

На правах рукописи

**ТИХОНОВ
НИКОЛАЙ ИВАНОВИЧ**

**РОЛЬ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТРИЦ В ФОРМИРОВАНИИ
ПАРАМАГНИТНЫХ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ**

02.00.03 – Органическая химия

02.00.04 – Физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иркутск – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении
науки Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского
Сибирского отделения РАН

Научный руководитель кандидат химических наук
Хуцишвили Спартак Спиридонович

Официальные оппоненты: Сараев Виталий Васильевич,
доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Иркутский государственный
университет», кафедра теоретической и
прикладной органической химии и
полимеризационных процессов, профессор

Вацадзе Сергей Зурабович,
доктор химических наук, профессор РАН,
ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова»,
химический факультет, кафедра
органической химии, профессор

Ведущая организация ФГБУН Институт «Международный
томографический центр» СО РАН

Защита состоится 25 июня 2019 года в 13 часов на заседании
диссертационного совета Д 003.052.01 на базе Иркутского института химии
им. А. Е. Фаворского СО РАН по адресу: 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке
Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН (ИрИХ СО РАН)
и на сайте <http://www.irkinstchem.ru>.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу:
664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1, ученому секретарю диссертационного
совета; e-mail: dissovet@irioch.irk.ru.

Автореферат разослан «___» апреля 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.х.н.

Арбузова Светлана Николаевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. 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. Кроме того, формирование наноразмерных частиц в органических полимерных матрицах представляет собой сложный многостадийный процесс. Поэтому изучение формирования наносистемы, установление механизмов образования наночастиц, точная характеристика 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, поэтому современная нанохимия вынуждена все более 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, 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, то в дальнейшем исследователи столкнулись с рядом новых трудностей, заключающихся в отсутствие универсального метода контроля свойств наномангнетиков. 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 исследования парамагнитных частиц. Известно, что нанокомпозиты, 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 элементарноорганических 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 металлосодержащих наноматериалов 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 изучения процессов формирования органических нанокомпозитов с благородными и переходными металлами непосредственно в резонаторе спектрометра ЭПР. Такой подход позволил осуществлять контроль за образованием наночастиц, 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 (со)полимеров 1-винил-1,2,4-триазола, природных полисахаридов (арабиногалактан, к-каррагинан, галактоманнан) и гуминовых веществ, выделенных из бурых углей, сланцев и пеллоидов), содержащих частицы металлов, что позволило получить информацию о формировании и способах стабилизации сверхмалых наночастиц металла в сложных макромолекулярных объектах.

Определены характер и динамика формирования металлосодержащих 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 наночастицами 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.

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.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность и надежность результатов основана на использовании современных методов синтеза и анализа органических соединений. По теме диссертации опубликовано 3 статьи и 1 статья принята в печать 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: From Fundamental Research to Practical Application» (Kazan, 2016); Международной конференции «Forth International Conference on Chemical Investigation and Utilization of Natural Resources» (Ulaanbaatar, 2016); Международной конференции «XXVIIth International Conference on Magnetic Resonance in Biological Systems» (Kyoto, 2016); Международной конференции «Asia-Pacific 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: физика, химия, биология, математика. 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 синтеза нанокompозитов на основе органических полимеров и изучению их физико-химических 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Органические серебросодержащие нанокompозиты

Парамагнетизм серебросодержащих комплексов на основе (co)полимеров 1-винил-1,2,4-триазола. Широкое развитие исследований по применению металлсодержащих органических комплексов и выявленные в последнее время

особенности процесса комплексообразования с полилигандами ставят вопрос о строении координационной сферы ионов металла в таких комплексах. Наиболее ярко природа органического лиганда проявляется при комплексообразовании ионов металла с незаряженными молекулами полиоснований. В таких системах происходит кооперативное связывание металла, который при этом распределяется между молекулами неравномерно. Лигандной группой комплекса поли-1-винил-1,2,4-триазола (ПВТ) является остаток триазола (рис. 1), в цикле которого имеется три атома азота, а в сополимерах также кислород несущие функциональные группы. Важно отметить, что сама органическая матрица обладает рядом ценных свойств для разработки биологически активных и высокотехнологичных материалов, которые в нанокомпозите могут проявлять синергизм со свойствами металлических наночастиц.

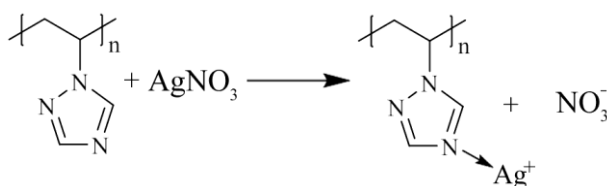


Рис. 1. Схема синтеза серебро-содержащих комплексов на основе ПВТ.

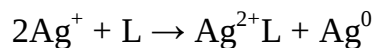
На рис. 2 и в Таблице 1 приведены спектры ЭПР исследованных комплексов серебра с органическими полимерными лигандами и их характеристики. Парамагнетизм серебросодержащих полимерных комплексов описывается широкими линиями с ΔH 600-1100 Гс и характерными величинами g -факторов 2.13-2.49.

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

Таблица 1. Парамагнитные характеристики исследованных серебросодержащих комплексов.

Образцы	ЭПР характеристики		
	g -фактор	ΔH , Гс	A/B
ПВТ- AgNO_3	2.13	1070	1.0
(ВТ-ВП)- AgNO_3	2.16	620	1.1
(ВТ-КА)- AgNO_3	2.43	1130	1.6
(ВТ-КК)- AgNO_3	2.49	1000	1.5

Органические комплексы на базе сополимеров, выступающие прекурсорами для получения нанокомпозитов путем термического восстановления ионов серебра в твердой фазе, представляют собой комплексы Ag(I) и некоторой доли комплексов двухвалентного серебра с аксиальной симметрией. Такие высоко окисленные состояния серебра возникают путем диспропорционирования Ag(I), которое приводит к образованию Ag(II)-комплексов лигандов (L) и металлического серебра Ag⁰.



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, которые могут быть интерпретированы как сигналы спинового резонанса электронов проводимости катионов серебра и сигналы ЭПР ионов Ag²⁺, распределенных в клубках органической матрицы. Это может обуславливать зависимость интенсивности сигнала от соотношения лиганда к количеству ионов металла. Наблюдаемые в спектрах ЭПР слабые узкие синглеты в области g -фактора 2.006 (см. рис. 2 (а)), судя по характеристическим параметрам ЭПР, обусловлены электронами проводимости малых наночастиц нуль-валентного серебра.

