1.5	10.9	2.047	655	_	_	
ГМ-Au	5.0	10.8	2.047	645	_	_	

* из уравнения Кавабата [255]

мы золота), поры, морфологические дефекты на поверхности наночастиц. Также отметим, что в металлических ферромагнетиках один из главных механизмов уширения линий ферромагнитного резонанса связан со скин-эффектом в поверхностных слоях наночастиц [97,257].

Для оценки размера наночастиц использовалась известная теория Кавабата [255], которая определяет зависимость ширины резонансной линии CESR от геометрического эффекта, то есть от изменения размера частицы металла. Размер наночастиц вычислялся по формуле Кавабата

$$\Delta H = \frac{1.78 \times 10^{11} \times (\Delta g)^2 \times d^2 \times \rho}{V_F \times M},$$

где d – диаметр наночастиц, ρ – плотность металла, $V_{\rm F}$ – скорость Ферми, ΔH – ширина линии от пика до пика, M – атомная масса металла, Δg – разница между величиной *g*-фактора металла, полученного экспериментально, и *g*-фактора свободного электорна (2.0023), [258, 259]. Таким образом, были оценены размеры наночастиц, параметр d, которые варьируются в диапазоне 10-12 нм (таблица 4), что согласуется данными ПЭМ (средний размер 5 - 10HM) с И рентгенодифракционного анализа (6-16 нм).

При изменении температуры от 40 до 400 К спектр золотосодержащих органических нанокомпозитов сохраняется в виде одиночной широкой ассиметричной линии. Температурные изменения на примере препаративно синтезированного нанокомпозита с содержанием золота 4.2% на основе матрицы КГ обнаруживают резкое уширение линии $\Delta H_{\rm pp}$ до 4000 Гс при 40 К (все изменения носят обратимый характер). Нагрев образца до 400 К приводит к уменьшению интегральной интенсивности сигнала, смещению g-фактора в сторону меньших значений до 2.0437 и монотонному сужению линии до 645 Гс. Отметим, что исходные матрицы практически диамагнитны, полисахариды без наночастиц могут приобретать очень слабый парамагнетизм (вследствие естественного старения природного полимера [260]), что пренебрежимо мало в сравнении с наблюдаемыми сигналами полученных композитов и, таким образом, полимер не вносит заметного вклада в магнетизм образца. Наблюдаемые
изменения в характере температурных зависимостей параметров сигналов нанокомпозитов объясняются вкладом ферромагнитной составляющей [261]. Отметим, что поведение сдвигов резонансных полей и изменения ширин линий аналогично поведению этих величин в анизотропных ферромагнетиках выше точки магнитного упорядочения, которое может объясняться ростом спиновых корреляций [262].

На широком сигнале часто наблюдаются один или два узких синглета (Рисунок 2.3.3, Таблица 4). Эти сигналы могут относиться к радикальным центрам макромолекул полисахаридов, генерируемым в том числе окислительнопроцессами Так восстановительными при синтезе нанокомпозитов. симметричный сигнал (с g-фактором 2.005-2.008 и шириной 7-12 Гс), вероятно, относится к остаточным свободным радикалам, которые возникают в результате более глубокого окисления альдегидов через карбоксилатные группы в карбоксилатные радикалы и их декарбоксилированные виды [141,260], см. Рисунок 2.3.4. Эти обычно высокореактивные свободные радикалы стерически закрепляются матрице полисахарида следовательно, на И, становятся стабильными аналогично другим кинетически стабильным радикалам. Важно заметить, что этот сигнал может представлять собой суперпозицию из нескольких синглетов с такими же близкими ЭПР характеристиками, которые могут быть обусловлены электронами проводимости металла и отнесены к наночастицам золота малого размера (1-3 нм) [136,138,263,264]. Другой сигнал (с д-фактором в области 2.000 и шириной 2.0-2.5 Гс), для случая полисахарида КГ, можно отнести к ацильным радикалам, генерируемым в макромолекулах КГ [141,265]. Эти радикалы являются промежуточными продуктами окисления альдегидной группы. Здесь также стоит отметить, что синглет со схожими характеристиками может быть отнесен к достаточно крупным частицам золота свыше 20 нм, наличие которых согласуется с данными ПЭМ [141].



Рис. 2.3.4. Окислительное формирование парамагнитных центров в КГ.

2.3.3. Магнитные железосодержащие нанокомпозиты на основе природного полисахарида арабиногалактана

Среди подобных наносубстанций на основе разнообразных полисахаридов особый интерес представляют биосовместимые нанокомпозиты [37] особенно на базе АГ, с комплексом каталитических, магнитных, оптических, биологически активных свойств [41-44]. Синтез композита осуществляется методом химической конденсации в реакции взаимодействия солей железа с аммиаком в среде водного раствора АГ (Рисунок 2.3.5). Полученные нанокомпозиты ферроарабиногалактана представляют интерес для разработки биосовместимых многофункциональных материалов как технического, так и медицинского назначения (биосовместимые магнитные магнитные контрастные магниты, жидкости, вещества ДЛЯ томографии, магнитно локализируемые препараты) с управляемым комплексом магнитных свойств [9,45]. Природный полисахарид арабиногалактан образует агрегативно железосодержащие устойчивые магнитные нанокомпозиты, представляющие собой наночастицы магнетита, стабилизированные полимерной



Рис. 2.3.5. Схема синтеза железосодержащих нанокомпозитов на основе полисахарида АГ.



Рис. 2.3.6. Микрофотографии ПЭМ для нанокомпозитов на основе АГ с содержанием железа (а) 3.5%, (b) 9.2% и (c) 12,5% (в таблице приведены средние размеры частиц от содержания металла).

свойств [9,45]. Природный ных полисахарид арабиногалактан образует железосодержащие агрегативно устойчивые магнитные нанокомпозиты, представляющие собой наночастицы магнетита, стабилизированные полимерной оболочкой полисахарида. Как видно из микрофотографий (Рисунок 2.3.6) для композитов с содержанием железа 3.5%, 9.2% и 12,5% – наночастицы железа в массе полисахарида распределены достаточно равномерно и имеют усредненное распределение по размерам – доля частиц с размерами 3-5 нм составляет 74%, а из

представленной таблицы ниже можно видеть, что возрастание содержания железа в образцах более чем в 4 раза соответствует увеличению размера частиц примерно в 2 раза [9] (Таблица 5).

Спектры ЭПР исследуемых наносубстанций (Таблица 5, Рисунок 2.3.7), представляют собой асимметричные широкие линии поглощения 500-700 Гс, свидетельствующие о небольших изменениях размеров и формы, образующихся наночастиц с варьированием содержания железа в нанокомпозите от 1.0 до 6.4 %. Причем нанокомпозиты с низким содержанием железа 1-3% дают в спектрах ЭПР две широкие линии, обусловленные магнетитом и оксидом железа (III). При наблюдается обусловленный больших количествах железа один сигнал, исключительно частицами магнетита. Эти данные позволяют сделать заключение, что в этих образцах происходит формирование наночастиц сложных по химическому составу. Значительные изменения наблюдаются при увеличении содержания железа до 6.4-12.5 %. При комнатной температуре в спектрах иссле-

Таблица 5. Характеристики спектров ЭПР и средний размер наночастиц железосодержащих нанокомпозитов на основе арабиногалактана.

Содержание Fe, %	Размер, нм	<i>g</i> -фактор	Δ <i>Η</i> , Γc
1.0	_	2.001	400
2.0	_	2.007	465
3.5	7.1	2.008	560
4.5	8.5	2.030	530
5.5	7.1	2.036	585
6.4	8.2	2.047	622
9.2	10.3	2.047	635
12.5	13.3	2.121	700



Рис. 2.3.7. Спектры ЭПР нанокомпозитов ферроарабиногалатана с содержанием железа 3.5% (слева) и 6.4% (справа).

дуемых нанокомпозитов отмечается рост значений эффективного *g*-фактора и увеличение ширины линии с повышением содержания железа в композите. Это свидетельствует об увеличении вклада спин-орбитальных взаимодействий и, соответственно, времени релаксации, что коррелирует с ростом размеров, образующихся наночастиц, а также согласуется с ростом параметра намагниченности и магнитой активности [44].

2.3.4. Изучение карбонизации и развития наносистемы в процессе термодеструкции железосодержащих нанокомпозитов

Наномагнетит применяется в высокотемпературных процессах как катализатор, утилизатор побочных продуктов реакции, используется в магнитно зависимых процессах и многих других. Стабильность оксидов железа и переходы между их метастабильными состояниями при высоких температурах существенно различаются в зависимости от размеров наночастиц и их агрегативной устойчивости. Рассмотрение дестабилизации наночастиц, деструкции композитов и изменение их магнитных свойств является логичным заключением настоящего исследования. Имеющиеся в литературе сведения об изменении магнитных характеристик недостаточны полного для понимания температурных превращений частиц магнетита. Целью настоящей раздела являлось установление качественной количественной И взаимосвязи между магнитными характеристиками наночастиц магнетита и изменением их строения в процессе термодеструкции на основании экспериментальных данных, полученных методом ЭПР и синхронного термического анализа.

Природный полисахарид АГ обеспечивает равномерную дисперсию наночастиц в полимерной матрице и препятствует их агрегации в крупные частицы, что важно, поскольку влияет на характер температурных превращений наночастиц. Наиболее интересными являются фазовые переходные процессы наночастиц, а именно преобразования форм железа в динамике термических изменений ИЗ магнетита в маггемит, затем В гематит условиях a В высокотемпературного окисления. С ростом температуры отчетливо прослеживаются изменения парамагнитных характеристик, что обуславливается необратимым изменением нанокомпозитов. Исследование динамики деструкции нанокомпозитов было выполнено в процессе линейного подъема температуры непосредственно в резонаторе спектрометра ЭПР до 400 °C с привлечением методов синхронного термического анализа до 1000 °C с одинаковыми условиями скорости подъема температуры.

В окислительных условиях магнетит не устойчив и претерпевает однофазное окисление с образованием катион-дефицитного магнетита вплоть до магтемита. Проследим за изменением ЭПР характеристик нанокомпозитов с низким содержанием железа в окислительной среде с ростом температуры (Рисунок 2.3.8). Исходный арабиногалактан термически устойчив до 230 °C, одна-



Рис. 2.3.8. Зависимости ЭПР характеристик железосодержащих нанокомпозитов от температуры.

ко рост содержания железа в образцах приводит к изменению теплопроводности образца, вследствие чего снижается термическая устойчивость композитов до 180-200 °С. В этом диапазоне наблюдаются практически обратимые изменения интенсивности обоих В пределах устойчивости ширины И сигналов нанокомпозита. Однако с дальнейшим ростом температуры и началом процесса деструкции композита наблюдается рост кривых g-фактора и ширины сигнала. Такие резкие изменения в диапазоне 200-260 °С связаны с разрушением матрицы близкорасположенных И частичной агломерации И наночастиц ИХ рекристаллизации. Кроме того, наблюдаемый пик смещается в сторону более высоких температур с ростом содержания железа и размеров наночастиц и соответствует интенсивному экзотермическому процессу деструкции Дальнейшая деградация сопровождается началом окисления нанокомпозита.

магнетита. И к 400 °C в ЭПР спектрах наблюдается уже одна линия, соответствующая оксиду железа (III).

Образцы с содержанием железа 4-12% дают в спектре ЭПР одну широкую линию. Изменения параметров ЭПР с ростом температуры проходят более гладко (Рисунок 2.3.8). Однако для всех образцов в температурном интервале 230-260 °C имеется пик, который не смещается ни с изменением температуры, ни с ростом содержания железа в образцах, что объясняется узким распределением частиц по размерам 7-10 нм. Только в случае образца с содержанием железа 12% и более крупными частицами до 15 нм наблюдаются значительные изменения. Разрушение композита с ростом температуры сопровождается постепенным окислением наночастиц магнетита до маггемита, обладающего меньшим размером ячейки и плотностью упаковки кристалла, а эти характеристики напрямую связаны со спин-орбитальными взаимодействиями и явлениями релаксации, и также определяют изменения спектроскопических параметров. Однако, маггемит не устойчив к нагреву и с ростом температуры выше 300 °C необратимо трансформируется в устойчивый гематит.

Методы синхронного термического анализа показали, что деструкция нанокомпозитов с ростом температуры осуществляется в несколько стадий (Рисунок 2.3.9). До 200 °C на термограммах наблюдается эндотермический пик и постоянное снижение массы образца, что связано с испарением воды. Экзотермический эффект в интервале от 200 до 450°C обусловлен деструкцией полимера. Примерно в этом же диапазоне температур (280-450°C) наблюдается и интенсивное окисление магнетита, а эффект в интервале 500-800 °C обусловлен образованием гематита. Все наблюдаемые эффекты совпадают с изменениями характеристик спектроскопических параметров ЭПР.

