

Полимер-иммобилизованные наноразмерные и кластерные частицы металлов

А.Д.Помогайло

*Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской области, факс (096) 515–3588*

Рассмотрены и систематизированы наиболее существенные данные об иммобилизации наноразмерных и кластерных частиц металлов в полимерных матрицах — как в макролигандах, так и в формирующихся *in situ*. Особое внимание уделено управляемой химической пассивации (стабилизации) чрезвычайно активных частиц коллоидных размеров с использованием высокомолекулярных соединений. Проанализированы пути формирования полимер-иммобилизованных наноразмерных частиц непосредственно в среде полимера, что позволяет получать композиции, характеризующиеся не только максимально равномерным распределением этих частиц в объеме, но и прочным химическим взаимодействием между компонентами. Детально обсуждены исследования в области полимераналогичных превращений — перспективного подхода к связыванию моно- и гетерометаллических кластеров, — а также проблемы полимеризации и сополимеризации кластерсодержащих мономеров как нового направления в физикохимии наноразмерных частиц. Рассмотрены особенности иммобилизации кластеров, полиядерных структур и наноразмерных частиц синтетическими полимерами и биополимерами. Описаны основные области применения получаемых продуктов и перспективы развития рассмотренного направления.

Библиография — 394 ссылки.

Оглавление

I. Введение	750
II. Общая характеристика, методы получения и некоторые свойства наноразмерных частиц металлов	751
III. Основные принципы и механизмы стабилизации наноразмерных частиц металлов полимерами	752
IV. Типичные процессы формирования и структура наноразмерных частиц металлов в полимерах	757
V. Полимераналогичные превращения при иммобилизации кластеров металлов	767
VI. Частицы металлов нанометрового размера, кластеры и полиядерные структуры, иммобилизованные в биополимерах и их аналогах	778
VII. Основные области применения полимер-иммобилизованных наноразмерных и кластерных частиц металлов	782
VIII. Заключение	784

I. Введение

Возможность совмещения в одном материале свойств полимеров и металлов и регулирование этих свойств посредством концентрационных изменений обсуждается достаточно давно.^{1,2} Развитие науки о полимер-иммобилизованных наноразмерных и кластерных частицах металлов стимулируется постоянно растущим интересом к данной проблеме во многих областях химии, физики и материаловедения. Уже создан ряд продуктов с уникальными механическими, электрофизическими, магнитными, оптическими, каталитическими, а зачастую и биологическими свойствами. На пути формирования этого направления можно выделить два этапа. Вначале основное внимание уделяли разработке удобных и воспроизводимых методов синтеза ультрамалых

частиц металлов нанометрового размера (наноразмерных частиц, параметр которых хотя бы в одном измерении составляет не более 100 нм), их совершенствованию и доведению до практического применения. Второй этап исследований связан с обнаружением эффективных путей стабилизации наноразмерных частиц (НРЧ) металлов с помощью полимеров.

Развитию таких исследований во многом способствовало создание металлополимерных (металлонаполненных) композиционных материалов (почти однофазных, достаточно гомогенизированных и сравнительно устойчивых систем), обладающих специфическими физико-механическими и эксплуатационными свойствами: повышенной тепло- и электропроводностью, высокой магнитной восприимчивостью, способностью экранировать ионизирующие излучения (в частности, такие материалы удовлетворяют основному требованию, предъявляемому к защитным экранам, обеспечивая при минимальном весе экрана заданное ослабление излучения). Металлополимерные композиционные материалы используют главным образом в электронной и радиотехнической промышленности для создания токопроводящих паст и клеев (в частности, трафаретов печатных плат), специальных покрытий (красок и лаков), фото- и рентгенорезисторов, рентгеноконтрастных полимеров, реомагнитных жидкостей, а также в приборо-, авиа- и ракетостроении. Не последнюю роль в широком распространении этих материалов сыграло и обнаружение специфических каталитических свойств у фор-

А.Д.Помогайло. Доктор химических наук, заведующий лабораторией металлополимеров ИХФЧ РАН. Телефон (096) 524–5020, e-mail: adpomog@icp.ac.ru

Область научных интересов: химия макромолекулярных металло-комплексов, физико-химия наноразмерных частиц и кластеров, катализ металлополимерными системами, металлополимерные композиции.

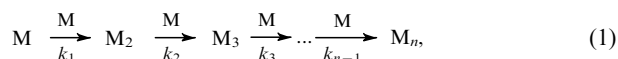
Дата поступления 28 августа 1996 г.

мирующихся продуктов,³ которые по своему поведению во многом схожи с полимер-иммобилизованными катализаторами,^{4,5} применение их в хемосорбционных и фотографических процессах (в том числе для получения магнитного проявителя в ксерографии, фоторегистрирующих сред), в процессах синтеза антифрикционных полимерных покрытий и т.д. Изучение взаимодействий в системах макролиганд—НРЧ может дать дополнительную информацию как об основном структурном элементе последних, так и об особенностях поверхности полимеров. Наконец, хорошо известно, что наноразмерные частицы некоторых металлов проявляют биологическую активность: их используют как эффективные лечебные средства и применяют в сельском хозяйстве.⁶ Известно, что многие многоядерные ферменты содержат кластеры металлов (т.е., по существу, ультрамелкодисперсные частицы), связанные с биополимерами.^{7,8} Таким образом прослеживается связь между НРЧ, иммобилизованными в синтетических полимерах, полимер-иммобилизованными кластерами и металлокластерами (полиядерными структурами), иммобилизованными в биополимерах.

К настоящему времени (особенно за последние 10–15 лет) накоплена разнообразная информация об основных методах получения, структуре и свойствам полимер-иммобилизованных НРЧ, которая, тем не менее, в достаточной мере не систематизирована. Некоторые возникающие при иммобилизации НРЧ и кластеров металлов в полимерах проблемы недавно рассмотрены на примере металлов платиновой группы.⁹

II. Общая характеристика, методы получения и некоторые свойства наноразмерных частиц металлов

Малые *n*-ядерные частицы — структурные элементы ультрадисперсных порошков — занимают промежуточное положение между кластерами и массивными металлами. По мере перехода от единичного атома в нульвалентном состоянии (М) к металлической частице, обладающей всеми свойствами компактного металла, система проходит через целый ряд промежуточных стадий



главными из которых являются образование кластеров и формирование НРЧ, характеризующихся малыми размерами морфологических элементов. Далее происходит образование устойчивых крупных частиц новой фазы. Процесс коллективизации электронов в формирующемся зародыше протекает самопроизвольно и по своей сути подобен образованию молекул из отдельных атомов. Определение «металлический» отражает лишь состав, а не природу этих частиц — промежуточных образований между металлической частицей и отдельными атомами металла. Кластеры образно называют эмбрионами металлов.¹⁰ Степень дисперсности оказывает определяющее влияние на их химическую активность, и по мере роста металлической частицы ее свойства существенно меняются. По размерам такие частицы могут быть разделены на три типа:¹¹ наноразмерные (ультрадисперсные) (от 1 до 30–50 нм),¹² высокодисперсные (от 30–50 до 100–500 нм) и микронные (от 100–500 до 10000 нм). Последние, как правило, состоят из отдельных частиц и их агломератов, представляющих собой моно- и поликристаллы фрактального типа. Частицы двух первых видов называют еще коллоидными, третьего вида — грубодисперсными. Приготовленные в нормальных условиях аэрозольные частицы металлов со средним размером ~ 50 нм имеют сферическую или почти сферическую форму благодаря их высокой поверхностной энергии.¹³

Довольно часто используют также термины «ультраамалые частицы», «нанокристаллы» (для обозначения наноразмерных металлических частиц, размер которых составляет от 2–5 до 50 нм),^{14,15} а также «коллоидные кристаллиты».¹⁶ Требования к размерам нанокристаллов в полимерных матрицах сводятся к следующему:¹⁷ их верхняя граница должна обеспечивать оптическую однородность композиции (рассеяние средой не происходит при размерах частиц меньше четверти длины волны света), а нижняя определяется самим фактом существования кристаллических частиц (граница перехода от кристаллической фазы к квазимолекулярной). Реже используют понятия «молекулярные агрегации» и «кристаллические кластеры».¹⁸

Разумеется, процесс, протекающий по уравнению (1), не сводится к простому механическому наращиванию числа атомов металла, принимающих участие в построении *n*-ядерных образований. Принято различать два вида НРЧ: кластеры, т.е. частицы упорядоченного строения, которые, как правило, состоят из 38–40 (иногда и больше) атомов металла (их размер 1–10 нм), и собственно НРЧ (неупорядоченное строение) с размерами 10–50 нм, включающие 10^5 – 10^6 атомов металла.

Известно, что для кластерных образований характерна немонокотная зависимость их свойств (например, ионизационных потенциалов, энергий связи, отнесенных к одному атому металла, межатомных расстояний, оптических и магнитных свойств, электронной проводимости, электрон-фононных взаимодействий и др.) от величины кластера, т.е. от количества атомов металла в нем. Именно этим и определяется существование так называемых «магических чисел» — дискретного набора чисел атомов (*N*), соответствующих образованию наиболее энергетически выгодных кластеров.¹⁹ Эти числа, равные 13, 55, 147, 309, 561, 923..., вычисляются по формуле²⁰

$$N = \frac{1}{3}(10n^3 + 15n^2 + 11n + 3).$$

Структура гомометаллических кластеров небольшого и среднего размера (3, 4, 5, 6, 10, 20, 38 атомов) установлена методами рентгеноструктурного анализа.²¹ Металлический остов кластеров построен в основном из циклов, каркасов и полиэдров. При переходе от кластеров к НРЧ немонокотность структур становится не столь заметной. И все же из-за некомпенсированности связей атомов, находящихся в приповерхностных слоях, т.е. имеющих соседей преимущественно с одной стороны (они составляют существенную долю от общего числа атомов в частице), симметрия в распределении действующих на них сил нарушается. Такие «лигандодефицитные» атомы по своим свойствам становятся в определенной степени подобными поверхностным атомам кристаллов. Расположение атомов на границе раздела фаз, их взаимодействие с соседними атомами и движение вблизи граней предопределяют нарушение трансляционной симметрии в кристалле, сильную анизотропию, выраженный ангармонизм колебаний и т.п.^{10,13,22–25} В результате возрастает адсорбционная способность таких атомов, повышаются возможности ионного и атомного обмена, контактных взаимодействий структурных элементов и т.п. Однако из-за невозможности разграничения объемных и поверхностных свойств частиц возникают большие сложности в интерпретации их поведения. Кроме того, если параметры структурных элементов частиц хотя бы по одному направлению соизмеримы с корреляционным радиусом того или иного химического или физического явления (например, с длиной свободного пробега электронов, фононов, длиной когерентности в сверхпроводнике, размерами магнитного домена или зародыша новой фазы и т.д.) или меньше этого радиуса, в подобных системах либо в реакциях с их участием, как правило, проявляются так называемые размерные эффекты.