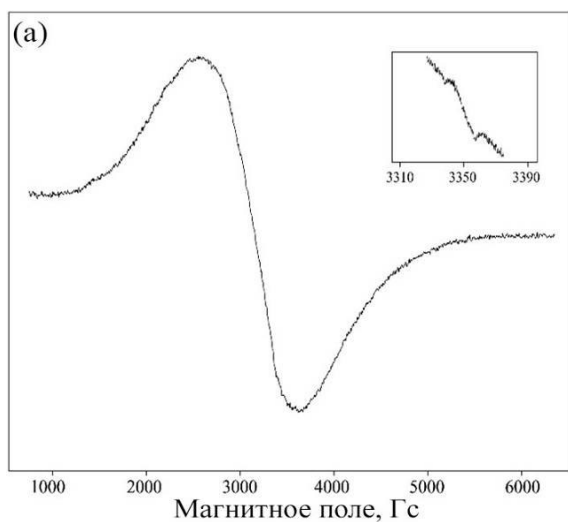


Рис. 2. ЭПР спектр для серебро-содержащих комплексов на основе ПВТ при комнатной температуре.

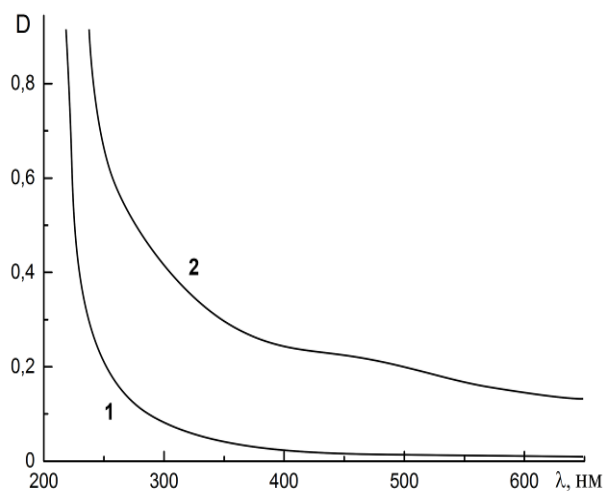


Рис. 3. Спектры поглощения УФ-вид для (1) ПВТ и (2) серебросодержащего комплекса на основе ПВТ (Ag-8.2%).

Такие частицы могут образоваться за счет агрегации возникающей нанофазы серебра в процессе диспропорционирования Ag(I), а также возможного фотоиндуцированного восстановления ионов металлов. Важно подчеркнуть, что осаждающееся металлическое нуль-валентное серебро также может стабилизироваться в органической матрице. При этом специально соблюдались условия, исключающие какую-либо температурную обработку, чтобы предотвратить термоиндуцированное восстановление. Образование Ag⁰ было доказано появлением слабо интенсивного плазмонного поглощения (для комплекса Ag-8%) в видимой области спектра (в диапазоне 440-480 нм) из-за коллективного возбуждения электронов проводимости серебра (рис. 3), что согласуется с данными ЭПР.

Исследование серебросодержащих комплексов методом ЯМР. В двумерных спектрах ЯМР ^{15}N НМВС {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. рис. 4. Однако, в спектрах ЯМР ^{15}N 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 соединении. 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 увеличение доли серебра сопровождается уменьшением количества незакомплексованных звеньев полимерной цепи ПВТ и приводит к уширению пика атома азота N-4, который становится ненаблюдаемым.

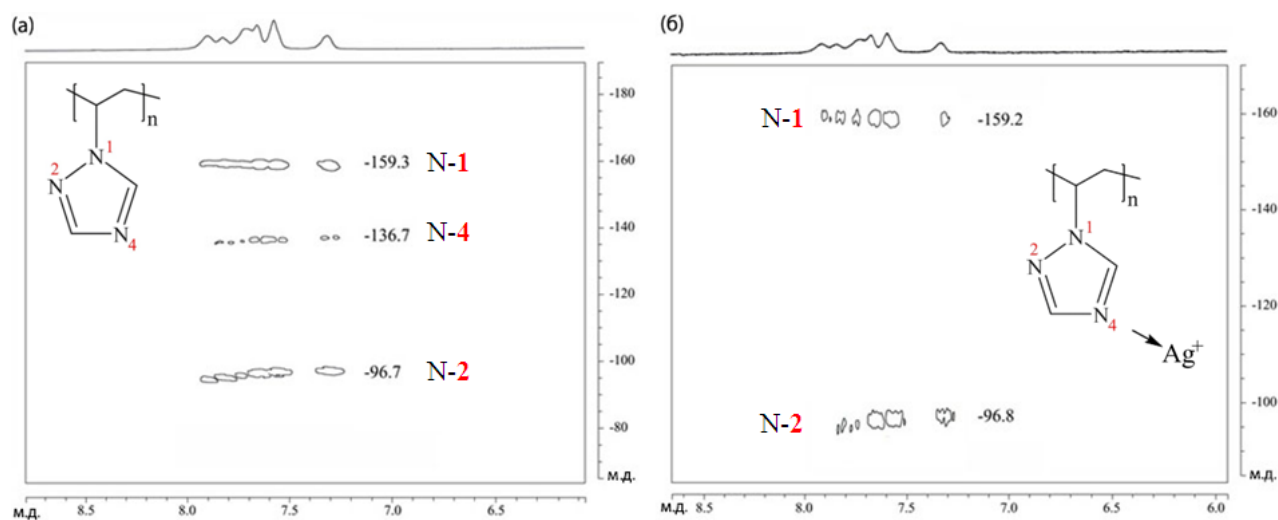
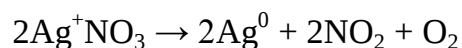


Рис. 4. 2D ^{15}N НМВС- ^1H - ^{15}N ЯМР спектры для (а) исходного ПВТ и (б) серебросодержащего комплекса на основе ПВТ с содержанием серебра Ag-8.2%.

Формирование серебросодержащих нанокомпозитов. Методом ЭПР было исследовано получение серебросодержащих нанокомпозитов на основе ПВТ 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 высокомолекулярной органической матрицей.

Мониторингом реакции восстановления комплексов непосредственно в резонаторе спектрометра ЭПР удалось отследить возникновение и рост наночастиц. Наблюдения проводились при температуре 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 (рис. 5). 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 нанопазы, ростом и стабилизацией наночастиц органической матрицей. Таким образом, синтез 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 объясняются постоянным образованием множества малых металлических частиц одновременно с последующей их стабилизацией органической матрицей и ростом более крупных наночастиц. В процессе нагрева комплексов при высокой температуре наблюдается редокс процесс, в результате которого происходит восстановление ионов металла до нуль-валентного состояния в процессе разложения нитрата серебра.



Гипотетически механизм восстановления можно описать, опираясь на теорию переноса электронов, предполагая, что термоактивация увеличивает энергию, как центрального иона, так и лиганда (органической 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 валентностью. Восстановление сопровождается частичной деструкцией органической матрицы (основным продуктом термолиза является 1,2,4-триазол).