Как было отмечено ранее, с ростом температуры выше 200 °С наблюдается деструкция арабиногалактана, что сопровождается появлением узкой линии в спектрах ЭПР. С дальнейшим ростом температуры разрушение полисахарида про-



Рис. 2.3.9. Термогравиметрический и дифференциальный термический анализы на примере нанокомпозита ферроарабиногалактана с содержанием Fe-4.5%.

текает активнее и резко увеличивается интенсивность узкой линии. Характеристики сигнала (ΔH) 5.2 Гс, *g*-фактор 2.005, спиновая концентрация 10^{19} спин/г) очень близки к таковым для сигналов от углей. Возникновение такой узкой линии в спектрах ЭПР следовало ожидать и в нанокомпозитах. Однако даже при температурах выше 400 °C такой сигнал не обнаруживался. Этот факт на данном этапе достаточно трудно объясним и требует дальнейшего исследования.

Глава З. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Объекты исследования

Синтез серебросодержащих комплексов, (на примере поли-1-винил-1,2,4триазола), как описано в работе [154]. К раствору ПВТ (1.9 г, 20.0 ммоль) в воде (36 мл) добавяли водный раствор (4 мл), содержащий AgNO₃ (0.17 г, 1.0 ммоль). Смесь интенсивно перемешивали в течение 4 ч при комнатной температуре. Затем продукт отфильтровывали от этанола, очищали путем диализа от воды через целлофановую мембрану с размером пор 5 кДа (MFPI, Cellu Sep H1) и лиофилизировали, чтобы получить долговременно стабильные серебросодержащие комплексы в виде белого порошка. Выход продукта был выше 84%. Содержание серебра в комплексах составляли около 6.8 мас.%.

Синтез серебросодержащих органических нанокомпозитов на основе 1-винил-1,2,4-триазола. Нанокомпозиты полимеров получали методом термического распада соли серебра (AgNO₃) в присутствии полимеров при 210-250 °С в течение 1 ч, аналогично работе [136]. Полимер ПВТ (0.3 г, 2.02 ммоль) растворяли в 10 мл азотной кислоты (C = 37%, $\rho = 1.23$ г/см³). При перемешивании к полученному раствору добавляли AgNO₃ (0.162 г, 0.95 ммоль) и выдерживали при 25 °C в течение 5 часов. Наблюдали образование светложелтого раствора, азотную кислоту выпаривали при 90 °C и выделяли твердое вещество комплекса полимер-серебро, нагретое при 210 °C в течение 1 часа. Синтезированные стабильные композиты представляют собой мелкодисперсные порошки темно-коричневого и черного цвета, нерастворимые в органических растворителях, в отличие от исходных полимеров. Согласно данным элементного анализа содержание серебра в нанокомпозитах составляет 10, 20 и 50%.

Синтез серебро- и золотосодержащих нанокомпозитов на основе гуминовых веществ. Нанокомпозиты синтезированы при взаимодействии ионов серебра или золота с соответствующими ГВ, в водно-щелочной среде в течение 20 минут при температуре 90 °C, как описано в работах ранее [205-207]. Синтез серебросодержащих нанокомпозитов: к 3 % водно-щелочному раствору гуминовых веществ при перемешивании по каплям добавляли 10 мл водного раствора, содержащего 0.08-0.2 г AgNO₃. Выделение нанокомпозитов проводили выливанием реакционной среды в 10-кратный избыток этанола. Выход продуктов составил 69-98%. Конверсию исходной соли серебра оценивали по соотношению вносимого в реакционную смесь количества серебра к содержанию серебра в образце нанокомпозита и по отсутствию сигналов нитрата серебра на дифрактограмме нанокомпозита. Синтез золотосодержащих нанокомпозитов - к 500 мг ГВ, растворенных в 4 мл 0.5М NaOH, добавляли 5 мл 0.064 М водного раствора HAuCl₄. Далее реакционную смесь нагревали до 90 °С и выдерживали при данной температуре и интенсивном перемешивании в течение 20 минут. Выделение нанокомпозитов проводили высаживанием реакционной среды в 20кратный избыток этанола. Выход продуктов составил 69-75%. Формирование наночастиц Ag⁰ или Au⁰ идентифицировали по появлению интенсивного плазмонного поглощения в видимой области спектра (Ag 408-432 нм, Au 510-540 нм), обусловленного коллективным возбуждением электронов проводимости наночастиц серебра или золота.

Все исходные ГВ отличаются общей зольностью 19.8-22.0 %. При этом в качестве элементов в составе зольной части всех образцов ГВ присутствуют Si, Al, S, Cl и в небольшом количестве Fe и Na. Такая насыщенность ГВ зольными элементами обусловлена присутствием в их составе попутных алюмосиликатов, а также следовых количеств сорбированных веществ, используемых в процессе выделения ГВ.

Синтез золотых нанокомпозитов на основе природных галактозосодержащих полисахаридов. Водный раствор (5 мл), содержащий 0.46-1.43 г (1.36-4.23 ммоль) HAuCl₄, добавляли к раствору полисахарида (АГ, КГ или ГМ) (1 г) в дистиллированной воде (20-60 мл) при перемешивании. Раствор выдерживали при комнатной температуре в течение 30 мин, затем pH доводили до 10-11 путем добавления 1Н водного раствора NaOH и раствор выдерживали на водяной бане при 70 °C в течение 15 мин. Выделение целевых нанокомпозитов и их очистку от примесей осуществляли осаждением с четырехкратным избытком EtOH с последующей многократной промывкой этанолом и сушкой на воздухе при комнатной температуре. Более подробно синтез описан в работах [141,266,267].

Синтез нанокомпозитов ферроарабиногалактана. Для получения железосодержащих нанокомпозитов на основе АГ использовали соли железа FeSO₄ и FeCl₃, которые вводились в раствор полисахарида, куда при интенсивном перемешивании приливали слабощелочной раствор гидроксида аммония, как описано в работе [268]. Целевые продукты выделяли из фильтрата и очищали от низкомолекулярных примесей. Содержание железа в образцах нанокомпозитов, определенное атомно-абсорбционным методом, в зависимости от количества вводимого металла составляло от 1.0 до 12.5 %.

Bce перечисленные соединения были любезно предоставлены сотрудниками лаборатории непредельных гетероатомных соединений И лаборатории функциональных полимеров Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН. Автор пользуется случаем поблагодарить академика Бориса Александровича Трофимова и своих коллег-синтетиков и соавторов (доктора химических наук Тамару Ильиничну Вакульскую, доктора химических наук Людмилу Ивановну Ларину, кандидата химических наук Бориса Геннадьевича Сухова, кандидата химических наук Александра Сергеевича Позднякова, доктора химических наук Галину Фирсовну Прозорову, кандидата химических наук Галину Петровну Александрову, кандидата химических наук Надежду Петровну Кузнецову, кандидата химических наук Артема Ивановича Емельянова, кандидата химических наук Марину Владимировну Лесничую, кандидата химических наук Самульцева Дмитрия Олеговича и кандидата химических наук Александра

Валентиновича Ващенко) за предоставленные объекты исследования и плодотворное сотрудничество.

3.2. Методика экспериментов и регистрация спектров ЭПР

Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре Bruker ELEXSYS E-580 FT X-диапазона (в диапазоне 9.4-9.9 ГГц). Точность измерения g-фактора составляла $\pm 0,00018$. Спектры непрерывного ЭПР регистрировали в кварцевых ампулах (диаметр 3 мм) в следующих условиях при комнатной температуре: модуляция амплитуды 1.0-5.0 Гс, частота модуляции 100 кГц, усиление 30-60 дБ, среднее количество сканирования 5 (для слабых узких сигналов с g-фактором близким к g_e вплоть до 100 сканов), развертка поля 5000 Гс / центр поля 3480 Гс (для широких сигналов) и развертка поля 100 Гс (для узких сигналов), постоянная времени 0.02-0.04 с, время преобразования 0.04-0.06 с, мощность СВЧ излучения 0,6325 мВт. Концентрация парамагнитных центров рассчитывалась по известной методике [269] с использованием дифенилпикрилгидразила в качестве стандарта. Для измерения точных значений магнитного поля и g-фактора для узких линий в развертке поля до 1000 Гс использовался тесламетр ER 036TM NMR-Teslameter.

Контроль получения серебросодержащих нанокомпозитов на основе (со)полимеров ВТ проводился непосредственно в резонаторе спектрометра ЭПР в течение полутора часа при 230, 250 и 260 °C для образцов, содержащих серебро в количестве 10, 20 и 50%, соответственно (температурные пределы выбирались относительно момента активного восстановления). Мониторинг синтеза золотосодержащих нанокомпозитов на основе полисахаридов АГ, КГ и ГМ также проводили непосредственно в резонаторе спектрометра ЭПР в специальных узких кварцевых ячейках для полярных растворов (внутренний диаметр 0.5 мм) при комнатной температуре в течение 15 минут. Для мониторинга формирования золотых наночастиц использовался раствор 0.011% полисахарида, 0,001% раствор HAuCl₄, 0,01% NaOH. Низкотемпературные измерения для золотосодержащих нанокомпозитов на основе КГ были выполнены в диапазоне 40-220 K, с постепенным понижением температуры на 20 градусов до 120 K и при экстремально низких температурах 77 и 40 K. Температурные зависимости термодеструкции нанокомпозитов изучались в процессе монотонного линейного подъема температуры с шагом 30 K до 620 K.

3.3. Регистрация спектров ЯМР

Спектры ЯМР ¹H, ¹³C и ¹⁵N регистрировали в растворах D₂O при комнатной температуре на спектрометрах Bruker DPX-400 и AV-400 (400.13, 100.61 и 40.56 МГц соответственно). ¹H, ¹³C и ¹⁵N химические сдвиги (δ в м.д.) измеряли с точностью 0.01, 0.02 и 0.1 м.д., соответственно, и отнесены по ТМС (¹H, ¹³C) и нитрометану (¹⁵N). Присвоение сигналов ¹H и ¹³C в спектрах проводили с использованием методов 2D-гетероядерной корреляции HMBC-gp и HSQC-gp ¹³C-¹H. Значения δ ¹⁵N были получены в эксперименте 2D ¹H-¹⁵N HMBC-gp.

3.4. Квантово-химические расчеты

Квантово-химические расчеты замещенных триазолов выполнены методом DFT (B3LYP/6-311++G(d,p)) в рамках программного комплекса Gaussian 09 [270]. Расчет проводился с полной оптимизацией всех геометрических параметров. Методом GIAO [271] были рассчитаны константы магнитного экранирования атомов азота. Расчеты констант экранирования проводились методом B3LYP в двух базисах 6-311++G(d,p) и aug-cc-PVDZ.

выводы

1. Впервые проведены систематические исследования парамагнитных свойств металлсодержащих широкого нанокомпозитов на основе ряда практически значимых органических матриц (синтетических (со)полимеров 1винил-1,2,4-триазола, природных полисахаридов (арабиногалактан, к-каррагинан, галактоманнан) и гуминовых веществ, выделенных из бурых углей, сланцев и пелоидов), содержащих серебрянные, золотые и железооксидные наноразмерные частицы. Выявлена зависимость формирования и стабильности наночастиц в зависимости от структурных особенностей и насыщенности органической матрицы функциональными группами. Рассмотренные органические полимеры выступают не только в качестве эффективных стабилизирующих матриц, но и участвуют в синтезе как восстанавливающие агенты ионов металлов.

2. Определены характер и динамика формирования нанокомпозитов в водном растворе и твердой фазе с наночастицами металлов разной природы непосредственно В резонаторе ЭПР-спектрометра. Показано, что синтез происходит несколько этапов многоступенчатым композита В _ С восстановлением ионов металла с переходом из парамагнитного состояния через промежуточное диамагнитное до парамагнитного нуль-валентного состояния Me⁰, что сопровождается частичным окислением органической матрицы И возникновением в ее структуре радикальных фрагментов, и активным ростом сформировавшейся магнитной нанофазы металла на последнем этапе.

3. Проведены структурные исследования определения центра координации в органических матрицах на основе (со)полимеров 1-винил-1,2,4-триазола с ионами и нанофазой серебра методом ЯМР. Показано, что координация с ионами серебра происходит в гетероцикле по атому азота в четвертом положении в

кольце 1-винил-1,2,4-триазола. По данным ЭПР-спектроскопии строение комплексов, прекурсоров наноразмерных металл-содержащих композиционных материалов, является преимущественно $4d^9$ квадратно-плоскостным с высокоокисленной формой ионов серебра Ag(II).

