

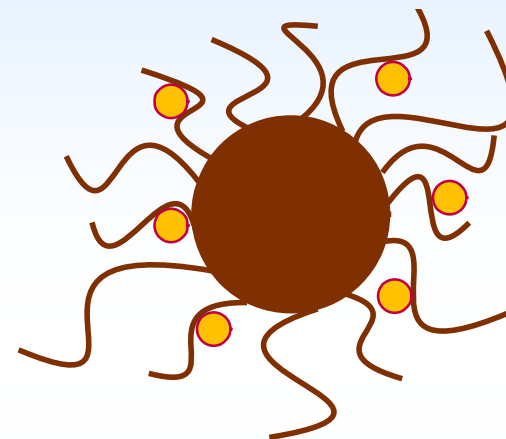
# Использование описанных выше систем для стабилизации металлических наночастиц

- Стабилизация с помощью:



Полимеров  
(хитозан)

✓ МЕДИЦИНА



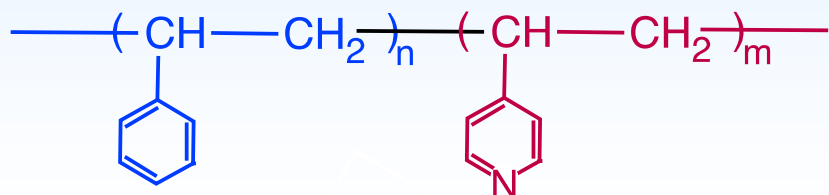
Сополимеров  
(ПС-блок-П4ВП)

✓ КАТАЛИЗ

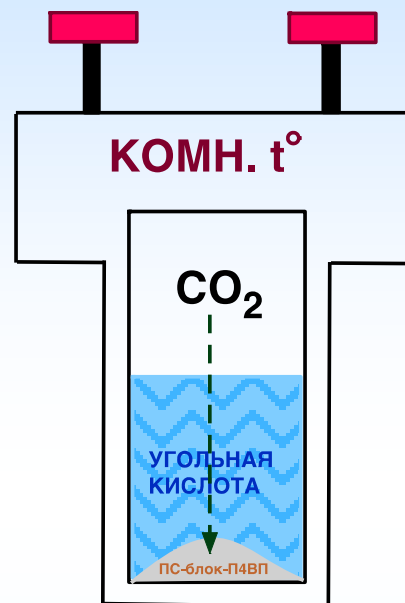
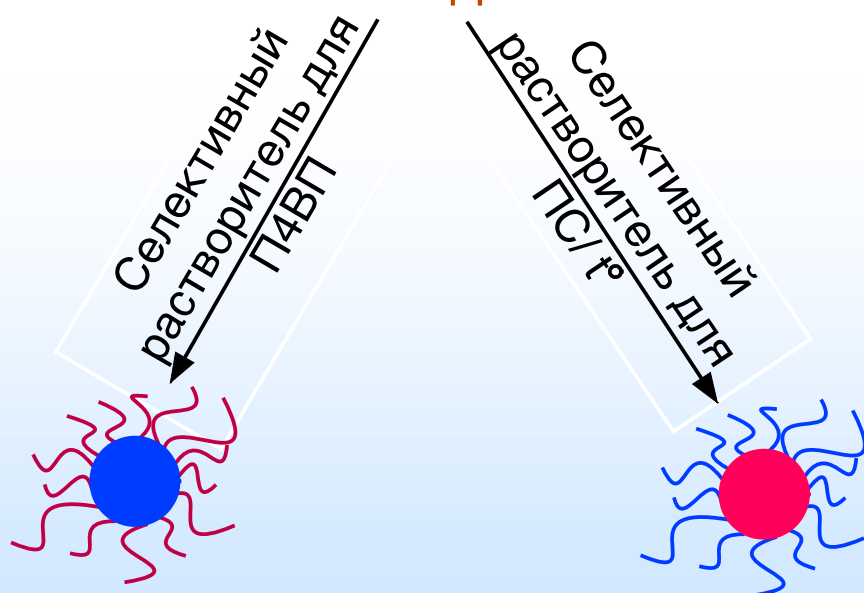
✓ Стабилизация металлических наночастиц с помощью поликатионов в растворах угольной кислоты

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

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



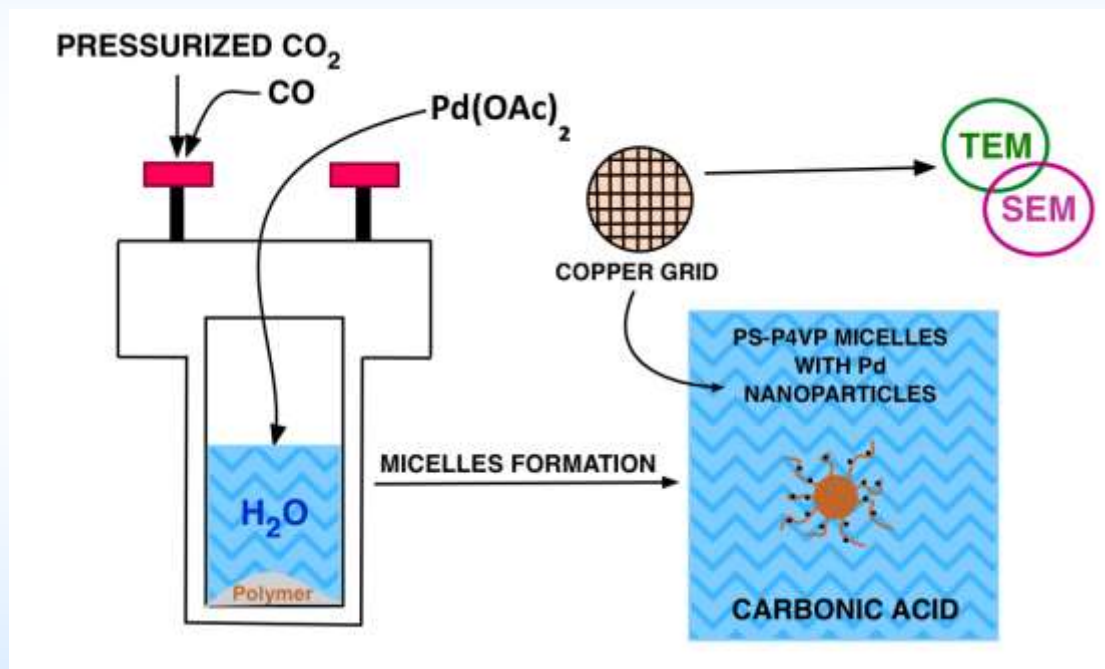
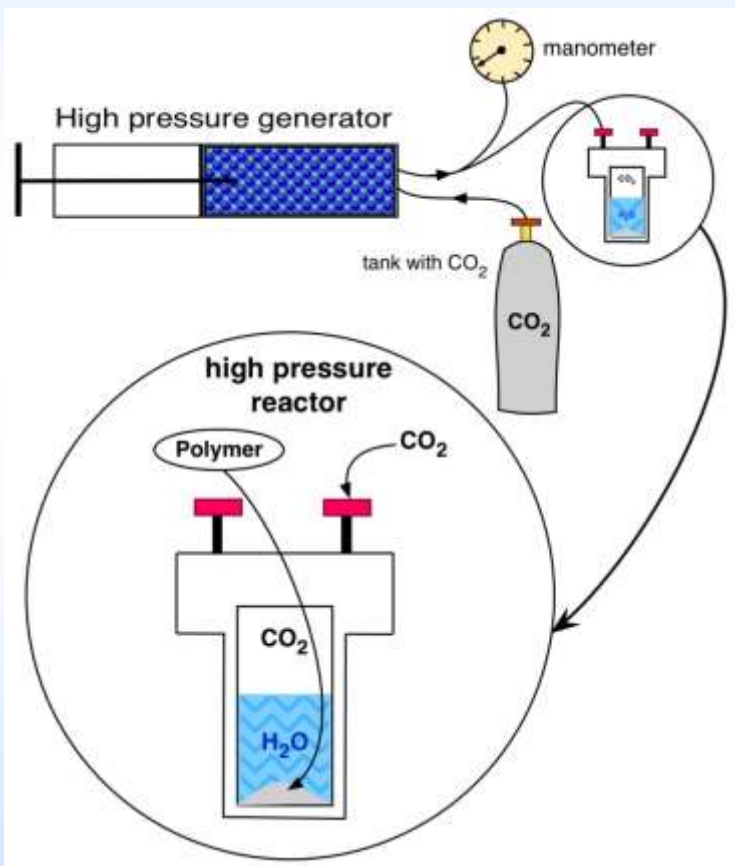
ОРГАНИЧЕСКИЙ ПРЕДРАСТВОРИТЕЛЬ



**ПЛАСТИФИКАЦИЯ!**

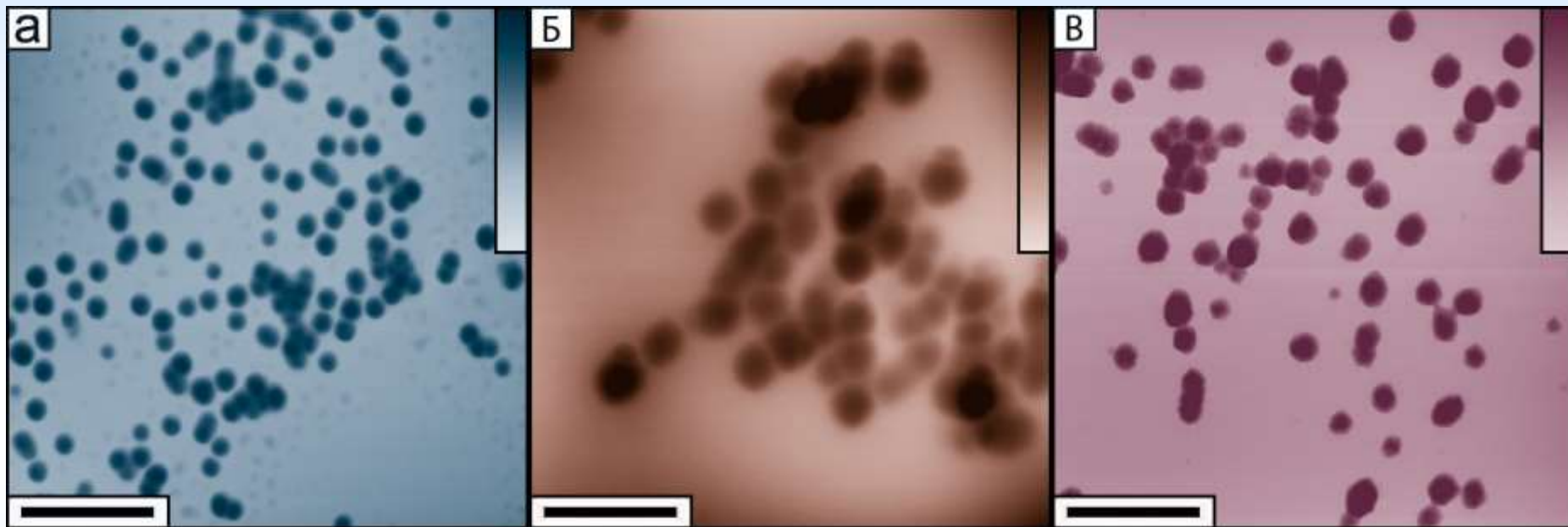
- ✓ Одностадийный подход к созданию **мицелл ПС-блок-П4ВП** в растворах самонейтрализующейся при декомпрессии среды – раствора **угольной кислоты**

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



восстановление CO

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

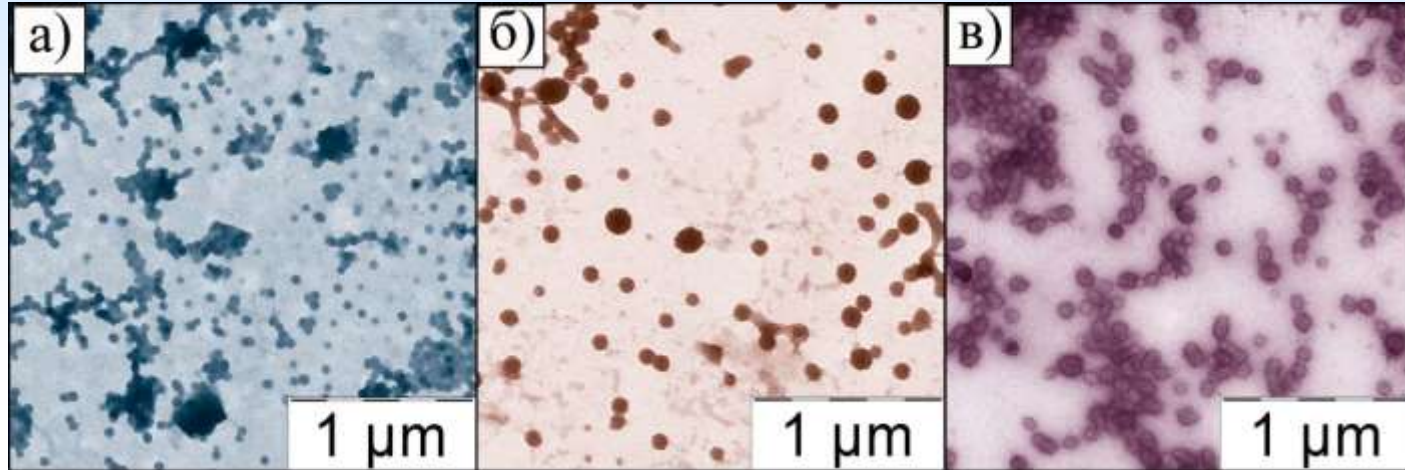


АСМ изображения **мицелл ПС-блок-П4ВП** на поверхности слюды, адсорбированных из раствора **угольной кислоты** ( $p(\text{CO}_2) = 300$  атм,  $T = 25$  °С,  $C = 0,1$  мг/мл). Образцы различаются по молекулярной массе блоков: а) ПС – 16 кг/моль, П4ВП – 12 кг/моль, б) ПС – 50 кг/моль, П4ВП – 22 кг/моль,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