Таким образом, НРЧ с чрезвычайно развитыми межфазными поверхностями обладают избыточной по сравнению с однородными материалами энергией, и их часто называют энергонасыщенными системами. Их изучением занимается интенсивно развивающаяся новая ветвь науки — физико-химия наночастиц (иногда ее называют также нанохимией и физикой кластеров). Поскольку успехи в этой области тесно связаны с разработкой методов синтеза НРЧ, кратко остановимся на основных из них.

Диапазон способов получения НРЧ весьма широк. Сформировались два основных подхода: физический и химический. В рамках первого из них наибольшее распространение получили конденсационные методы, заключающиеся в «сборке» наноразмерных частиц из отдельных атомов металла. Атомы металла постепенно объединяются в частицы, и после достижения ими определенного размера и появления резко выраженной физической поверхности раздела эти частицы становятся зародышами новой фазы. Разновидностями конденсационных методов являются прямое испарение металлов, в том числе с использованием ячеек Кнудсена, индукционный нагрев, конденсация с применением техники низких температур, распыление и электронная бомбардировка, конденсация в дуговых разрядах и в плазме, взрыв проводников и др. Эти способы чаще взаимно дополняют друг друга, чем конкурируют между собой. Реже используют методы получения НРЧ диспергированием грубодисперсных частиц (коллоидные мельницы, встряхивающие аппараты, ультразвуковое, высокочастотное и электродуговое дробление и т. п.).

Из химических методов наиболее распространен способ восстановления соединений металлов в растворе в присутствии различных стабилизаторов, используемый уже более ста лет. Восстановителями служат алюмогидриды, боргидриды, аминобораны, гидразин и его производные, гипохлориты, формалин, соли шавелевой или винной кислот, гидрохинон, декстрин, ряд других соединений (например, H_2O_2 , H_2S , CO , CS_2 , NO , SnCl_2), а чаще всего водород. К химическим методам относятся и всевозможные способы пиролиза не слишком стабильных соединений металлов (карбониллов, формиатов, оксалатов и других металлоорганических соединений), различные варианты криохимического синтеза, а также плазмохимические методы. Как правило, общим недостатком химических методов является образование полидисперсных коллоидов с широким распределением частиц по размерам.

Особо следует выделить новое направление в физикохимии НРЧ — химию «гигантских» кластеров. За последние годы разработаны методы синтеза соединений со связью металл—металл, нуклеарность которых может достигать нескольких сотен единиц,[†] например, $\text{Pd}_{561}\text{Phen}_{60}(\text{OAc})_{180}$ или $\text{Pd}_{561}\text{Phen}_{60}(\text{PF}_6)_{60}\text{O}_{60}$ (см. ^{26,27}) и даже Pd-1415 (см. ¹⁰). По существу, такие огромные кластеры представляют собой НРЧ, покрытые лигандной оболочкой, защищающей их от воздействия внешней среды.

Из-за экстремальных условий синтеза и большой удельной поверхности НРЧ, характеризующихся малым размером морфологических элементов, возможны изменения их физико-химических свойств и даже искажения атомной структуры.²² Очень высокие (или очень низкие) температуры, большие скорости процессов, различные внешние воздействия (например, быстрая конденсация, закалка) благоприятствуют образованию неравновесных, «замороженных» состояний в растущих n -ядерных частицах.

[†] Строго говоря, такие огромные кластеры не являются индивидуальными соединениями, а включают частицы разного размера и состава в пределах узкого распределения (подобно молекулярно-массовому распределению полимеров). Описывающие их идеализированные формулы усреднены по статистическому ансамблю.

Развитая межфазная поверхность, избыточная энергия поверхностных атомов, пониженные энергии активации различных реакций способствуют чрезвычайно высокой химической активности НРЧ. Поэтому энергонасыщенные НРЧ, получаемые в сильно неравновесных условиях, энергично взаимодействуют с компонентами среды, в которой они формируются.[‡] В инертной атмосфере тоже, как правило, происходит самопроизвольное агрегирование, приводящее в конце концов к образованию порошка обычной дисперсности. Иногда исключительно высокая химическая активность НРЧ полезна, но чаще она создает ряд проблем, связанных с их стабилизацией при транспортировке и хранении. Поэтому весьма актуальным является поиск эффективных способов химической пассивации НРЧ. Решение этой проблемы во многом облегчается высокой адсорбционной способностью таких частиц по отношению к высокомолекулярным соединениям.

III. Основные принципы и механизмы стабилизации наноразмерных частиц металлов полимерами

Взаимодействия между НРЧ и адсорбированными макромолекулами — важнейший раздел современной науки о полимерных коллоидах, исследующей закономерности возникновения дисперсных систем с сильно развитой межфазной поверхностью, их кинетическую и агрегативную устойчивость, разнообразные поверхностные явления на межфазных границах и адсорбцию макромолекул из жидких сред на твердых поверхностях.²⁸ Адгезия между полимерами и металлами определяется целым рядом факторов, наиболее существенными из которых являются природа молекулярных сил, дефектность поверхности НРЧ, внутренние напряжения и электрические заряды. От этих факторов зависит механизм взаимодействия полимер—металл.^{28–30} Для описания взаимодействия полимер—металл наиболее применима теория «молекулярного припоя» (так называют сильные адгезионные взаимодействия между компонентами),³¹ в основу которой положены представления о структурно-механических факторах устойчивости дисперсных систем и пространственных сеток типа коагуляционных структур.

Формально коллоидная система состоит из непрерывной фазы — дисперсионной среды (полимер), в которой распределены НРЧ, представляющие собой дисперсную фазу. Коллоидная система называется устойчивой, если дисперсная фаза существует в виде отдельных изолированных частиц в течение достаточно длительного времени (нескольких месяцев или даже лет).[§] Иногда седиментационную устойчивость оценивают по наличию осадка после центрифугирования (например, после центрифугирования коллоидной системы Pt —поливинилацетат (ПВА) с ускорением 6000 g в течение 20 мин). Варьируя g и время центрифугирования, можно управлять размерами коллоидных частиц в системе Pt —ПВА.³⁷

Различают два типа стабилизированных полимерами коллоидов: лиофобные и лиофильные. Первые характеризуются настолько слабым взаимодействием дисперсной среды с дисперсной фазой, (такие коллоиды неустойчивы в

[‡] Изменение свободной энергии при диспергировании однородного металла объемом V до частиц радиуса r равно

$$\Delta F(r) = \frac{\sigma V}{r},$$

где σ — возрастание свободной энергии системы при образовании единицы новой межфазной поверхности.

[§] Теория обеспечения полимерами устойчивости коллоидных частиц достаточно подробно рассмотрена в монографиях ^{32–36}. Здесь мы ограничимся обсуждением только тех вопросов, которые имеют отношение к полимер-иммобилизованным НРЧ.

термодинамическом смысле), что возникающее между частицами притяжение приводит к их агрегации. Тем не менее наличие заметного барьера отталкивания и удаленность частиц друг от друга в принципе способны замедлить процесс агрегации, так что система может практически неограниченно оставаться устойчивой (кинетическая стабильность). Иногда эти коллоиды называют термодинамически метастабильными. Обычным способом достижения кинетической стабильности в случае лиофобных частиц является электростатическая стабилизация. Леофильные системы, наоборот, являются термодинамически устойчивыми, т.е. для них свободная энергия смешения Гиббса отрицательна и диспергированное состояние можно охарактеризовать как низкоэнергетическое. Агрегативная устойчивость таких частиц достигается за счет сольватации.

Агрегацию (агрегирование) таких систем называют коагуляцией, если образуются плотно упакованные агрегаты, и флокуляцией, если частицы оказываются разделенными между собой полимером. Коагуляцию НРЧ на полимерных поверхностях иногда называют гетероадагуляцией. Незаряженные частицы быстро коагулируют за счет дисперсионного притяжения (лондоновские силы). Этот процесс описывается константами скорости быстрой коагуляции по Смолуховскому: $k_c = 4kT/\eta$ (k — константа Больцмана, T — температура, η — вязкость дисперсионной среды). Константы k_c характеризуют дальнodelствующее притяжение между коллоидными частицами. Ван-дер-ваальсово притяжение между отдельными атомами или молекулами распространяется лишь на расстояние в несколько десятых долей нанометра. Однако в рассматриваемых системах имеет место многоядерное (многоцентровое) взаимодействие: каждый атом или молекула одной НРЧ притягивает каждый атом другой частицы, состоящей из 10^6 – 10^{10} атомов. Сила взаимодействия частиц дисперсной фазы в коагуляционных структурах оценивается в среднем величиной 10^{-10} Н на один контакт. В результате сложения огромного числа всевозможных межатомных взаимодействий между НРЧ возникает значительное притяжение.

Потенциальную энергию притяжения U_r между двумя сферами таких частиц радиусом r при минимальном расстоянии между их поверхностями l_0 можно описать следующим упрощенным уравнением:

$$U_r \approx \frac{Ar}{12l_0} \text{ при } r \gg l_0,$$

где A — эффективная константа Гамакера, имеющая размерность энергии. По порядку величины константа A близка к параметру kT для латексных частиц, хотя в случае дисперсий металлов она может иметь и более высокие значения. Например, для полиметилметакрилата (ПММА), полистирола (ПС), Ag и Al_2O_3 константа A равна $6.3 \cdot 10^{-20}$, $6.15 \cdot 10^{-20}$, $40.0 \cdot 10^{-20}$ и $15.5 \cdot 10^{-20}$ Дж соответственно.³⁸ Для сравнения заметим, что энергия притяжения двух латексных частиц размерами по 120 нм каждая составляет ~ 10 кТ на расстоянии 1 нм и 2 кТ на расстоянии 5 нм. При отсутствии отталкивания между частицами этого было бы вполне достаточно для коагуляции, так как по абсолютной величине энергии притяжения превышают тепловую энергию частиц, равную $\sim \frac{3}{2}kT$ для трех трансляционных степеней свободы.