4. Исследованы особенности образования и устойчивости молекулярных кластеров серебра Ag_n в природных бионанокомпозитах на основе веществ гуминового ряда с высокой степенью окисленности O/C, содержащих как сопряженные конденсированные фрагменты, так и окисленные структуры, выступающие восстановителями ионов металлов и их стабилизирующими центрами. По результатам высокотемпературной обработки нанокомпозитов определено, что молекулярные кластеры располагаются во внешнем слое гуминового вещества, содержащим множество, в том числе кислороднесущих, функциональных групп, и сохраняются в структуре вещества длительное время.

5. Установлена зависимость формирования железооксидных частиц как по размерам, так и по химическому составу от количества введенного металла в процессе синтеза нанокомпозитов арабиногалактана. Исследование динамики деструкции нанокомпозитов в процессе линейного подъема температуры показало отчетливые изменения парамагнитных характеристик, обусловленные необратимой трансформацией частиц магнетита в устойчивый наноразмерный гематит. Таким образом, показана возможность использования высокотемпературной обработки ферроарабиногалактана как способа получения новых субстанций в процессе направленной карбонизации органической матрицы в наноматериалах.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

- АГ- Арабиногалактан
- ВТ 1-Винил-1,2,4-триазол
- ГВ Гуминовые вещества
- ГМ Галактоманнан
- УФ Ультрафиолетовое излучение
- ИК Инфракрасное излучение
- КГ к-Каррагинан
- МАЛДИ Матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация
- МРТ Магниторезонансная томография
- ПВТ Поли-1-винил-1,2,4-триазол
- ПЭМ Просвечивающая электронная микроскопия
- ТМС Тетраметилсилан
- ЭПР Электронный парамагнитный резонанс
- ЯМР Ядерный магнитный резонанс
- B3LYP Becke three-parameter Lee-Yang-Parr exchange-correlation functional
- CESR Conducted electron spin resonanse
- DFT Density functional theory
- GIAO Gauge-invariant atomic orbital
- HMBC Heteronuclear multiple bond correlation

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rozenberg B. A. Polymer-assisted fabrication of nanoparticles and nanocomposites / B. A. Rozenberg, R. Tenne // Prog. Polym. Sci. – 2008. – V. 33.
 – № 1. – P. 40–112.
- Shokuhfar A. New frontiers of nanoparticles and nanocomposite materials. Novel principles and techniques / A. Shokuhfar // Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg. 2013. 133 p.
- Salata O. V. Applications of nanoparticles in biology and medicine / O. V. Salata
 // Journal of Nanobiotechnology. 2004. V. 2. P. 1–6.
- Aguilar Z. P. Nanomaterials for medical applications / Z. P. Aguilar // Elsevier. Amsterdam. – 2009. — 544 p.
- Балабанов В. И. Нанотехнологии. Наука будущего / В. И. Балабанов // М.: Эксмо – 2009. — 247 с.
- 6. Pomogailo A. D. Nanostructured materials preparation via condensation ways / A.
 D. Pomogailo, G. I. Dzhardimalieva // Science+Business Media. Dordrecht. 2014. 475 p.
- Salikhov K. M. Electron paramagnetic resonance: From fundamental research to pioneering applications / K. M. Salikhov // AXAS Publishing Ltd. – Wellington. – 2009. – 209 p.
- Shukla A. K. EMR / ESR / EPR Spectroscopy for characterization of nanomaterials / A. K. Shukla // Springer India. – New Delhi. – 2017. – 183 p.
- Gubin S. P. Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties / S. P. Gubin, Y. A. Koksharov, G. B. Khomutov, G. Y. Yurkov // Russ. Chem. Rev. 2005. V. 74. № 6. P. 489–520.
- Liu S. Supramolecular nanofibers self-assembled from cationic small molecules derived from repurposed poly (ethylene teraphthalate) for antibiotic delivery / S. Liu, K. Fukushima, S. Venkataraman, J. L. Hedrick, Y. Y. Yang // Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med. – 2018. – V. 14. – № 1. – P. 165–172.

- Rocas P. Improved pharmacokinetic profile of lipophilic anti-cancer drugs using αvβ3-targeted polyurethane-polyurea nanoparticles / P. Rocas, Y. Fernandez, N. Garcia-Aranda, L. Foradada, P. Calvo, P. Aviles, M. J. Guillen, S. Schwartz, J. Rocas, F. Albericio, I. Abasolo // Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med. 2018. V. 14. № 2. P. 257–267.
- Carignan D. Activation of innate immunity in primary human cells using a plant virus derived nanoparticle TLR7/8 agonist / D. Carignan, S. Herblot, M. E. Laliberte-Gagne, M. Bolduc, M. Duval, P. Savard, D. Leclerc // Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med. – 2018. – V. 14. – № 7. – P. 2317–2327.
- 13. Zhou J. A "protective umbrella" nanoplatform for loading ICG and multi-modal imaging-guided phototherapy / J. Zhou, L. Meng, C. Sun, W. Ye, C. Chen, B. Du // Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med. 2018. V. 14. № 2. P. 289–301.
- 14. Lehner R. Intelligent nanomaterials for medicine: carrier platforms and targeting strategies in the context of clinical application / R. Lehner, X. Wang, S. Marsch, P. Hunziker // Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med. 2013. V. 9. № 6. P. 742–757.
- Barkalina N. Nanotechnology in reproductive medicine: emerging applications of nanomaterials / N. Barkalina, C. Charalambous, C. Jones, K. Coward // Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med. – 2014. – V. 10. – № 5. – P. 921–938.
- Boisseau P. Nanomedicine , nanotechnology in medicine / P. Boisseau, B. Loubaton // Comptes Rendus Phys. 2011. V. 12. № 7. P. 620–636.
- Suresh S. Semiconductor nanomaterials, methods and applications: a review / S.
 Suresh // Nanosci. Nanotechnol. 2013. V. 3. № 3. P. 62–74.
- Miyamoto A. Inflammation-free, gas-permeable, lightweight, stretchable on-skin electronics with nanomeshes / A. Miyamoto, S. Lee, N. F. Cooray, S. Lee, M. Mori, N. Matsuhisa, H. Jin, L. Yoda, T. Yokota, A. Itoh, M. Sekino, H. Kawasaki, T. Ebihara, M. Amagai, T. Someya // Nat. Nanotechnol. 2017. V. 12. № 9. P. 907–913.
- 19. Rutherglen C. Nanotube electronics for radio frequency applications / C.

Rutherglen, D. Jain, P. Burke // Nat. Nanotechnol. – 2009. – V. 4. – № 12. – P. 811–819.

- Wang Q. H. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides / Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, M. S. Strano // Nat. Nanotechnol. 2012. V. 7. № 11. P. 699–712.
- 21. Liu J. Direct-current triboelectricity generation by a sliding Schottky nanocontact on MoS₂ multilayers / J. Liu, A. Goswami, K. Jiang, F. Khan, S. Kim, R. McGee, Z. Li, Z. Hu, J. Lee, T. Thundat // Nat. Nanotechnol. 2018. V. 13. № 2. P. 112–116.
- 22. Yong Y. The Zn₁₂O₁₂ cluster-assembled nanowires as a highly sensitive and selective gas sensor for NO and NO₂ / Y. Yong, X. Su, Q. Zhou, Y. Kuang, X. Li // Sci. Rep. 2017. V. 7. № 1. P. 1–8.
- Zhou F. Ultrathin graphene oxide-based hollow fiber membranes with brush-like CO₂-philic agent for highly efficient CO₂ capture / F. Zhou, H. N. Tien, W. L. Xu, J. T. Chen, Q. Liu, E. Hicks, M. Fathizadeh, S. Li, M. Yu // Nat. Commun. 2017. V. 8. № 1.
- Zhu Y. Magnetic nanocomposites: a new perspective in catalysis / Y. Zhu, L. P. Stubbs, F. Ho, R. Liu, C. P. Ship, J. A. Maguire, N. S. Hosmane // ChemCatChem. 2010. V. 2. № 4. P. 365–374.
- Hussein A. K. Applications of nanotechnology in renewable energies—A comprehensive overview and understanding / A. K. Hussein // Renew. Sustain. Energy Rev. 2015. V. 42. P. 460-476.
- 26. Abdin Z. Solar energy harvesting with the application of nanotechnology / Z. Abdin, M. A. Alim, R. Saidur, M. R. Islam, W. Rashmi, S. Mekhilef, A. Wadi // Renew. Sustain. Energy Rev. 2013. V. 26. P. 837–852.
- Serrano E. Nanotechnology for sustainable energy / E. Serrano, G. Rus, J. Garcia-Martinez // Renew. Sustain. Energy Rev. – 2009. – V. 13. – № 9. – P. 2373–2384.
- Capek I. Noble metal nanoparticles Preparation, Composite Nanostructures, Biodecoration and Collective Properties / I. Capek // Springer. - Japan. - 2017. -544 p.

- 29. Rai M. Strategic role of selected noble metal nanoparticles in medicine / M. Rai,
 A. P. Ingle, S. Birla, A. Yadav, C. A. D. Santos // Critical Reviews in Microbiology. 2015. V. 42. № 5. P. 696-719.
- 30. Park S. J. Antiviral properties of silver nanoparticles on a magnetic hybrid colloid / S. J. Park, H. H. Park, S. Y. Kim, S. J. Kim, K. Woo, G. Ko // Appl. Environ. Microbiol. 2014. V. 80. P. 2343–2350.
- Kim H. J. Drug-loaded gold/iron/gold plasmonic nanoparticles for magnetic targeted chemo-photothermal treatment of rheumatoid arthritis / H. J. Kim, S. M. Lee, K. H. Park, C. H. Mun, Y. B. Park, K. H. Yoo // Biomaterials. 2015. V. 61. 95–102.
- 32. Yamada M. Therapeutic gold, silver, and platinum nanoparticles / M. Yamada, M. Foote, T. W. Prow // WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology. 2015. V. 7. № 3. P. 428–445.
- Li L. Self-assembled gemcitabine-gadolinium nanoparticles for magnetic resonance imaging and cancer therapy / L. Li, R. Tong, M. Li, D. S. Kohane // Acta Biomater. 2016. V. 33. P. 34–39.
- Li Y. Nano-scale advances in catalysis and energy applications / Y. Li, G. A. Samorjai // Nano Lett. 2010. V. 10. № 7. P. 2289–2295.
- 35. Zhang R. Gold nanoparticle-polymer nanocomposites synthesized by room temperature atmospheric pressure plasma and their potential for fuel cell electrocatalytic application / R. Zhang, D. Sun, R. Zhang, W. Lin, M. Macias-Montero, J. Patel, S. Askari, C. McDonald, D. Mariotti, P. Maguire // Scientific Reports. – 2017. – V. 7. – P. 1–9.
- 36. Moriarty P. Nanostructured materials / P. Moriarty // Reports Prog. Phys. 2001.
 V. 64. № 3. P. 297–381.
- 37. Hanemann T. Polymer-nanoparticle composites: from synthesis to modern applications / T. Hanemann, D. V. Szabo // Materials. 2010. V. 3. № 6. P. 3468–3517.
- Paul D. R. Polymer nanotechnology□: nanocomposites / D. R. Paul, L. M. Robeson // Polym. with aligned carbon Nanotub. Act. Compos. Mater. 2008. –

V. 49. – № 15. – P. 3187–3204.

- 39. Muller K. Review on the processing and properties of polymer nanocomposites and nanocoatings and their applications in the packaging, automotive and solar energy fields / K. Muller, E. Bugnicourt, M. Latorre, M. Jorda, Y. E. Sanz, J. M. Lagaron, O. Miesbauer, A. Bianchin, S. Hankin, U. Bolz, M. Jesdinszki, M. Lindner // Nanomaterials. – 2017. – V. 7. – № 4. – P. 1–74.
- 40. Zhan C. Conductive polymer nanocomposites □: a critical / C. Zhan, G. Yu, Y. Lu, L. Wang, Y. Lu // J. Mater. Chem. C. 2017. V. 5. № 7. P. 1569–1585.
- 41. Trofimov B. A. Nanocomposites with magnetic , optical , catalytic , and biologically active properties based on arabinogalactan / B. A. Trofimov, B. G. Sukhov, G. P. Aleksandrova, S. A. Medvedeva // Doklady Chemistry. 2003. V. 393. № 5. P. 634–635.
- 42. Sukhov B. G. Nanobiocomposites of noble metals based on arabinogalactan: preparation and properties / B. G. Sukhov, G. P. Aleksandrova, L. A. Grishchenko, L. P. Feoktistova, A. N. Sapozhnikov, O. A. Proidakova, S. A. Medvedeva, B. A. Trofimov // Journal of Structural Chemistry. 2007. V. 48. N
 ^o 5. P. 979–984.
- 43. Grishchenko L. A. Complexation of arabinogalactan with copper (II) ions in aqueous solutions / L. A. Grishchenko, G. P. Aleksandrova, S. A. Medvedeva // Russian Journal of General Chemistry. 2004. V. 74. № 7. P. 1122–1125.
- 44. Aleksandrova G. P. Magnetic activity of nanostructured biopolymeric nanomagnets / G. P. Aleksandrova, L. A. Grishchenko, A. S. Bogomyakov, B. G. Sukhov, V. I. Ovcharenko, B. A. Trofimov // Russ. Chem. Bull. 2010. V. 59. № 12. P. 2318–2322.
- Khan K. Synthesis and application of magnetic nanoparticles. Nanomagnetism (Ed: J. M. G. Estevez) / K. Khan, S. Rehman, H. U. Rahman, Q. Khan // One Central Press (OCP). – Manchester. – 2014. – P. 135–159.
- 46. Kumar S. K. Nanocomposites with polymer grafted nanoparticles / S. K. Kumar, N. Jouault, B. Benicewicz, T. Neely // Macromolecules. 2013. V. 46. № 9. P. 3199–3214.

