

ОСОБЕННОСТИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТЕТРАХЛОРАУРАТА БЛОК-СОПОЛИМЕРАМИ ТИРОЗИНА И ЭТИЛЕНОКСИДА

Якимов Н.П., Дец Е.А., Мелик-Нубаров Н.С.

Московский государственный университет

119992, г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1

Наночастицы золота находят множество приложений благодаря своим необычным оптическим свойствам. Обычно золотые наночастицы получают в ходе реакции золотохлористоводородной кислоты с восстановителем в присутствии стабилизатора. При этом увеличение концентрации стабилизатора всегда приводит к уменьшению размера золотых наночастиц. Если ввести HAuCl_4 в реакцию с веществом, проявляющим одновременно свойства восстановителя и стабилизатора, эта закономерность может нарушаться. В данной работе мы исследовали одну из таких систем, в которой в качестве восстановителя и стабилизатора выступали блок-сополимеры тирозина и этиленоксида.

В ходе полимеризации с раскрытием цикла N-карбоксииангирида тирозина, инициированной аминоксипроизводным полиэтиленоксида, нами были синтезированы три блок-сополимера, содержащие полиэтиленоксидный блок одинаковой длины (43 звена) и политирозиновые блоки разной длины (6, 17, 67 звеньев).

Для проведения реакции сополимеры диспергировали в воде путем 50-кратного разбавления водой растворов сополимеров в ДМФА. Добавление к этим растворам HAuCl_4 приводило к образованию золотых наночастиц. Реакцию проводили 8 часов, после чего образцы диализовали и лиофилизовали. Мы показали, что взаимодействие HAuCl_4 с блок-сополимерами протекает в две стадии: быстрое комплексообразование HAuCl_4 с частицами полимера, медленное восстановление HAuCl_4 . Нами были изучены кинетика и стехиометрия реакции, которая соответствовала соотношению тирозин/ HAuCl_4 – 1/3.

Оказалось, что при проведении реакции с избытком HAuCl_4 образуются частицы с размером порядка 10 нм, в случае добавления недостатка HAuCl_4 размер наночастиц сильно увеличивается (около 30 нм). Полученная закономерность вызвана кинетическими особенностями протекания реакции восстановления тетрахлораурата в мицеллах блок-сополимеров. Кроме того, было установлено, что эффективность восстановления HAuCl_4 уменьшается с ростом длины политирозинового блока, что, вероятно, связано с различной формой исходных полимерных агрегатов. Нами была исследована кинетическая активность полученных композитов в модельной реакции восстановления п-нитрофенола боргидридом натрия. Композиты показали высокую каталитическую активность.

Таким образом, мы впервые показали возможность образования золотых наночастиц в реакции HAuCl_4 с блок-сополимерами этиленоксида и тирозина, а также установили зависимость свойств получаемых частиц от концентрации реагентов и от состава блок-сополимеров, участвующих в реакции. Была продемонстрирована высокая каталитическая активность получаемых композитов.

Работа была поддержана грантом РФФ № 23-23-00119.