Таким образом, можно полагать, что в рассматриваемых системах область ван-дер-ваальсового притяжения распространяется на расстояния до 5 нм. Величина лондоновского притяжения и расстояние, на котором оно действует, являются определяющими факторами при выборе путей стабилизации таких частиц.³² Дальнедействие сил притяжения существенно ограничивает возможности стабилизации. Поэтому для обеспечения устойчивости НРЧ необходимо, чтобы силы отталкивания между частицами действовали на

расстояниях, соизмеримых с дальнедействием сил притяжения. Коагуляция наступает в изоэлектрической точке (когда заряд частицы становится равным нулю).

Для стабилизации «безлигандных» кластеров применяют матрицы инертных газов, низкие температуры и поверхностно-активные вещества (ПАВ). Гидрофобные НРЧ гомогенно диспергируют внутри ядра мицелл при концентрациях ПАВ выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ). При более низких концентрациях стабилизацию осуществляют посредством адсорбции ПАВ на поверхности НРЧ.

Наибольшее значение имеют электростатический и полимерный способы стабилизации (иногда их называют также зарядовой и стерической стабилизацией). Последнюю осуществляют путем адсорбционного покрытия поверхности НРЧ макромолекулами.

Известно, что размеры НРЧ золота в присутствии кватернизованного поли-4-винилпиридина (П4ВП) увеличиваются, что свидетельствует о хемосорбции на них макрокатионов и об образовании «растворимого комплекса».³⁹ Средний гидродинамический радиус таких стабилизированных частиц (21 ± 0.5 нм) превышает гидродинамический радиус НРЧ в воде, который составляет 13 ± 0.5 нм (рис. 1). Согласно данным работы³⁷ средний гидродинамический радиус частиц Pt, стабилизированных ПВА с молекулярной массой 60 000, составляет 10.5 нм, причем размеры частиц металла малы по сравнению с толщиной защитного окружения.

Возможность полимерной стабилизации определяется тем, что пространственные размеры даже сравнительно низкомолекулярных соединений сопоставимы с диапазоном действия сил лондоновского притяжения между частицами или превышают его. Если предположить, что «диаметр» макромолекулы линейного полимера совпадает со среднеквадратичным расстоянием между ее концами, то соотношение между радиусом частицы и молекулярной массой полимера (M_r) можно передать выражением³²

$$\langle r^2 \rangle^{0.5} \approx 0.06 M_r^{0.5}.$$

Для полимеров с $M_r = 10^4$ $\langle r^2 \rangle^{0.5} = 6$ нм, а при $M_r = 10^5$ эта величина составляет уже 20 нм.

Таким образом, молекулы полимеров с $M_r > 10^4$ имеют как раз такие размеры, которые необходимы для стабилизации коллоидных частиц (разумеется, нужно так же, чтобы макромолекулы вызывали отталкивание частиц). Еще одним необходимым условием стабилизации является способность полимера смачивать поверхность НРЧ, а это, в свою очередь, зависит от характера взаимодействия полимерной среды с активными центрами поверхности.

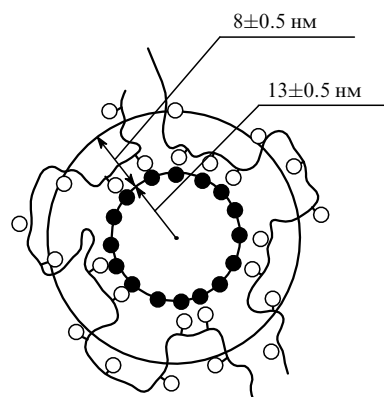


Рис. 1. Строение «растворимого полиэлектролитного комплекса», образованного частицей золота и макромолекулами поликатиона.³⁹

Стерическая стабилизация частиц может осуществляться по двум различным механизмам. Первый механизм предполагает прикрепление макромолекул к поверхности частиц, например, путем прививки или физической адсорбции. При этом независимо от формы макромолекул, находящихся на поверхности НРЧ (развернутой или глобулярной), их взаимодействие определяется количеством полярных групп адсорбированного полимера на единице поверхности. Второй механизм стабилизации основан на хемосорбции макромолекул из раствора. Довольно часто (особенно в биополимерных системах, см. гл. VI) применяют комбинированный метод электростерической стабилизации, когда либо поверхность частицы, либо полимер оказываются заряженными.

Механизмы стабилизации окончательно не выяснены ввиду их сложности. Следует учитывать, что в системе одновременно протекают и взаимно влияют друг на друга процессы укрупнения частиц и адсорбции макромолекул на поверхности как исходных, так и формирующихся частиц. При этом агрегативная устойчивость зависит от соотношения констант скоростей коагуляции и адсорбции. Количество зольа, коагулировавшего на единице поверхности за определенное время, рассчитывают по уравнению⁴⁰

$$q = \frac{(c_0 - c_p)V_1 S_1}{m_2 S_2},$$

где c_0 и c_p — соответственно начальная и равновесная массовые концентрации зольа металла, V_1 — его объем, m_2 — масса полимера, S_1 и S_2 — удельные поверхности зольа металла и полимера соответственно. В большинстве случаев «сорбционное равновесие» устанавливается за несколько часов, а рассчитанные изотермы сорбции имеют S-образный характер и в области малых концентраций НРЧ аппроксимируются уравнением Ленгмюра в линеаризованной форме. Из этого следует, что поверхностные слои металлических частиц на полимере формируются по типу молекулярной сорбции.

Моделирование адсорбционно-коагуляционных процессов представляет собой весьма сложную задачу. Ограничимся лишь простым перечислением наиболее значительных эффектов.³² В случае присоединенных макромолекул наблюдаются упругая гомостерическая и усиленная стерическая стабилизация, флокуляция (фазовое разделение, вытеснительная коагуляция, кристаллизационная коагуляция) и гетеростерическая стабилизация (селективная флокуляция, гетерофлокуляция, фазовое разделение). В случае свободных макромолекул происходят вытеснительная стабилизация, флокуляция и фазовое разделение. Эффективность процессов сорбции, к которым относится и коагуляция НРЧ, определяется общим балансом поверхностных сил при взаимодействии фаз разной природы.⁴¹ Стабилизирующее действие полимера, часто называемое экранированием защитным коллоидом,⁴² является следствием адсорбции макромолекул на поверхности НРЧ. Макромолекулы, обволакивая НРЧ, делают их менее чувствительными к действию электролитов.

Попытки количественной оценки стабилизирующей способности полимеров восходят ко временам Фарадея (1857 г.), изучавшего влияние желатина на изменение цвета зольа золота от красного до голубого при добавлении NaCl. Это явление связано со способностью растворимых полимеров предотвращать коагуляцию зольа электролитом.

Для характеристики различных биополимерных стабилизаторов было введено понятие «золотого числа», исчисляемого количеством полимера (в мг), способного предотвратить флокуляцию 10 мл зольа золота при добавлении 1 мл 10%-ного раствора NaCl. Чем меньше «золотое число», тем более эффективно полимер предотвращает коагуляцию дисперсной фазы. И хотя к таким эмпирически установленным «числам» (а их известно уже более десяти) часто относятся скептически (см., например, монографию¹), мы полагаем, что они могут приносить определенную пользу

при сопоставительном анализе. Приведем для сравнения «золотые числа» для желатина, альбумина, гуммиарабика и декстрина: 0.005–0.01, 0.1–0.2, 0.15–0.25 и 6–20 соответственно.

Защитную способность полимера, т.е. его способность стабилизировать коллоиды, иногда оценивают массой золота (в г), которое стабилизируется 1 г полимера, добавленного к 1%-ному водному раствору NaCl.⁴³ Для желатина, поливинилпирролидона (ПВП) со средней степенью полимеризации $P = 3250$, поливинилового спирта (ПВС, $P = 500$), полиакриловой кислоты (ПАК) и полиэтиленimina (ПЭИ) защитная способность полимера составляет 90, 50, 5, 0.07 и 0.04 соответственно. Способность полимера стабилизировать дисперсию увеличивается с повышением его защитной способности. Для оценки стабилизирующей способности полимера пользуются также величиной критической концентрации KCl ($c_{KCl} \cdot 10^3$), которая необходима чтобы изменить окраску золотого зольа с красной на голубую в присутствии полимера определенной концентрации ($1.0 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$). Важно, что c_{KCl} зависит от молекулярной массы полимера. Например, $c_{KCl} \cdot 10^3$ изменяется от 12.5 в отсутствие полимера до 18, 22, 47 или 480 в присутствии полиэтиленоксидов (ПЭО) с молекулярными массами 600, 4000, 6000 и 9000 соответственно.

В ряде классических исследований установлены физико-химические основы существования зольа золота, их морфология и структура.⁴

Прочность и жесткость защитных слоев, их пространственная протяженность, а также и способ присоединения полимера к частицам, служат важнейшими характеристиками стабилизирующего действия. Полиэлектролиты или сравнительно жесткие неионные макромолекулы могут адсорбироваться либо одним концом («хвосты»), либо обоими концами («петли»). Адсорбция в виде петель наиболее типична для гомополимеров. Как правило, гомополимеры редко применяют в качестве стерических стабилизаторов, поскольку они вытесняются из зоны взаимодействия в процессе броуновских столкновений частиц. Однако их эффективность существенно повышается, если в них самих либо на поверхности стабилизируемых частиц имеются центры специфического взаимодействия, как, например, у полинуклеотидов, обладающих в нативном состоянии сложной архитектурой (вторичной, третичной и даже четвертичной). Такие соединения осуществляют одновременно и электростатическую, и полимерную стабилизацию. Иногда подобный механизм реализуется и при стабилизации кластеров синтетическими полимерами.⁴⁵

Радиационно-химическое восстановление ионов Ag^+ в водных слабощелочных растворах сопровождается окрашиванием их в ярко-синий цвет в присутствии полиакриловой кислоты (ПАК).^{46,47} Образующееся «синее серебро» обладает высокой устойчивостью даже на воздухе и может быть выделено в чистом виде при упаривании воды. Это явление вызвано стабилизацией серебра ПАК. В щелочном растворе молекулы ПАК за счет отталкивания COO^- -групп развора-

⁴ Известны два основных подхода к получению стабильных монодисперсных зольа коллоидного золота:⁴⁴ а) дезинтеграция металлического Au электрической дугой в жидкой среде и б) восстановление галогенидов золота (чаще всего HAuCl_4) цитратом натрия при 100°C или под действием ультразвука, пульсационного или лазерного радиолитиза. В стандартном цитратном золье частицы золота заряжены отрицательно, что обусловлено сильной адсорбцией ионов цитрата, заряд которых уравнивается слабо связанными катионами натрия. Заряд частиц золота может быть и положительным, если удалить цитрат пропусканием через ионообменную колонку и затем обработать раствор *N*-гексилпиридинийполиэтиленбромидом. Положительно заряженный полимер прочно адсорбируется на золоте (размер частиц зольа 10–20 нм), а противоионом является анион брома.