- 47. Folarin O. M. Polymer-noble metal nanocomposites: review polymer-noble metal nanocomposites: Review / O. M. Folarin, E. R. Sadiku, A. Maity // Int. J. Phys. Sci.-2011. V. 6. № 21. P. 4869-4882.
- 48. Palza H. Antimicrobial polymers with metal nanoparticles / H. Palza // Int. J. Mol.
 Sci. 2015. V. 16. № 1. P. 2099–2116.
- 49. Ahmed S. Synthesis and study of new paramagnetic and diamagnetic verapamil derivatives / S. Ahmed, M. L. Kuppusamy, K. Selvendiran, M. Khan, O. H. Hankovszky, T. O. State // Bioorg. Med. Chem. 2015. V. 18. № 8. P. 2954–2963.
- 50. Yu X. Synthesis of self-assembled multifunctional nanocomposite catalysts with highly stabilized reactivity and magnetic recyclability / X. Yu, G. Cheng, S. Zheng // Sci. Rep. – 2016. – V 6. – P. 1–11.
- Chem P. Polymer chemistry synthesis of paramagnetic polymers using ionic liquid chemistry / P. Chem, D. Markus, V. Jovanovski, I. Llarena, J. C. Marfil, J. Rodriguez, D. Mecerreyes // Polym. Chem. – 2011. – V. 2. – P. 1275–1278.
- Ali Z. Synthesis of paramagnetic dendritic silica nanomaterials with fibrous pore structure with enhanced catalytic activity and stability / Z. Ali, Q. Zhang // New J. Chem. – 2017. – V. 41. – P. 8222–8231.
- 53. Bonanno N. M. Synthesis , characterization and copper (2+) and coordination chemistry of a polytopic coordination chemistry of a polytopic paramagnetic ligand paramagnetic ligand / N. M. Bonanno, A. J. Lough, P. K. Poddutoori, M. T. Lemaire, M. Bonanno, A. J. Brock // Magnetochemistry. 2017. V. 3. № 1. P. 1–9.
- 54. Kudr J. Magnetic nanoparticles: from design and synthesis to real world applications / J. Kudr, Y. Haddad, L. Richtera, Z. Heger, M. Cernak, V. Adam, O. Zitka // Nanomaterials. – 2017. – V. 7. – № 9. – P. 1–29.
- 55. Murray C. Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices / C. Murray, S. Sun, W. Gaschler, H. Doyle, T. A. Betley, C. Kagan // IBM J. Res. Dev. 2001. V. 45. № 1. P. 47-56.
- 56. Bollenbach M. d-Glucose: an efficient reducing agent for a copper(II)-mediated

arylation of primary amines in water / M. Bollenbach, P. Wagner, P. G. Aquino, J.
J. Bourguignon, F. Bihel, C. Salome, M. Schmitt // ChemSusChem. – 2016. – V.
9. – № 22. – P. 3244–3249.

- Солодовник В. Д. Микрокапсулирование / В. Д. Солодовник // М.: Химия. 1980. — 216 с.
- 58. Uhlmann D. R. The future of sol-gel science and technology / D. R. Uhlmann, G. Teowee, J. Boulton // J. Sol-Gel Sci. Technol. 1997. V. 8. № 1. P. 1083–1091.
- 59. Pomogailo A. D. Polymer sol-gel synthesis of hybrid nanocomposites / A. D.
 Pomogailo // Colloid J. 2005. V. 67. № 6. P. 658-677.
- Li Y. Effect of aging time of ZnO sol on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method / Y. Li, L. Xu, X. Li, X. Shen, A. Wang // Appl. Surf. Sci. - 2010. - V. 256. - P. 4543-4547.
- Raoufi D. Applied surface science the effect of heat treatment on the physical properties of sol gel derived ZnO thin films / D. Raoufi, T. Raoufi // Appl. Surf. Sci. 2009. V. 255. P. 5812–5817.
- Charbonnier M. Copper metallization of polymers by a palladium-free electroless process / M. Charbonnier, M. Romand, Y. Goepfert, D. Leonard, M. Bouadi // Surf. Coatings Technol. 2006. V. 200. № 18–19. P. 5478–5486.
- Lv M. High-adhesion Cu patterns fabricated by nanosecond laser modification and electroless copper plating / M. Lv, J. Liu, X. Zeng, Q. Du, J. Ai // Appl. Surf. Sci. - 2015. – V. 353. – P. 1150–1155.
- 64. Cui Y. Synthesis of Ag_{core}Au_{shell} bimetallic nanoparticles for immunoassay based on surface-enhanced Raman spectroscopy / Y. Cui, B. Ren, J. L. Yao, R. A. Gu, Z. Q. Tian // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 9. P. 4002–4006.
- Weng X. One-step green synthesis of bimetallic Fe/Ni nanoparticles by eucalyptus leaf extract: biomolecules identification, characterization and catalytic activity / X. Weng, M. Guo, F. Luo, Z. Chen // Chem. Eng. J. – 2017. – V. 308. – P. 904–911.
- 66. Rao V. K. Hollow bimetallic nanoparticles generated in situ inside a polymer thin film: fabrication and catalytic application of silver-palladium-poly(vinyl alcohol) /

V. K. Rao, T. P. Radhakrishnan // J. Mater. Chem. A. – 2013. – V. 1. – № 43. – P. 13612–13618.

- 67. Trakhtenberg L. I. Metal-Containing polymers: cryochemical synthesis, structure, and physicochemical properties. Metal–polymer nanocomposites (Eds: L. Nicolais, G. Carotenuto) / L. I. Trakhtenberg, G. N. Gerasimov // John Wiley & Sons. New Jersey. 2005. P. 37–74.
- Morozov Y. Cryochemical synthesis of polymorphous nanostructures of a steroid neurohormone / Y. Morozov, D. Chistyakov, V. Chernyshev, G. Sergeev // Molecules. – 2017. – V. 22. – № 8. – P. 1–7.
- 69. Ranjbar Z. R. Thermolysis preparation of zinc(II) oxide nanoparticles from a new micro-rods one-dimensional zinc(II) coordination polymer synthesized by ultrasonic method / Z. R. Ranjbar, A. Morsali, P. Retailleau // Inorganica Chim. Acta. 2011. V. 376. № 1. P. 486–491.
- 70. Unni M. Thermal decomposition synthesis of iron oxide nanoparticles with diminished magnetic dead layer by controlled addition of oxygen / M. Unni, A. M. Uhl, S. Savliwala, B. H. Savitzky, R. Dhavalikar, N. Garraud, D. P. Arnold, L. F. Kourkoutis, J. S. Andrew, C. Rinaldi // ACS Nano. 2017. V. 11. № 2. P. 2284–2303.
- 71. Wang J. Improved performance of polymer solar cells by thermal evaporation of AgAl alloy nanostructures into the hole-transport layer / J. Wang, X. Jia, J. Zhou, L. Pan, S. Huang, X. Chen // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. № 39. P. 26098–26104.
- 72. Lin W. Introduction: nanoparticles in medicine / W. Lin // Chem. Rev. 2015. –
 V. 115. № 19. P. 10407–10409.
- Murthy S. K. Nanoparticles in modern medicine: state of the art and future challenges. / S. K. Murthy // Int. J. Nanomedicine. 2007. V. 2. № 2. P. 129–141.
- 74. Feldman D. Polymer nanocomposites in medicine / D. Feldman // J. Macromol.
 Sci. Part A. 2016. V. 53. № 1. P. 55-62.
- 75. Hill J. W. Colloidal silver medical uses, toxicology & manufacture / J. W. Hill //

Clear Springs Press. – Washington. – 2009. – 122 p.

- 76. Rao C. N. R. The Chemistry of nanomaterials / C. N. R. Rao, A. Muller, A. K. Cheetham // WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. Weinheim. 2004. 761 p.
- 77. Landau U. Bactericidal and oligodynamic action of silver and copper in hygiene, medicine and water treatment / U. Landau, A. Kuhn // Finishing Publications Ltd.
 Stevenage. 2007. 130 p.
- Henry C. R. Morphology of supported nanoparticles / C. R. Henry // Prog. Surf. Sci. - 2005. - V. 80. - P. 92-116.
- 79. Brydson R. An investigation of the surface structure of nanoparticulate systems using analytical electron microscopes corrected for spherical aberration. Turning points in solid-state, materials and surface science: a book in celebration of the life and work of Sir John Meurig Thomas (Eds: K. D. M. Harris, P. P. Edwards) / R. Brydson, A. Brown // RSC Publishing. London. 2008. P. 778–791.
- Howe J. M. In situ high- resolution transmission electron microscopy in the study of nanomaterials and properties / J. M. Howe, H. Mori, Z. L. Wang // MRS Bull. 2008. V. 33. P. 115–121.
- Goldstein J. I. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis / J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, A. D. Romig, C. E. Lyman, C. Fiori, E. Lifshin // Plenum Press. New York. 1992. 820 p.
- Koningsberger D. C. X-Ray absorption: principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES / D. C. Koningsberger, R. Prins // John Wiley & Sons. – New York. – 1988. – 688 p.
- Barr T. L. Modern ESCA: the principles and practice of X-Ray photoelectron spectroscopy / T. L. Barr // CRC Press. – New York. – 1994. — 384 p.
- Marta M. Mössbauer spectroscopy: basic principles and practical guide to exotic mossbauer isotopes. Spectroscopic methods for nanomaterials characterization (Eds: S. Thomas, R. Thomas, A. Zachariah, R. Mishra) / M. Marta // Elsevier. Amsterdam. 2017. P. 321–367.
- 85. Gejo G. Ultraviolet spectroscopy: a Facile approach for the characterization of nanomaterials. Spectroscopic methods for nanomaterials characterization (Eds: S.

Thomas, R. Thomas, A. Zachariah, R. Mishra) / G. Gejo, W. Runcy, J. Jithin // Elsevier. – Amsterdam. – 2017. – P. 55–72.

- 86. Costa-Fernandez J. M. Mass spectrometry for the characterization and quantification of engineered inorganic nanoparticles / J. M. Costa-Fernandez, M. Menéndez-Miranda, D. Bouzas-Ramos, J. R. Encinar, A. Sanz-Medel // Trends Anal. Chem. 2016. V. 84. P. 139–148.
- 87. Lei C. Applications of nanomaterials in mass spectrometry analysis / C. Lei, K. Qian, O. Noonan, A. Nouwens, C. Yu // Nanoscale. 2013. V. 5. № 24. P. 12033–12042.
- Mishra R. K. Ultraviolet spectroscopy: a facile approach for the characterization of nanomaterials. Spectroscopic methods for nanomaterials characterization (Eds: S. Thomas, R. Thomas, A. Zachariah, R. Mishra) / R. K. Mishra, J. Cherusseri, A. Bishnoi, S. Thomas // Elsevier. Amsterdam. 2017. P. 369–415.
- Chan J. C. C. Solid state NMR / J. C. C. Chan // Springer-Verlag. Berlin. 2012. – 320 p.
- 90. Opella S. J. Structure determination of membrane proteins by NMR spectroscopy / S. J. Opella, F. M. Marassi // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 3587–3606.
- 91. Grey C. P. NMR studies of cathode materials for lithium-ion rechargeable batteries / C. P. Grey, N. Dupre // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 4493–4512.
- 92. Marbella L. E. NMR techniques for noble metal nanoparticles / L. E. Marbella, J. E. Millstone // Chem. Mater. 2015. V. 27. № 8. P. 2721-2739.
- 93. Guo C. Characterizing gold nanoparticles by NMR spectroscopy / C. Guo, J. L. Yarger // Magn. Reson. Chem. 2018. V. 56. № 11. P. 1074–1082.
- 94. Stephen Z. R. Magnetite nanoparticles for medical MR imaging / Z. R. Stephen, F. M. Kievit, M. Zhang // Mater. Today. 2012. V. 14. № 11. P. 330–338.
- 95. Estelrich J. Nanoparticles in magnetic resonance imaging □: from simple to dual contrast agents / J. Estelrich, M. J. Sanchez-Martin, M. A. Busquets // Int. J. Nanomedicine. 2015. V. 10. P. 1727–1741.
- 96. Blasiak B. Applications of nanoparticles for MRI cancer diagnosis and therapy /
 B. Blasiak, F. C. J. M. D. van Veggel, B. Tomanek // Journal of Nanomaterials. –

2013. – V. 2013. – P. 1–12.