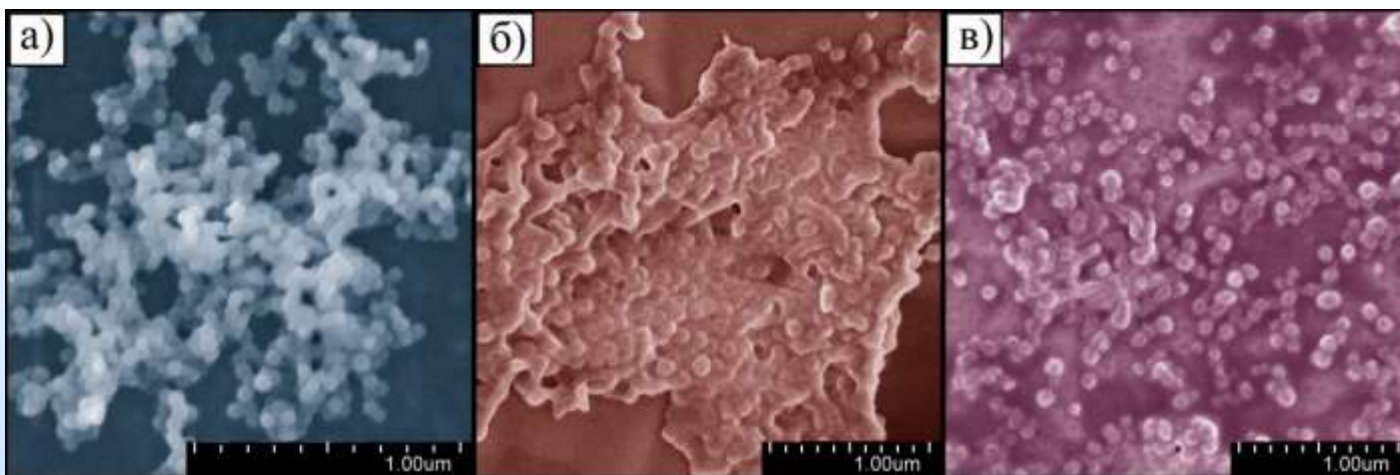


# Мицеллы ПС-блок-П4ВП, сформированные в присутствии угольной кислоты: морфология, результаты ПЭМ и СЭМ

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



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

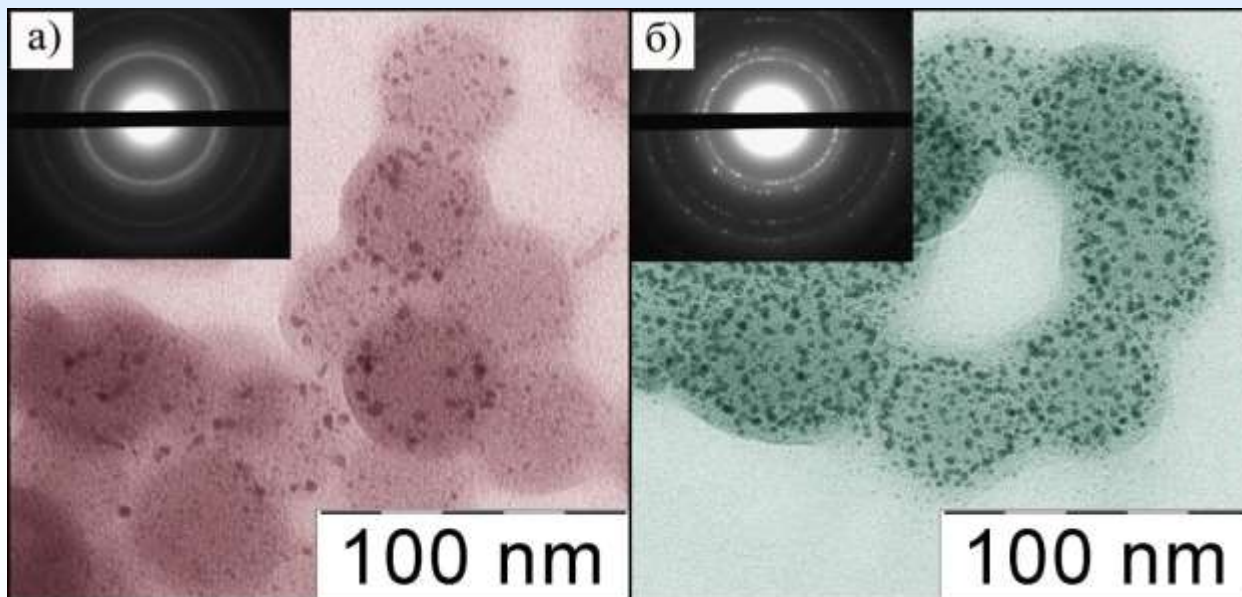


# Размеры мицелл, полученные разными экспериментальными методами: сопоставление и сравнение с теоретическими

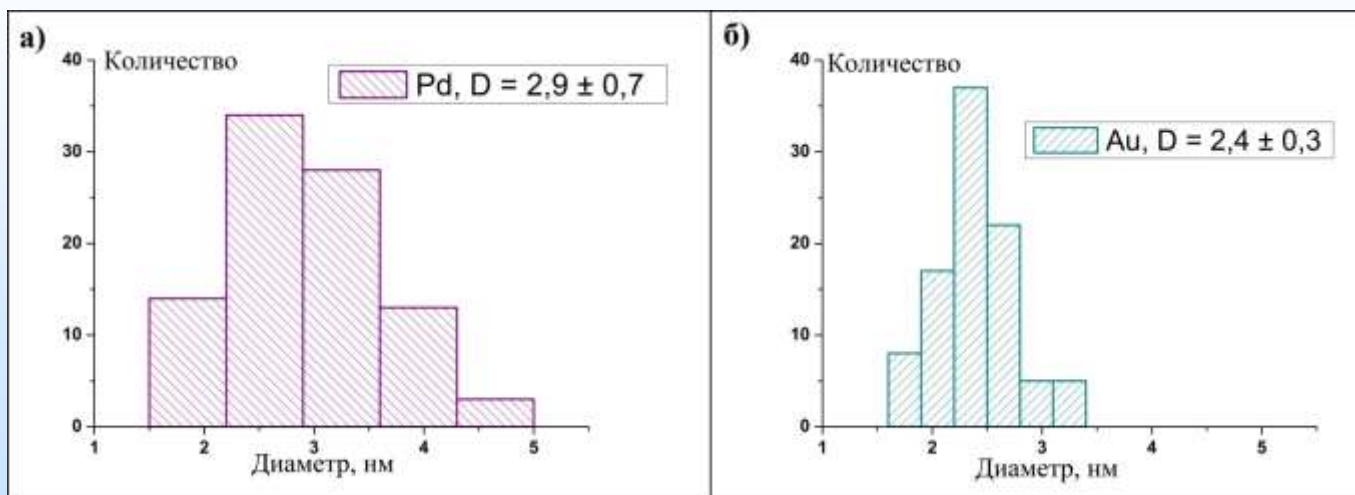
Соотношение длин звеньев ПС/П4ВП	АСМ, измерение ширины	АСМ, измерение высоты	ПЭМ	СЭМ	ДРС	Теоретические вычисления*
150/110	41 ± 5 нм	22 ± 2 нм	24 ± 3 нм	28 ± 3 нм	48 ± 5 нм	22 нм
480/210	71 ± 9 нм	30 ± 7 нм	33 ± 5 нм	48 ± 6 нм	88 ± 11 нм	49 нм
510/580	50 ± 8 нм	35 ± 8 нм	32 ± 5 нм	45 ± 7 нм	97 ± 9 нм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

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

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



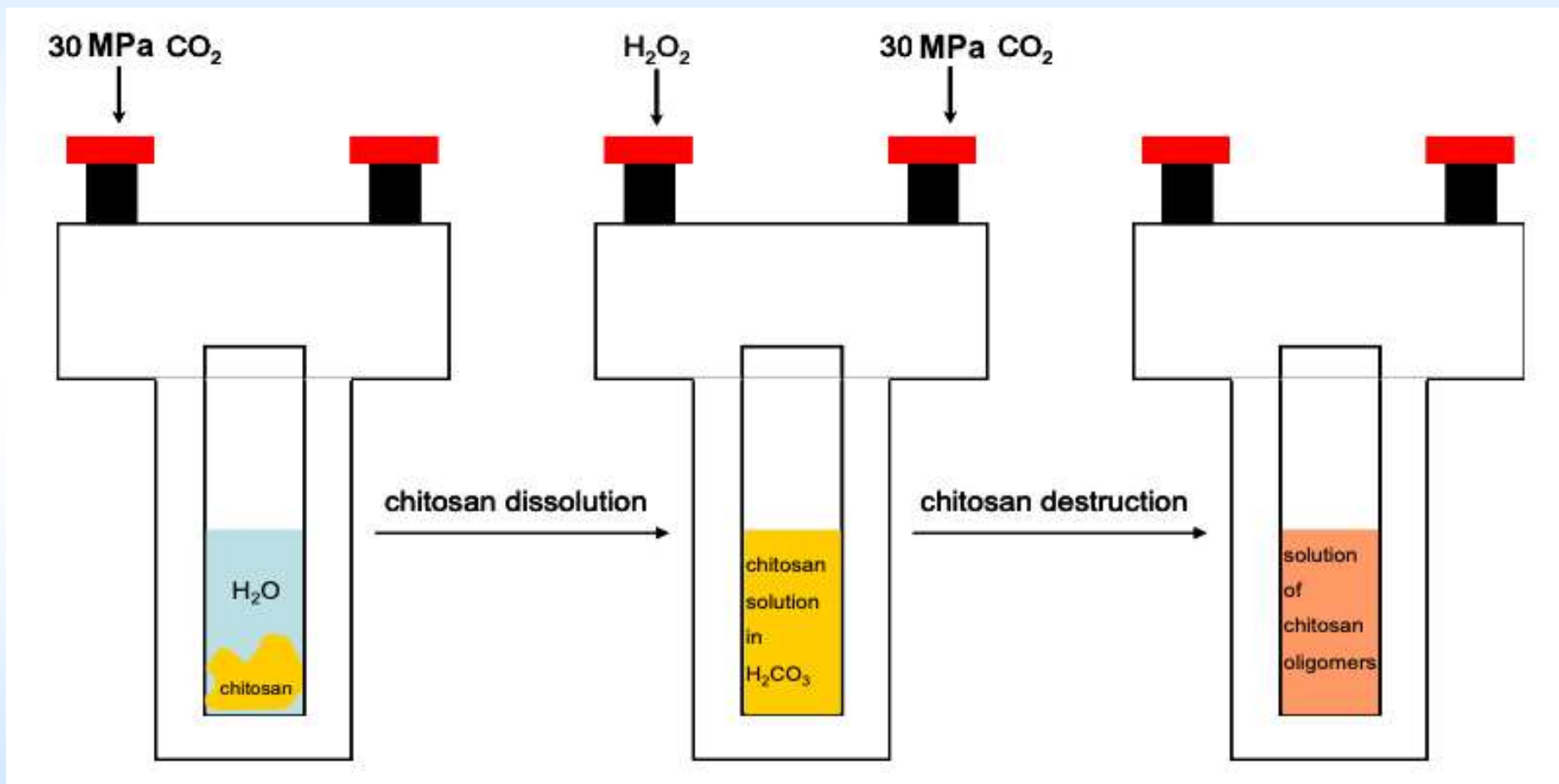
Микрофотографии мицелл ПС-блок-П4ВП (ПС– 16 кг/моль, П4ВП– 12 кг/моль ) с локализованными в короне наночастицами и электронные дифрактограммы с рефлексами, соответствующими металлическому а) Pd и б) Au. Мицеллы адсорбированы на поверхность углеродной плёнки-подложки из растворов в угольной кислоте.



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

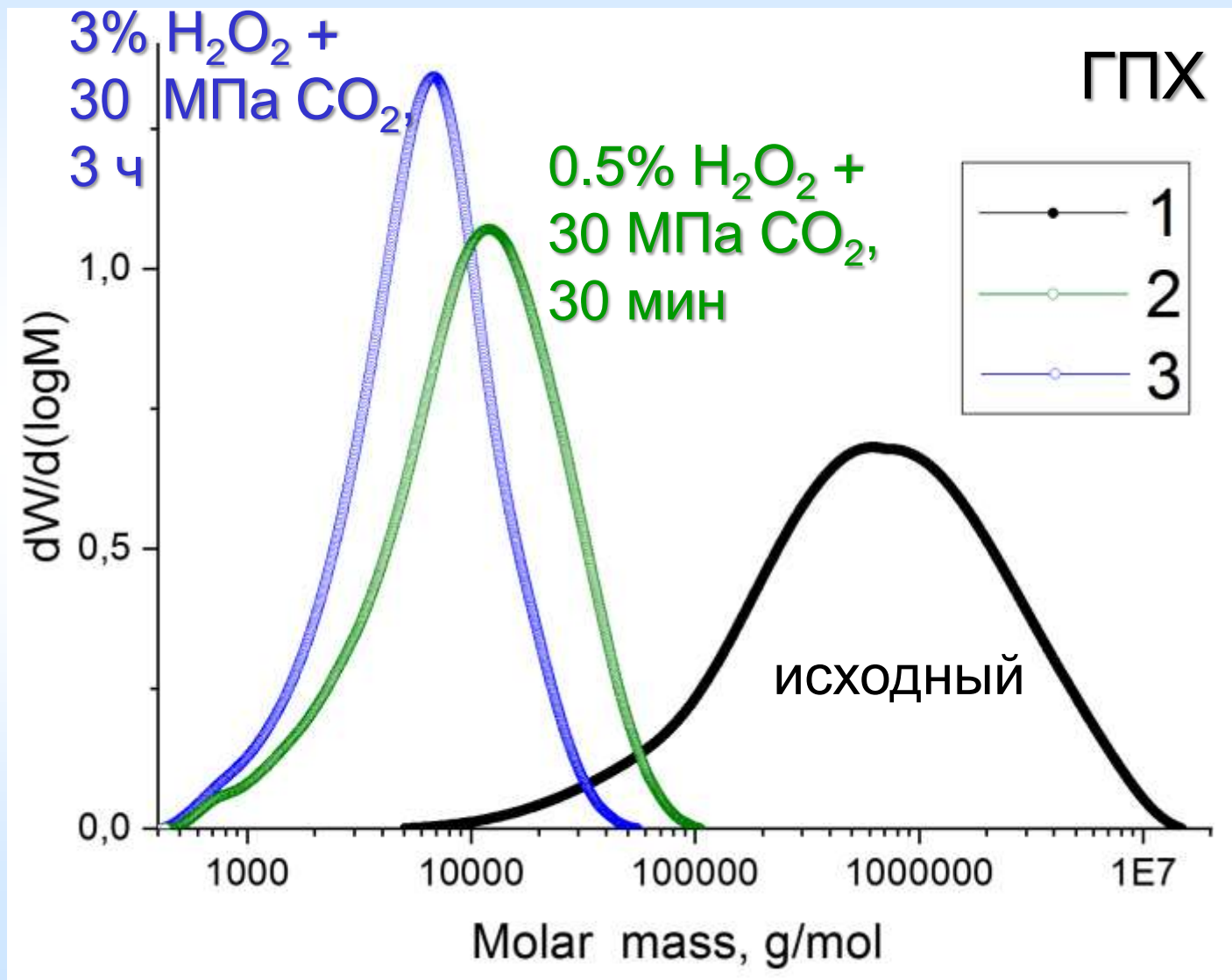
Pigaleva et al. // ACS Macro Lett. 2015, 4, 661