чиваются в цепи и ионы Ag^+ получают возможность активно взаимодействовать с COO^- -группами. Дальнейшее восстановление ионов Ag^+ приводит к образованию кластеров.

Еще одним примером может служить стабилизация частиц $\text{Fe}(\text{OH})_3$, включающих до 120 атомов железа,[†] в присутствии ПВС или поливиниловых эфиров с различной степенью полимеризации (рис. 2).

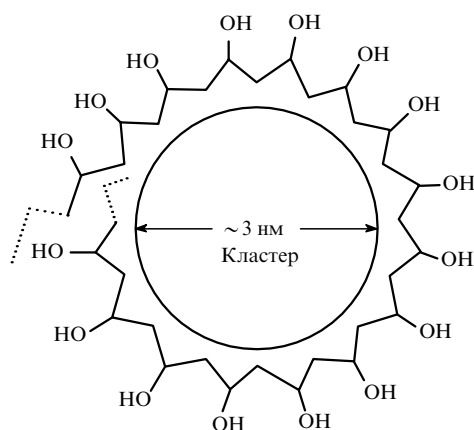


Рис. 2. Комплексы-«включения», состоящие из ПВС и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -подобных кластеров.

Оптимальными синтетическими стабилизаторами являются амфипатические полимеры — блок- или привитые сополимеры, один из фрагментов которых («якорь») представляет собой полимер, не растворимый в дисперсионной среде, тогда как второй, наоборот, растворим в ней. Характерным примером может служить полистирол-блок-полибутилен, подвергнутый эпексидированию с последующей модификацией различными нуклеофилами.⁴⁸ Так, в толуольных мицеллах такого сополимера растворяются соли благородных металлов, а также Cu и Zn , которые не растворимы в чистом толуоле. Формирующиеся полимер-стабилизированные НРЧ имеют размеры ~ 10 нм и характеризуются низкой полидисперсностью. Менее эффективны статистические сополимеры.

Якорные фрагменты, как правило, присоединяются к частицам или в результате физической адсорбции (под которой упрощенно понимаются процессы, обусловленные действием сил Ван-дер-Ваальса, дипольными взаимодействиями или образованием слабых, легко разрушающихся водородных связей), или в результате хемосорбции (вызываемой образованием сильных специфических связей электростатической или ковалентной природы или кислотно-основным взаимодействием). Стабилизирующие фрагменты обеспечивают стерическую защиту благодаря взаимному отталкиванию между ними. Это происходит следующим образом. При сближении частиц в процессе броуновского движения на фрагменты начинает действовать напряжение сжатия адсорбционных полимерных слоев (при соударении частиц взаимопроникновение полимерных цепей мало либо его совсем нет). Для выхода из области напряженного сжатия макромолекулы необходимо либо десорбировать, либо переместить по поверхности из зоны напряжения, что требует больших энергетических затрат.

Разумеется, в реальных системах сравнительно часто предельная адсорбция полимерных цепей не достигается и

имеются участки поверхности, не насыщенные макромолекулами. Кроме того, иногда напряжения сжатия бывают достаточными для десорбции макромолекул, в этих случаях перемещение цепей приводит к концентрированию их на отдельных участках общей поверхности, и этот процесс сопровождается уменьшением энтропии поверхности. Кроме того, необходимо учитывать дефектность любой металлической поверхности, в частности, почти неизбежное наличие на ней оксидной пленки, свойства которой сильно зависят от природы металла. В результате происходит усиление адгезии как за счет образования водородных связей между отдельными звеньями макроцепи и оксидной пленкой, так и вследствие «затекания» полимера в дефекты или в сравнительно рыхлый слой оксида. Более того, если полимер содержит гидроксильные, карбоксильные и другие функциональные группы, то появляется возможность гетерогенных химических взаимодействий. В результате той или иной предварительной обработки (лиофилизации) поверхности НРЧ либо полимера реагентами могут появляться участки с повышенной электронной плотностью. Они выступают в роли центров, на которых предпочтительно образуются зародыши НРЧ. Так, обработка желатина бромом облегчает его декорирование золотом.⁴⁹

Следует также учитывать, что иономеры проявляют выраженную тенденцию к ассоциации ионных групп, которые образуют ионные области как отдельную микрофазу в гидрофобном полимере. Например, в перфторалкилсульфоновой кислоте (коммерческое название «Nafion») обнаружены⁵⁰ морфологические образования, в которых имеются сформированные сульфонатными группами ионные области диаметром 3–4 нм. Эти домены связаны между собой гидрофильными каналами диаметром ~ 1 нм, и окружены фторуглеродной матрицей (рис. 3). Именно в таких областях концентрируются ионные центры, которые служат предпочтительными местами для формирования металлокластеров.⁵¹ В матрицах подобного типа наблюдается ограниченная диффузия НРЧ. Так, в порах сольватированных полимерных сеток при комнатной температуре коэффициент ограниченной диффузии частиц гидроксида железа (3–9 нм) превышает $2 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (см. ⁵²).

Завершая краткое обсуждение путей стабилизации НРЧ полимерами, остановимся на следующих моментах.

Хотя основные теоретические положения, касающиеся формирования и стабилизации коллоидных дисперсий, относятся главным образом к полимерным эмульсиям (латексная полимеризация виниловых и диеновых мономеров, направленный подбор состава эмульсионных красок и поверхностных покрытий и др.), их, по всей вероятности, вполне можно применить и к НРЧ. Различия должны носить скорее количес-

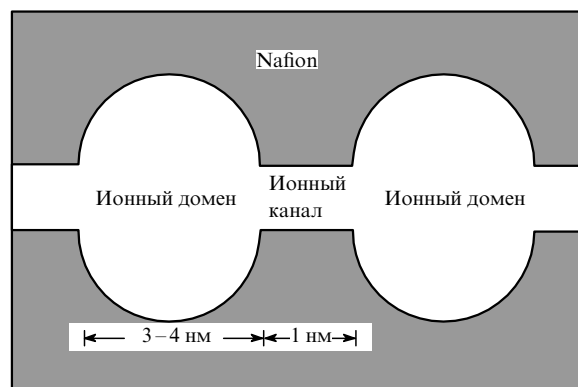


Рис. 3. Схематическое изображение ионных доменов в ионообменной смоле «Nafion».

[†] Гидролиз Fe^{3+} в водных растворах приводит к выпадению в осадок частиц $\text{Fe}_x(\text{OH})_{3-x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, в которых значения x и n зависят от реакционных условий; иногда вместо $\text{Fe}(\text{OH})_3$ образуется $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ со средним размером частиц 2 нм.

твенный, чем качественный характер. В частности, как уже отмечалось, силы притяжения между частицами дисперсий органических полимеров значительно меньше, чем между частицами металлов, их оксидов и солей (ср. приведенные выше значения констант Гамакера).

Количественная теория стабилизации коллоидных частиц основана на анализе разбавленных коллоидов, одним из основных свойств которых является кинетическая (седиментационная) устойчивость. В случае же концентрированных, а тем более высококонцентрированных (содержащих до 80% порошка металла) систем участие частиц дисперсной фазы в броуновском движении не играет решающей роли. Согласно авторитетному мнению П. А. Ребиндера, их отличительные особенности — сильно развитая межфазная поверхность и высокая концентрация дисперсной фазы в жидкой дисперсионной среде — приводят к главному следствию: в концентрированных системах в результате сцепления частиц внутри дисперсной фазы самопроизвольно возникают термодинамически устойчивые пространственные структуры.³¹ Участие НРЧ, занимающих фиксированное положение в пространственной структуре сетки благодаря наличию атомных либо коагуляционных контактов между частицами, в броуновском движении ограничивается лишь колебаниями вокруг равновесного положения. Действительно, энергия теплового движения ($\frac{3}{2} kT$) намного меньше суммарной энергии взаимодействия соседних частиц между собой. Последняя определяется природой элементарных контактов, их числом и характером распределения в объеме структур. Поэтому защитные высокомолекулярные соединения применяют для получения концентрированных гидрозолей металлов и для изготовления сухих препаратов дисперсных фаз золей.

Такие защищенные золи приобретают свойства обратимых коллоидов: сухая дисперсная фаза, остающаяся после испарения дисперсионной среды, способна вновь образовывать устойчивый золь при повторном контакте с этой средой. В таких системах лиофобные НРЧ находятся как бы в паутине защитного полимера. Подобные материалы находят широкое применение, так как практически значимое изменение их свойств (повышение тепло- и электропроводности, теплоемкости, способности экранировать радиационные излучения и др.) достигается лишь при высоком содержании НРЧ (чаще всего выше 50 об.% или 90 мас.%). Однако высокая вязкость расплава полимерной матрицы не позволяет добиться равномерного распределения НРЧ, что является причиной ухудшения диэлектрических и механических характеристик материала. Таким образом, существенное значение имеет и характер распределения НРЧ в полимерах. Для многих целей важно добиться формирования фрактальных кластеров (фрактальных агрегатов) посредством определенных физических процессов роста в полимерной среде.[‡] Фрактальный кластер близок к перколяционному,⁵⁴ что обеспечивает возможность реализации процессов переноса (в частности, проводимость).

Развитые выше представления касаются объемной стабилизации (в растворах, гелях, набухших полимерах). Но часто стабилизация происходит на поверхности (например, в тонких пленках или в тонком приповерхностном слое полимера-порошка). Более того, в реальных полимерах с высокой степенью кристалличности, в частности, в полиэтилене (ПЭ) или политетрафторэтилене (ПТФЭ), для которых этот пока-

затель составляет 60–85 и 75–80% соответственно, всегда имеются естественные «пустоты». Их существование обусловлено особенностями упаковки полимерных цепей при переходе из аморфной в кристаллическую фазу. Аморфные области являются более рыхлыми и содержат значительно больше пустот, поскольку связи между макроцепями здесь слабее, чем в кристаллических блоках. В таких пустотах могут локализоваться и стабилизироваться НРЧ. Так, «безлигандные» кластеры железа (до 35% по массе) стабилизируются в матрицах ПЭ или ПТФЭ при достаточно узком распределении частиц по размерам (максимум распределения приходится на частицы размером 1.48 и 1.81 нм соответственно).