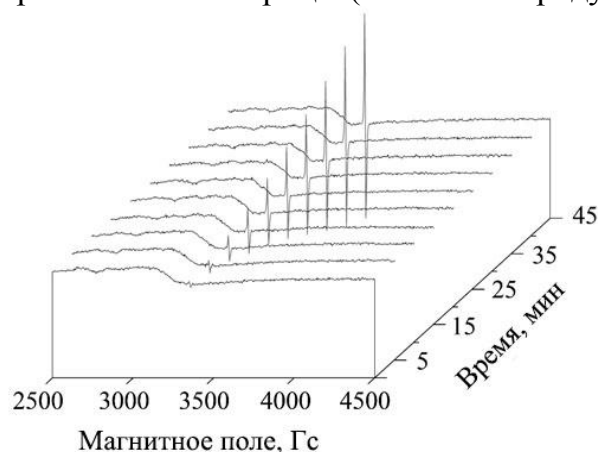


Рис. 5. ЭПР-мониторинг синтеза серебро-содержащего комплекса ПВТ (Ag-50%) при 250 °С.

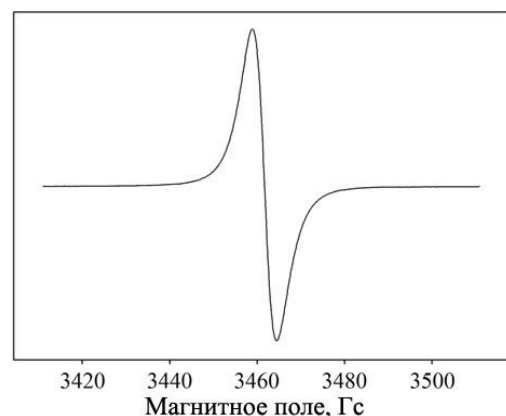


Рис. 6. ЭПР спектр при комнатной температуре нанокомпозита на основе ПВТ (Ag-50%), типичный спектр для серебросодержащих нанокомпозитов.

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

проводимости металлов с нулевой валентностью. Концентрация парамагнитных центров составляет порядка 10^{19} - 10^{20} спин/г. Характеристики узких синглетов ЭПР – симметричная линия ($A/B = 1.0$) с g -фактором около 2.004 и шириной 5-6 Гс (рис. 6) – характерны для малых наночастиц размером 2-3 нм. 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) 10^{15-16} спин/г, что пренебрежимо мало в сравнении с наноккомпозитами.

2. Золото- и серебросодержащие бионаноккомпозиты на основе гуминовых веществ (ГВ)

Структурные особенности и парамагнетизм наноккомпозитов на основе ряда гуминовых веществ. Все ГВ, выделенные из пелоидов (ГВп) монгольского озера Гурван Нуур, сланцев Шинэ Худаг (ГВс) и бурых углей (ГВу) месторождения Бага Нуур, и наноккомпозиты на их основе парамагнитны и дают в спектре ЭПР сигнал высокой интенсивности (рис. 7, 8), подобный сигналам в рассмотренных выше серебросодержащих наноккомпозитах на основе ПВТ. Однако в отличие от синтетических органических матриц вещества гуминовго ряда отличаются гетерогенностью структурных элементов, высокой функционализацией и сложностью геометрического строения, и также позволяют синтезировать агрегативно устойчивые наноккомпозиты. Основной сигнал – узкая симметричная интенсивная линия шириной 4.5-5.5 Гс с g -фактором 2.005 соответствует концентрации неспаренных спинов (N) 10^{17} - 10^{19} спин/г. Разброс значений концентрации парамагнитных центров от образца к образцу связан с различием природы вещества и источников, откуда были извлечены ГВ. Этот высокоинтенсивный сигнал обусловлен свободными радикалами ($>CH-O\cdot$, $-COO\cdot$ и других), часто присутствующими в таких высокомолекулярных природных соединениях, представляющих собой макрорадикалы. Эти структурные особенности наноккомпозитов подтверждаются показателями ароматичности и степенью окисленности исходных гуминовых веществ – параметр О/С равен 0.65,

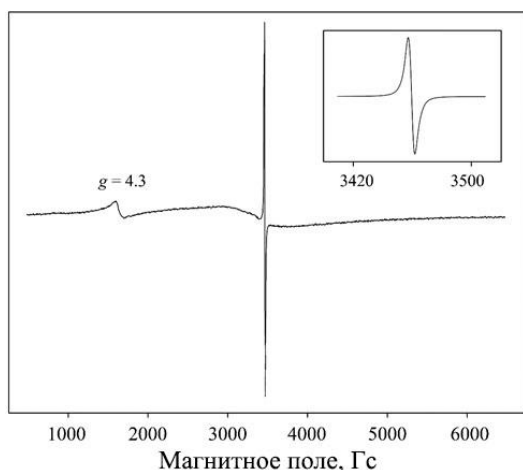


Рис. 7. ЭПР спектр исходных ГВ, выделенных из сланцев, полученный при комнатной температуре. Типичный спектр для исходных ГВ.

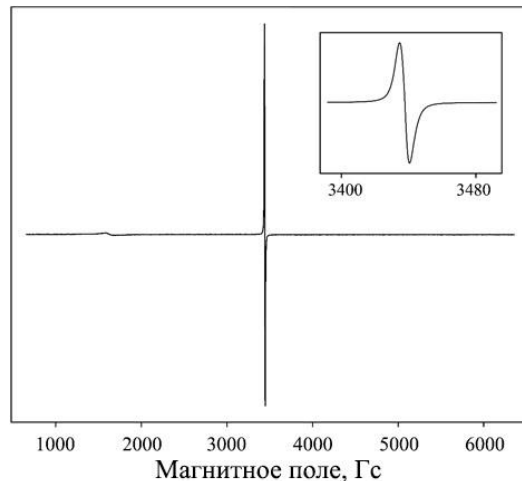


Рис. 8. ЭПР спектр золотосодержащего наноккомпозита на основе ГВ, выделенных из сланцев, при комнатной температуре.