# Окислительное расщепление хитозана в присутствии пероксиугольной кислоты



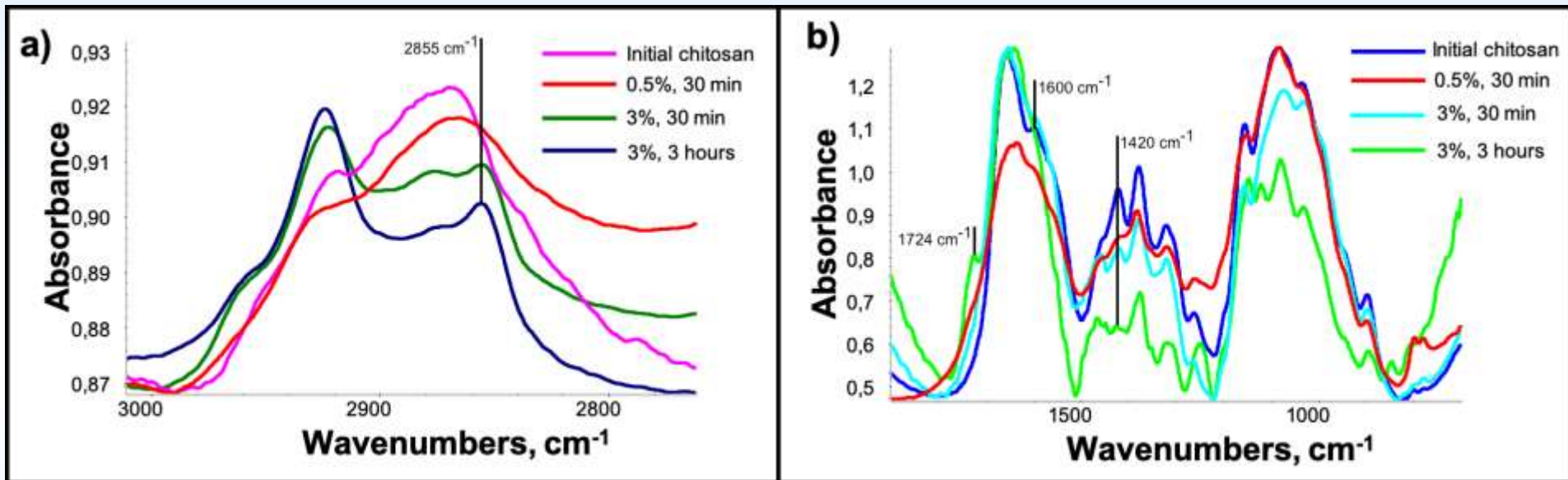


# Окислительное расщепление хитозана в присутствии пероксиугольной кислоты



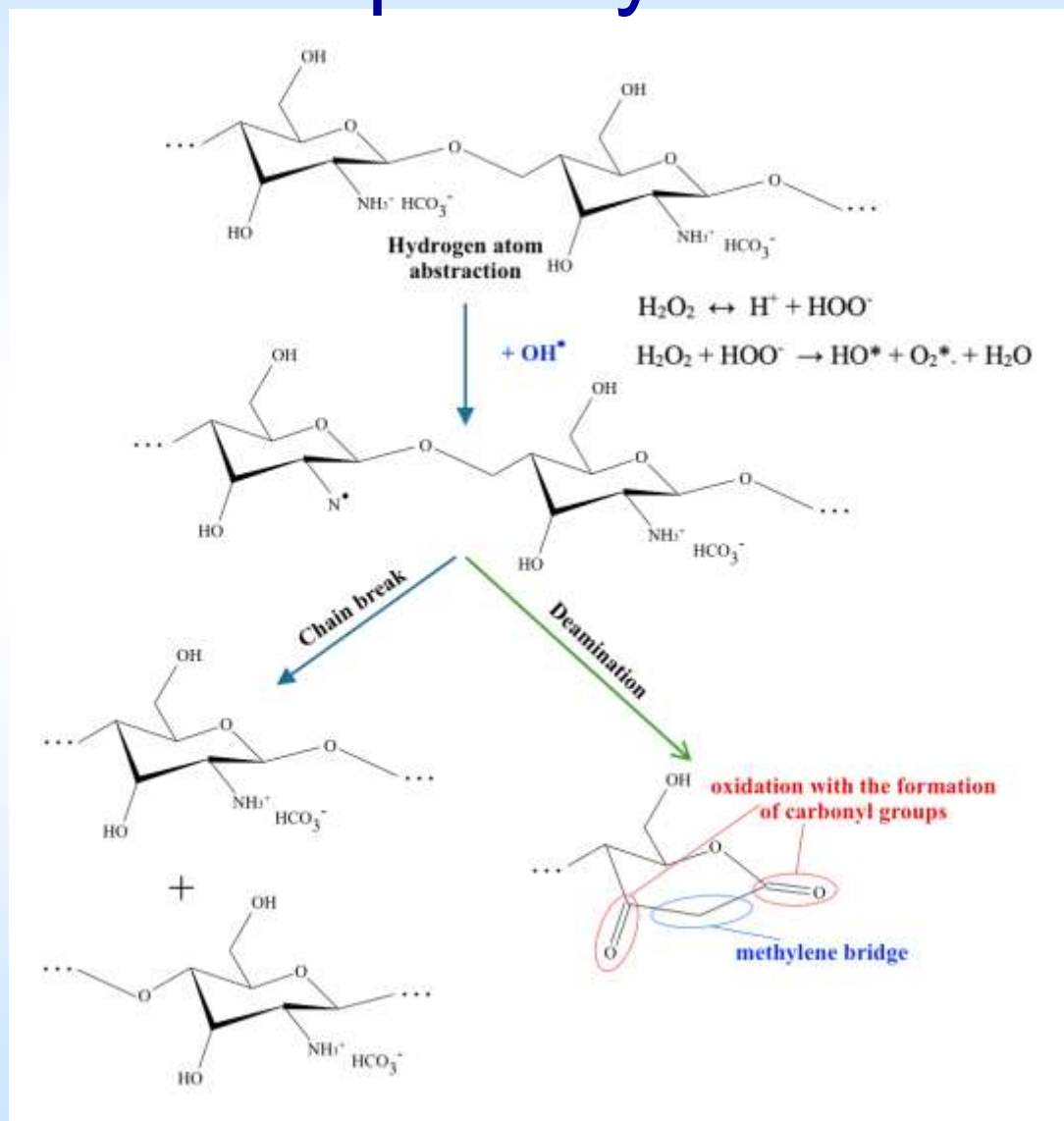
# Окислительное расщепление хитозана в присутствии пероксиугольной кислоты

## ИК спектры



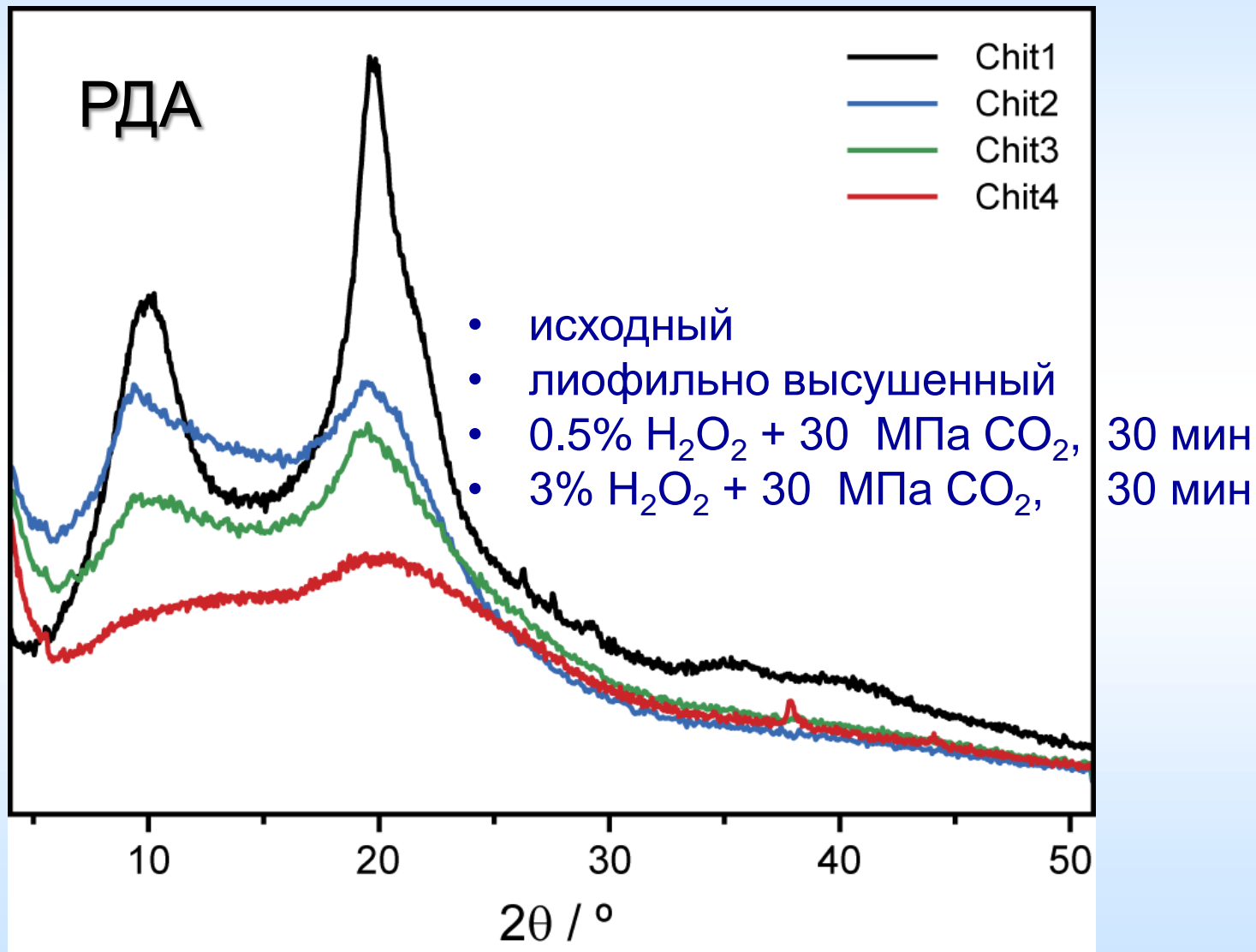
- ИСХОДНЫЙ
- 0.5%  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 30 МПа  $\text{CO}_2$ , 30 мин
- 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 30 МПа  $\text{CO}_2$ , 30 мин
- 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 30 МПа  $\text{CO}_2$ , 3 ч