Важнейшую роль играют и размеры пор — один из основных факторов, определяющих стабилизирующую способность матрицы. Поры выполняют функции транспортных артерий для проникновения НРЧ или их предшественников в объем полимера. Внедрение НРЧ может значительно исказить и саму структуру полимера. Пористость, оцениваемая по удельной поверхности ($S_{уд}$), суммарному объему (V_0) и радиусу (r) пор, зависит от многих параметров, наиболее существенным из которых является плотность сшивок. По размерам поры условно делят на три группы: микропоры ($r < 1.5$ нм, $V_0 < 0.5$ см³·г^{−1}, величина $S_{уд}$ в этом случае не имеет смысла), мезопоры, или переходные поры ($r = 1.5–30$ нм, $V_0 \approx 0.8$ см³·г^{−1}, $S_{уд} = 700–900$ м²·г^{−1}), и макропоры (r от 30 до 6500 нм).

Существуют два принципиально разных способа матричной изоляции НРЧ. Первый, наиболее распространенный, заключается в простом добавлении суспензии или раствора полимерного стабилизатора к готовой дисперсии частиц (разновидность микрокапсулирования). Известны и варианты этого способа, предусматривающие смешение порошков металла с латексами. Латекс перемешивают с частицами металлической фазы, размер которых значительно меньше размера частиц латекса (100 и 700 нм соответственно), и после того как смесь стабилизируется (часто при этом происходит коагуляция), удаляют дисперсионную среду. После этого коагуляты нагревают и прессуют образцы металлополимеров.

Второй подход состоит в приготовлении дисперсии в присутствии стабилизатора или в получении стабилизатора из его предшественника в присутствии готовой дисперсии НРЧ. Распространенной разновидностью этого способа является формирование НРЧ в среде полимера. Таким образом можно получать композиции, в которых смешение происходит до отверждения смолы.[§] Получаемые материалы отличаются не только максимально равномерным распределением частиц металлов в объеме полимера, но и прочным химическим взаимодействием металла с полимером. Совсем редко оба компонента — и полимерный стабилизатор, и НРЧ — готовят *in situ*.

Полная стабилизация НРЧ полимерами достигается при образовании структурированных адсорбционно-сольватных слоев, которые и представляют собой структурно-механический барьер для коагуляции. Прочностью подобных структур и их способностью быстро восстанавливаться после разрушения в основном и определяется агрегативная устойчивость наноразмерных частиц.

Перейдем к наиболее интересным способам получения полимер-иммобилизованных НРЧ.

‡ Полагают, что в большинстве коллоидных дисперсий в процессе агрегации частиц образуются фрактальные кластеры, под которыми подразумевают геометрические объекты, обладающие самоподобной структурой в различных пространственных масштабах.⁵³

§ Интересный вариант — вулканизация резиновых смесей, содержащих ферритовую пыль.⁵⁵

Схема 1

IV. Типичные процессы формирования и структура наноразмерных частиц металлов в полимерах

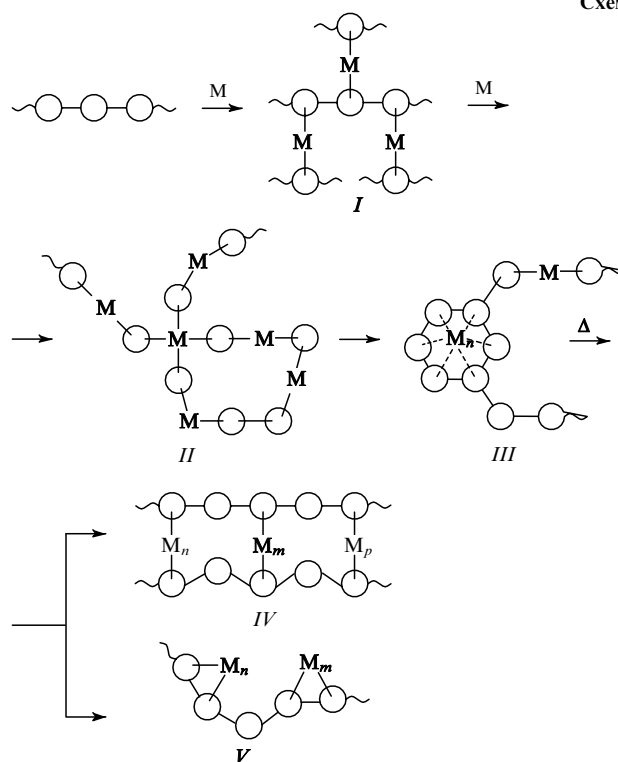
Трудности получения и практического использования полимер-иммобилизованных НРЧ определяются, с одной стороны, достаточно низкой воспроизводимостью многих методов синтеза, а с другой, — быстрым окислением частиц неблагородных металлов потенциальными окислителями на стадии образования коллоидов. Практически все методы формирования полимер-иммобилизованных НРЧ являются по крайней мере двухстадийными: они включают молекулярное диспергирование (атомизацию либо восстановление) и последующую конденсацию атомарного металла в НРЧ. Эти стадии быстро следуют одна за другой, в результате протекает единый сложный процесс возникновения зародышей и роста твердой металлической фазы. Само понятие «зародыш твердой фазы» также неоднозначно. Так, кластер, содержащий уже 25 атомов платины, по своим адсорбционным свойствам соответствует объемному металлу.⁵⁶ Однако при восстановлении хлористого золота коллективизированные группы ионов начинают проявлять характерные свойства зародышей металла лишь после накопления 300 и более атомов Au.⁴⁶

Наиболее простым способом получения полимер-иммобилизованных НРЧ мог бы стать метод их гетероадагуляции на полимерных порошках, пленках или волокнах. Такие исследования проводились преимущественно на минеральных носителях, но изучена также гетероадагуляция нестабилизированных гидрозолей (8–12 нм) и органоэрозолей (4–11 нм) железа, цинка и меди на поверхности волокон лавсана и капрона.⁴⁰ На лавсане скорость гетероадагуляции выше, что объясняется специфическим взаимодействием и образованием поверхностных связей М–О. Наименьшей скоростью адагуляции характеризуется золь железа. Однако полученные таким методом материалы являются неоднородными: НРЧ локализуются лишь на поверхности полимеров.

1. Техника испарения атомарного металла

Наиболее технологичными выглядят методы криохимического напыления (чаще всего в вакууме, при давлениях 10^{-1} – 10^{-4} Па) атомарного (газообразного) металла на тонкие (~1000 нм) полимерные материалы. В качестве последних применяют высокомолекулярные парафины, полиэфиры, олиго- и полиолефины, полидиены, винил- и фенилсилоксановые полимеры. Сначала атомы металла напыляют на полимер при температурах 77 К и выше (так называемая техника «голых» атомов),^{57–64} а затем осуществляют стабилизацию устойчивых при низких температурах мелких кластеров. В таких системах при скорости испарения 10^{-8} моль·мин⁻¹ формируются и стабилизируются как гомо-, так и гетерометаллические кластерные частицы. Как показано на схеме 1, сначала одиночный атом металла образует связи с двумя функциональными группами — ареновыми кольцами или атомами кислорода (стадия I). Затем наступает стадия «роста» металлополимерной цепи (II) и, наконец, стабилизация кластеров лигандами (стадия III). Стабилизация может также осуществляться в результате включения кластеров в ловушку из высоковязкой металлополимерной сетки (IV) и укрупнения частиц кластеров (V) (см. схему 1).

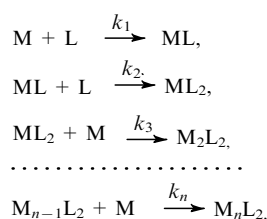
Как правило, в результате напыления образуются мини-кластеры, размеры которых зависят от условий процесса и природы металла (чаще всего применяют переходные



металлы). Кластеры хрома состоят из 2–3, молибдена — из 2–5 атомов металла, кластеры других металлов содержат не более 10 атомов.[¶]

В принципе, кинетика конденсации паров металлов аналогична кинетике коагуляции идеальной (находящейся в абсолютно неустойчивом состоянии) суспензии и ее можно описать уравнением быстрой коагуляции Смолуховского.

Разработаны спектральные методы идентификации полимер-иммобилизованных кластеров. Например, моно-, ди- и тримеры молибдена, закрепленные на полиметилфенилсилоксане, поглощают при $\lambda_{\max} = 318, 418$ и 502 нм, тогда как четырех- и пятиядерные образования — при $\lambda_{\max} = 598$ и 640 нм соответственно. Это позволяет проследить за ростом кластерных частиц. В соответствии со схемой 1 этот процесс состоит из ряда последовательных необратимых бимолекулярных реакций:



где М — металл, L — лиганд.

Образование кластеров можно рассматривать как непрерывное отложение атомов металла на пленке полимера в течение времени t со скоростью W , и тогда соответствующие уравнения скорости будут иметь вид

$$\frac{d[M]}{dt} = W - \sum_{j=0}^p k_m[M][M_jL_2],$$

¶ Такие образования термически стабильны лишь при температуре ниже 290 К и быстро разрушаются под действием кислорода (даже при давлении 1 мм рт. ст.). Для сравнения отметим, что энергии связей Cr—Cr и Mo—Mo составляют 150 и 400 кДж·моль⁻¹ соответственно.

$$\frac{d[M_n L_2]}{dt} = k_m [M] \{ [M_{n-1} L_2] - [M_n L_2] \}.$$

Концентрация кластерных центров $M_n L_2$ различной нуклеарности на полимере в общем виде выражается как

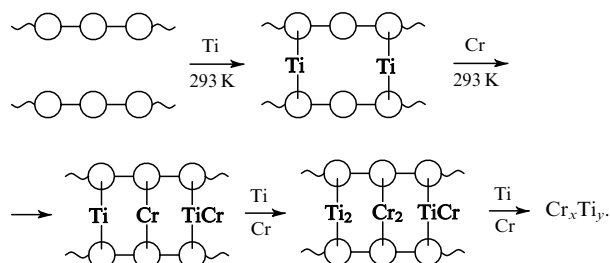
$$\frac{[M_n L_2]}{[M L_2]} = [M_0]^{n-1} \frac{2^{n-1}}{n [L_0]^{n-1}} = k [M_0]^{n-1},$$

где M_0 — общая масса атомов металла, отложившихся на полимерных пленках за время t .