- 97. Vonsovskii S. V. Magnetism / S. V. Vonsovskii // J. Wiley. New York. 1974.
 1256 p.
- Berliner L. J. In vivo EPR (ESR) / L. J. Berliner // Springer Science + Business Media, LLC. – New York. – 2003. – 649 p.
- 99. Mader K. Pharmaceutical applications of *in vivo* EPR / K. Mader // Phys. Med.
 Biol. 1998. V. 43. P. 1931–1935.
- 100. Gallez B. *In vivo* EPR: when, how and why? / B. Gallez, H. M. Swartz // NMR Biomed. – 2004. – V. 17. – P. 223–225.
- 101. Fuchs J. Electron paramagnetic resonance (EPR) imaging in skin: biophysical and biochemical microscopy / J. Fuchs, N. Groth, T. Herrling, R. Milbradt, G. Zimmer, L. Packer // Journal of Investigative Dermatology. 1992. V. 98. № 5. P. 713–719.
- 102. He G. In vivo EPR imaging of the distribution and metabolism of nitroxide radicals in human skin / G. He, A. Samouilov, P. Kuppusamy, J. L. Zweier // Journal of Magnetic Resonance. – 2001. – V. 148. – № 1. – P. 155–164.
- 103. He G. Noninvasive measurement of anatomic structure and intraluminal oxygenation in the gastrointestinal tract of living mice with spatial and spectral EPR imaging / G. He, R. A. Shankar, M. Chzhan, A. Samouilov, P. Kuppusamy, J. L. Zweier // Proc. Natl. Acad. Sci. U S A. 1999. V. 96. № 8. P. 4586–4591.
- 104. Aziz A. Site-directed spin-labeling and electron paramagnetic resonance determination of vimentin head domain structure / A. Aziz, J. F. Hess, M. S. Budamagunta, J. C. Voss, P. G. Fitzgerald // J. Biol. Chem. 2014. V. 285. № 20. P. 15278–15285.
- 105. Sowa G. Z. Site-directed spin labeling studies on nucleic acid structure and dynamics / G. Z. Sowa, P. Z. Qin // Prog. Nucleic Acid Res. Mol. Biol. – 2008. – V. 82. – P. 147–197.
- 106. Fielding A. J. New developments in spin labels for pulsed dipolar EPR / A. J. Fielding, M. G. Concilio, G. Heaven, M. A. Hollas // Prog. Nucleic Acid Res.

Mol. Biol. - 2008. - V. 82. - P. 147-197.

- 107. Liu Z. Pulsed EPR characterization of HIV-1 protease conformational sampling and inhibitor-induced population shifts / Z. Liu, T. M. Casey, M. E. Blackburn, X. Huang, L. Pham, I. M. de Vera, J. D. Carter, J. L. Kear - Scott, A. M. Veloro, L. Galiano, G. E. Fanucci // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2016. – V. 18. – № 8. – P. 5819–5831.
- 108. Sajfutdinov R. G. Electron paramagnetic resonance in biochemistry and medicine / R. G. Sajfutdinov, L. I. Larina, T. I. Vakul'skaya, M. G. Voronkov // Kluwer Academic/Plenum Publishers. – New York. – 2003. – 269 p.
- 109. Lloveras V. Magnetic interactions in spin-labeled Au nanoparticles / V. Lloveras,
 E. Badetti, V. Chechik, J. Vidal-Gancedo // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. –
 P. 21622–21629.
- 110. Goldfarb D. Gd³⁺ spin labeling for distance measurements by pulse EPR spectroscopy / D. Goldfarb // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. № 21. P. 9669–10234.
- 111. Cha C. Carbon-Based Nanomaterials: Multi-Functional Materials for Biomedical Engineering / C. Cha, S. R. Shin, N. Annabi, M. R. Dokmeci, A. Khademhosseini // ACS Nano. 2013. V. 7. № 4. P. 2891–2897.
- 112. Corzilius B. Single-wall carbon nanotubes and peapods investigated by EPR / B. Corzilius, K. P. Dinse, K. Hata // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. V. 9. № 46. P. 6063–6072.
- 113. Corzilius B. SWNT probed by multi-frequency EPR and nonresonant microwave absorption / B. Corzilius, K. P. Dinse, K. Hata, M. Haluska, V. Skakalova, S. Roth // Phys. stat. sol. (b). 2008. V. 245. № 10. P. 2251–2254.
- 114. Zaka M. Electron paramagnetic resonance investigation of purified catalyst-free single-walled carbon nanotubes / M. Zaka, Y. Ito, H. Wang, W. Yan, A. Robertson, Y. A. Wu, M. H. Rummeli, D. Staunton, T. Hashimoto, J. J. L. Morton, A. Ardavan, G. A. D. Briggs, J. H. Warner // ACS Nano. 2010. V. 4. № 12. P. 7708–7716.
- 115. Augustyniak-Jablokow M. A. EPR evidence of antiferromagnetic ordering in

single-layer graphene / M. A. Augustyniak-Jablokow, K. Tadyszak, M. Mackowiak, Y. V. Yablokov // Phys. Status Solidi RRL. – 2011. – V. 5. – № 8. – P. 271–273.

- 116. Yang Q. Y. Antioxidant chemistry of graphene-based materials and its role in oxidation protection technology / Q. Y. Yang, Z. Wang, A. C. E. Owens, I. Kulaots, Y. Chen, A. B. Kane, R. H. Hurt // Nanoscale. – 2014. – V. 6. – P. 11744–11755.
- 117. Guezzout Z. Effect of graphene oxide on the properties of compatibilized polypropylene/ethylene-propylene-rubber blend / Z. Guezzout, R. Doufnoune, N. Haddaoui // J. Polym. Res. 2017. V. 24. № 129. 15 p.
- 118. Nair R. R. Antioxidant chemistry of graphene-based materials and its role in oxidation protection technology / R. R. Nair, M. Sepioni, I. Tsai, O. Lehtinen, J. Keinonen, A. V. Krasheninnikov, T. Thomson, A. K. Geim, I. V. Grigorieva // Nature Physics. – 2012. – V. 8. – P. 199–202.
- 119. Tang B. Graphene modified TiO₂ composite photocatalysts: mechanism, progress and perspective / B. Tang, H. Chen, H. Peng, Z. Wang, W. Huang // Nanomaterials. 2018. V. 8. № 105. 27 p.
- Mardis K. L. Electronic structure of fullerene acceptors in organic bulk-heterojunctions: a combined EPR and DFT study / K. L. Mardis, J. N. Webb, T. Holloway, J. Niklas, O. G. Poluektov // Phys Chem Lett. 2015. V. 6. № 23. P. 4730–4735.
- 121. Tarabek J. In situ EPR spectroelectrochemistry of single-walled carbon nanotubes and C₆₀ fullerene peapods / J. Tarabek, L. Kavan, M. Kalbac, P. Rapta, M. Zukalova, I. Dunsch // Carbon. – 2006. – V. 44. – P. 2147–2154.
- 122. Tomalia D. A. Dendrimers, dendrons, and dendritic polymers / D. A. Tomalia, J.
 B. Christensen, U. Boas // Cambridge University Press. Cambridge. 2012. 412 p.
- 123. Klajnert B. Dendrimers in biomedical applications / B. Klajnert, L. Peng, V. Cena // RCS. – Cambridge. – 2013. – 204 p.
- 124. Vassiliev K. Poly(propylene-imine) dendrimer complexes of Cu(II), Zn(II), and

Co(III) as catalysts of hydrolysis of p-nitrophenyl diphenyl phosphate / K. Vassiliev, W. T. Ford // Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. – 1999. – V. 37. – P. 2727–2736.

- 125. Abu-Melha K. S. Spectral and thermal studies for some transition metal complexes of bis(benzylthiocarbohydrazone) focusing on EPR study for Cu(II) and VO²⁺ / K. S. Abu-Melha, N. M. El-Metwally // Spectrochimica Acta Part A. - 2008. – V. 70. – P. 277–283.
- 126. Bruijnincx P. C. A. Iron(III)-catecholato complexes as structural and functional models of the intradiol-cleaving catechol dioxygenases / P. C. A. Bruijnincx, M. Lutz, A. L. Spek, W. R. Hagen, G. Koten, R. J. M. K. Gebbink // Inorg. Chem. – 2007. – V. 46. – P. 8391–8402.
- 127. Domracheva N. E. Detailed EPR study of spin crossover dendrimeric iron(III) complex / N. E. Domracheva, A. V. Pyataev, V. E. Vorobeva, E. M. Zueva // J. Phys. Chem. B. - 2013. - V. 117. - P. 7833-7842.
- 128. Furlan S. Combined EPR and molecular modeling study of PPI dendrimers interacting with copper ions: effect of generation and maltose decoration / S. Furlan, G. L. Penna, D. Appelhans, M. Cangiotti, M. F. Ottaviani, A. Danani // J. Phys. Chem. B. – 2014. – V. 118. – P. 12098–12111.
- 129. Carter E. Structure, EPR/ENDOR and DFT characterisation of a [Cu^{II}(en)₂](OTf)₂ complex / E. Carter, E. L. Hazeland, D. M. Murphy, B. D. Ward // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 15088–15096.
- 130. Ottaviani M. F. Copper(II) complexes with 4-carbomethoxypyrrolidone functionalized PAMAM dendrimers: an EPR study / M. F. Ottaviani, M. Cangiotti, A. Fattori, C. Coppola, C. Lucchi, M. Ficker, J. F. Petersen, J. B. Christensen // J. Phys. Chem. B. – 2013. – V. 117. – P. 14163–14172.
- 131. Tang Y. EPR Characterization of copper(II) complexes of PAMAM-Py dendrimers for biocatalysis in the absence and presence of reducing agents and a spin trap / Y. Tang, M. Cangiotti, C. Kao, M. F. Ottaviani // J. Phys. Chem. B. 2017. V. 121. P. 10498-10507.
- 132. Lei X. EPR characterization of gadolinium(III)-containing-PAMAM-dendrimers in

the absence and in the presence of paramagnetic probes / X. Lei, S. Jockusch, N. J. Turro, A. D. Tomalia, M. F. Ottaviani // Journal of Colloid and Interface Science. – 2008. – V. 322. – P. 457–464.

- 133. Sobon M. Temperature dependence of EPR/FMR spectra of carbon coated nickel nanoparticles and tempo spin probe dispersed in paraffin / M. Sobon, I.-E. Lipinski, U. Narkiewicz, M. Podsiadly // Current Topics in Biophysics. – 2010. – V. 33. – P. 203–207.
- 134. Guskos N. Low concentration magnetic nanoparticle and localized magnetic centers in different materials: studies by FMR/EPR method / N. Guskos // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. – 2012. – V. 54. – P. 25-38.
- 135. Prozorova G. F. Polymer nanocomposites with iron oxide nanoparticles / G. F. Prozorova, S. A. Korzhova, A. I. Emel'yanov, A. S. Pozdnyakov, S. S. Khutsishvili, T. I. Vakul'skaya, T. G. Ermakova // Russian Journal of Applied Chemistry. 2013. V. 86. № 9. P. 1452–1455.
- 136. Khutsishvili S. S. Formation of stable paramagnetic nanocomposites containing zero-valence silver and copper in polymeric matrix / S. S. Khutsishvili, T. I. Vakul'skaya, N. P. Kuznetsova, T. G. Ermakova, A. S. Pozdnyakov, G. F. Prozorova // Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – V. 118. – P. 19338– 19344.
- 137. Mitrikas G. CW and pulsed EPR study of silver nanoparticles in a SiO₂ matrix / G. Mitrikas, Y. Deligiannakis, C.C. Trapalis, N. Boukos, G. Kordas // J. Sol-Gel Sci. Technol. 1998. V. 13. P. 503–508.
- 138. Eichelbaum M. Photoluminescence of atomic gold and silver particles in soda-lime silicate glasses / M. Eichelbaum, K. Rademann, A. Hoell, D. M. Tatchev, W. Weigel, R. Stober, G. Pacchioni // Nanotechnology. 2008. V. 19. № 13. P. 1–9.
- 139. Sieber C. Isomer-specific spectroscopy of metal clusters trapped in a matrix: Ag₉ / C. Sieber, J. Buttet, W. Harbich, C. Felix // Physical Review A. 2004. V. 70. Nº 4. P. 1-4.