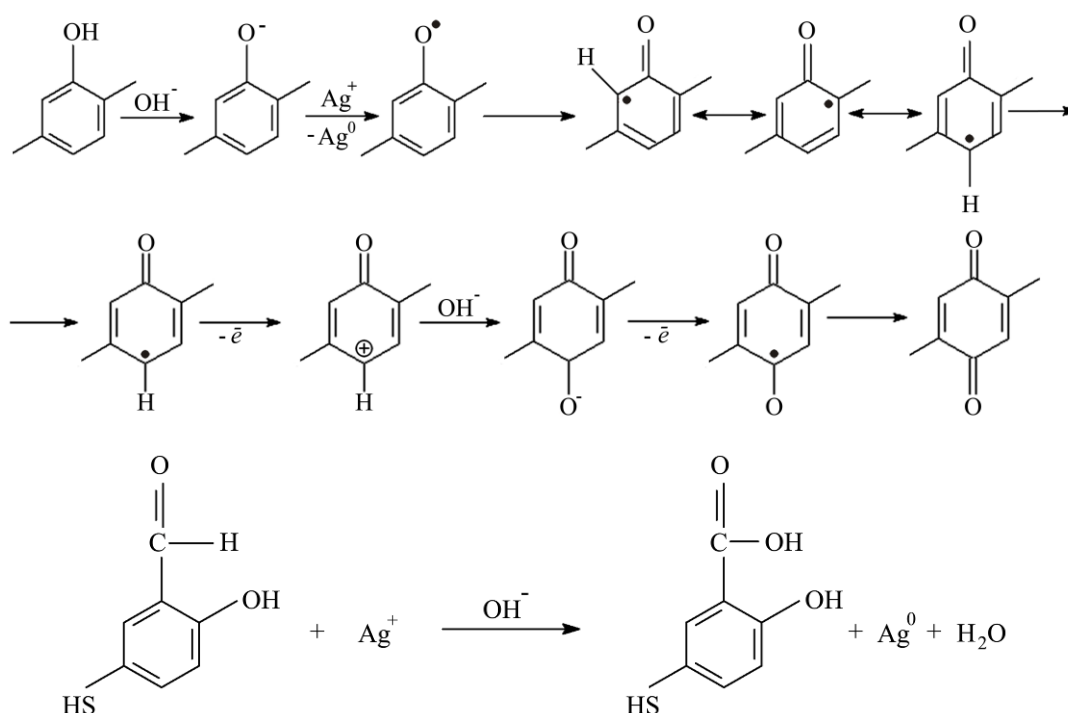


Рис. 9. Схема наиболее вероятного восстановления ионов металла до нуль-валентного состояния в водном растворе ГВ и соли металла в присутствии щелочи.

0.73 и 0.86 для гуматов выделенных из углей, сланцев и пелоидов, соответственно, что характеризует их как сильно окисленные структуры (рис. 9, 10).

Наиболее интенсивен сигнал в спектре веществ, полученных из углей, что объясняется их природными особенностями, заключающимися в структуре соединений с высокой спиновой концентрацией и степенью делокализации неспаренных электронов. 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 углерод-центрированных радикалов. ГВ в целом и особенно ее "внешний слой" могут иметь весьма разнообразные структурные фрагменты, содержащие кислород- и азотцентрированные радикалы, 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), 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. Полученные серебро- и золотосодержащие нанокомпозиты (ГВ-Ag и ГВ-Au) в обзорном спектре ЭПР также дают несколько сигналов (рис. 8). Как видно из таблицы 2, введение металла не сказывается значительно на параметрах основного сигнала вне зависимости от природы металла. Однако наблюдаемые изменения в характеристиках узкого синглета однозначно свидетельствуют об изменении окружения неспаренного электрона после введения в ГВ тяжелых атомов серебра и золота. Узкая линия для металлсодержащих образцов соответствует меньшей кон-

Таблица 2. ЭПР характеристики и содержание металла для ГВ и нанокомпозитов на их основе.

Образец	Содержание металла, %	N , спин/г	g -factor	ΔH , Гс	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	8.4×10^{17}	2.0058	6.17	0.9
ГВп-Au	6.8	1.7×10^{18}	2.0056	4.75	0.9
ГВу-Au	8.6	1.4×10^{19}	2.0055	5.83	1.0

центрации парамагнитных центров, чем в исходной матрице, и становится несколько асимметричной (параметр асимметрии 0.9 свидетельствует о появлении анизотропии), и уширяется почти на 1.0-1.5 Гс, форма линии смешанная, сигнал смещается в сторону низких полей (g -фактор увеличивается 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.

Изменение спиновой концентрации в процессе синтеза металлосодержащих 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, находящимися в значительном количестве в составе ГВ (рис. 9, 10). 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 (рис. 10), при формировании наносистем. Более того, вве-

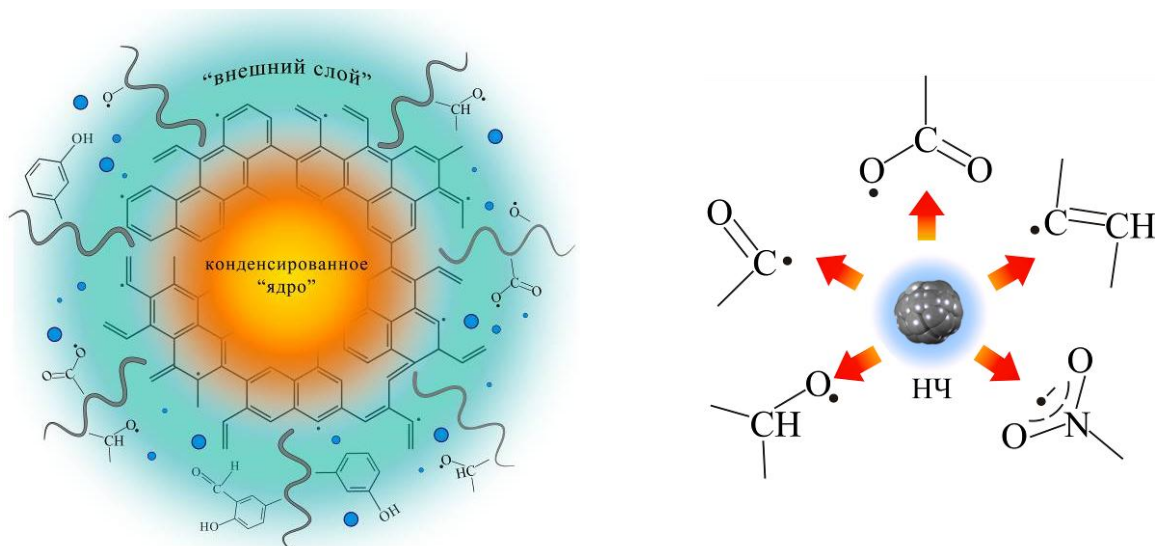


Рис. 10. Схема структурной организации нанокомпозитов на основе ГВ. Конденсированное "ядро" и боковые ветви со структурными фрагментами, которые могут выступать как восстановители ионов металлов, так и стабилизировать наночастицы и кластеры последних.

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 ГВг-Ag с большим содержанием серебра (14.7%). Измеренная концентрация парамагнитных центров действительно несколько уменьшилась и составила 2.8×10^{18} спин/г.

