**Время для изучения темы до 25.05.2020**

**Вопросы по выполнения задания – наставнику** Андрею Валерьевичу по ссылке <https://vk.com/id182241914>

Выполнение методик осуществляется после расчетов, приготовления растворов и настройки приборов. При возникновении вопросов сразу обращаться к преподавателю.

Задание: написать химические свойства всех видов оксидов, оснований, солей, кислот, простых веществ.

Получить навыки работы с химической посудой и приборами, можно непосредственно на практических занятиях, ниже приведены ссылки, на которых можно ознакомится с работой в химической лаборатории, техникой безопасности и химической посудой.

<https://www.youtube.com/watch?v=J4cLNoSh7Rk&t=85s>

<https://www.youtube.com/watch?v=xhWP2eyibZU>

<https://www.youtube.com/watch?v=Rymb6IILHhs>

Применяемое оборудование: магнитная мешалка, спектрофотометр.

Стеклянная химическая посуда: термостойкий стаканчик на 100 мл, стаканчик на 50 мл - 2 шт., пипетки на 2 и 5 мл, стеклянный пузырек с крышкой на 50 мл, пробирки - 4 шт., магнитик в термостойкой оболочке.

Растворы: дистиллированная вода, 0,001 М раствор HAuCl4, 1%-ный раствор цитрата натрия (Na3C6H507), 1М раствор NaCl, 1М раствор сахара.

Подготовка к выполнению лабораторной работы: ознакомиться с правилами техники безопасности при работе с химическими реактивами; освоить правила и технику безопасной работы с магнитной мешалкой с подогревом; изучить принцип устройства спектрофотометра и правила работы на нем; освоить правила использования компьютерной программы для расчета размера частиц, изучить разделы, рекомендованные в библиографическом списке.

Синтез наночастиц золота

Для химического синтеза наночастиц золота «мокрым способом» преимущественно применяют реакцию окисления-восстановления. Обычно в качестве исходного вещества используют тетрахлорауровую кислоту - HAuCl4.nH2O.

Восстановителями могут быть самые разнообразные реагенты: водород и водородсодержащие соединения, фосфор, хлористое олово, цитрат натрия, гидразин, спирты, этиленгликоль, крахмал, глюкоза, аскорбиновая кислота и другие. Восстановление проводят в присутствии стабилизирующих органических веществ - лигандов, которые могут также наделить наночастицы способностями к биораспознаванию, транспортировке и катализу.

На первой стадии роста наночастицы; здесь лиганды формально не участвуют в процессе, однако, их присутствие сказывается на размере частиц и придании им соответствующей формы.

На второй стадии происходит окончательная стабилизация наночастицы. Кинетические параметры реакций зависят от природы восстанавливающего агента и условий реакции.

В данной лабораторной работе для синтеза наночастиц золота используется цитратный метод. Отличительной особенностью этого метода является то, что цитрат-анион одновременно выступает в роли стабилизатора и восстановителя, поэтому концентрация этого иона играет критическую роль: её изменение одновременно влияет на скорость восстановления и на процессы роста частиц.

Кроме того, в результате реакции в растворе образуются продукты окисления цитрат-аниона - 1,3-ацетондикарбоновая и итаконовая кислоты:

H3C6H5O7 + HAuCl4 ^ Au + CO2 + H2C5H2O4 + H2C5H2O4 +HC1, 10

Присутствие этих кислот в растворе может вызвать необходимость дополнительной очистки золя. Во время синтеза цвет реакционной смеси изменяется. Первоначально слабо желтая окраска иона АиС14 исчезает, раствор становится темно синим, далее фиолетовым и окончательно рубиново-красным (наночастицы Аu).

Изменение цвета раствора указывает на структурные превращения, происходящие в системе. Методом пропускающей электронной микроскопии установлено, что бесцветный раствор, образующийся сразу после добавления цитрата, содержит золотые нанокластеры диаметром 3-5 нм.

В темно синем растворе формируется сложная структура, которую можно описать как разветвленная сеть из нанопроволок с диаметром 5 нм . В стадии темно фиолетового цвета возникают небольшие сегменты, которые образуются в результате разрыва основной разветвленной сети нанопроволок. Сферические наночастицы с диаметром 10-13 нм начинают откалываться от нанопроволок, когда раствор становится фиолетовым.

Окончательно золотые наносферы формируются, когда раствор становится рубиновокрасным. Как первичные нанокластеры само собираются в линейные цепочечноподобные образования – нанопроволоки.

Линейные формирования возникают в результате слияния этих наночастиц путём планарного контакта между гранями решетки. Усеченная угловая поверхность октаэдров запрещает объединение соседних граней в силу стерических препятствий. Это и приводит к формированию линейной структуры

По мере протекания процесса нанопроволоки увеличиваются в толщине, и, когда их диаметр приближается к ~8нм, система становится нестабильной и начинает фрагментироваться.

К этому времени концентрация ионов АuС14 истощается, и цитрат-ионы оказываются доминирующими. Они покрывают наночастицы, сообщая им отрицательный заряд, вызывающий сильный отталкивающий эффект, способствующий раскалыванию линейной структуры и образованию сферической формы. Для окончательного созревания золя и полной дезинтеграции частиц необходимо выдержать раствор при комнатной температуре в течение 10-15 мин. Благодаря этой процедуре предотвращается возможность сохранения слипшихся частиц в виде так называемых близнецов.