- 140. Ganenko T. V. Nanocomposites of silver with arabinogalactan sulfate: preparation, structure, and antimicrobial activity / T. V. Ganenko, A. P. Tantsyrev, A. N. Sapozhnikov, S. S. Khutsishvili, T. I. Vakul'skaya, T. V. Fadeeva, B. G. Sukhov, B. A. Trofimov // Russian Journal of General Chemistry. 2015. V. 185. № 2. P. 477-484.
- 141. Lesnichaya M. V. Chiroplasmonic magnetic gold nanocomposites produced by one-step aqueous method using κ –carrageenan / M. V. Lesnichaya, B. G. Sukhov, G. P. Aleksandrova, E. R. Gasilova, T. I. Vakul'skaya, S. S. Khutsishvili, A. N. Sapozhnikov, I. V. Klimenkov, B. A. Trofimov // Carbohydrate Polymers. 2017. V. 175. P. 18–26.
- 142. Sadlo J. EPR and ESEEM study of silver clusters in ZK-4 molecular sieves / J.
 Sadlo, J. Michalik, L. Kevan // Nukleonika. 2006. V. 51. P. 49–54.
- 143. McCrone R. K. IEEE transactions on dielectrics and electrical insulation / R. K. McCrone, J. K. Nelson, L. S. Schadler, R. Smith, R. J. Keefe // Carbohydrate Polymers. 2008. V. 15. P. 197-204.
- 144. Smirnov A. EPR studies of nanomaterials. Multifrequency Electron Paramagnetic Resonance (Ed: S. K. Misra) / A. Smirnov // Willey-VCH. – Verlag. – 2011. – P. 825–843.
- 145. Tadic M. Magnetic properties of hematite (α-Fe₂O₃) nanoparticles prepared by hydrothermal synthesis method / M. Tadic, M. Panjan, V. Damnjanovic, I. Milosevic // Appl. Surf. Sci. – 2014. – V. 320. – P. 183–187.
- 146. Lu A. H. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application / A.H. Lu, E.L. Salabas, F. Schuth // Angew. Chem.-Int. Edit. 2007. V. 46. P. 1222–1244.
- 147. Мячина Г. Ф. Нанокомпозиты серебра и сополимера 1-винил-1,2,4-триазола с натриевой солью метакриловой кислоты / Г. Ф. Мячина, С. А. Коржова, Т. Г. Ермакова, Т. В. Конькова, А. С. Поздняков, Б. Г. Сухов, Б. А. Трофимов // ДАН. 2008. Т. 427. № 6. С. 790–792.
- 148. Prozorova G. F. Green synthesis of water-soluble nontoxic polymeric

nanocomposites containing silver nanoparticles / G. F. Prozorova, A. S. Pozdnyakov, N. P. Kuznetsova, S. A. Korzhova, A. I. Emel'yanov, T. G. Ermakova, T. V. Fadeeva // Int. J. Nanomedicine. – 2014. – V. 9. – P. 1883–1889.

- 149. Мячина Г. Ф. Синтез и свойства нанокомпозитов серебра и золота в матрице поли-1-винил-1,2,4-триазола / Г. Ф. Мячина, С. А. Коржова, Т. В. Конькова, Т. Г. Ермакова, А. С. Поздняков, А. Н. Сапожников, О. А. Пройдакова, Б. Г. Сухов, К. Ю. Арсентьев, Е. В. Лихошвай, Б. А. Трофимов // ЖСХ. 2010. Т. 51. С. 109–112.
- 150. Прозорова Г. Ф. Особенности формирования наночастиц серебра в полимерной матрице / Г. Ф. Прозорова, С. А. Коржова, Т. В. Конькова, Т. Г. Ермакова, А. С. Поздняков, Б. Г. Сухов, К. Ю. Арсентьев, Е. В. Лихошвай, Б. А. Трофимов // ДАН. – 2011. – Т. 437. – № 1. – С. 50–52.
- 151. Мячина Г. Ф. Нанокомпозиты серебра и поли-1-винил-1,2,4-триазола / Г. Ф. Мячина, С. А. Коржова, Т. Г. Ермакова, Б. Г. Сухов, Б. А. Трофимов // ДАН. 2008. Т. 420. № 3. С. 344–345.
- 152. Поздняков А. С. Нанокомпозиты серебра и поли-1-винил-1,2,4-триазола / А.
 С. Поздняков, А. И. Емельянов, Т. Г. Ермакова, Γ. Φ. Прозорова // Высокомолек. соед. Б. 2014. Т. 2. № 2. С. 226–235.
- 153. Поздняков А. С. Функциональные сополимеры, содержащие триазольные и карбоксильные группы / А. С. Поздняков, А. И. Емельянов, Т. Г. Ермакова, Н. П. Кузнецова, Г. Ф. Прозорова, Б. А. Трофимов // ДАН. 2014. Т. 454. № 6. С. 672–675.
- 154. Tikhonov N. I. Silver polymer complexes as precursors of nanocomposites based on polymers of 1-vinyl-1,2,4-triazole / N. I. Tikhonov, S. S. Khutsishvili, L. I. Larina, A. S. Pozdnyakov, A. I. Emel'yanov, G. F. Prozorova, A. V. Vashchenko, T. I. Vakul'skaya // Journal of Molecular Structure. – 2019. – V. 1180. – P. 272– 279.

- 155. Cao F. Novel lanthanide-polymer complexes for dye-free dual modal probes for MRI and fluorescence imaging / F. Cao, T. Huang, Y. Wang, F. Liu, L. Chen, J. Ling, J. Sun // Polym. Chem. – 2015. – V. 6. – P. 7949–7957.
- 156. Shamsi M. H. Interactions of metal ions with DNA and some applications / M. H. Shamsi, H.-B. Kraatz // J. Inorg. Organomet. Polym. 2018. V. 23. P. 4–23.
- 157. Trofimov B. A. Polymerization of acetylene in aqueous PdCl₂-CuCl solutions: Novel catalytically active palladium-copper-containing carbon materials / B.A. Trofimov, A.G. Mal'kina, A.N. Sapozhnikov, I.E. Vasil'eva, A.F. Schmidt, A.A. Kurokhtina, T.I. Vakul'skaya, S.S. Khutsishvili // Doklady Chemistry. – 2010. – V. 431. – P. 94–98.
- 158. Hedrich J. Polymer complexes in biological applications. From Single Molecules to Nanoscopically Structured Materials. Ed. Basche Thomas, Mullen Klaus, Schmidt Manfred / J. Hedrich, Y. Wu, S. L. Kuan, F. Kuehn, E. Pietrowski, M. Sahl, S. Muth, K. Mullen, H. J. Luhmann, T. Weil, M. Schmidt // Springer– Verlag. – Berlin, Heidelberg. – 2013. – P. 211–235.
- 159. Dzhardimalieva G. I. Design strategies of metal complexes based on chelating polymer ligands and their application in nanomaterials science / G.I. Dzhardimalieva, I.E. Uflyand // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. 2018. V. 28. № 4. P. 1305–1393.
- 160. Pozdnyakov A. S. Nontoxic hydrophilic polymeric nanocomposites containing silver nanoparticles with strong antimicrobial activity / A. S. Pozdnyakov, A. I. Emel'yanov, N. P. Kuznetsova, T. G. Ermakova, T. V. Fadeeva, L. M. Sosedova, G. F. Prozorova // Int. J. Nanomed. – 2016. – V. 11. – P. 1295–1304.
- 161. Popovych V. Dyson line and modified Dyson line in the EPR measurements / V.
 Popovych, M. Bester, I. Stefaniuk, M. Kuzma // Nukleonika. 2015. V. 60. P.
 385–388.
- 162. Khutsishvili S. S. EPR investigation of nanosized silver particles in polymer

composites / S. S. Khutsishvili, T. I. Vakul'skaya, N. P. Kuznetsova, T. G. Ermakova, A. S. Pozdnyakov // Magn. Reson. Solids. – 2011. – V. 13. – P. 1–4.

- 163. Ali M. Silver(II) complexes of tetrazamacrocycles: studies on e.p.r. and electron transfer kinetics with thiosulfate ion / M. Ali, A. I. Shames, S. Gangopadhyay, B. Saha, D. Meyerstein // Transition Metal Chem. – 2004. – V. 29. – P. 463–470.
- 164. McMilan J. A. Paramagnetic resonance of some silver(II) compounds / J. A. McMilan, B. Smaler // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. P. 1698–1701.
- 165. Wang Y.-P. Electron paramagnetic resonance study of the interactions of oxygen with Silver/Titania / Y.-P. Wang, C.-T. Yeh // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1991. – V. 87. – P. 345–348.
- 166. Kapel'nitskii S. V. Spin resonance of conduction electrons and EPR of localized moments in a low-dimensional organic conductor [Pd(*dddt*)₂]Ag_{1.5}Br_{3.5} / S. V. Kapel'nitskii, L. A. Kushch // Phys. Solid State. – 2000. – V. 42. – P. 350–355.
- 167. Kester M. O. Ligand-induced disproportionation of silver(I) / M. O. Kester, A. L. Allred // J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 7189–7189.
- 168. Mertes K. B. Crystal and molecular structure of a silver(II) complex with a synthetic macrocyclic ligand / K. B. Mertes // Inorg. Chem. – 1978. – V. 17. – P. 49–52.
- 169. Po H. N. Heterocyclic and macrocyclic amine complexes of silver(II) and silver(III) / H. N. Po // Coord. Chem. Rev. – 1976. – V. 20. – P. 171–195.
- 170. Murtha O. P. Coordination complexes of silver(II). VIII. Synthesis and characterization of mixed-ligand complexes of the pyridine carboxylic acids and other nitrogen heterocyclic donor molecules / O. P. Murtha, R. A. Walton // Inorg. Chem. – 1973. – V. 12. – P. 1278–1282.
- 171. Fowles G. W. A. Studies on co-ordination compounds of silver(II). Part I. Magnetic and spectral properties of complexes with pyridine carboxylic acids / G. W. A. Fowles, R. W. Mattews, R. A. Walton // J. Chem. Soc. A. 1968. V. 0. –
P. 1108–1113.

- 172. Hallpern T. Electron paramagnetic resonance of dipyridyl-coordinated Ag²⁺ (4d⁹) / T. Hallpern, S. M. McKoskey, J. A. McMillan // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. P. 3526–3529.
- 173. Barefield E. K. Complexes of silver(II) and silver(III) with macrocyclic tetraaza ligands / E. K. Barefield, M. T. Mocella // Inorg. Chem. – 1973. – V. 12. – P. 2829–2832.
- 174. Weil J. A. Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications / J. A. Weil, J. R. Bolton // John Wiley & Sons, Inc. – New York. – 1994. — 664 p.
- 175. Blatter F. Conduction electron spin resonance of silver in zeolite AgY / F. Blatter,
 K. W. Blazey // Z. Physik D Atoms, Mol. Clust. 1991. V. 18. P. 427–429.
- 176. Beuneu F. The Elliott relation in pure metals / F. Beuneu, P. Monod // Phys. Rev.
 B. 1978. V. 18. № 6. P. 2422–2425.
- 177. Schlott M. Gd3þ-ESR in the intermediate valent cerium compounds CexLa1-xOs2
 / M. Schlott, H. Schaeffer, B. Elschner // Z. Phys. B Condens. Matter. 1986. V.
 63. P. 427–436.
- 178. Nellutla S. Multi-frequency ferromagnetic resonance investigation of nickel nanocubes encapsulated in diamagnetic magnesium oxide matrix / S. Nellutla, S. Nori, S. R. Singamaneni, J. T. Prater, J. Narayan, A. I. Smirnov // J. Appl. Phys. – 2016. – V. 120. – № 22. – P. 1–37.
- 179. Moon H. R. Redox-active porousorganic framework producing silver nanoparticles from AgI ions at room temperature / H. R. Moon, J. H. Kim, M. P. Suh // Angew. Chem. (Int. Ed.). – 2005. – V. 44. – P. 1261–1265.
- 180. Timoshenko V. A. Complexation and chemical transformations in the ternary system silver-carbon tetrachloride-mesogenic cyanobiphenyl at low temperatures / V. A. Timoshenko, T. I. Shabatina, Yu. N. Morozov, G. B. Sergeev // J. Struct.

Chem. – 2006. – V. 47. – № 1. – P. 145–150.