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 (рис. 11), характерный для кластеров серебра. По-видимому, восстановленные атомарные частицы нульвалентного серебра стабилизируются в органической матрице, образуя кластеры, часть из которых, претерпевая первичную агломерацию, прекращает свой дальнейший рост. Агрегативная устойчивость металлических кластеров в матрице является следствием 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. 9, 10). Сигнал мультиплета сохраняется, по крайней мере, в течение года, а при экстремальной температуре в 20 К полученные нанокомпозиты остаются стабильными, в спектрах ЭПР также сохраняются основной и многокомпонентный сигналы. Параметры мультиплета при 77 К – $g = 2.037$, линии уширяются на 0.5 Гс, $A_{Ag} = 25.3$ Гс – эти температурные изменения обратимы, что указывает на устойчивость наносистемы

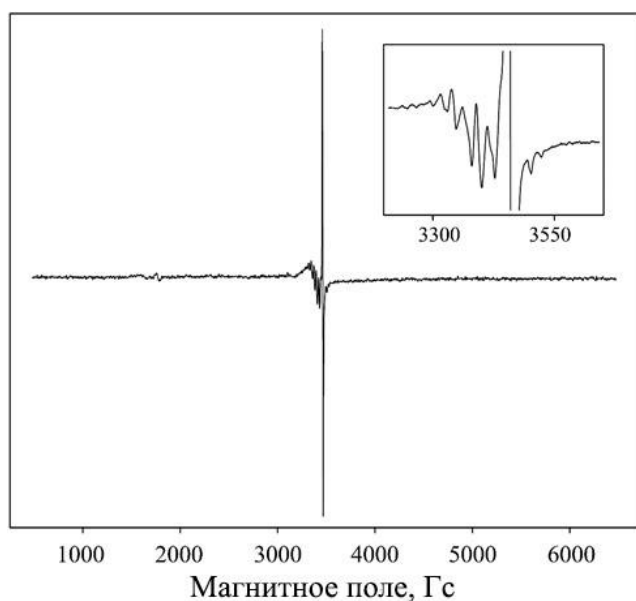


Рис. 11. ЭПР спектр нанокompозита ГВс-Ag при комнатной температуре, во врезке представлен сигнал со сверхтонкой структурой характерный только для композитов ГВс-Ag и ГВп-Ag.

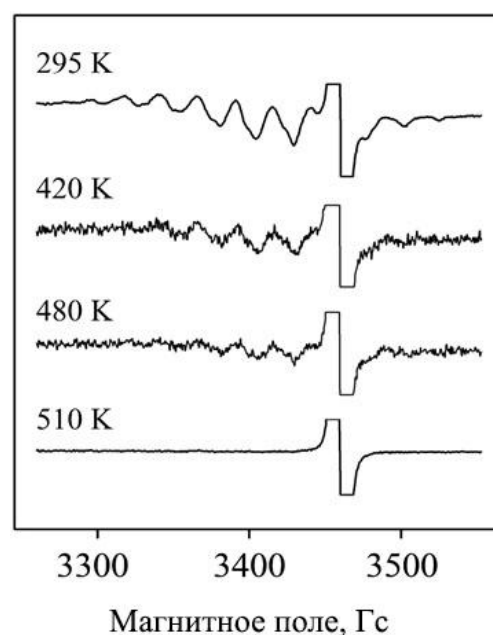


Рис. 12. Сигнал мультиплета от кластеров серебра нанокompозитов и снижение интенсивности сигнала с ростом температуры.

к воздействию экстремально низких температур. Результаты высокотемпературной обработки нанокompозитов подтверждают, что нанокластеры серебра стабилизируются не в "ядре" гуминового вещества, а во "внешнем слое" содержащем множество функциональных групп. При нагреве нанокompозитов непосредственно в резонаторе спектрометра ЭПР до температуры деструкции образцов около 420 К, наблюдается постепенное снижение интенсивности мультиплета (рис. 12), что связано с окислением матрицы, кислородсодержащие группы которой подвергаются окислению в первую очередь. Таким образом, удаление функциональных групп из матрицы приводит к дестабилизации наносистемы и исчезновению сигнала мультиплета от кластеров серебра.

Мониторинг термодеструкции исходных гуминовых веществ и нанокompозитов на их основе. При биомедицинском и техническом применении полученных металлсодержащих органических нанокompозитов неизбежно встанет вопрос о диапазоне их стабильности при высоких температурах. Мониторинг термодеструкции нанокompозитов непосредственно в резонаторе спектрометра ЭПР показал (Рис. 13), 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 в органической матрице. С достижением температуры активной деструкции нанокompозитов в районе 315 °С, 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 наноккомпозитам.

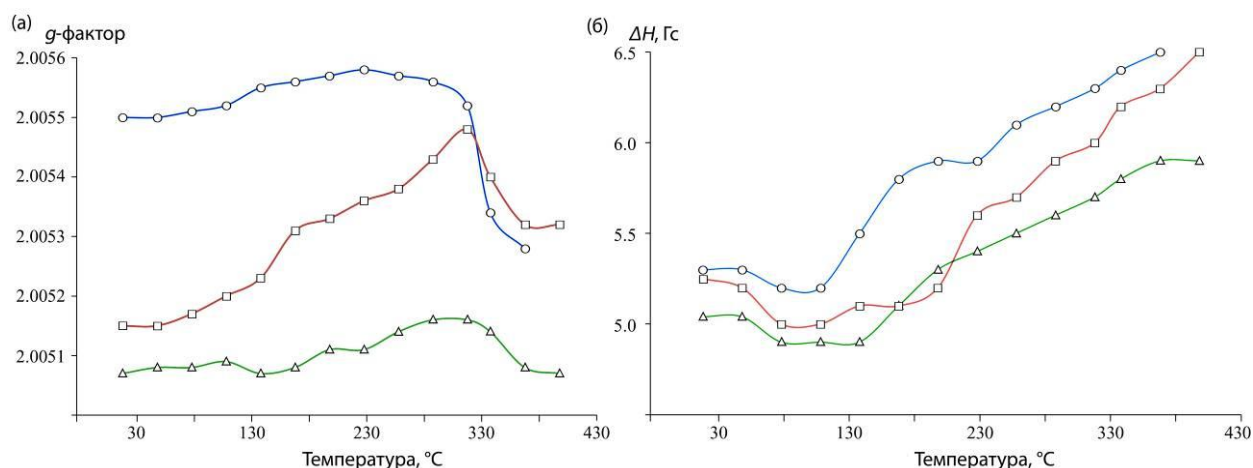


Рис. 13. ЭПР-мониторинг термического разложения (Δ) исходных ГБу, ($\square$) золото- и ($\circ$) серебросодержащих наноккомпозитов на их основе.

3. Золото- и железосодержащие наноккомпозиты на основе галактозосодержащих полисахаридов

Исследование формирования золотосодержащих наноккомпозитов. При изучении стадий формирования золотых наночастиц в процессах восстановления металла ключевая роль отводится ЭПР как инструменту мониторинга и эффективного контроля синтеза наноккомпозитов, осуществляемого непосредственно в резонаторе спектрометра. В настоящей работе в качестве природной органической матрицы для наносистем использованы галактозосодержащие полисахариды – арабиногалактан (АГ), к-каррагинан (КГ), галактоманнан (ГМ). Показано, что восстановление золота осуществляется гидроксильными и терминальными карбонильными группами органической матрицы. Одновременно с процессом формирования наночастиц золота осуществляется их стабилизация посредством ионных, координационных, ван-дер-ваальсовых и других взаимодействий между поверхностью наночастицы и высокополярными гидроксильными, а также карбонильными 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 наносистем от композитов на основе (со)полимеров ВТ.