# Окислительное расщепление хитозана в присутствии пероксиугольной кислоты

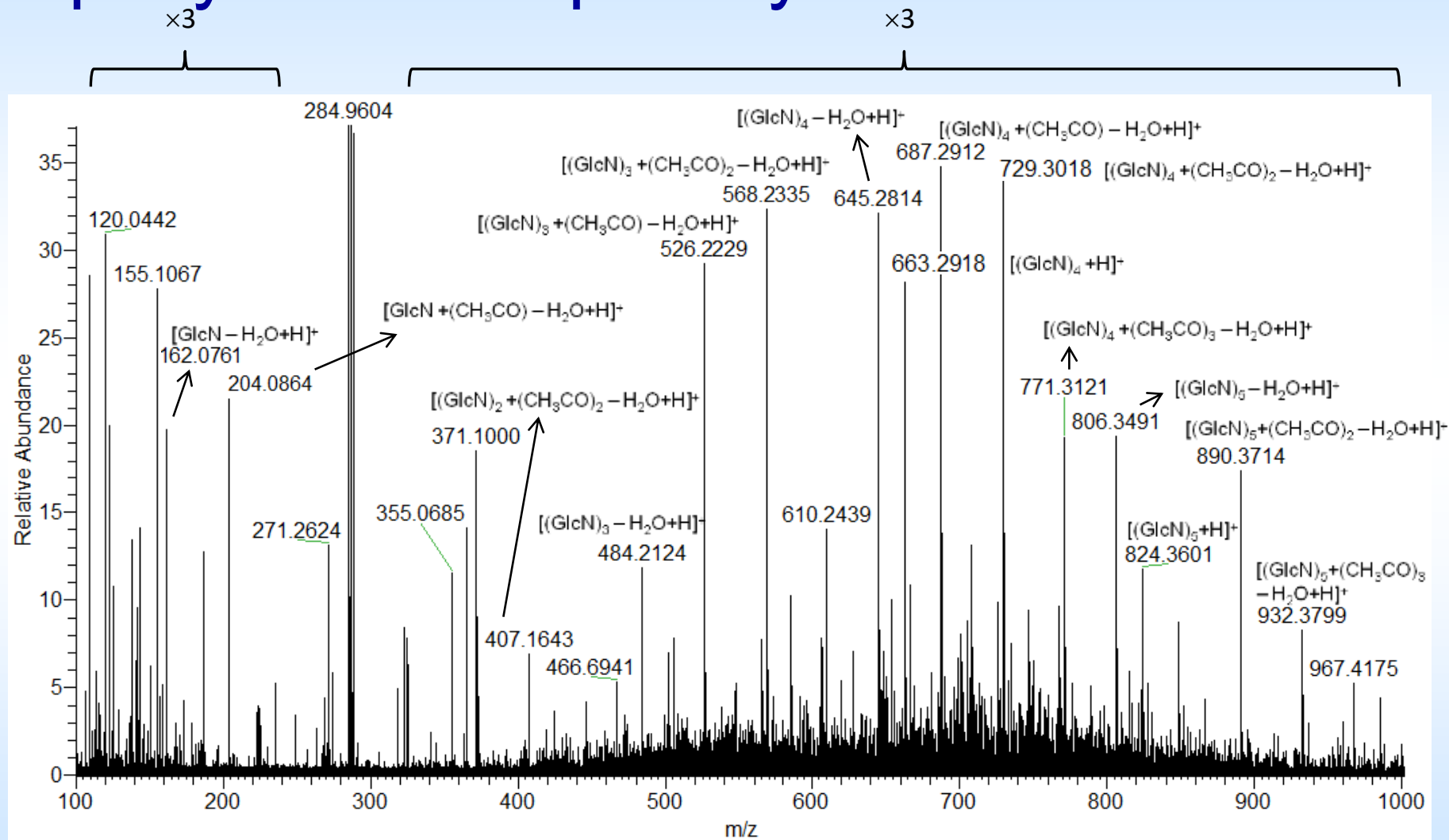


механизмы  
реакций

# Окислительное расщепление хитозана в присутствии пероксиугольной кислоты



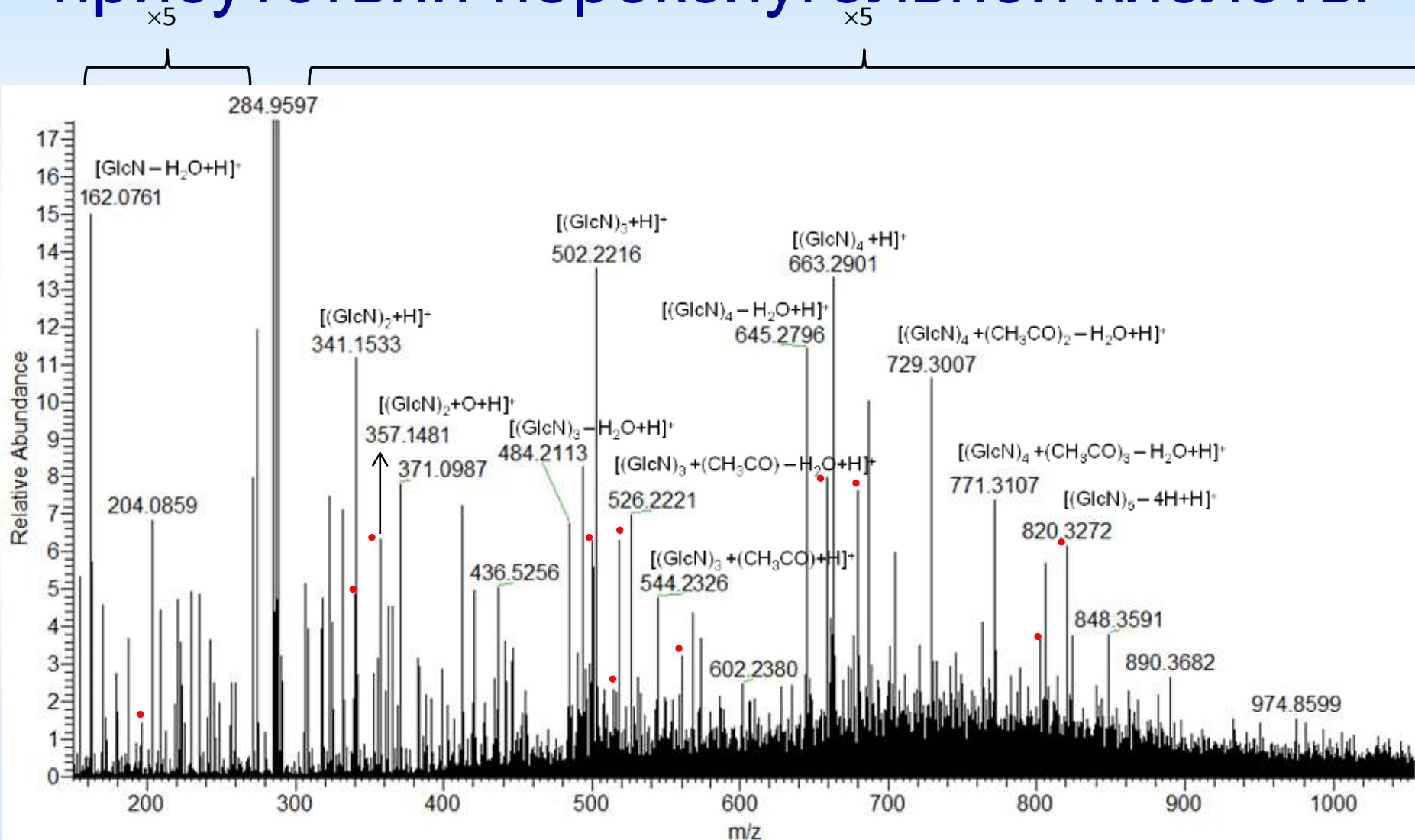
# Окислительное расщепление хитозана в присутствии пероксиугольной кислоты



масс-спектрометрия, исходный



# Окислительное расщепление хитозана в присутствии пероксиугольной кислоты



3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 30 МПа СО<sub>2</sub>, 3 ч

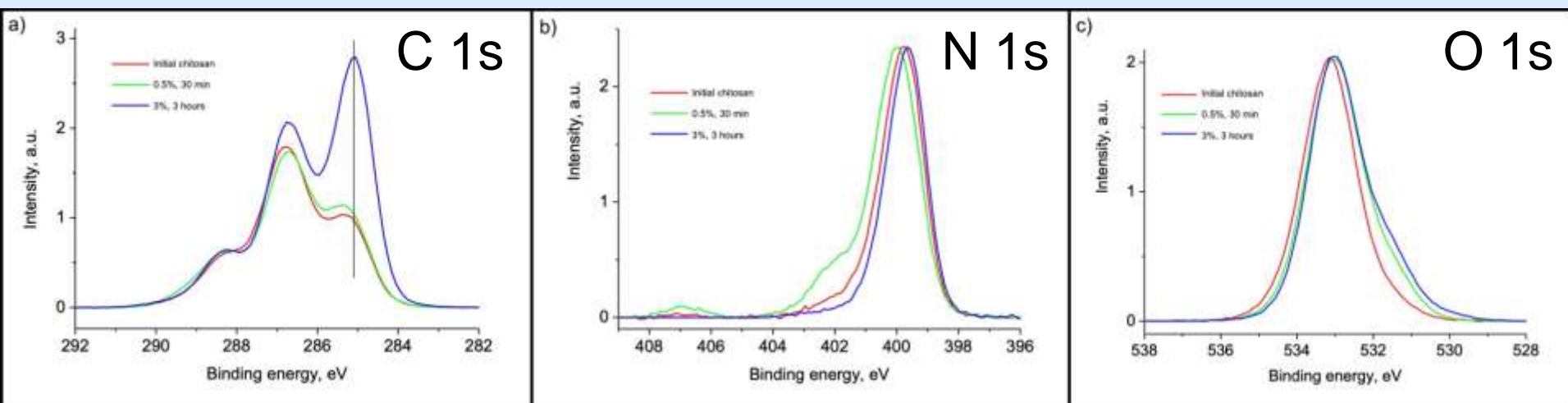
# Окислительное расщепление хитозана в присутствии пероксиугольной кислоты

m/z	Formula	Error ppm	Assignment
196.0809	C6 H14 O6 N	-3.282	[(GlcN) + O + H] <sup>+</sup>
339.1378	C12 H23 O9 N2	-5.947	[(GlcN) <sub>2</sub> - 2H + H] <sup>+</sup>
357.1481	C12 H25 O10 N2	-6.472	[(GlcN) <sub>2</sub> + O + H] <sup>+</sup>
498.1905	C18 H32 O13 N3	-5.027	[(GlcN) <sub>3</sub> - 4H + H] <sup>+</sup>
500.2065	C18 H34 O13 N3	-4.207	[(GlcN) <sub>3</sub> - 2H + H] <sup>+</sup>
514.1857	C18 H32 O14 N3	-4.16	[(GlcN) <sub>3</sub> - 4H + O + H] <sup>+</sup>
516.2012	C18 H34 O14 N3	-4.551	[(GlcN) <sub>3</sub> - 2H + O + H] <sup>+</sup>
518.2168	C18 H36 O14 N3	-4.572	[(GlcN) <sub>3</sub> + O + H] <sup>+</sup>
560.2275	C20 H38 O15 N3	-3.952	[(GlcN) <sub>3</sub> + (CH <sub>3</sub> CO) + O + H] <sup>+</sup>
659.2590	C24 H43 O17 N4	-4.205	[(GlcN) <sub>4</sub> - 2H + O + H] <sup>+</sup>
679.2852	C24 H47 O18 N4	-4.161	[(GlcN) <sub>4</sub> + O + H] <sup>+</sup>
802.3182	C30 H52 O20 N5	-2.312	[(GlcN) <sub>5</sub> - 6H - O + H] <sup>+</sup>
820.3272	C30 H54 O21 N5	-4.096	[(GlcN) <sub>5</sub> - 4H + H] <sup>+</sup>

детектированные фрагменты

3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 30 МПа СО<sub>2</sub>, 3 ч

# Окислительное расщепление хитозана в присутствии пероксиугольной кислоты



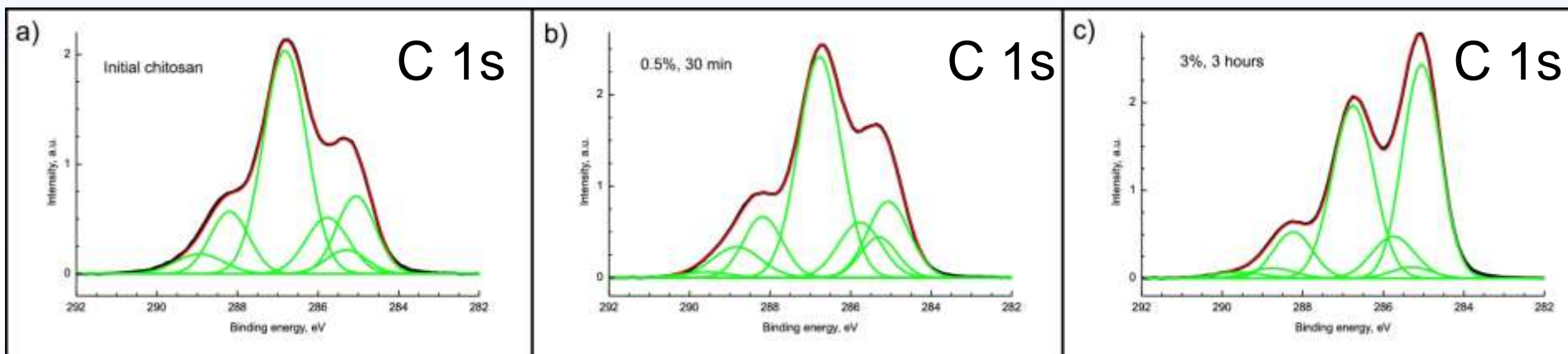
ИСХОДНЫЙ

0.5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 30 МПа СО<sub>2</sub> 30 МИН

3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 30 МПа СО<sub>2</sub>, 3 Ч

образец	O	C	N
исходный хитозан	30.7 ат.%	62.6 ат.%	6.5 ат.%
олигохитозан, (экспозиция в 0.5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 30 МПа СО <sub>2</sub> 30 МИН)	32.5 ат.%	61.5 ат.%	5.9 ат.%
олигохитозан (экспозиция в 3% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 30 МПа СО <sub>2</sub> 3 Ч)	25.3 ат.%	68.4 ат.%	4.9 ат.%

# Окислительное расщепление хитозана в присутствии пероксиугольной кислоты



исходный

0.5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 30 МПа CO<sub>2</sub> 30 мин

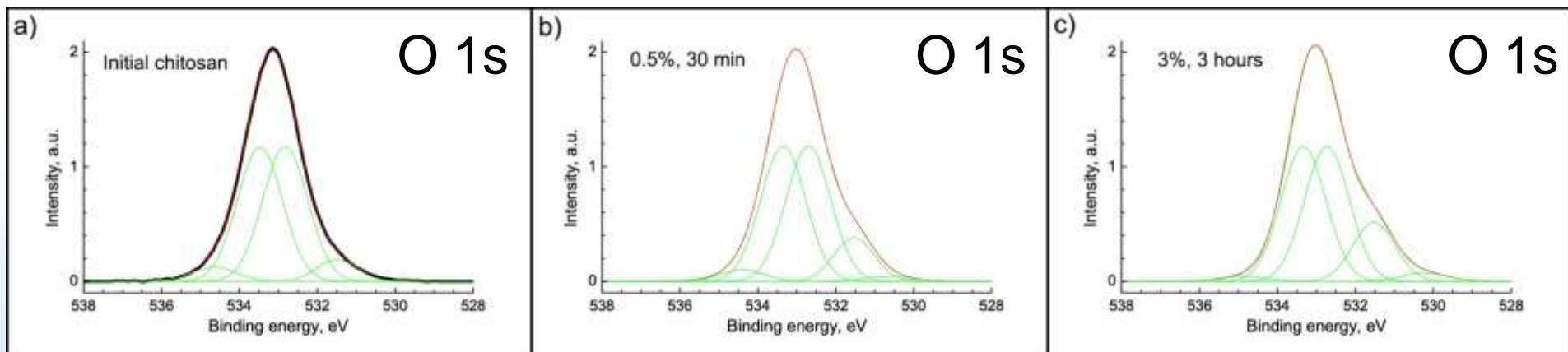
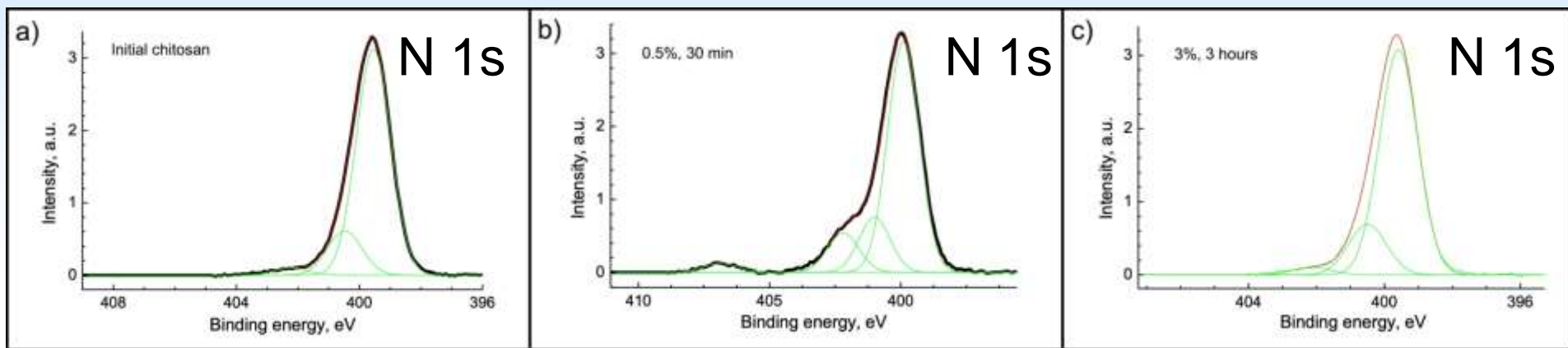
3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 30 МПа CO<sub>2</sub>, 3 ч

# Окислительное расщепление хитозана в присутствии пероксиугольной кислоты

Образец хитозана	C 1s							
	Group	C-C/C-H	CH <sub>3</sub>	C-N	C-OH	O-C-O	C(O)N	C(O)O
	Peak	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
исходный	BE, [eV]	285.1	285.3	285.8	286.8	288.2	288.9	289.6
	W, [eV]	0.96	1.00	1.06	1.07	0.96	1.2	1.2
	I <sub>abs</sub>	5114	1642	4100	16400	4100	1642	222
	I <sub>rel</sub>	1.25	0.40	1.00	4.00	1.00	0.40	0.05
0.5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 30 МПа CO <sub>2</sub> 30 МИН	W, [eV]	1.04	0.91	1.06	1.06	0.96	1.2	1.2
	I <sub>abs</sub>	5403	2525	4021	16084	4021	2525	454
	I <sub>rel</sub>	1.34	0.63	1.00	4.00	1.00	0.63	0.11
3% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 30 МПа CO <sub>2</sub> 3 ч	BE, [eV]	285.05	285.3	285.75	286.75	288.24	288.76	289.6
	W, [eV]	0.93	1.00	1.06	1.03	0.96	1.1	1.2
	I <sub>abs</sub>	28350	1600	6350	25400	6350	1600	1044
	I <sub>rel</sub>	4.46	0.25	1.00	4.00	1.00	0.25	0.16



