УДК 543.062; 543.422; 543.63

**ПЕНОПОЛИУРЕТАН, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ БОРОГИДРИДОМ НАТРИЯ, — НОВАЯ ФОРМА ШИРОКО ИЗВЕСТНОГО ВОССТАНОВИТЕЛЯ ДЛЯ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ**

**А.И. Исаченко1, В.В. Апяри1, А.О. Мелехин1, П.А. Волков2, А.В. Гаршев3, С.Г. Дмитриенко1, Ю.А. Золотов1,4**

1 - Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Россия, г. Москва, ул. Ленинские горы, 1/3, e-mail: isandrey91@gmail.com

2 - Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», 107076, Россия, г. Москва, ул. Богородский вал, 3

3 - Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, 119991, Россия, г. Москва, ул. Ленинские горы, 1/73

4 - Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119991, Россия, г. Москва, Ленинский просп., 31

**Аннотация**

*Описан способ получения пенополиуретана, модифицированного борогидридом натрия, как новой формы восстановителя для синтеза наночастиц металлов. Реагент достаточно стабилен при низких температурах, а в процессе синтеза позволяет добиться равномерного поступления небольших порций восстановителя в систему. Наночастицы можно получать как в растворе, так и на поверхности полимера путем изменения условий синтеза восстановителя. Оптические свойства нанокомпозита позволяют использовать его в качестве аналитического реагента для определения содержания металлов — золота, серебра, меди, а также веществ, оказывающих влияние на формирование наночастиц, например тиосоединений.*

***Ключевые слова:*** *наночастицы металлов, нанокомпозит, пенополиуретан, сорбция, поверхностный плазмонный резонанс, спектроскопия диффузного отражения, тиосоединения.*

**BOROHYDRIDE-MODIFIED POLYURETHANE FOAM - A NEW FORM OF A WIDELY KNOWN REDUCING AGENT FOR SYNTHESIS OF METAL NANOPARTICLES**

**A.I. Isachenko1, V.V. Apyari1, А.O. Melekhin, P.A. Volkov2, A.V. Garshev3, S.G. Dmitrienko1, Yu. A. Zolotov1,4**

1 - Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

2 - Scientific-Research Institute of Chemical Reagents and Special Purity Chemicals of National Research Center “Kurchatov Institute”, Bogorodsky Val, 3, Moscow 107076, Russia

3 – Faculty of Materials Science, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

4 - Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 119991 Leninsky Prospect, 31, Moscow, Russia

**Abstract**

*This article describes a method for preparation of polyurethane foam modified with borohydride as a new form of the widely known reducing agent for synthesis of metal nanoparticles. This reagent is quite stable when stored at low temperature and is convenient for use in the synthesis of nanoparticles since it ensures precise dosing of a reductant. Metal nanoparticles could be synthesized both in solution and on polymer surface by varying reagents concentrations during the modified polyurethane foam preparation. Optical properties of polyurethane foam-based nanocomposites with metal nanoparticles open a possibility of their using as analytical reagents. On the one hand, they can be used to determine metals — gold, silver, copper, on the other hand — substances that affect formation of nanoparticles or their distribution between the polymer and the solution, e.g. thiols.*

***Keywords:*** *metal nanoparticles, nanocomposite, polyurethane foam, sorption, surface plasmon resonance, diffuse reflectance spectroscopy, thiols.*

Наночастицы благородных металлов, в частности золота и серебра, привлекают внимание своими уникальными свойствами и находят широкое применение в различных областях. Наблюдаемый для них эффект поверхностного плазмонного резонанса (ППР) обусловливает их применение в спектрофотометрии, а высокая чувствительность наночастиц в сочетании с простотой получения делают их перспективной альтернативой традиционным спектрофотометрическим реагентам.

Особое внимание уделяется созданию и изучению нанокомпозитных материалов на их основе, которые зачастую способствуют стабилизации наночастиц и в ряде случаев выгодно отличаются по своим оптическим, химическим, механическими другим характеристикам, а также расширяют сферы использования наночастиц в химическом анализе. Перспективы открывает в частности использование полимерных матриц. Пенополиуретаны (ППУ) – дешевые и доступные полимеры, которые зарекомендовали себя как высокоэффективные универсальные сорбенты с хорошими эксплуатационными характеристиками.

В настоящей работе ППУ был модифицирован борогидридом натрия и изучен в роли новой формы этого широкоизвестного восстановителя для синтеза наночастиц. Общая схема эксперимента (рис. 1) включала два этапа.