ЭПР-мониторингом синтеза золотосодержащих наноккомпозитов при взаимодействии HAuCl_4 с полисахаридом КГ в водном растворе при комнатной температуре отслеживалось восстановление ионов золота с момента смешивания водных растворов КГ с HAuCl_4 до образования нульвалентных частиц (рис. 14). В момент смешения реактивов золото Au^{+3} находится в форме иона AuCl_4^- 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 HAuCl_4 . При добавлении щелочи NaOH этот широкий сигнал пропадает, процесс восстановления идет значительно быстрее, проходит через диамагнитную форму золота Au^+ и восстанавливается до Au^0 . В спектре уже полученного нанокompозита наблюдается сигнал с шириной 600-800 Гс и g -фактором 2.09-2.10, свидетельствующий об образовании наночастиц золота (AuНЧ).

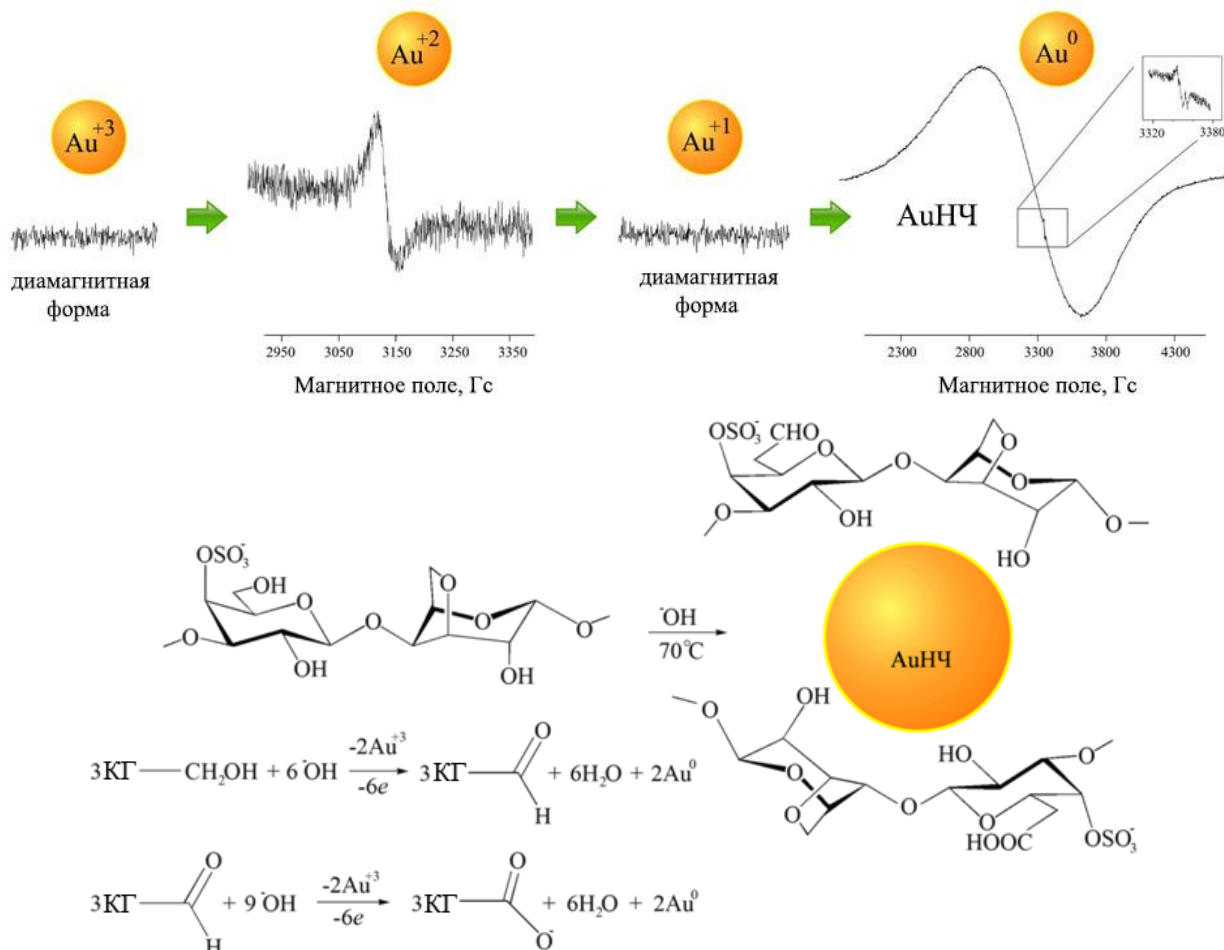


Рис 14. ЭПР-мониторинг синтеза золотосодержащего нанокompозита на основе матрицы КГ (на последнем рисунке справа приведен типичный спектр нанокompозита на основе КГ (Au -4.2%).).

Парамагнитные характеристики золотосодержащих нанокompозитов. Полученные препаративно золотосодержащие нанокompозиты с различными полисахаридными матрицами дают в спектрах ЭПР достаточно интенсивные сигналы (таблица 3, рис. 15). 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 органической матрицы. Широкие сигналы нанокompозитов 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 коротких временах релаксации.

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что широкие сигналы ЭПР металлсодержащих нанокомпозитов (600-800 Гс) могут быть отнесены к спиновому резонансу электронов проводимости и к ферромагнетизму однодоменных металлических наночастиц. Для оценки размера наночастиц использовалась известная теория Кавабата, 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_F – скорость Ферми, ΔH – ширина линии, M – атомная масса, Δg – разница между величиной g -фактора металла и g_e , полученного экспериментально. Расчетное значение параметра d варьируются в диапазоне 10-12 нм (таблица 4), что согласуется с данными ПЭМ (средний размер 5-10 нм) и РФА (6-16 нм).

Таблица 3. ЭПР-характеристики золотосодержащих нанокомпозитов.

Образец	Содер. металла, %	Диаметр*, нм	Широкий сигнал		Узкие сигналы	
			g -фактор	ΔH , Гс	g -фактор	ΔH , Гс
КГ-Au	2.8	10.5	2.120	590	2.0028 2.0000	8.2 2.0
КГ-Au	4.2	11.6	2.080	750	2.0029 2.0000	7.5 2.1
КГ-Au	5.6	11.7	2.050	740	2.0028 2.0000	8.4 2.5
КГ-Au	8.0	10.6	2.045	600	–	–
АГ-Au	11.0	11.5	2.094	730	2.0038	11.8
АГ-Au	16.0	11.3	2.068	700	2.0072	8.3
АГ-Au	6.1	11.4	2.060	720	2.0039	12.0
АГ-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

На широком сигнале наблюдаются один или два узких синглета (рис. 15, таблица 3). Эти сигналы относятся к радикальным центрам органической матрицы, генерируемым в том числе окислительно-восстановительными процессами при синтезе нанокомпозитов. Сигнал ($g \sim 2.005$ - 2.008 и (ΔH) 7-12 Гс), вероятно, относится к остаточным свободным радикалам, возникающих в результате более глубокого окисления альдегидов через карбоксилатные группы в карбоксилатные радикалы и их декарбоксилированные виды. Эти высокореактивные свободные радикалы стерически закрепляются в органической матрице и становятся стабильными аналогично другим кинетически стабильным радикалам. Другой сиг-