В основе метода лежит избирательное поглощение (абсорбция) электромагнитных излучений различных участков спектра атомом, ионом или молекулой анализируемого вещества. Поглощая квант света, атом, ион или молекула переходит в более высокое энергетическое состояние. Обычно это переход с основного, невозбужденного уровня на один из более высоких, возбужденных, уровней. Такие электромагнитные переходы вызывают появление в спектрах поглощающих частиц строго определенных полос поглощения. Вследствие поглощения излучения при прохождении его через слой вещества интенсивность излучения уменьшается. Адсорбция поглощенного исследуемым соединением света измеряется с помощью спектрофотометра, который измеряет изменение интенсивности света при разных длинах волн.

Оптические свойства растворов наночастиц золота. Поверхностный плазмонный резонанс

При взаимодействии электромагнитного излучения с металлическими наночастицами подвижные электроны проводимости частиц смещаются относительно положительно заряженных ионов металлов решетки. Это смещение носит коллективный характер, при котором движение электронов согласованно по фазе. Если размер частицы много меньше длины волны падающего света, то перемещение электронов приводит к возникновению диполя. В результате возникает сила, стремящаяся возвратить электроны в положение равновесия. Величина возвращающей силы пропорциональна величине смещения, как для типичного осциллятора, поэтому можно говорить о наличии собственной частоты коллективных колебаний электронов в частице. Если частота колебаний падающего света совпадает с собственной частотой колебаний свободных электронов вблизи поверхности металлической частицы, наблюдается резкое увеличение амплитуды колебания «электронной плазмы», квантовым аналогом которой является плаз мон. Это явление получило название поверхностный плазмонный резонанс (ППР).

В спектре поглощения света появляется пик. Для частиц благородных металлов с размером порядка 10-100 нм ППР наблюдается в видимой области спектра и в ближнем инфракрасном диапазоне. Его положение и интенсивность зависит от размера, формы наночастиц и локального диэлектрического окружения. Золотые наночастицы сферической формы с диаметром 10-25 нм имеют пик поглощения вблизи 520 нм .

Положение ППР в спектре изотропных сферических наночастиц золота относительно в малой степени зависит от размера частиц в отличие от частиц анизотропной формы. Например, золотые наностержни имеют анизотропную симметрию, и поэтому в спектре поглощения наблюдаются два пика, соответствующие поперечному и продольному плазмонам.

Поперечный плазмон дает абсорбционный пик при 520 нм, а продольный может проявляться в интервале от 600-1000 нм, т.е. в ближней инфракрасной области. Его положение определяется размерными факторами наностержня, а именно отношением длины к ширине.

Методика 1

Налейте 20 мл 0,001 М раствора НАиС14 в термостойкий стаканчик емкостью 100 мл. Внесите магнитик. Поставьте стаканчик на магнитную мешалку, предварительно нагретую до 1000 С. Включите перемешивание и нагрейте раствор до кипения при непрерывном интенсивном перемешивании (1400 об/мин).

После того, как раствор начнет кипеть, добавьте 2 мл 1%-ного (0,039M) раствора цитрата натрия (Na3C6H507). Продолжайте кипятить и непрерывно интенсивно перемешивать раствор до появления рубиново-красной окраски (~10 мин). Во время перемешивания старайтесь сохранять объём раствора постоянным, равным 22 мл, добавляя по необходимости небольшие порции дистиллированной воды с помощью пипетки на 5 мл. Отмечайте в журнале изменение цвета раствора, свидетельствующее о протекании химических и структурных превращениях в системе.

Когда раствор приобретет окончательный рубиновокрасный цвет, выключите нагревание и перемешивание. Снимите стаканчик с мешалки, охладите раствор при комнатной температуре и выдержите его при этой температуре еще 10-15 мин для окончательного созревания.

Методика 2

В стаканчике на 50 мл растворите 0,5 г столовой соли (NaCl) в 10 мл дистиллированной воды, чтобы приготовить 1М раствор. В стаканчике на 50 мл растворите 2г сахара в 10 мл дистиллированной воды, чтобы приготовить 1М раствор. В каждую из четырех пробирок поместите по 3 мл раствора наночастиц золота, полученного в секции А (пункт 3). Добавьте по 3 мл дистиллированной воды в каждую пробирку. С помощью капельницы внесите одномоментно 5-10 капель раствора NaCl в первую пробирку. Запишите свои наблюдения, сравнивая с исходным раствором.

Что произошло с наночастицами в растворе? С помощью капельницы внесите одномоментно 5-10 капель раствора сахара во вторую пробирку. Запишите свои наблюдения, сравнивая с исходным раствором. Выберите другое вещество и добавьте его в третью пробирку. Обсудите свой выбор с преподавателем. Перед добавлением вещества предскажите изменения (или их отсутствие) в растворе.

Методика 3

Получите от преподавателя две кварцевые кюветы с толщиной оптического слоя 1 см (обращаться осторожно: кюветы имеются в единственном экземпляре). Кюветы берите только за боковые грани. Кюветы должны быть предварительно вымыты водой, а при необходимости и спиртом. В одну кювету налейте на % её высоты (или до уровня боковой риски) дистиллированной воды, которая будет играть роль нулевого раствора. Во вторую кювету внесите полученный вами в части А пункте 3 раствор наночастиц золота. Убедитесь, что в обеих кюветах отсутствуют пузырьки воздуха. В противном случае заполните кюветы заново. Боковые грани и донышко кювет тщательно протрите фильтровальной бумагой. Поместите кюветы в кюветодержатель спектрофотометра.

Строго соблюдая инструкцию работы на спектрофотометре, снимите спектр исследуемого раствора. Отметьте положение максимума на спектре. Сравните полученный Вами спектр с литературными данными. По положению максимума на спектре сделайте вывод о форме и (качественно) размере наночастиц золота, присутствующих в растворе. Обработка и представление результатов.

Задание:

Представить расчеты по данным выше методикам (приготовление растворов, расчет конечного вещества, спектрофотометрические формулы для определения вещества).