Вообще говоря, при криохимической конденсации металлов на охлажденных матрицах возникает разновидность «кластерных серий», под которыми понимают⁶⁵ ряд кластеров с монотонно возрастающей нуклеарностью при одном и том же составе лигандов: $M_n L_m$, где $n = qx$, x — нуклеарность простейшего члена ряда, q — целые числа. Основным структурным элементом (простейшим строительным блоком) в таких сериях служат единичные атомы металла, а сами серии являются моделями поатомного роста металлических частиц. Можно проследить, как протекает их формирование путем наращивания отдельных «кирпичиков» — элементов зародышеобразования.

Важно, что криохимическим методом можно получать не только гомо-, но и гетерометаллические полимер-иммобилизованные кластерные частицы. Так, последовательным либо одновременным напылением паров различных металлов, например Мо и Тi или Тi и Сг, особенно при их высоких концентрациях, получают несольватированные биметаллические кластеры $M_x^1 M_y^2$, приближающиеся по своим размерам к коллоидным частицам ($Cr_x Ti_y$) (схема 2) или к небольшим кластерам (кластер $Mo_x Ti_y$ состоит из 13 атомов).

Схема 2



Формирующиеся частицы химически связаны с полимером и, возможно, осуществляют сшивание его цепей.

Регулируя условия испарения металлов, можно получать и полимер-иммобилизованные НРЧ. Например, было получено⁶¹ коллоидное серебро с размерами частиц 1.0–20 нм (коллоидные частицы Ag диаметром менее 40 нм поглощают в области ~400 нм).⁶⁶ Дисперсию НРЧ золота (частицы со средним размером ~2 нм) в поли(дифенилбутадиине) получали методом соконденсации паров золота и диацетиленового мономера на подложке при 77 К.⁶⁷ Таким же способом могут быть сформированы и ферромагнитные НРЧ.⁶⁸

Разработаны различные варианты криохимического синтеза с использованием защитных свойств полимеров, например, для электрического конденсационного диспергирования металлов применяют колебательный контур.⁶⁹ В неполярных средах дисперсии Ag, Al, Bi, Cd, Cu, Co, Mo, Fe, Ni, Zr, Pt, Sn, W с размером частиц 1–10 нм устойчивы только в присутствии стабилизаторов (каучуков СКД, СКБ-35), способных образовывать в растворе объемную структуру. В их отсутствие сразу же происходит коагуляция.

Существенно реже используют испарение твердых полимерных частичек (сопровождающееся значительным пиролизом) и соосаждение летучих продуктов (главным образом радикалов) с парами металлов. Таким путем формируются,

например, медные островки диаметром ~10 нм в полиэтиленовой матрице.⁷⁰ Разновидностями метода являются взрывное испарение металлической проволоки с нанесенным на нее полимером, когда в результате короткого замыкания происходит мгновенное испарение металла и фрагментация полимера;⁷¹ процессы импульсного механохимического взаимодействия (типа наковален Бриджмена)⁷² и др. В последние годы значительно вырос интерес к ионному распылению металлов на поверхности полимеров. В этой связи можно выделить работы по вакуумному напылению Au и Zn на ПЭ и ПТФЭ.⁷³

Для получения макромолекулярных комплексов хрома сэндвичевого типа использовали низкотемпературную конденсацию атомарного хрома с макромолекулярными матрицами, содержащими ароматические ядра (олигобензил, олигоарилен, сополимер бензола и *m*-ксилола).⁷⁴ Чтобы предотвратить прямое взаимодействие атомарного металла с матрицей, используют совместную конденсацию паров металла и растворителя (например, хрома и диглима).⁷⁵ Этот интересный прием позволяет заменить непосредственное взаимодействие между металлом и матрицей процессом обмена одного стабилизирующего лиганда на другой — высокомолекулярный (такую процедуру называют пересольватацией). Для замены дисперсионной среды коллоида иногда используют неионогенные ПАВ. Так, полученные криохимическим способом в ацетоне органополимеры серебра с размером частиц 3–12 нм затем стабилизируют 0.2%-ным водным раствором Тритона X-100 и включают в сшитый полиакриламидный гель.⁷⁶ Природа растворителя и полимера, используемых при криохимическом синтезе, существенно влияют как на направление реакции, так и на устойчивость образующихся продуктов.⁶⁴

Пересольватация может предшествовать получению полимер-иммобилизованных НРЧ. Например, криохимический синтез коллоидных частиц Ag осуществляют в ацетоне, который затем заменяют на формамид. Такая дисперсия устойчива в течение нескольких суток. Систему Ag(2–5 нм)–формамид используют в качестве растворителя при получении сшитого полиакриламидного геля.⁷⁷ Имеются данные о применении для синтеза трех различных вариантов пересольватации.⁷⁸ Согласно первому варианту систему Со–нонадекан, полученную криохимическим способом, смешивали с нонадекановым раствором полимера, а затем проводили ультразвуковую обработку. По второму варианту НРЧ Со или Ni в толуоле вводили в раствор полиэтилена низкого давления (ПЭНД) в толуоле при 363 К. Наконец, по третьему способу толуольный раствор полимера охлаждали с 383 до 185 К и в такую гелеобразную систему добавляли полученные криохимическим способом НРЧ, после чего осуществляли ультразвуковое воздействие. Описанные подходы практически позволяют избежать агрегации частиц на всех промежуточных стадиях. Однако наряду с пептизацией и пересольватацией могут происходить и более сложные физико-химические взаимодействия НРЧ с растворителем.

При получении полимер-иммобилизованных НРЧ, матрица, как правило, не остается индифферентной к внедрению металла. Часто внедрение сопровождается резким снижением молекулярной массы полимера (в частности, олигоариленов)⁷⁹ или структурированием матрицы, приводящим к потере растворимости. Иногда наблюдается расщепление эфирных и других связей, а также образование продуктов взаимодействия функциональных групп полимера с металлом (например, в результате отщепления концевых атомов хлора в матрице олигобензила, синтезированного из хлористого бензила, в присутствии Сг образуется $CrCl_3$). Взаимодействие атомарного цинка с поверхностью полимера сопровождается глубокой деструкцией приповерхностных слоев последнего и реакциями Zn с продуктами распада.⁷³

2. Получение полимер-иммобилизованных НРЧ методом полимеризации в плазме

Полимеризация в плазме (тлеющем разряде) инициируется ионами, возбужденными молекулами и фотонами, обладающими достаточно высокой энергией. Упругость пара (концентрация) мономеров при полимеризации в плазме является слишком низкой (10^{-3} – 10^1 мм рт. ст.), чтобы полимеры можно было получать традиционными методами. В качестве полимеробразующих веществ применяют относительно простые соединения (CH_4 , CF_4 , бензол, хлорбензол, перфторпропан). Более сложные соединения используются редко. Например, однородные обогащенные бериллием покрытия получают термическим испарением Ве с одновременным получением плазмополимера из *транс*-бутена-2.⁷⁹ Часто для этих целей применяют смеси газообразных мономеров с аргоном. Цепной механизм роста цепи не играет существенной роли при осаждении полимеров из газовой фазы. Рост цепи в основном происходит по быстрому ступенчатому механизму, когда преобладают реакции между активными частицами. Их называют реакциями полирекомбинации. Хотя образующиеся продукты и считаются полимерами, однако в силу специфики их структуры они имеют мало общего с обычными материалами такого рода. Как правило, это трехмерные продукты с высокой степенью сшивки, особенно если их получают при длительных (5–10 мин) временах обработки плазмой. При полимеризации в плазме протекают два конкурирующих процесса: образование полимера путем осаждения из газовой фазы и травление (деструкция), которое приводит к его удалению. Соотношение между этими процессами на каждом отдельном участке определяется энергией возбужденных частиц, их концентрацией и температурой поверхности, а также природой мономера (так, в случае C_3F_8 доминирует полимеризация).⁸⁰

Одно из существенных отличий плазменной полимеризации от традиционных способов получения полимеров состоит в возможности формирования ультратонких (50–100 нм), практически бездефектных пленок на всевозможных подложках. Важно и то, что полимеризация в плазме не ограничена выбором материала и формой подложки. Поэтому таким способом можно получать микрокапсулированные НРЧ (так называемые металлодопированные полимерные пленки).⁸¹

Тонкие композитные пленки формируются в условиях одновременной полимеризации соответствующих соединений и вакуумного испарения металлов. Известны различные модификации метода,[†] отличающиеся в основном способом образования и введения НРЧ. Один из методов предусматривает одновременное испарение мономера и металла из разных источников,⁸⁵ другой — совмещение плазменной полимеризации с испарением металла.^{81, 86} Существует оригинальный вариант, согласно которому плазмоиницируемая прививочная полимеризация мономеров традиционного типа (например, винилимидазола на капроновой пленке)⁸⁷ происходит одновременно с испарением металла. Самостоятельный интерес представляет плазменная полимеризация металлоорганических соединений.⁸⁸ Простотой аппаратного оформления отличается плазмополимеризация диэтилбериллия.

Чаще всего для получения полимер-иммобилизованных НРЧ используют совмещенные мишени, включающие металл и полимер.⁸⁹ Материал мишени распыляют с помощью плазмы, а распыленный продукт осаждают, как правило, за пределами плазменной области. Весьма удобно использовать в качестве источника металла сам материал катода (Mo, Cu, Au). В полученных таким образом системах трифторпропан — металл доля последнего в образующемся тонкопленочном материале достигает 18–26 мас.%. Выделены и охарактеризованы металлополимеры, имеющие формальный состав $(\text{C}_3\text{F}_4\text{O}_{0.6}\text{Mo}_{0.3})_n$ и $(\text{C}_3\text{F}_{3.9}\text{O}_{0.3}\text{Cu}_{0.3})_m$.⁸² Алюминийсодержащий материал с улучшенными адгезионными свойствами получают распылением и полимеризацией CH_4 в плазме, где источником алюминия служит материал электродов. Даже при сравнительно низкой частоте (10 кГц) поверхность электрода подвергается настолько сильной ионной бомбардировке, что происходит физическое распыление Al и его включение в растущую макромолекулу, причем металл распределяется равномерно по толщине осаждаемого полимера.