- 181. Zhang X. Light-induced reduction of silver ions to silver nanoparticles in aquatic environments by microbial extracellular polymeric substances (EPS) / V. A. Timoshenko, T. I. Shabatina, Yu. N. Morozov, G. B. Sergeev // Water Res. – 2016. – V. 106. – P. 242–248.
- 182. Vicha J. Mechanism of spin-orbit effects on the NMR chemical shift in transition metal complexes: linking NMR to EPR / J. Vicha, M. Straka, M. L. Munzarova, R. Marek // J. Chem. Theor. Comput. – 2014. – V. 10. – P. 1489–1499.
- 183. Larina L. I. Nitroazoles: synthesis, structure and applications / L. I. Larina, V. A. Lopyrev // Springer. New York. 2009. 432 p.
- 184. Shabatina T. I. Cryoformation of new metal-mesogenic nanosystems of group IB transition metals / T. I. Shabatina, V. A. Timoshenko, A. A. Belyaev, Yu. N. Morozov, G. B. Sergeev // Dokl. Phys. Chem. – 2014. – V. 387. – P. 219–222.
- 185. Xue H. Direct detection of ionic clustering in telechelic ionomers by DSC and ESR / H. Xue, P. Bhowmik, S. Schlick // Macromolecules. – 1993. – V. 26. – P. 3340–3343.
- 186. Marcus R. A. Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment (noble lecture) / R. A. Marcus // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. – 1993. – V. 32. – P. 1111–1121.
- 187. Зенкевич И. Г. Интерпретация масс-спектров органических соединений / И. Г. Зенкевич, Б. В. Иоффе // Химия. – Ленинград. – 1986. – 176 с.
- 188. Лопырев В. А. Об особенности термической деструкции поли-1-винил-1,2,4триазола / В. А. Лопырев, В. Н. Саламуров, В. Н. Курочкин, Л. А. Татарова, Т. Г. Ермакова // ВМС. – 1985. – V. 27. – № 2. – Р. 145.
- 189. Mohan B. D. Intrinsic paramagnetic defects probe the superionic phase transition in mechanochemically synthesized AgI nanocrystals / B. D. Mohan, C. S. Sunandana // J. Phys. Chem. B. – 2006. – V. 110. – № 10. – P. 4569–4575.

- 190. Andrews M. P. Silver atom agglomeration in monomeric and oligomeric olefinic matrices / M. P. Andrews, G. A. Ozin // J. Phys. Chem. – 1986. – V. 90. – № 13. – P. 2922–2928.
- 191. Klocking R. Medical aspects and applications of humic substances. biopolymers for medical and pharmaceutical applications (Eds: A. Steinbuchel, R. H. Marchessault) / R. Klocking, B. Helbig // Wiley-VCH. Weinheim. 2005. P. 3–16.
- 192. Schepetkin I. A. Medical drugs from humus matter: focus on mumie / I. A. Schepetkin, A. Khlebnikov, B. S. Kwon // Drug Development Research. 2002. V. 57. P. 140–159.
- 193. Cooper R. J. Influence of humic substances on rooting and nutrient content of creeping bentgrass / R. J. Cooper, L. Chunhua, D. S. Fisher // Crop Sci. – 1998. – V. 38. – P. 1639–1644.
- 194. Chunhua L. Humic substances their influence on creeping bentgrass growth and stress tolerance / L. Chunhua, R. J. Cooper // TurfGrass Trends. – 1999. – V. 6. – P. 6–12.
- 195. Arancon N. Q. Effects on humic acids from vermicomposts on plant growth / N.
 Q. Arancon, C. A. Edwards, S. Lee, R. Byrne // European Journal of Soil Biology. - 2006. - V. 42. - P. 65–69.
- 196. Peters R. J. B. Dehaloacetonitriles in Dutch drinking waters / R. J. B. Peters, E. W. B. de Leer, L. de Galan // Water Research. 1990. V. 24. P. 797–800.
- 197. Voronkov M. G. Chemical composition of peloids from Gurvan Nuur Middle Lake / M. G. Voronkov, G. Dolmaa, S. Tserenpil, O. Ugtahbayar, G. Ganzaya, K. A. Abzaeva // Doklady Chemistry. – 2009. – V. 426. – P. 115–117.
- 198. Tserenpil S. Organic matters in healing muds from Mongolia / S. Tserenpil, G. Dolmaa, M. G. Voronkov // Water Research. 1990. V. 24. P. 797–800.
- 199. Dolmaa G. Estimation of the antioxidant activity of humic substances from various natural sources of Mongolia / G. Dolmaa, M. V. Lesnichaya, G. P. Aleksandrova, B. G. Sukhov, D. Regdel, B. A. Trofimov // Doklady Chemistry. –

2013. – V. 11. – P. 453–454.

- 200. Gondar D. Characterization and acid-base properties of fulvic and humic acids isolated from two horizons of an ombrotrophic peat bog / D. Gondar, R. Lopez, S. Fiol, J. M. Antelo, F. Arce // Geoderma. 2005. V. 126. № 3. P. 367–374.
- 201. Zaccone C. Qualitative comparison between raw peat and related humic acids in an ombotrophic bog profile / C. Zaccone, T. M. Miano, W. Shotyk // Org. Geochem. – 2007. – V. 38. – № 1. – P. 151–160.
- 202. Lehmann J. Qualitative comparison between raw peat and related humic acids in an ombotrophic bog profile / J. Lehmann, M. Kleber // Nature. 2015. V. 528. P. 60–68.
- 203. Schmidt M. W. I. Persistence of soil organic matter as an ecosystem property / M.
 W. I. Schmidt, M. S. Torn, S. Abiven, T. Dittmar, G. Guggenberger, I. A. Janssens, M. Kleber, I. Kogel-Knabner, J. Lehmann, D. A. C. Manning, P. Nannipier, D. P. Rasse, S. Weiner, S. E. Trumbore // Nature. 2011. V. 478. P. 49–56.
- 204. Lesnichaya M.V. Synthesis of silver-containing nanocomposites based on humic substances of brown coal and their antioxidant activity / M. V. Lesnichaya, G. P. Aleksandrova, G. Dolmaa, A. N. Sapozhnikov, B. G. Sukhov, D. Regdel, B. A. Trofimov // Doklady Chemistry. – 2014. – V. 456. – P. 72–75.
- 205. Tikhonov N. I. Paramagnetic properties and antioxidant activity of metal-containing bionanocomposites based on humic substances / N. I. Tikhonov, S. S. Khutsishvili, M. V. Lesnichaya, G. Dolmaa, T. I. Vakul'skaya, G. P. Aleksandrova, B. G. Sukhov // Magnetic Resonance in Solids. 2016. V. 18. № 1. P. 1–6.
- 206. Khutsishvili S. S. Paramagnetic bioactive silver- and gold-containing nanocomposites based on humic substances / S. S. Khutsishvili, N. I. Tikhonov, M. V. Lesnichaya, G. Dolmaa, T. I. Vakul'skaya, G. P. Aleksandrova, B. G. Sukhov // Functional Materials Letters. 2017. V. 10. № 2. P. 1–6.
- 207. Khutsishvili S. S. Gold- and silver-containing bionanocomposites based on humic substances extracted from coals: A thermal analysis study / S. S. Khutsishvili, N.

I. Tikhonov, D. V. Pavlov, T. I. Vakul'skaya, M. V. Penzik, A. N. Kozlov, M. V. Lesnichaya, G. P. Aleksandrova, B. G. Sukhov // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2019. – doi.org/10.1007/s10973-019-08059-1. – P. 1–8.

- 208. Khutsishvili S. S. Paramagnetic nanocomposites based on humic substances with strong stabilization properties of silver and gold nanoparticles / S. S. Khutsishvili, N. I. Tikhonov, M. V. Lesnichaya, G. Dolmaa, T. I. Vakul'skaya, G. P. Aleksandrova, B. G. Sukhov // Abstracts of the Forth International Conference on Chemical Investigation and Utilization of Natural Resources. – Ulaanbaatar (Mongolia), 2016. – P. 81.
- 209. Khutsishvili S. S. Nanobiocomposites based on humic substances with antioxidant activity and strong stabilization properties of silver clusters Ag_n / S. S. Khutsishvili, N. I. Tikhonov, M. V. Lesnichaya, G. Dolmaa, T. I. Vakul'skaya, G. P. Aleksandrova, B. G. Sukhov // Abstracts of the XXVIIth International Conference on Magnetic Resonance in Biological Systems. Kyoto (Japan), 2016. P. 181.
- 210. Khutsishvili S. S. Humic substances as matrices for obtaining of the silver-containing bionanocomposites with antioxidant activity / S. S. Khutsishvili, N. I. Tikhonov, M. V. Lesnichaya, G. Dolmaa, T. I. Vakul'skaya, G. P. Aleksandrova, B. G. Sukhov // Abstracts of the Asia-Pacific EPR/ESR Symposium. Irkutsk, Listvyanka (Russia), 2016. P. 70.
- 211. Khutsishvili S. S. Bioactive silver-containing nanocomposites based on humic substances with antioxidant activity / S. S. Khutsishvili, N. I. Tikhonov, M. V. Lesnichaya, T. I. Vakul'skaya, G. P. Aleksandrova, B. G. Sukhov // Abstracts of the 18th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-dimensional Materials. Belo Horizonte (Brazil), 2017. P. 18.
- 212. Хуцишвили С. С. Структурные особенности серебросодержащих бионанокомпозитов на основе веществ гуминового ряда / С. С. Хуцишвили, Н. И. Тихонов, Т. И. Вакульская, Г. Долмаа, Г. П. Александрова, Б. Г. Сухов // Сборник тезисов Международного юбилейного конгресса, посвященного 60-летию Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

"Фаворский-2017". – Иркутск (Россия), 2017. – С. 113.

- 213. Jezierski A. Electron paramagnetic resonance (EPR) studies on stable and transient radicals in humic acids from compost, soil, peat and brown coal / A. Jezierski, F. Czechowski, M. Jerzykiewicz, Y. Chen, J. Drozd // Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. 2000. V. 56. № 2. P. 379–385.
- 214. Gonzalez-Perez M. Characterization of humic acids extracted from sewage sludge-amended oxisols by electron paramagnetic resonance / M. Gonzalez-Perez, L. Martin-Neto, L. A. Colnago, D. M. B. P Milori, O. A. de Camargo, R. Berton, W. Bettiol // Soil & Tillage Research. 2006. V. 91. № 1–2. P. 95–100.
- 215. Piawa B. Groups of paramagnetic centres in coal samples with different carbon contents / B. Piawa, A. B. Wieckowski // Research on Chemical Intermediates. – 2007. – V. 33. – P. 825–839.
- 216. Davies G. Humic substances: nature's most versatile materials / G. Davies, E. A. Ghabbour, K. A. Khairy // CRC Press. New York. 2003. 416 p.
- 217. Merce A. L. R. Complexes of arabinogalactan of Pereskia aculeata and Co²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺ and Ni²⁺ / J. S. Landaluze, A. S. Mangrich, B. Szpoganicz, M. R. Sierakowski // Bioresource Technology. 2001. V. 76. № 1. P. 29–37.
- 218. Lesnichaya M. V. Features of gold nanoparticle formation in matrices of humic substances of different origin / M. V. Lesnichaya, G. P. Aleksandrova, B. G. Sukhov, B. A. Trofimov, G. Dolmaa, B. Nomintsetseg, D. Redgel, A. N. Sapozhnikov // Doklady Chemistry. – 2015. – V. 460. – P. 13–16.
- 219. Menshchikova E. B. Phenolic antioxidants in biology and medicine / E.B. Menshchikova, V.Z. Lankin, N.V. Kandalintseva // LAP LAMBERT. Saarbrucken. 2012. 488 p.
- 220. Bourhis K. Formation and thermo-assisted stabilization of luminescent silver clusters in photosensitive glasses / K. Bourhis, A. Royon, G. Papon, M. Bellec, Y. Petit, L. Canioni, M. Dussauze, V. Rodriguez, L. Binet, D. Caurant, M. Treguer, J.-J. Videau, T. Cardinal // Materials Research Bulletin. 2013. V. 48. P. 1637–1644.
- 221. Houk R. J. T. Silver cluster formation, dynamics, and chemistry in metal-organic

frameworks / R. J. T. Houk, B. W. Jacobs, F. El Gabaly, N. N. Chang, A. A. Talin, D. D. Graham, S. D. House, I. M. Robertson, M. D. Allendorf // Nanoletters. – 2009. – V. 9. – P. 3413–3418.