**Рис. 1.** Общая схема эксперимента.

**HAuCl4**

**ППУ**

**NaBH4**

**ЦТМА**

**NaOH**

**ППУ/BH4-**

**ППУ/AuНЧ**

**I**

**II**

**ППУ**

**AuНЧ**

**I)** NaBH4 0,01 M

ЦТМА 0,0001 M

или **II)** NaBH4 0,1 M

ЦТМА 0,1 M

NaOH 0,01 M

15 минут

НAuCl4 0,00005 M

30 минут

На первом этапе осуществляли сорбцию борогидрида натрия на ППУ из раствора, содержащего гидроксид натрия и бромид цетилтриметиламмония (ЦТМА). Гидроксид натрия необходим в качестве стабилизатора, понижающего концентрацию ионов водорода и, соответственно, скорость разложения борогидрида. ЦТМА добавляли в роли ион-парного реагента. На втором этапе вводили модифицированный борогидридом полимер (ППУ/BH4-) в раствор, содержащий золотохлористоводородную кислоту (или другой прекурсор), что приводило к образованию нанокомпозита ППУ или наночастиц в растворе, в зависимости от концентрации NaBH4 и ЦТМА на первом этапе синтеза.ЦТМА, с одной стороны, способствует сорбции борогидрид-анионов на ППУ, образуя с ними гидрофобный ионный ассоциат, с другой – является стабилизатором наночастиц, способствующим образованию коллоидной системы в растворе при его высокой концентрации. Показано (рис. 2), что увеличение его концентрации до 0,001 М приводит к монотонному росту оптического сигнала формирующегося нанокомпозита, что является результатом увеличения сорбции NaBH4. При концентрациях > 0,01 М наблюдается резкое уменьшение сигнала нанокомпозита, но увеличение полосы ППР НЧ золота в водном растворе. При концентрации 0,1 М наночастицы золота практически полностью находятся в водном растворе. По сути можно считать, что в данном случае наблюдается конкуренция двух стабилизаторов – твердофазного (ППУ) и растворенного (ЦТМА). Таким образом, открывается возможность управления распределением НЧ между фазами.

**Рис. 2.** Зависимость функции Кубелки-Мунка нанокомпозита от концентрации ЦТМА в растворе.

Показано, что модифицированный борогидридом натрия ППУ устойчив лишь в течение нескольких часов и теряет свою активность уже через сутки. Скорость разложения борогидрида может быть уменьшена при охлаждении, при низкой температуре (–20 °С) данный реагент можно использовать в течение полугода лишь с небольшой потерей активности.

Изучено получение нанокомпозитов золота, серебра и меди (рис. 1, путь I). НЧ металлов на поверхности ППУ имеют в основном околосферическую форму со средним диаметром 12±5, 34 ± 14 и 54 ± 17 нм для золота, серебра и меди соответственно. Формирующиеся наночастицы располагаются на поверхности мембран полимера и практически отсутствуют внутри, при этом они равномерно распределяются по поверхности. Такая монолитная ячеистая структура нанокомпозитов весьма интересна для практики. В частности, она может оказаться перспективной для разработки катализаторов, сорбентов, сенсоров и др.

При получении наночастиц в растворе (рис. 1, путь II), они также имеют форму, близкую к сферической и примерно одинаковый размер. Для наночастиц золота средний диаметр составляет (4 ± 1) нм, индекс полидисперсности НЧ составил PDI = 0.0264. Эта величина в 10 раз меньше, чем для НЧ золота, полученных классическим методом Туркевича (PDI = 0.282).

Оптические свойства нанокомпозитов ППУ и НЧ металлов открывают возможность применения ППУ/BH4- в качестве аналитического реагента. С одной стороны, он может быть использован для определения концентрации ионов металлов – золота, серебра, меди, с другой стороны – веществ, влияющих на формирование наночастиц или их распределение между фазой полимера и раствором. Важным достоинством реагента является возможность регистрации аналитического сигнала с использованием простого оборудования или визуально. При этом стабилизирующее действие ППУ по отношению к формирующимся НЧ должно обеспечить хорошие метрологические характеристики, в частности, возможность определять малые содержания аналита.

В рамках второго направления на примере НЧ золота продемонстрирована возможность определения с помощью ППУ/BH4- ряда соединений, способных образовывать прочную связь с золотом за счет наличия меркаптогруппы: цистеина, цистеамина, меркаптопропионовой кислоты. Наночастицы золота на поверхности ППУ характеризуются полосой ППР с максимумом при 540 нм. Введение перечисленных соединений на стадии взаимодействия ППУ/BH4- с HAuCl4 влияет на образование нанокомпозита, что выражается в уменьшении полосы ППР и окраски образцов. Этот эффект можно использовать для их определения. Уменьшение функции Кубелки-Мунка в максимуме полосы ППР при добавлении аналита линейно зависит от концентрации соединения в растворе.

Предложенный способ определения характеризуется приемлемой чувствительностью (пределы обнаружения составляют от 1 до 2,5 мкМ). Он применен для анализа вод различного типа, лекарственных препаратов, продукции косметической промышленностей. В табл. 1 приведены результаты определения тиосоединений в реальных объектах. Результаты определения в большинстве случаев совпадают с содержанием, полученным независимым методом, или введенной добавкой.

**Таблица 1.** Результаты определения тиосоединений в реальных объектах
(*n* = 3, *P* = 0.95)

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Определяемое соединение** | **Объект анализа** | **Содержание определяемого соединения** |
| Найдено | Найдено независимым методом\* |
| Цистеин | Пивные дрожжи «Экко Плюс» (в 1 таблетке) | (50 ± 9) мг | (50 ± 7) мг |
| Цистеамин | Био-перманент «Niagara» для химической завивки волос | (1,3 ± 0,2) М | (1,2 ± 0,1) М |
| Меркапто-пропионовая кислота (МПК) | Модельный раствор, приготовленный на основе речной воды с добавкой 30 мкМ МПК | (31 ± 4) мкМ | – |

\*Обращенно-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), колонка «Luna С18», подвижная фаза CH3CN:H2O (1:1), F = 0.4 мл/мин, амперометрическое детектирование (E = 1.2 В)

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 18-73-10001). Отдельные исследования выполнены с использованием оборудования, приобретенного из средств Программы развития Московского университета.*