Объемную долю (или фактор наполнения) металла, включенного в металлополимерный материал, определяют по уравнению⁹⁰

$$r = \frac{S_f - C_f}{S_m - C_f},$$

где S_f — плотность образующейся металлосодержащей пленки, C_f и S_m — плотности «безметалльной пленки» и блочного металла соответственно. Величина r в зависимости от условий может иметь значения от 0.1 до 1.0, которые отражают структуру полимер-иммобилизованных НРЧ. Так, в условиях формирования плазмополимеров из серебра и бензола при низких r и малых временах обработки плазмой образуются квазидвумерные частицы.⁹¹ Их распределение в полимере зависит как от условий получения плазмпродуктов, так и от фактора наполнения. Например, методом просвечивающей электронной микроскопии показано,⁹² что в композитных пленках плазмополимер–серебро имеются три различных структурных области с разными r (рис. 4): металлическая (a , b), состоящая в основном из частиц металла с включениями полимера, перколяционная (c), в которой нет агрегированных металлических частиц и где начинается формирование взаимодействующих между собой кластерных частиц, и, наконец, область полностью изолированных полимером кластерных частиц (d – h) — микрокапсулированных поликристаллических частиц серебра. Подобную структуру имеют частицы Cu, Au, Ag коллоидных размеров, заключенные в тонкие оболочки.^{93, 94} В их число входят также частицы Au,^{80, 81, 95–97} Co, Al и Mo⁹⁸ во фторполимерах, Si в полиэтилене,⁸⁵ Ag в полимере, полученном из хлорбензола⁸⁶ и бензола⁹¹ и др. Наиболее детально изучено распределение НРЧ золота в полимере, сформированном в условиях плазменной обработки смеси C_3F_8 –Ar.^{80, 90} Средний размер частиц золота составляет 5.5 нм ($r = 0.15$). Размер кристаллитов серебра в тонких композитных пленках, образующихся при полимеризации хлорбензола и вакуумном испарении Ag, равен 5–10 нм,⁸⁶ а при высоких содержаниях Ag — 100–200 нм. Специальными исследованиями установлено, что при этом не образуются ни AgCl, ни карбид серебра.

Таким образом, посредством полимеризации в тлеющем разряде можно создавать тонкие полимерные пленки контролируемых размеров на поверхности формирующихся *in situ* НРЧ. Сложность этого метода заключается в трудности управления скоростью распыления металла и его включения в формирующийся полимер.

[†] Условия генерации низкотемпературной плазмы и технологическое оформление плазмохимических процессов достаточно подробно описаны в литературе (см., например, публикации^{82–84}).

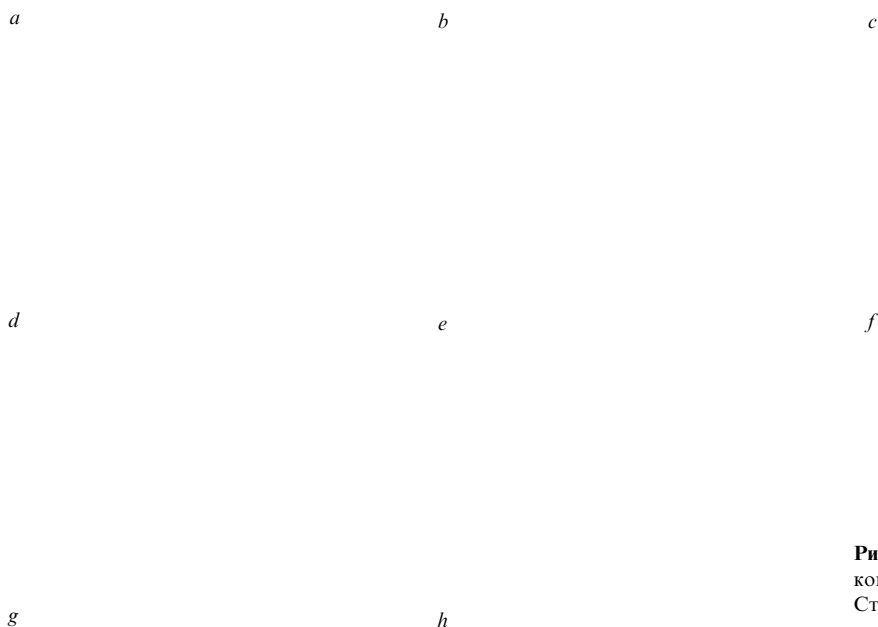
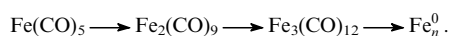


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки композитных пленок плазмополимер—Ag. Степень наполнения уменьшается по мере перехода от *a* к *h*.

3. Получение золь металлов в полимерах термическим разложением соединений-предшественников

При нагревании легколетучих соединений металлов (в первую очередь карбониллов, π -аллильных комплексов, формиатов, ацетатов и других металлоорганических соединений) в органических средах или в газовой фазе они разлагаются с выделением металлов либо их оксидов в виде дисперсной фазы. Примером может служить разложение пентакарбонила железа:

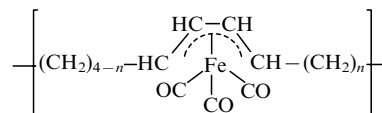


Осуществление этих реакций в присутствии полимеров — наиболее простой и, пожалуй, самый распространенный метод введения больших (иногда до 90 мас.%) количеств коллоидных частиц чистых металлов в полимерные композиции. Хемосорбция макромолекул на частицах металла в момент их образования лежит в основе многих процессов получения полимер-иммобилизованных ферромагнитных НРЧ. В первую очередь это относится к термолизу карбониллов металлов.

Приготовление гомогенных полимер-иммобилизованных устойчивых дисперсий коллоидных частиц Fe, Co, Cr, Mo, W, Mn, Re, Ni, Pd, Pt, Ru, Rh, Os, Ir термическим разложением соединений-предшественников можно осуществлять двумя способами.^{99, 100} В первом из них используется раствор «активного» полимера (содержащего амино-, амидо-, имино-, нитрило-, гидроксид- и другие функциональные группы) в инертном растворителе, к которому постепенно прибавляют лабильное соединение металла. При этом создаются благоприятные условия для хемосорбционного взаимодействия полимера с металлом. После этого осуществляют термическое разложение комплекса металла (как правило, при 100–170°C). Иногда раствор либо суспензию

подвергают различным облучениям. Во втором используют «пассивный» полимер, который реагирует с исходным комплексом металла после потери им хотя бы одного лиганда (в рассматриваемом варианте — группы CO). При постепенном прибавлении к раствору такого полимера (например, полистирола, полибутадиена, сополимеров стирола и бутадиена и др.) в инертном растворителе исходного комплекса при соответствующей температуре происходит отщепление лиганда и связывание комплекса пассивным полимером. Затем следует термическое разложение.

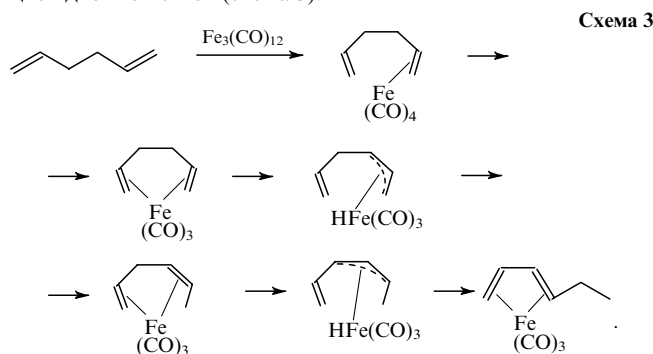
Некоторые этапы этого многостадийного процесса (особенно рост частиц) сродни рассмотренным выше превращениям, происходящим при конденсации паров металлов на полимерных матрицах. Наиболее подробно изучен термолиз карбониллов кобальта (см., например,^{101, 102}) и железа^{99, 102–104} в присутствии полимеров. В частности, термолиз $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в ксилольном растворе *цис*-полибутадиена или блок-сополимера стирола и бутадиена (408 К, 24 ч, атмосфера аргона), протекающий через ряд последовательных стадий, приводит к образованию звеньев $[\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Fe}(\text{CO})_3]$



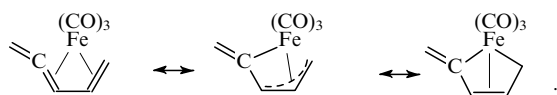
$n = 1, 2, 3.$

На начальной стадии образуется очень активный анион $\text{Fe}(\text{CO})_4^-$, который взаимодействует с изолированными двойными связями, и лишь затем происходит изомеризация двойных связей цепи, сопровождаемая формированием π -комплексов с железотрикарбонильными остатками. Конечный продукт состоит из звеньев η^4 -(бутадиенил)-железотрикарбонила с *транс-транс*- и *цис-транс*-тетра-

метиленовыми звеньями. Поскольку железотрикарбонильные комплексы с двумя несопряженными двойными связями нестабильны, межмолекулярные продукты при этом не образуются. Взаимодействие карбониллов железа с низкомолекулярными несопряженными диенами сопровождается миграцией двойной связи (схема 3).¹⁰⁵



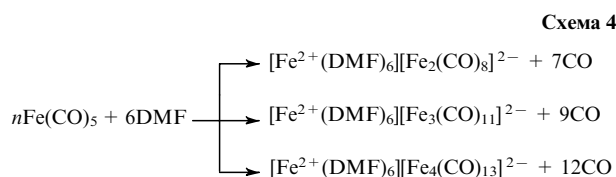
С винилалленами карбонил железа образует три резонансные формы:¹⁰⁶



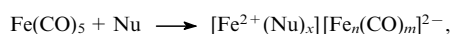
Характерно, что трикарбонильные комплексы такого же типа, связанные с диеновыми фрагментами полимерной цепи, были обнаружены и при иммобилизации $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ полистирол-полидиеновыми блок-сополимерами.^{107, 108} При термическом разложении такие полимер-иммобилизованные комплексы образуют НРЧ. В случае полистирола фрагменты $\text{St}(\text{CO})_3$ связываются в π -комплексы с фенильным кольцом.¹⁰⁹

Размеры НРЧ зависят от многих факторов, основными из которых являются природа полимера-диспергатора, его молекулярная масса (оптимальный вариант $M \approx 100\,000$), природа функциональных групп (L) и растворителя. Так, при отжиге в вакууме при 493 К в течение 2 ч кобальтсодержащего полистирол-полибутадиенового сополимера образуется немагнитная фаза кластеров кобальта со средним диаметром ~ 1 нм, тогда как термолиз при 473–573 К приводит к формированию частиц размером 3–10 нм. Дальнейшее повышение температуры термообработки до 623 К ведет к укрупнению НРЧ кобальта до 50 нм, при этом образующиеся материалы обладают ферромагнитными свойствами.