- 222. Fournier R. Theoretical study of the structure of silver clusters / R. Fournier // Journal of Chemical Physics. 2001. V. 11. № 5. P. 2165–2177.
- 223. Harb M. Optical absorption of small silver clusters: Ag_n, (n=4-22) / M. Harb, F. Rabilloud, D. Simon, A. Rydlo, S. Lecoultre, F. Conus, V. Rodrigues, C. Felix // Journal of Chemical Physics. 2008. V. 129. P. 1–9.
- 224. Baldansuren A. Nitrogen oxide reaction with six-atom silver clusters supported on LTA zeolite / A. Baldasuren, R.-A. Eichel, E. Roduner // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. V. 11. P. 6664–6675.
- 225. Kucerik J. Thermoanalytical investigation of lignite humic acids fractions / J. Kucerik, J. Kovar, M. Pekar // J. Therm. Anal. Calorim. 2004. V. 76. P. 55–65.
- 226. Provenzano M. R. Thermal properties of standard reference humic substances by differential scanning calorimetry / M. R. Provenzano, N. Senesi // J. Therm. Anal. Calorim. – 1999. – V. 57. – P. 517–526.
- 227. Chukhareva N. V. Kinetics of the degradation of peat humic acids / N. V. Chukhareva, L. V. Shishmina, A. A. Novikov // Solid Fuel Chem. 2003. V. 37. P. 30–41.
- 228. Martyniuk H. The study of influence of metal ions on thermal decomposition of humic acids / H. Martyniuk, J. Wiekowska, J. Lipman // J. Therm. Anal. Calorim. - 2001. - V. 65. - P. 711-721.
- 229. Ramezanzadeh B. Effect of ZnO nanoparticles on the thermal and mechanical properties of epoxy-based nanocomposite / B. Ramezanzadeh, M. M. Attar, M. Farzam // J. Therm. Anal. Calorim. 2011. V. 103. P. 731–739.
- 230. Babu V. R Development of semi-interpenetrating carbohydrate polymeric hydrogels embedded silver nanoparticles and its facile studies on E. coli / V. R. Babu, C. Kim, S. Kim, C. Ahn, Y. Lee // Carbohydrate Polymers. 2010. V. 81. P. 196–202.

- 231. Aleksandrova G. P. Effect of silver nanoparticles on the thermal characteristics of nanocomposites of galactose-containing polysaccharides / G. P. Aleksandrova, M. V. Lesnichaya, Yu. A. Myachin, B. G. Sukhov, B. A. Trofimov // Doklady Chemistry. 2011. V. 439. P. 187–189.
- 232. Gendler T. S. Comparative analysis of γ-Fe₂O₃ nanoparticles magnetic interactions in different polymeric nanocomposites / T. S. Gendler, A. A. Novakova, V. N. Prudnikov // Solid State Phenom. 2009. V. 152. P. 269–272.
- 233. Lishtvan I. I. Interactions of humic acids with metal ions in the water medium / I.
 I. Lishtvan, Yu. G. Yanuta, A. M. Abramets, G. S. Monich, N. S. Glukhova, V. N.
 Aleinikova // J. Water Chem. Techno. 2012. V. 34. P. 211–217.
- 234. Uryupina O. Ya. Production of gold nanoparticles in aqueous solutions of cellulose derivatives / O. Ya. Uryupina, V. V. Vysotskii, V. V. Matveev, A. V. Gusel'nikova, V. I. Roldughin // Colloid Journal. 2011. V. 73. № 4. P. 551–556.
- 235. Yakimovich N. O. Gold-containing nanocomposition materials on the basis of homo- and copolymers of methylmethacrylate / N. O. Yakimovich, N. V. Sapogova, L. A. Smirnova, A. P. Aleksandrov, T. A. Gracheva, A. V. Kirsanov, N. M. Bityurin // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2008. V. 2. № 1. P. 128–134.
- 236. Lucarini M. ESR spectroscopy as a tool to investigate the properties of selfassembled monolayers protecting gold nanoparticles / M. Lucarini, L. Pasquato // Nanoscale. – 2010. – V. 2. – P. 668–676.
- 237. Zhang Y. Polymeric nanocarriers incorporating near-infrared absorbing agents for potent photothermal therapy of cancer / Y. Zhang, Ch. Y. Ang, Y. Zhao // Polymer Journal. – 2016. – V. 48. – P. 589–603.
- 238. Jain S. Gold nanoparticles as novel agents for cancer therapy / S. Jain, D. G. Hirst, J. M. O'Sullivan // British J. Radiology. 2012. V. 85. P. 101–113.
- 239. Xia Y. Gold nanocages: From synthesis to theranostic applications / Y. Xia, W. Li, C. M. Cobley, J. Chen, X. Xia, Q. Zhang, M. Yang, E. C. Cho, P. K. Brown //

Accounts of Chemical Research. – 2011. – V. 44. – № 10. – P. 914–924.

- 240. Miao Z. Development of a glucose biosensor based on electrodeposited gold nanoparticles-polyvinylpirrolidone-polyaniline nanocomposites / Z. Miao, P. Wang, A. Zhong, M. Yang, Q. Xu, S. Hao, X. Hu // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2015. – V. 756. – P. 153–160.
- 241. Staroverov S.A. Effect of gold nanoparticles on the respiratory activity of peritoneal macrophages / S. A. Staroverov, N. M. Aksinenko, K. P. Gabalov, O. A. Vasilenko, I. V. Vidyasheva, S. Y. Shchyogolev, L. A. Dykman // Gold Bulletin. 2009. V. 42. № 2. P. 153–156.
- 242. Edwardson T. G. W. Transfer of molecular recognition information from DNA nanostructures to gold nanoparticles / T. G. W. Edwardson, K. L. Lau, D. Bousmail, C. J. Serpell, H. F. Sleiman // Nature Chemistry. 2016. V. 8. P. 162–170.
- 243. Yurkov G. Yu. Electrical and magnetic properties of nanomaterials containing iron or cobalt Nanoparticles / G. Yu. Yurkov, A. S. Fionov, Yu. A. Koksharov, V. V. Kolesov, S. P. Gubin // Inorganic Materials. 2007. V. 43. № 8. P. 834–844.
- 244. Laurent S. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications / S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander-Elst, R. N. Muller // Chem. Rev. 2008. V. 108. P. 2064–2110.
- 245. Dykman L. A. Gold nanoparticles in biology and medicine: recent advances and prospects / L. A. Dykman, N. G. Khlebtsov // Acta Naturae. 2011. V. 3. № 2. P. 34–55.
- 246. Akbarzadeh A. Gold nanoparticles in biology and medicine: Recent advances and prospects / A. Akbarzadeh, M. Samiei, S. Davaran // Nanoscale Research Letters. 2012. V. 7. № 1. P. 1-13.
- 247. Тихонов Н. И. Реорганизация наночастиц магнетита в железосодержащих арабиногалактанах в процессе термодеструкции / Н. И. Тихонов, С. С. Хуцишвили, Т. И. Вакульская, Г. П. Александрова, Б. Г. Сухов // Abstracts of

the Magnetic resonance: from fundamental research to practical application. – Kazan (Russia), 2016. – P. 87.

- 248. Tikhonov N. I. Magnetic nanoparticles reorganization in ferroarabinogalactan in the process of thermal degradation / N. I. Tikhonov, S. S. Khutsishvili, T. I. Vakul'skaya, G. P. Aleksandrova, B. G. Sukhov // Abstracts of the Asia-Pacific EPR/ESR Symposium. – Irkutsk, Listvyanka (Russia), 2016. – P. 71.
- 249. Tikhonov N. I. Magnetic nanoparticles reorganization in ferroarabinogalactan in the process of thermal degradation / N. I. Tikhonov, S. S. Khutsishvili, T. I. Vakul'skaya, G. P. Aleksandrova, B. G. Sukhov // Abstracts of the IV School for young scientists "Magnetic Resonance and Magnetic Phenomena in Chemical and Biological Physics". – Novosibirsk (Russia), 2016. – P. 45.
- 250. Тихонов Н. И. Реорганизация наноразмерных частиц магнетита в процессе термодеструкции в железосодержащих арабиногалактанах / Н. И. Тихонов, С. С. Хуцишвили, Т. И. Вакульская, Г. П. Александрова, Б. Г. Сухов // Сборник тезисов V Научных чтений, посвященных памяти академика А.Е. Фаворского. Иркутск (Россия), 2017. С. 60.
- 251. Khutsishvili S. S. Magnetic iron-containing nanocomposites based on natural polysaccharide arabinogalactan / S. S. Khutsishvili, N. I. Tikhonov, T. I. Vakul'skaya, G. P. Aleksandrova, B. G. Sukhov // Сборник тезисов "Наноразмерные междисциплинарные исследования: физика, химия, биология, математика". Москва (Россия), 2017. С. 16.
- 252. Khutsishvili S. S. Magnetic iron-containing nanocomposiyes based on natural polysaccharide arabinogalactan / S. S. Khutsishvili, N. I. Tikhonov, T. I. Vakul'skaya, G. P. Aleksandrova, B. G. Sukhov // Сборник тезисов "Успехи синтеза и комплексообразования ". Москва (Россия), 2017. С. 93.
- 253. Qu Zh. ESR observation of the formation of an Au(II) complex in zeolite Y / Zh.
 Qu, L. Giurgiu, E. Roduner // Chemical Communications. 2006. V. 23. P.
 2507–2509.
- 254. Shin P.-H. Magnetic anisotropic energy gap and strain effect in Au nanoparticles /
 P.-H. Shin, S. Y. Wu // Nanoscale Research Letters. 2010. V. 5. P. 25–30.

- 255. Kawabata A. Electronic properties of fine metalic particles. III. E.S.R absorption line shape / A. Kawabata // Journal of the Physical Society of Japan. 1970. V. 29. P. 902–911.
- 256. Rado G. T. Magnetism, a treatise on modern theory and materials, volume 1 / G.
 T. Rado, H. Suhl // Academic Press Inc. New York. 1963. 668 p.
- 257. Vonsovskii S. V. Ferromagnetic Resonance / S. V. Vonsovskii // Pergamon. Oxford. – 1966. – 340 p.
- 258. Matveev K. A. g-Factors of discrete levels in nanoparticles / K. A. Matveev, L. I. Glazman, A. I. Larkin // Physical Review Letters. 2000. V. 85. P. 2789–2792.
- 259. Cirri A. Ligand control over the electronic properties within the metallic core of gold nanoparticles / A. Cirri, A. Silakov, B. J. Lear // Angewandte Chemie International Edition. – 2015. – V. 127. – P. 11916–11919.
- 260. Chatgilialoglu C. Chemistry of acyl radicals / C. Chatgilialoglu, D. Crich, M. Komatsu, I Ryu // ACS Chemical Reviews. 1999. V. 99. P. 1991–2069.
- 261. Morgunov R. B. Ferromagnetic resonance of cobalt nanoparticles in the polymer shell / R. B. Morgunov, A. I. Dmitriev, G. I. Dzhardimalieva, A. D. Pomogailo, A. S. Rozenberg, Y. Tanimoto, M. Leonowicz, E. Sowka // Physics of the Solid State. 2007. V. 49. P. 1507-1513.
- 262. Huber D. L. Electron paramagnetic resonance in anisotropic magnets / D. L. Huber, M. S. Seehra // Phys. Stat. Sol. B. 1976. V. 74. P. 145–149.
- 263. Shabatina T. I. Competitive cryochemical reactions of transition metal atoms, clusters and nanosized particles / T. I. Shabatina, J. Mascetti, J. S. Ogden, G. B. Sergeev // Russian Chemical Review. 2007. V. 76. P. 1123–1137.
- 264. Dupree R. Conduction electron spin resonance in small particles of gold / R. Dupree, C. T. Forwood, M. J. A. Smith // Physica Status Solidi B. 1967. V. 24. P. 525–530.

- 265. Conte M. Enhanced acyl radical formation in the Au nanoparticle-catalysed aldehyde oxidation / M. Conte, H. Miyamura, S. Kobayashi, V. Chechik // Chemical Communications. (Cambridge, UK). – 2010. – V. 46. – P. 145–147.
- 266. Сухов Б. Г. Нанобиокомпозиты благородных металлов на основе арабиногалактана: получение и строение / Б. Г. Сухов, Г. П. Александрова, Л. А. Грищенко, Л. П. Феоктистова, А. Н. Сапожников, О. А. Пройдакова, А. В. Тьков, С. А. Медведева, Б. А. Трофимов // Журнал структурной химии. 2007. V. 48. № 5. Р. 979–984.
- 267. Лесничая М. В. Кинетика формирования наночастиц золота в полисахаридной матрице галактоманнана / М. В. Лесничая, Г. П. Александрова, Л. П. Феоктистова, А. Н. Сапожников, Б. Г. Сухов, Б. А. Трофимов // Доклады академии наук. – 2011. – V. 440. – № 5. – Р. 639–642.
- 268. Александрова Г. П. Синтез и антианемическая активность наноразмерного биокомпозита ферроарабиногалактана / Г. П. Александрова, И. М. Красникова, Л. А. Грищенко, С. А. Медведева, Т. Д. Четверикова // Химия растительного сырья. – 2010. – V. 3. – Р. 37–42.
- 269. Poole C. P. Electron spin resonance: a comprehensive treatise on experimental techniques / C. P. Poole // Dover Publications. Dover. 1997. 780 p.
- Frisch M. J. Gaussian 09, Revision C.01 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L.

Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox // Gaussian, Inc. – Wallingford. – 2016.

271. Wolinski K. Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations / K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay // J. Am. Chem. Soc. – 1990. – V. 112. – P. 8251–8260.