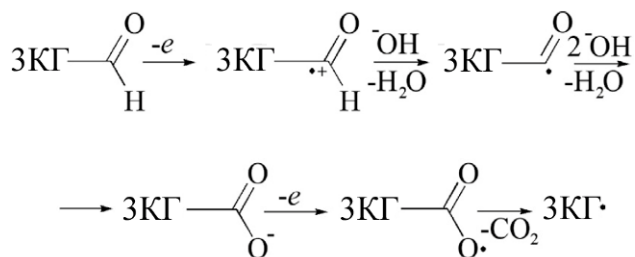
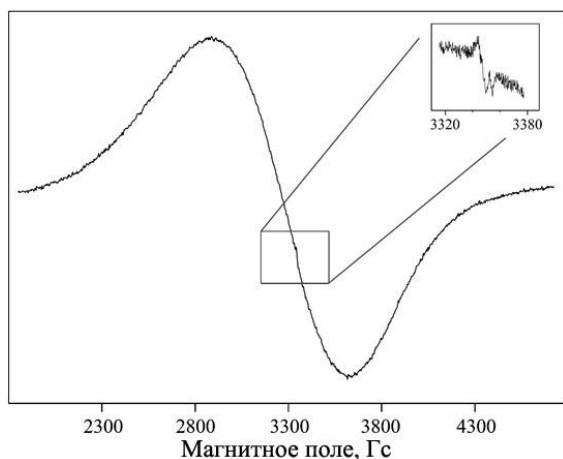


Рис. 15. ЭПР спектр нанокompозита на основе КГ с содержанием Au-5.6%.

нал ($g \sim 2.000$ и $(\Delta H) 2.0-2.5$ Гс) в случае КГ, можно отнести к ацильным радикалам. Эти радикалы являются промежуточными продуктами окисления альдегидной группы (рис. 15).

Магнитные железосодержащие нанокompозиты на основе природного арабиногалактана. Ферроарабиногалактан образует агрегативно устойчивые магнитные нанокompозиты, представляющие собой наночастицы магнетита, стабилизированные оболочкой полисахарида. Синтез композита осуществляется методом химической конденсации в реакции взаимодействия солей железа с аммиаком в среде водного раствора АГ (рис. 16). Железооксидные частицы в массе органической матрицы распределены достаточно равномерно и имеют узкое распределение по размерам – доля частиц с размерами 3-5 нм составляет 74%.

Спектры ЭПР исследуемых наносубстанций (таблица 4, рис. 17), представляют собой асимметричные широкие линии поглощения 500-700 Гс, свидетельствующие о небольших изменениях размеров и формы, образующихся наночастиц с варьированием содержания железа в нанокompозите от 1.0 до 6.4 %. Причем нанокompозиты с низким содержанием железа 1-3% дают в спектрах ЭПР две широкие линии, обусловленные магнетитом и оксидом железа (III). При больших количествах железа наблюдается один сигнал, обусловленный исключительно частицами магнетита. Эти данные позволяют сделать заключение,

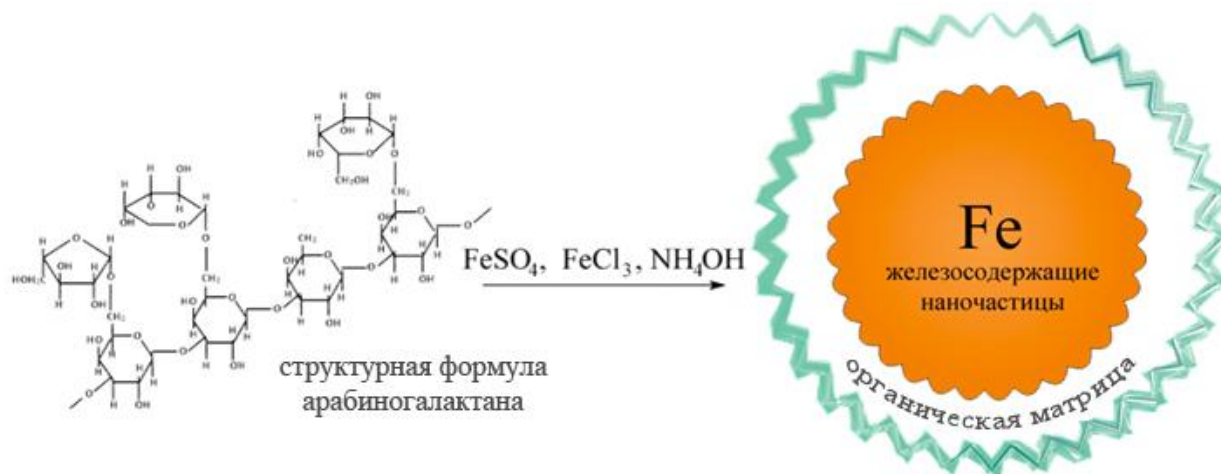


Рис. 16. Схема синтеза железосодержащих нанокompозитов на основе АГ.

Таблица 4. Характеристики спектров ЭПР и средний размер наночастиц железосодержащих нанокомпозитов на основе АГ.

Содержание Fe, %	Размер, нм	<i>g</i> -фактор	ΔH , Гс
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

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 исследуемых нанокомпозитов отмечается рост значений эффективного *g*-фактора и увеличение ширины линии с повышением содержания железа в органической матрице. 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 магнитной активности.

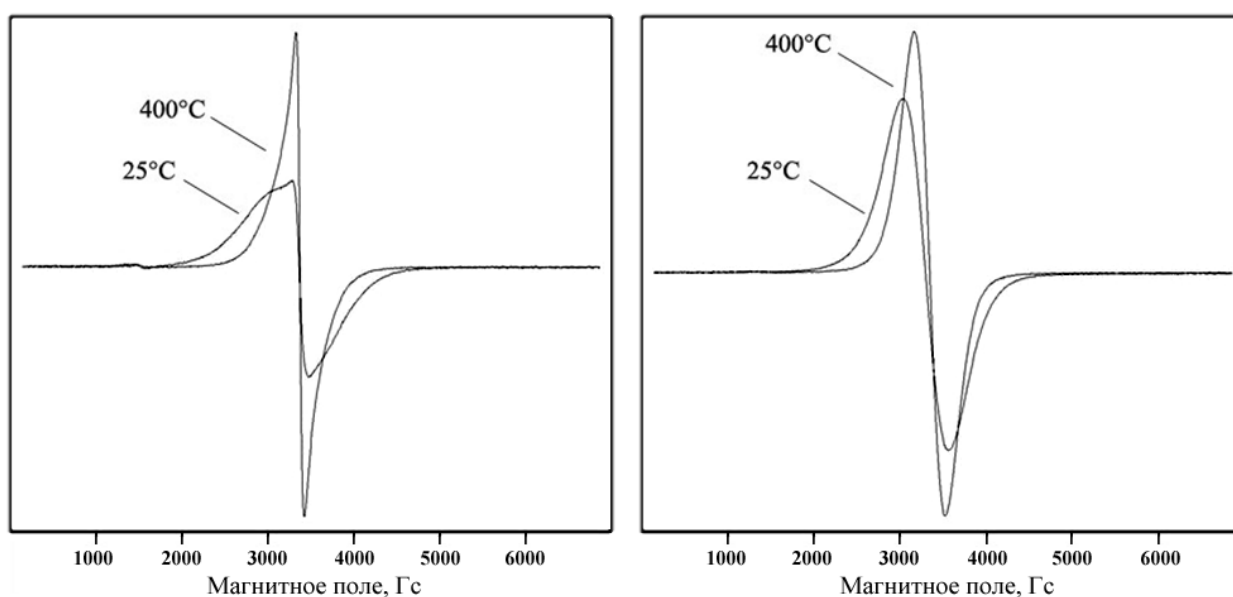


Рис. 17. Спектры ЭПР нанокомпозитов ферроарабиногалатана с содержанием железа 3.5% (слева) и 6.4% (справа).