# Окислительное расщепление хитозана в присутствии пероксиугольной кислоты



ИСХОДНЫЙ

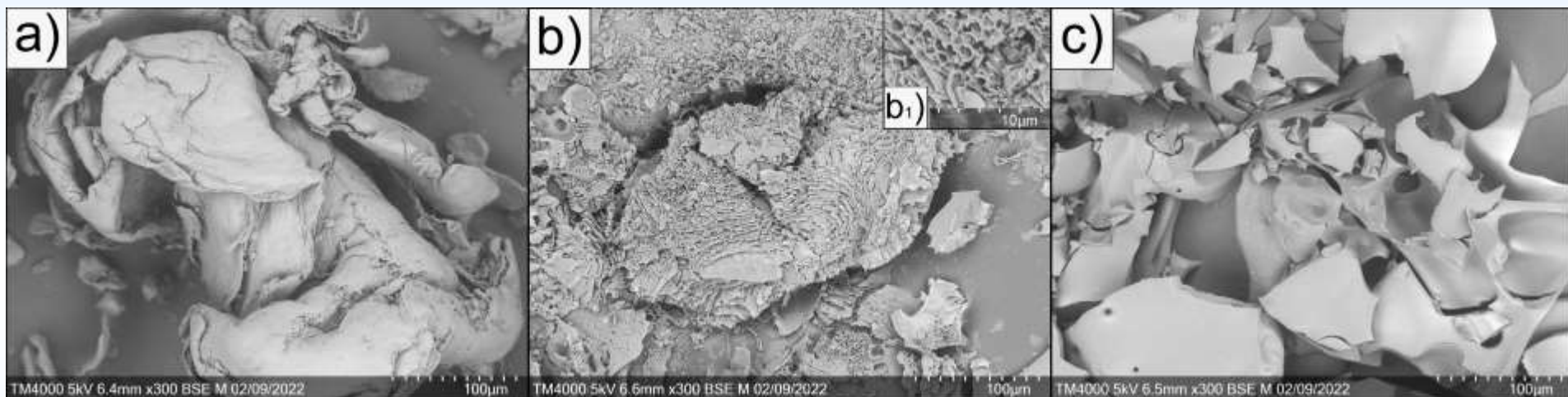
0.5%  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 30 МПа  $\text{CO}_2$  30 мин

3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 30 МПа  $\text{CO}_2$ , 3 ч

# Окислительное расщепление хитозана в присутствии пероксиугольной кислоты

образец хитозана	N 1s					O1s				
	Group	C-NH <sub>2</sub>	C(O)N	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> , ONO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O, ph	C(O)N/ C(O*)O/ C(O)	C-O-C	C-OH	H <sub>2</sub> O, ch
	Peak	N1	N2	N3	N4	O1	O2	O3	O4	O5
	BE, [eV]	399.5	400.5	402.2			531.5	532.8	533.5	534.7
исход- ный	W, [eV]	1.12	1.12	1.12			1.03	1.15	1.15	1.15
	I <sub>abs</sub>	8781	1726	280			4948	34000	34000	3566
	I <sub>rel</sub>	0.81	0.16	0.03			0.06	0.44	0.44	0.05
0.5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 30 МПа CO <sub>2</sub> 30 мин	W, [eV]	1.20	1.20	1.20	1.26	1.22	1.03	1.15	1.15	1.15
	I <sub>abs</sub>	9600	2241	1634	395	1341	9823	34100	34100	2916
	I <sub>rel</sub>	0.69	0.16	0.12	0.03	0.02	0.12	0.41	0.41	0.04
3% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 30 МПа CO <sub>2</sub> 3 ч	W, [eV]	1.12	1.12	1.12		1.15	1.08	1.15	1.15	1.15
	I <sub>abs</sub>	8682	1941	296		2156	14017	34000	34000	1337
	I <sub>rel</sub>	0.80	0.18	0.03		0.03	0.16	0.40	0.40	0.02

# Окислительное расщепление хитозана в присутствии пероксиугольной кислоты



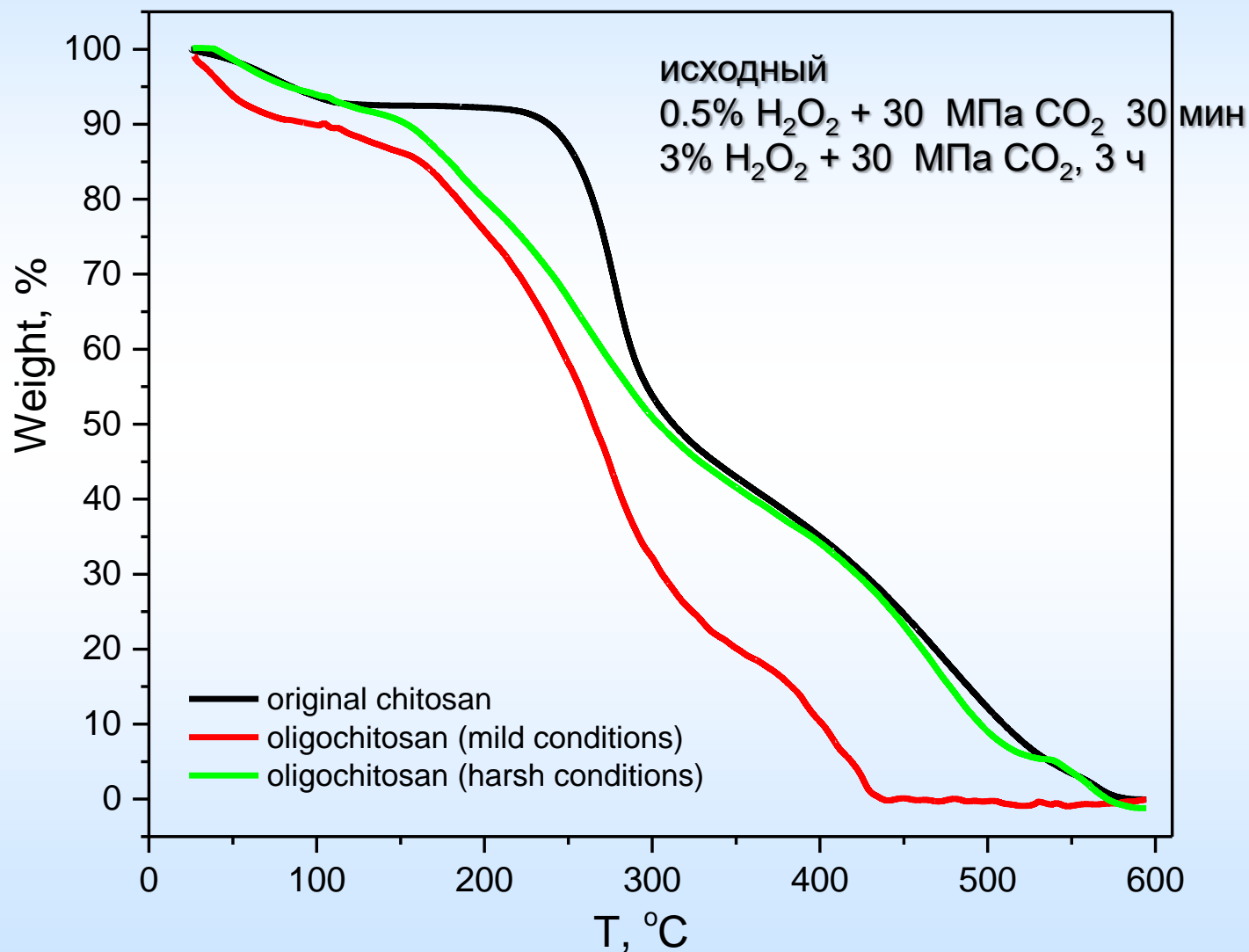
исходный

0.5%  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 30 МПа  $\text{CO}_2$  30 мин

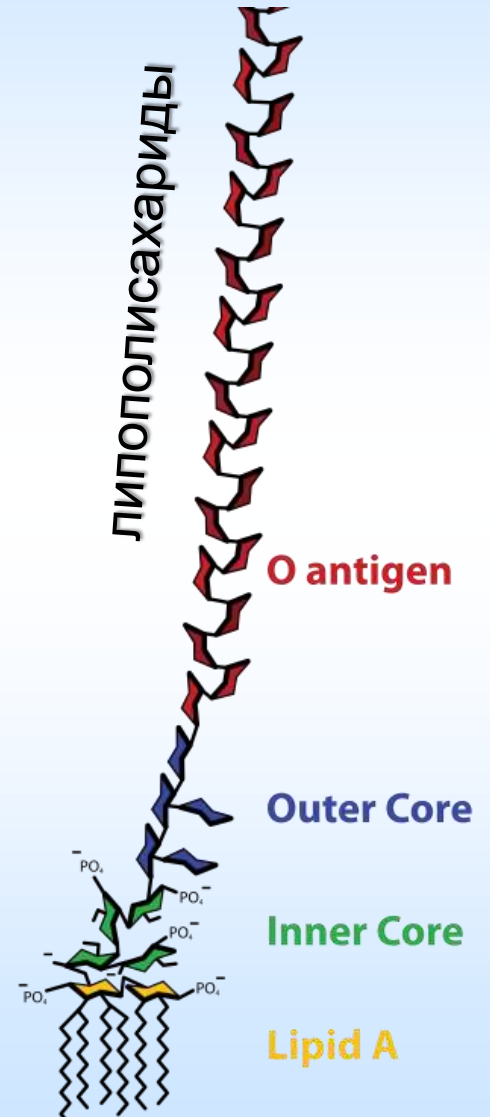
3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 30 МПа  $\text{CO}_2$ , 3 ч

СЭМ

# Окислительное расщепление хитозана в присутствии пероксиугольной кислоты

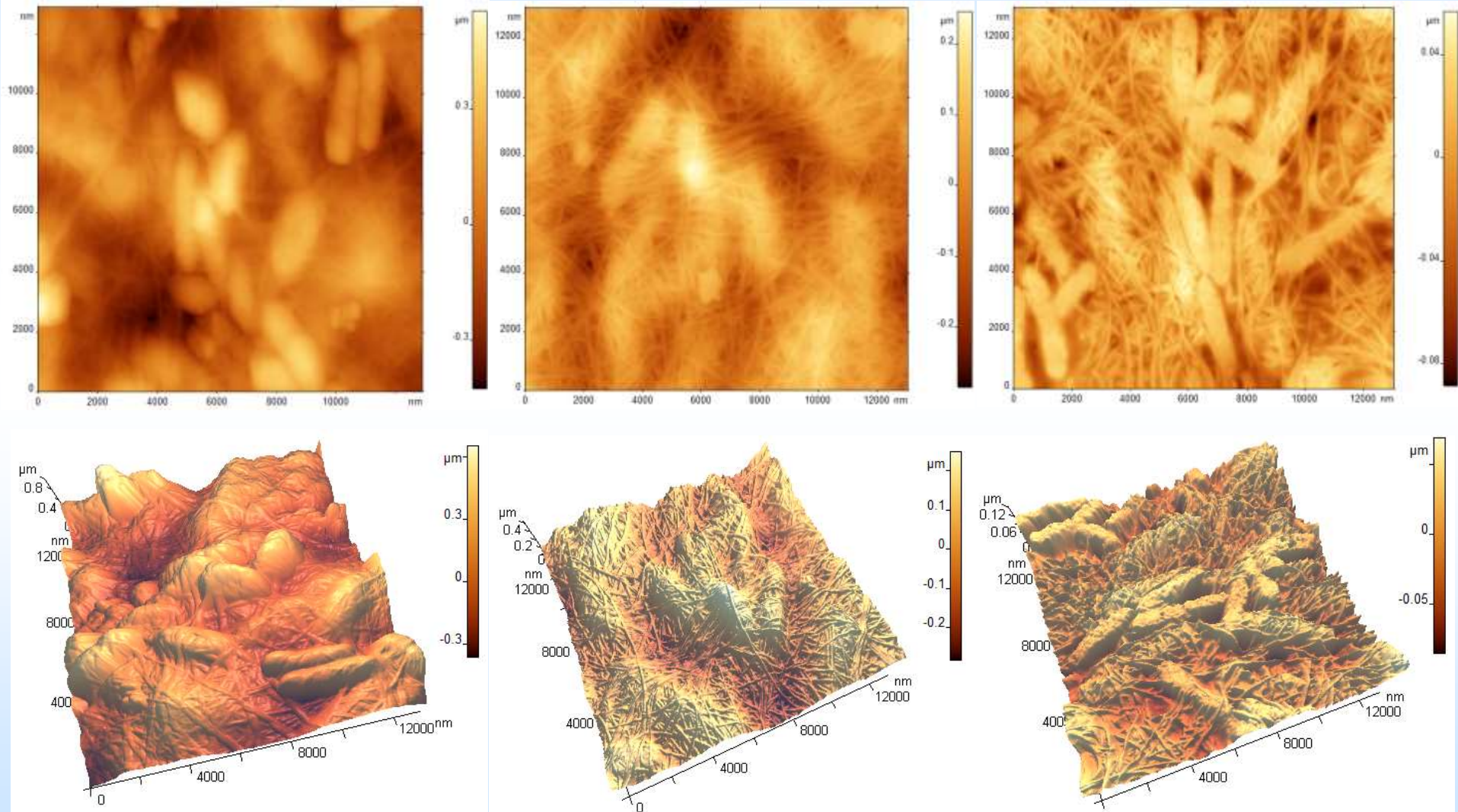


# Очистка бактериальной целлюлозы

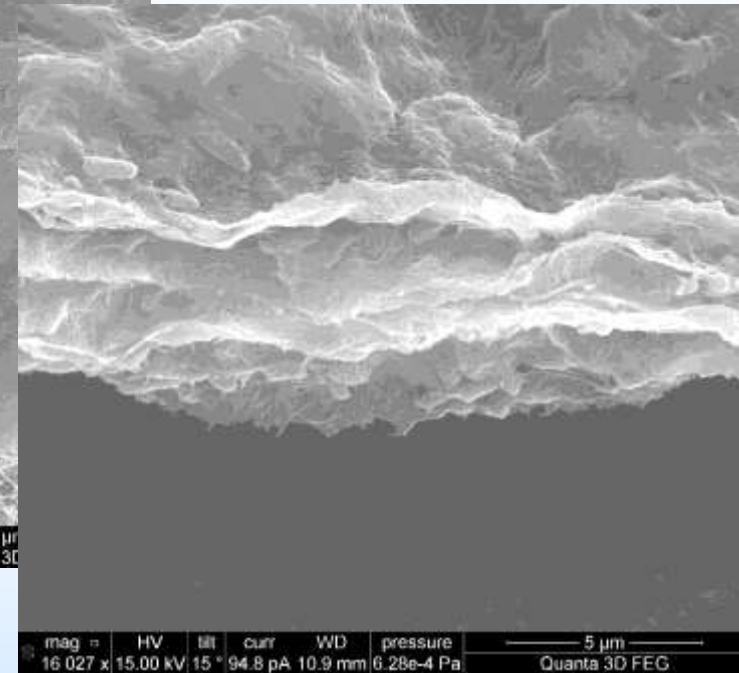
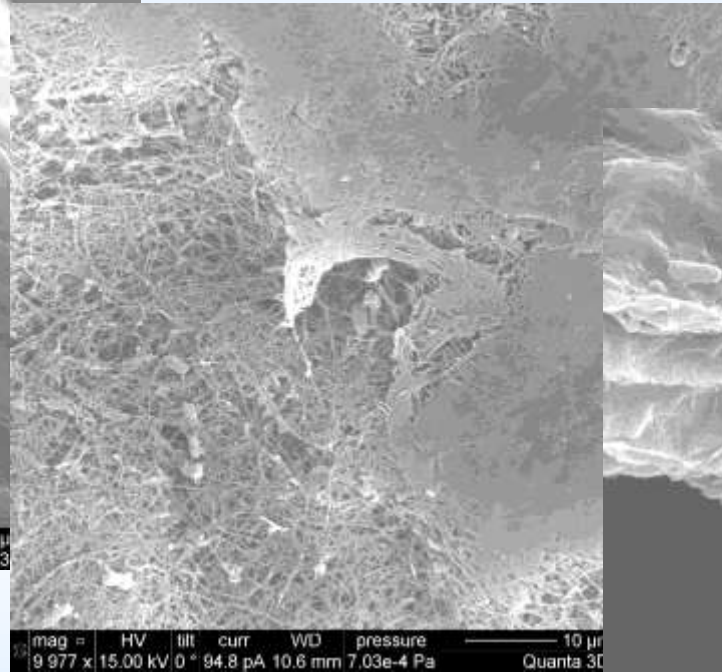
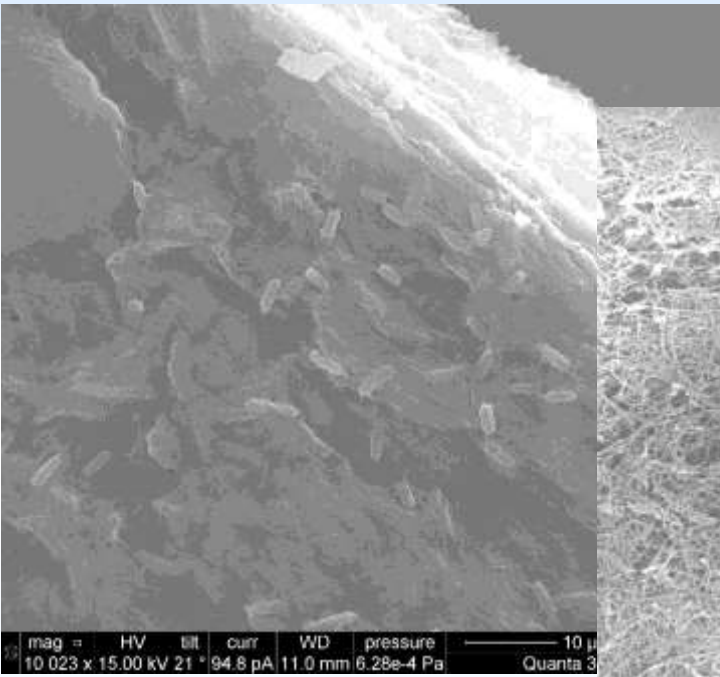




# Очистка бактериальной целлюлозы

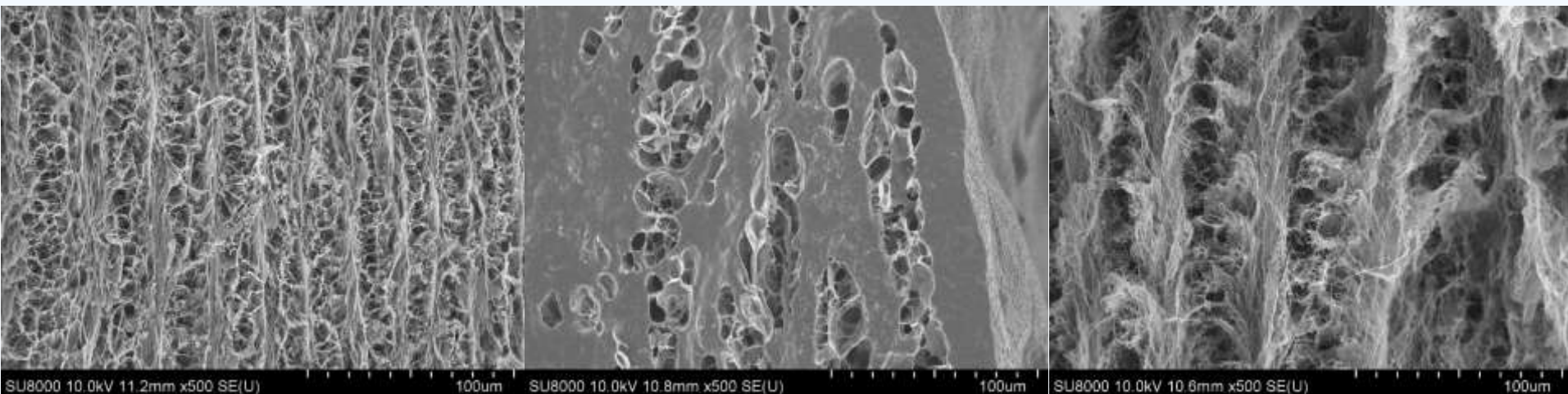


# Очистка бактериальной целлюлозы



СЭМ: бактерии-продуценты

# Очистка бактериальной целлюлозы



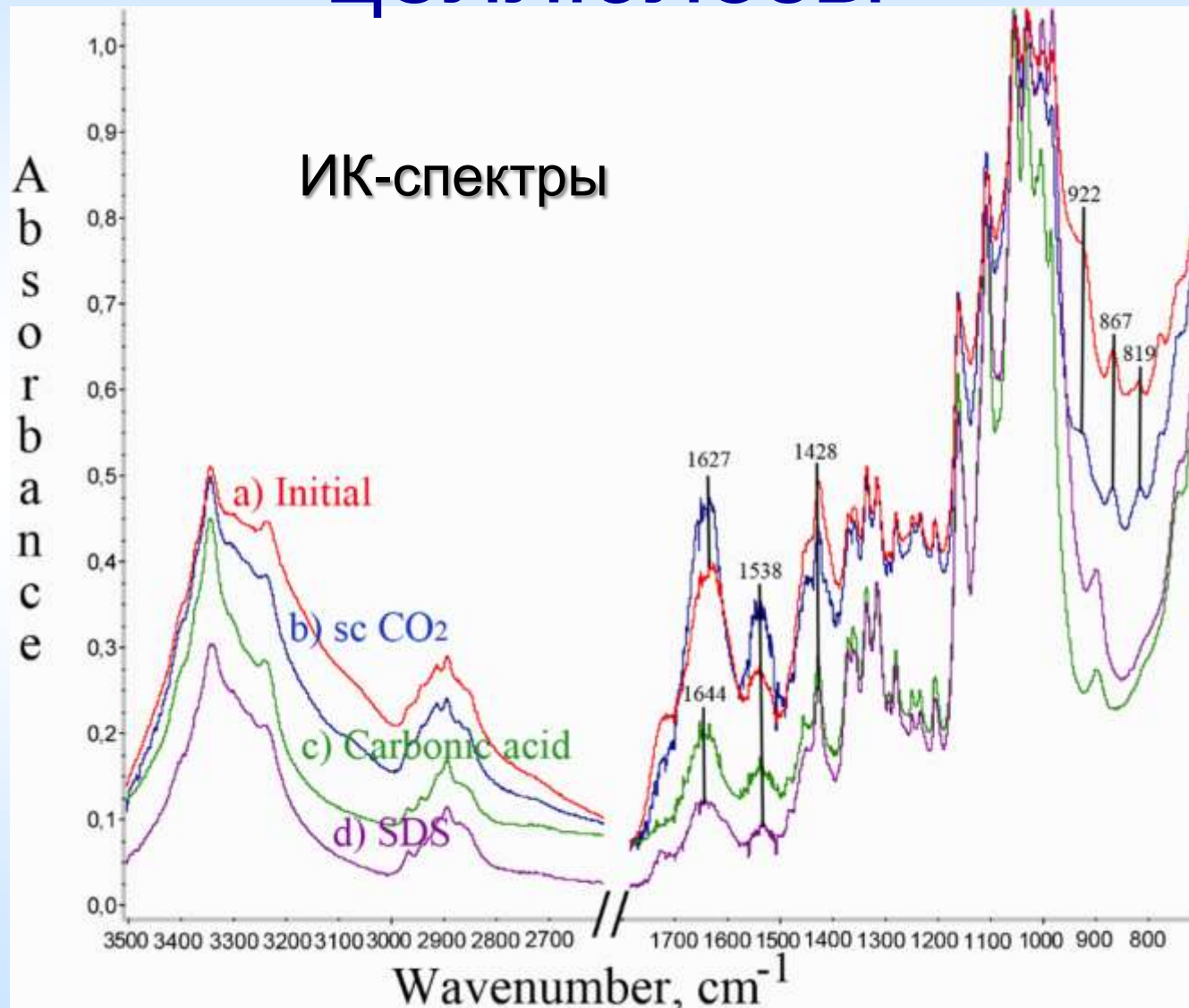
отмывка SDS,

обработка в СК CO<sub>2</sub>,

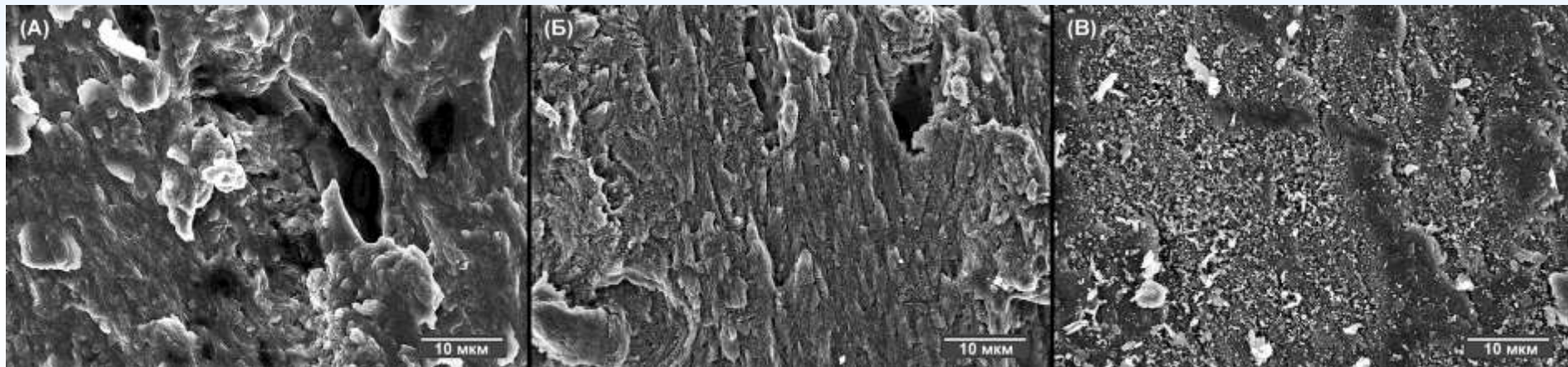
обработка в присутствии  
пероксиугольной кислоты



# Очистка бактериальной целлюлозы



# Очистка костной ткани

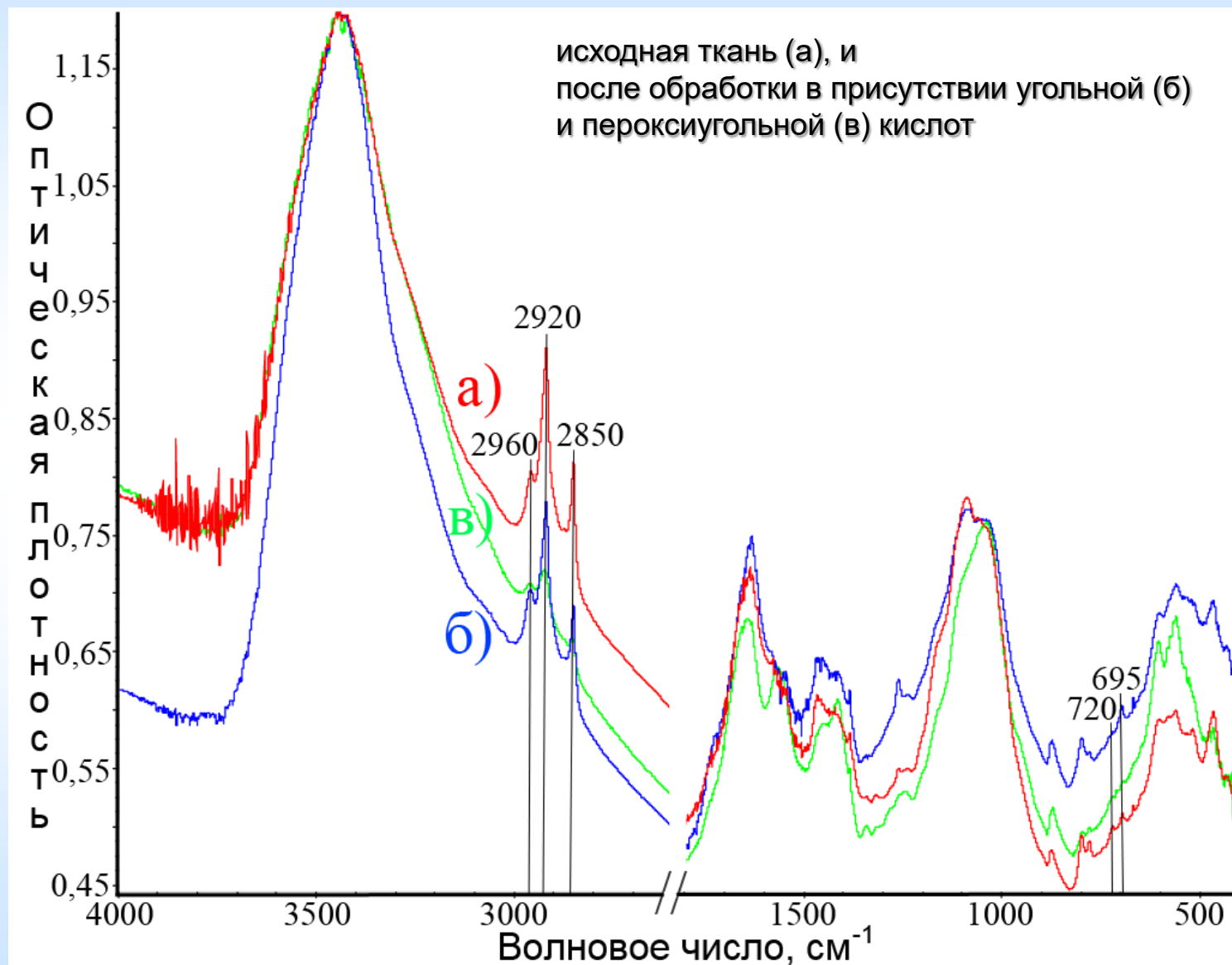


исходная ткань (а),

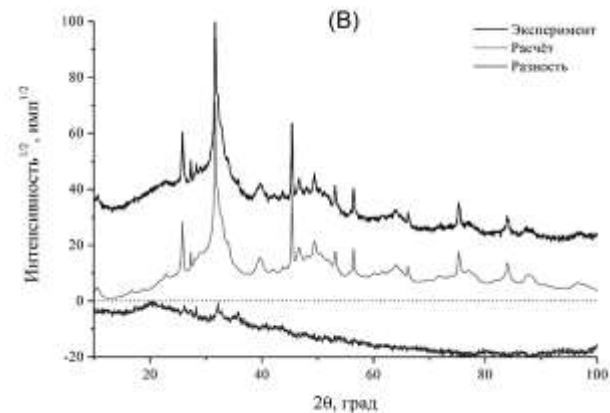
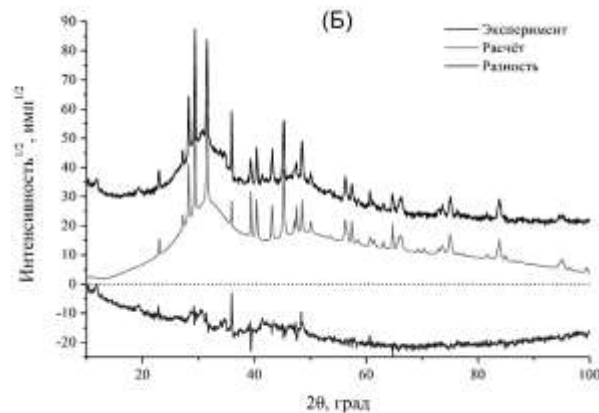
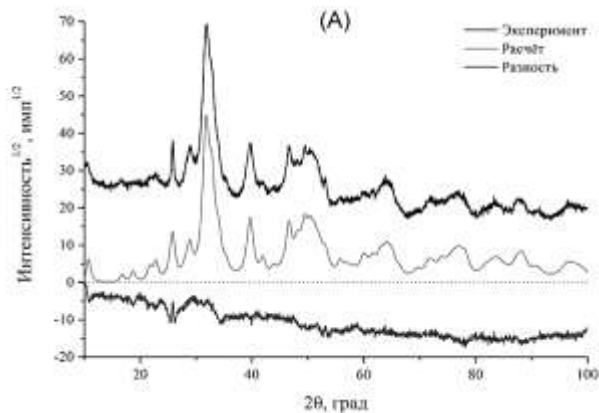
после обработки в присутствии угольной (б) и пероксиугольной (в) кислот