Изучение карбонизации и развития металлсодержащей наносистемы в процессе термодеструкции. Рассмотрение дестабилизации наночастиц, деструкции композитов и изменение их магнитных свойств является логичным заключением настоящего исследования. Наиболее интересными являются фазовые переходные процессы наночастиц, а именно преобразования форм железоксидных частиц в динамике термических изменений из магнетита в маггемит, а затем в

гематит в условиях высокотемпературного окисления. Исследование динамики деструкции металлсодержащих органических нанокомпозитов было выполнено в процессе линейного подъема температуры непосредственно в резонаторе спектрометра ЭПР до 400 °С с привлечением методов синхронного термического анализа до 1000 °С с одинаковыми условиями скорости подъема температуры (рис. 18). Исходный АГ термически устойчив до 230 °С, однако 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 ширины и интенсивности обоих сигналов в пределах устойчивости 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 органической матрицы и частичной агломерации близкорасположенных наночастиц и 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 нанокомпозита. Дальнейшая деградация сопровождается началом окисления магнетита. И к 400 °С в спектрах ЭПР 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 (рис. 18). Однако для всех образцов в температурном интервале 230-260 °С имеется пик, который не смещается ни с изменением температуры, ни с ростом содержания

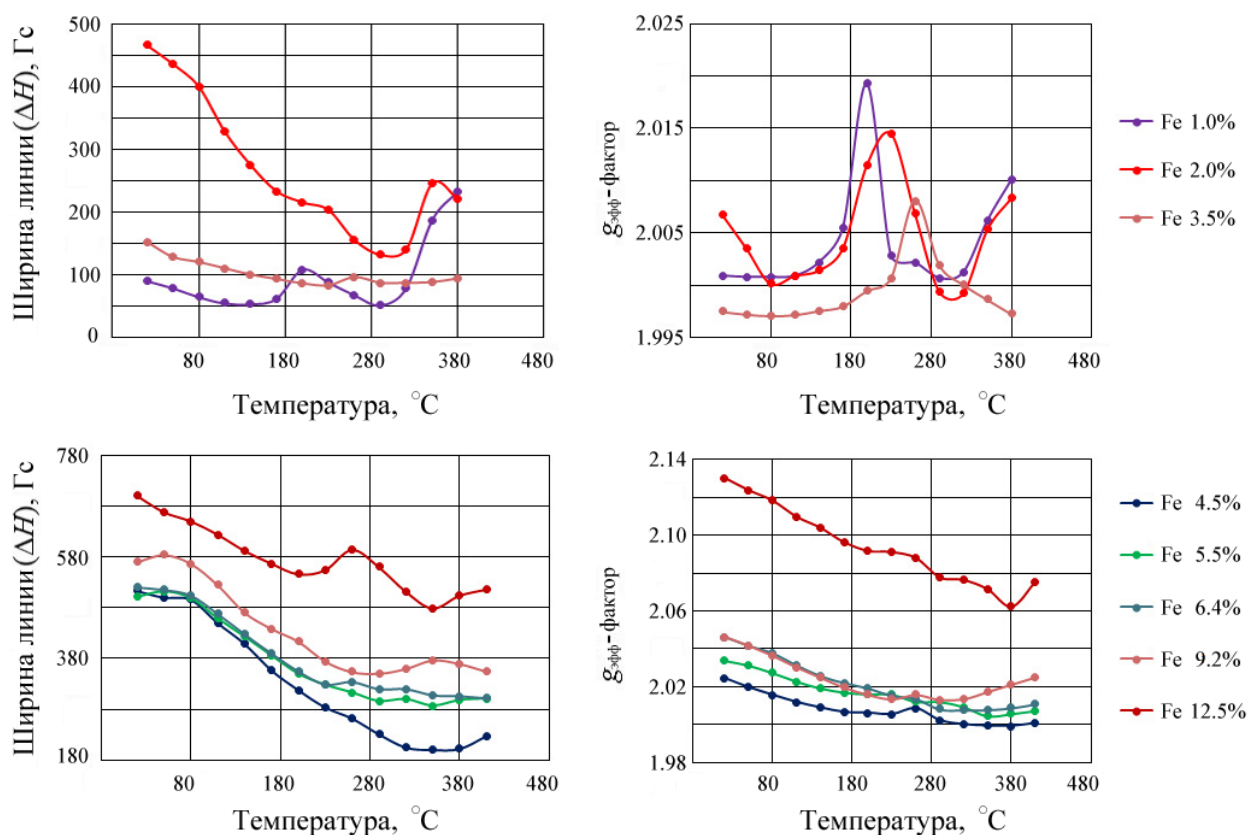


Рис. 18. Зависимость ЭПР характеристик железосодержащих нанокомпозитов от температуры.

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 ЭПР параметров. Однако, маггемит не устойчив к нагреву и с ростом температуры выше 300 °С необратимо трансформируется в устойчивый наноразмерный гематит.

ВЫВОДЫ

1. Впервые проведены систематические исследования парамагнитных свойств металлсодержащих нанокомпозитов на основе широкого ряда практически значимых органических матриц (синтетических (со)полимеров 1-винил-1,2,4-триазола, природных полисахаридов (арабиногалактан, κ-каррагинан, галактоманнан) и гуминовых веществ, выделенных из бурых углей, сланцев и пелоидов), содержащих серебряные, золотые и железоксидные 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 композита происходит в несколько этапов – с многоступенчатым восстановлением ионов металла с переходом из парамагнитного состояния через промежуточное диамагнитное до парамагнитного нуль-валентного состояния Me^0 , 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 металлсодержащих 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 О/С, 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 железистоокисных 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.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. Khutsishvili S. S. Paramagnetic properties and antioxidant activity of metal-containing bionanocomposites based on humic substances / 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
 9. Хуцишвили С. С. Структурные особенности серебросодержащих бионаноккомпозитов 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.
 10. 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.
 11. 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.
 12. 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.
 13. 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.
 14. 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.

Основные результаты получены с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.