# Очистка костной ткани

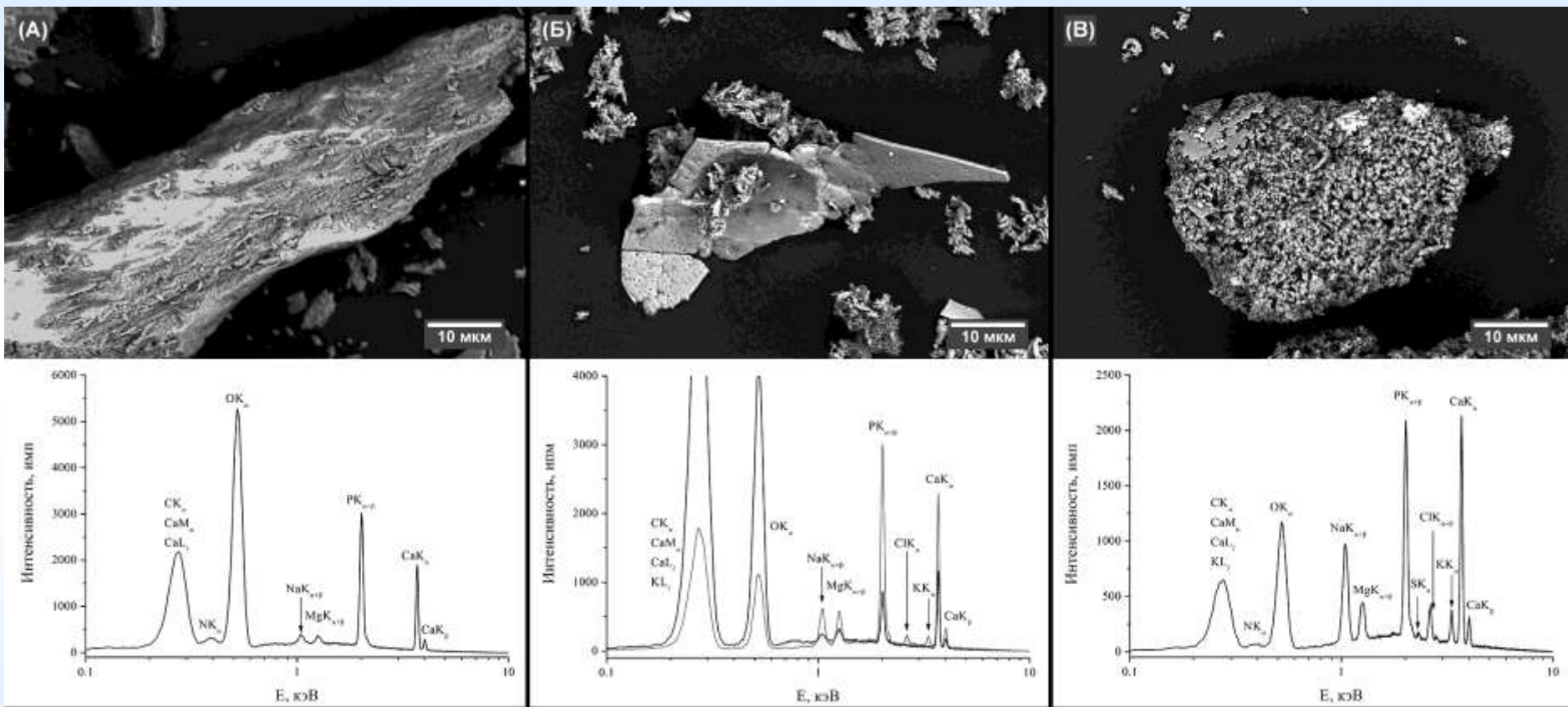


# Очистка костной ткани



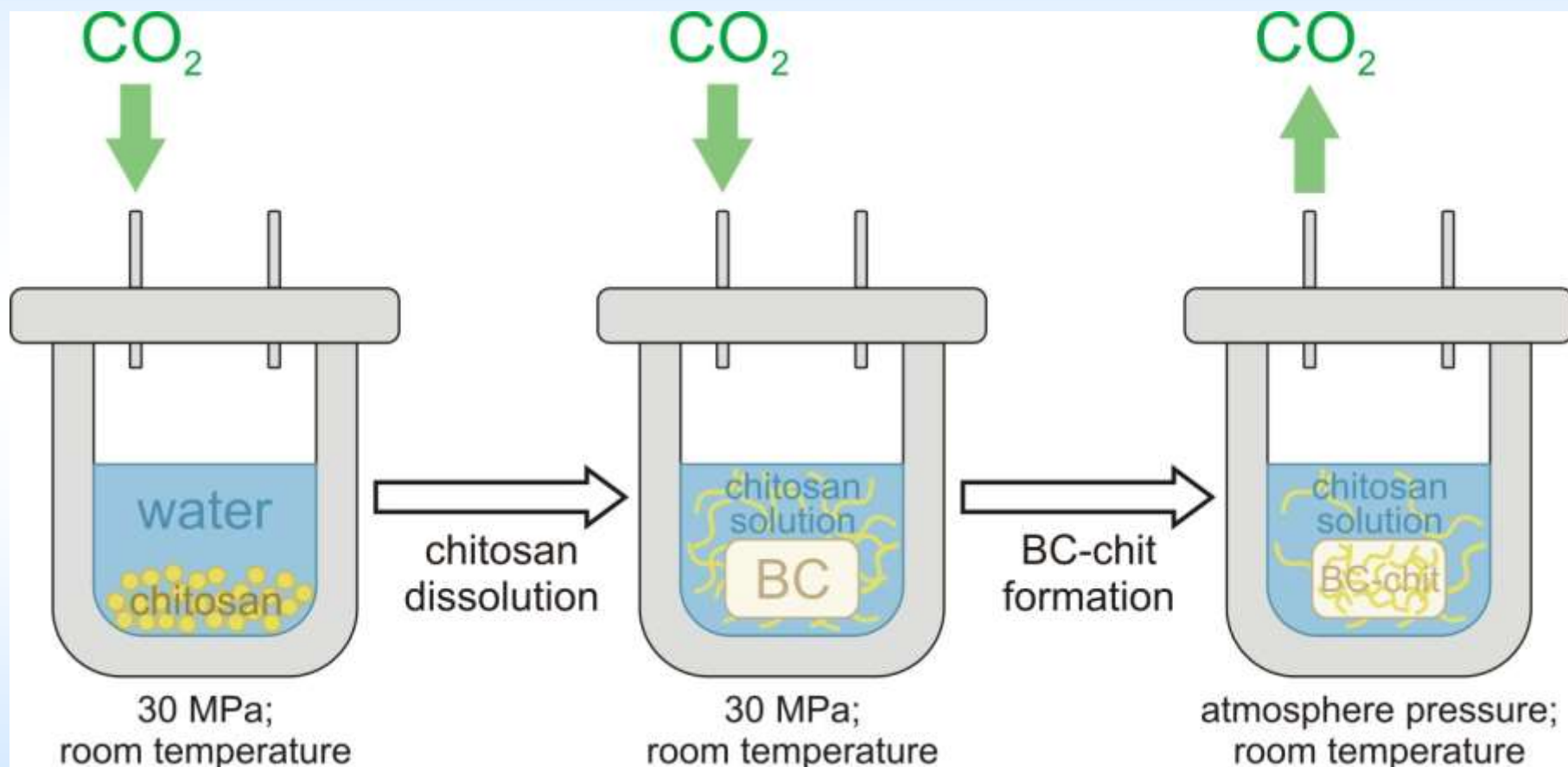
исходная ткань (а),      экстракт после обработки в присутствии угольной (б) и пероксиугольной (в) кислот

# Очистка костной ткани



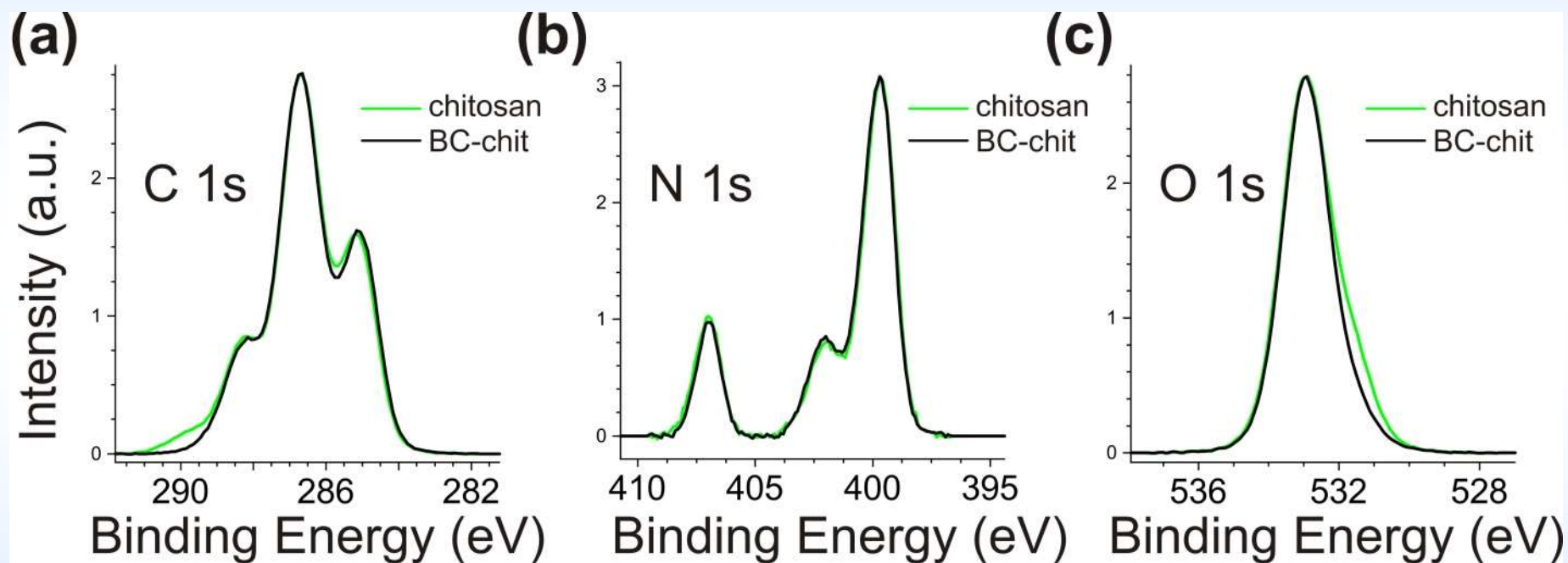
исходная ткань (а),      экстракт после обработки в присутствии угольной (б) и пероксиугольной (в) кислот

# Формирование композитов целлюлоза/хитозан



доля хитозана в композите 5%мас. ([<sup>3</sup>H] метка)

# Формирование композитов целлюлоза/хитозан



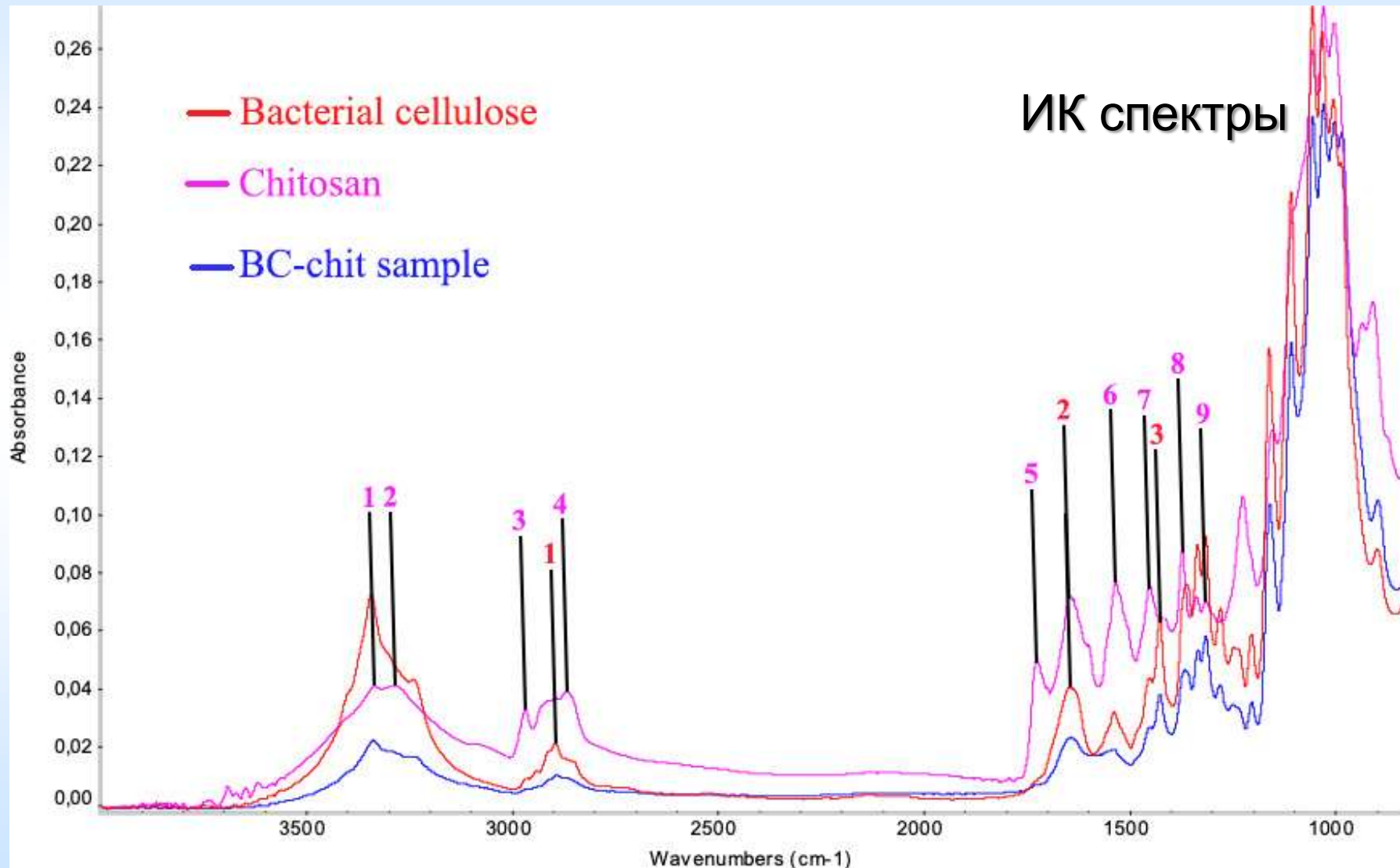
РФЭС

# Формирование композитов целлюлоза/хитозан

образец	параметр	C 1s					N 1s		O 1s
		C-C/ C-H	C-N	C-OH	O-C-O	C(O)N, C(O)O	NH <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	
ХИТОЗАН	Content (at. %)	33.8					7.6		58.6
	E <sub>binding</sub> (eV)	285.0	285.7	286.7	288.2	289.0	399.7	401.9	
	Width W (eV)	0.91	1.04	1.03	0.96	1.2	1.27	1.64	
	I <sub>rel</sub>	0.20	0.12	0.49	0.12	0.05	0.62	0.20	
ХИТОЗАН на целлю- лозе	Content (at. %)	31.5					7.7		61.1
	E <sub>binding</sub> (eV)	285.0	285.7	286.7	288.2	289.0	399.7	402.0	
	Width W (eV)	0.89	1.04	1.02	0.96	1.2	1.28	1.60	
	I <sub>rel</sub>	0.21	0.13	0.50	0.13	0.03	0.63	0.21	



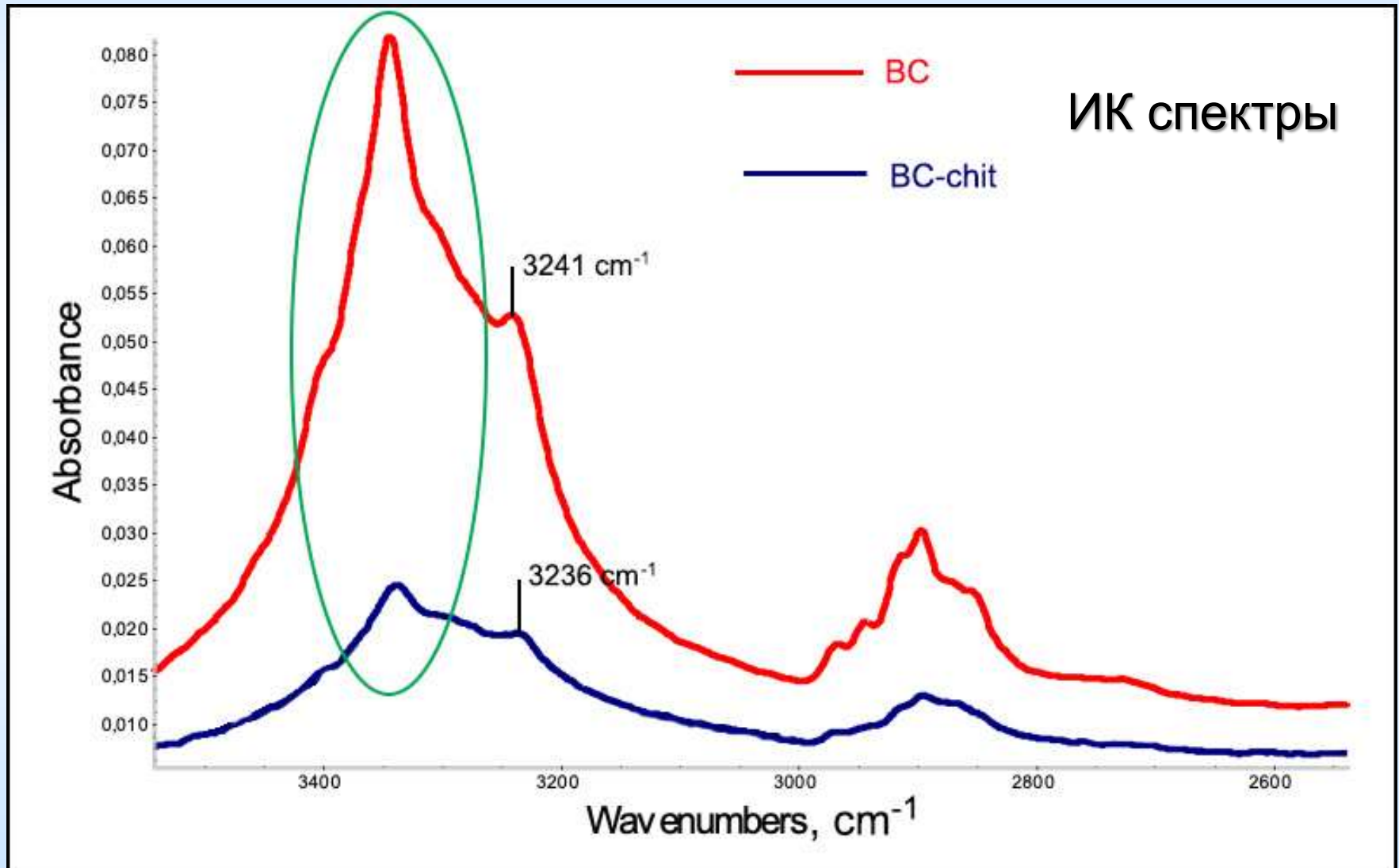
# Формирование композитов целлюлоза/хитозан



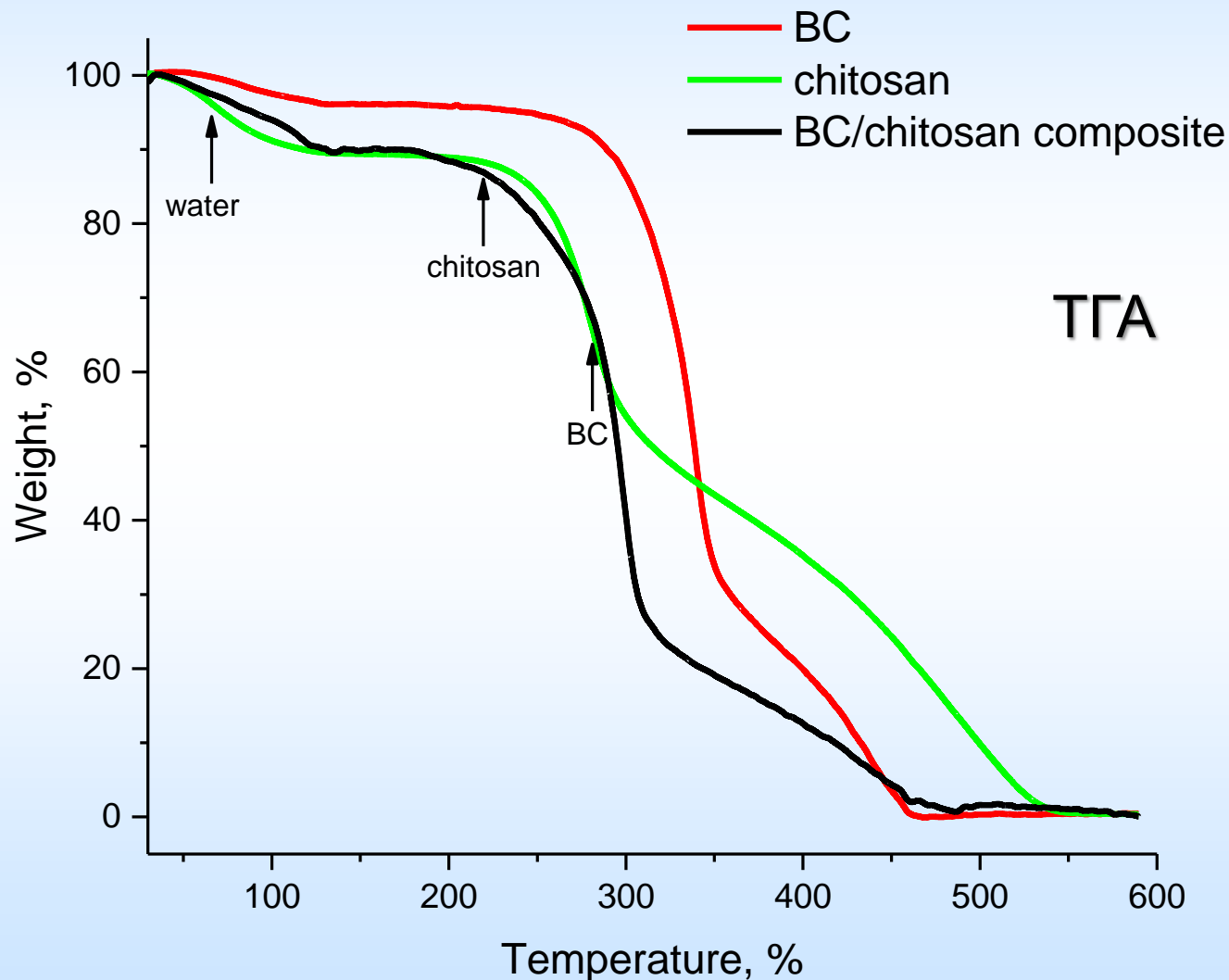
# Формирование композитов целлюлоза/хитозан

Peak number	Wavenumber, cm <sup>-1</sup>	Line description
<b>Pure chitosan film poured from the solution in carbonic acid</b>		
1	3334 cm <sup>-1</sup>	-OH stretching from the carbohydrate ring
2	3292 cm <sup>-1</sup>	N-H stretching
3	2968 cm <sup>-1</sup>	-CH <sub>2</sub> stretching
4	2868 cm <sup>-1</sup>	C-H stretching
5	1726 cm <sup>-1</sup>	C=O stretching
	1647 cm <sup>-1</sup>	Amide I
6	1543 cm <sup>-1</sup>	Amide II; N-H bending
7	1451 cm <sup>-1</sup>	-CH <sub>2</sub> bending; -OH of the primary alcohol group
8	1372 cm <sup>-1</sup>	-CH <sub>3</sub> symmetrical deformation
9	1314 cm <sup>-1</sup>	C-N stretching
	1100 cm <sup>-1</sup> to 1000 cm <sup>-1</sup>	C-O-C pyranose ring skeletal vibrations
<b>Pure BC film</b>		
1	2896 cm <sup>-1</sup>	C-H stretching
2	1647 cm <sup>-1</sup>	H-O-H bending of the adsorbed water
3	1428 cm <sup>-1</sup>	Symmetrical bending of -CH <sub>2</sub>
	1100 cm <sup>-1</sup> to 1000 cm <sup>-1</sup>	C-O-C pyranose ring skeletal vibrations

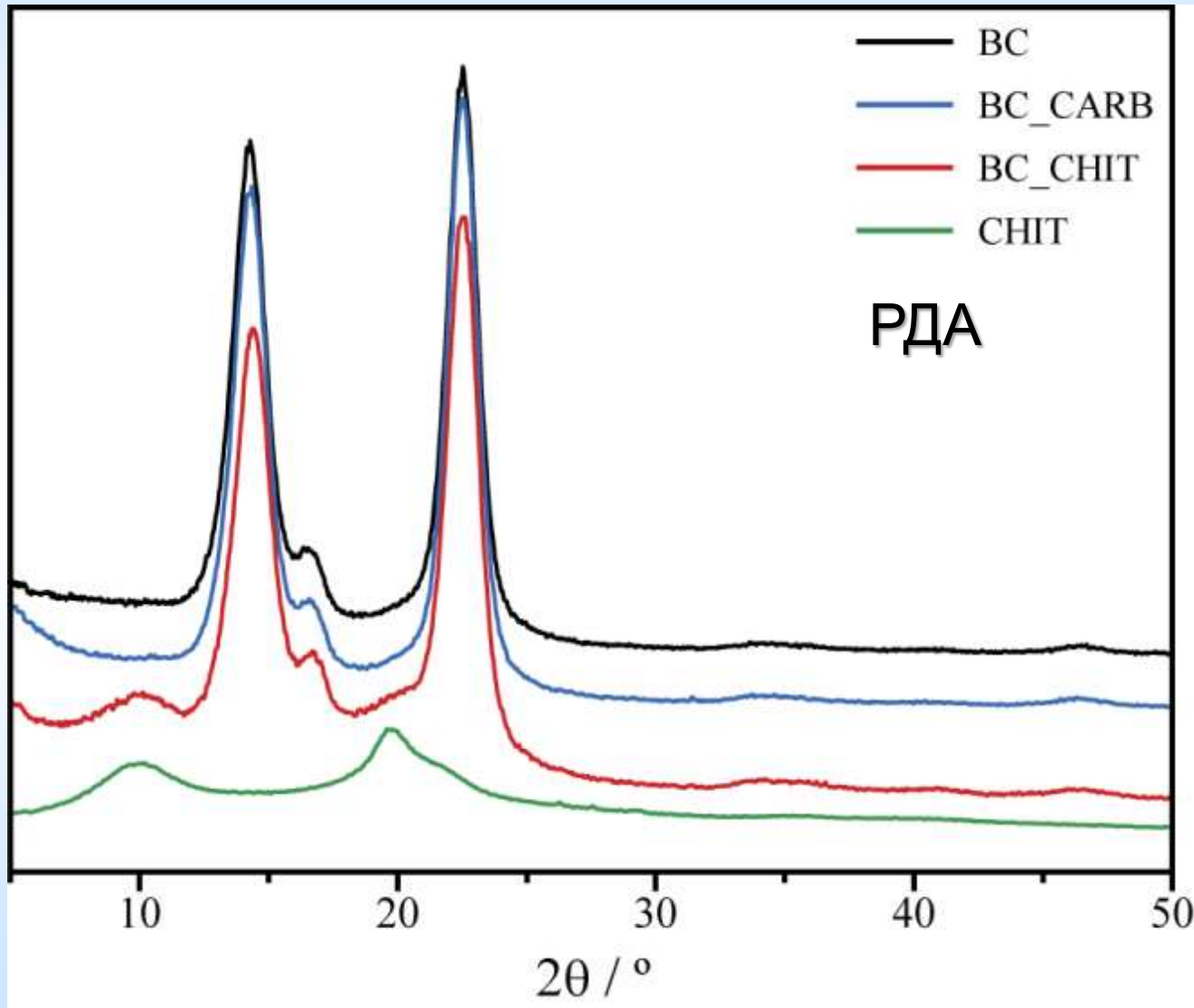
# Формирование композитов целлюлоза/хитозан



# Формирование композитов целлюлоза/хитозан



# Формирование композитов целлюлоза/хитозан



# Формирование композитов целлюлоза/хитозан