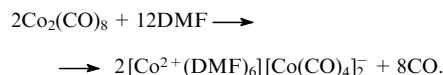
Природа растворителя играет очень важную роль. Карбонилы металлов в основных растворителях (например, в ДМФА) диспропорционируют с образованием комплексов ионного типа, в которых металл имеет формальный заряд $2+$. Состав продуктов, идентифицированных с помощью ИК-спектроскопии, зависит от соотношения компонентов (степени замещения карбонильных групп) (схема 4).



В общем случае



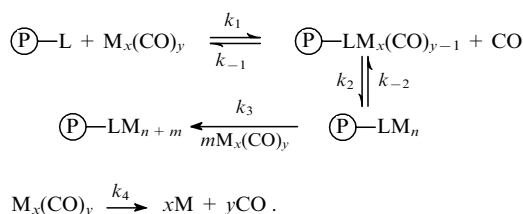
где Nu — нуклеофил (Ру, *N*-метилпирролидон и др.); $x = 2-6$; $n = 2, m = 8$ или $n = 3, m = 11$, или $n = 4, m = 13$. Октакарбонилдикоальт в этих условиях превращается по схеме



Основные растворители и высокие температуры способствуют связыванию карбониллов металлов полимерами. При этом стабильные коллоидные дисперсии (например, частицы железа размером 5–10 нм) образуются при термолизе карбониллов в разбавленных растворах полимеров. Такого типа НРЧ весьма реакционноспособны: частицы размером менее 10 нм являются суперпарамагнитными, а при размерах 10–20 нм проявляется магнитный гистерезис.¹⁰⁴

Варьируя температуру реакции, концентрацию реагентов, а также состав полимера (например, терсополимера метилметакрилат–этилакрилат–винилпирролидон)¹⁰² в среде растворителя с низкой диэлектрической постоянной (например, в толуоле), можно управлять размерами частиц Со в пределах от 2 до 30 нм при узком интервале распределения частиц по размерам. Отметим также, что полимеры, с большим числом полярных групп, способствуют образованию частиц меньшего размера. К такому же результату приводит уменьшение концентрации карбонила металла в полимере.

Нуклеофильные фрагменты макролигандов (в частности, входящие в состав сополимера стирола с *N*-винилпирролидоном) катализируют разложение карбониллов металлов по схеме⁹⁹



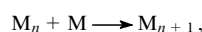
На первой стадии образуется растворимый макромолекулярный комплекс с участием функциональных групп L, который, отщепляя СО, превращается в полимер-иммобилизованную кластерную частицу M^0 . Далее происходит ее последовательный рост, приводящий к образованию НРЧ. По существу, здесь имеются стадии инициирования, роста частиц и обрыва реакции, которую можно представить как простое диспропорционирование карбонила металла на поверхности частицы.

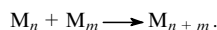
Основное требование к функционализированному полимеру состоит в том, что скорость реакции на нем должна быть больше скорости разложения карбониллов металлов в растворе, т.е.

$$k_1 + k_2 - k_{-1} - k_{-2} > k_4,$$

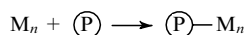
$$k_3 > k_4.$$

Таким образом, при термораспаде карбониллов металлов в полярных средах, как правило, реализуются два главных маршрута реакции. Во-первых, образующиеся продукты диспропорционирования взаимодействуют с полимерной цепью, в результате чего протекают побочные реакции сшивания, деструкции и изомеризации цепи, а также иммобилизации моноядерных карбонильных комплексов. Так, полибутадиен, содержащий 92% *цис*-1,4-, 4% *транс*-1,4- и 4% 1,2-звеньев ($M_r = 246\,000$), при взаимодействии с $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ в течение 2 ч при 350 К претерпевает изомеризацию, в результате которой доля *транс*-1,4-звеньев повышается до 76%.^{103, 110} Во-вторых, параллельно протекает основной процесс укрупнения (роста) частиц из «горячих» атомов металлов и формирование НРЧ с размерами 1–10 нм





Связывание мелких, недостаточно выросших частиц (M_n) полимером



(по сути дела обрыв цепи), как правило, приводит к образованию немагнитных материалов. Введение больших (по сравнению с расстояниями между цепями и размерами кристаллических блоков и сшивок) частиц металла приводит к нарушению структуры полимера и ухудшению его физико-механических свойств. Реакции по обоим маршрутам развиваются спонтанно, и конкуренция между ними определяет соотношение скоростей термоллиза и диффузии M к «горячим» металлическим центрам в твердой полимер-

ной матрице, зависящее от природы реагирующих частиц и условий реакции. Кроме того, на эти процессы оказывает значительное влияние и природа (окислительная или восстановительная) среды.

Условия проведения термического разложения карбониллов металлов в полимерных матрицах и размер образующихся при этом НРЧ приведены в табл. 1.

Существует оригинальный способ формирования металлополимеров путем локализации частиц, образующихся в результате высокоскоростного мономолекулярного распада растворов соединений металлов в расплавах полимеров, в естественных пустотах полимерных матриц полиэтилена, полипропилена, политетрафторэтилена и др. Такие материалы получили название «Класпол».^{112–115} Этот процесс осуществляют таким образом, чтобы температура расплава значительно превышала температуру начала распада карбо-

Таблица 1. Термическое разложение карбониллов металлов в полимерных матрицах.

Карбонил	Полимерная матрица	Условия термоллиза (растворитель, температура)	Содержание НРЧ, мас. %	Размер НРЧ, нм	Ссылки
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	Без полимера	Толуол		> 100	101
	Сополимер ММА – винилпирролидон (90 : 10)	Хлорбензол	75	6–25	101
	Полихлоропрен	Толуол	93	30–60	101
	Сополимер винилхлорид – винилацетат – виниловый спирт (91 : 6 : 3)	Хлорбензол	75	7–47	101
	ПС	Толуол	75	10–30	101
	Сополимер стирол – акрилонитрил (88 : 12)	»	75	6–13	101
	Атактический полипропилен (ПП)	»	75	> 100	101
	Полиэфиры	»	75	6–20	101
	Полиуретан	»	75	5–30	101
	Терсополимер ММА – этилакрилат – винилпирролидон (33 : 66 : 1)	»		20–30	102
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	Полистирол-блок- полибутадиен	Дихлорбензол, 145°C		7–8	99
	Полибутадиен	Декалин, 140–160°C		5–15	99
	<i>cis</i> -Полибутадиен	Ксилол, 135°C			111
	Полибутадиен	Декалин, 150°C		~6	104
	Сополимер стирол – бутадиен (5.8 : 1)	То же		~6	104
	Сополимер стирол – 4-винилпиридин (1 : 0.05)	<i>o</i> -Дихлорбензол	2	~6	104
	То же (1 : 0.1)	»	1.8	~16	104
	Полivinилиденфторид	ДМФА, 140°C		5–15	104
	<i>cis</i> -Полибутадиен	1%-ный раствор диоксан – ксилол, 135°C	37		93
	Натуральный каучук	8%-ный раствор диоксан – ксилол, 125°C	17		103
$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	<i>trans</i> -Полибутадиен	10%-ный раствор бензол – этанол, 80°C	23		103
	Сополимер стирол – бутадиен (81% 1,2-звеньев)	Бензол, 80°C	8		103
		Бензол – диметоксигетан, 80°C	16		103
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	Расплав ПЭ	—	1–29	1.5–7	112–114
	ПП (изотактический, расплав)	—	5		112–114
	ПП (атактический, расплав)	—	5–30		112–114
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	Расплав ПТФЭ (фторопласт-40)	—	0.5–4	1–5	112–114

нила. Применяют разбавленные растворы карбониллов металлов и обеспечивают условия возможно более быстрого и полного удаления лиганда из реакционной среды. Этот способ имеет целый ряд преимуществ. Повышение температуры способствует, с одной стороны, увеличению степени разложения карбониллов, а с другой, снижению выхода побочных продуктов. Кроме того, в расплаве, в отличие от раствора, сохраняется ближний порядок структуры исходного полимера, а имеющиеся в нем пустоты становятся доступными для локализации образующихся частиц. Получаемые таким образом полимер-иммобилизованные НРЧ характеризуются относительно высокой дисперсностью и равномерным распределением по объему полимера, а макромолекулы необратимо сорбируются на их поверхности. Частицы металла в первую очередь локализируются в аморфных, более рыхлых областях матрицы. Это затрудняет сегментальное движение аморфной фазы как вследствие уменьшения свободного объема, так и в результате возможного сшивания. Образующиеся полимерные материалы обладают повышенной термостойкостью (например, $T_{пл}$ атактического полипропилена, модифицированного кластерами металлов, повышается на 50–80°C) и имеют монолитную «псевдокристаллическую» структуру. Периодичность расположения в них кластеров металла, например железа, зависит от концентрации и составляет 9–12 нм в случае больших (20–30 мас.%) и 20–22 нм в случае малых (2–3 мас.%) концентраций при узком распределении частиц по размерам (полуширина ~ 1 нм). Интересно, что ни на химических, ни на физико-механических свойствах такого материала присутствие металлической фазы не сказывается, так как сильное взаимодействие НРЧ с полимером приводит к формированию псевдокристаллического материала. Другими словами, при определенных соотношениях между ингредиентами такие продукты представляют собой однофазные металлополимеры.

Особо выделим термолиз карбониллов металлов в галогенсодержащих матрицах, которые относятся, очевидно, к числу «пассивных» по приведенной выше классификации. Модификацию ПТФЭ оксидами Fe^{3+} или Mn^{4+} осуществляют посредством сорбции соответствующих карбониллов и их последующего разложения под действием $KMnO_4$ или H_2O_2 .^{116–118} Образующиеся оксиды включаются в аморфные области ПТФЭ.

Чаще всего НРЧ получают в полярных растворителях, образующих с карбонилами металлов сложные комплексы (см. схему 4), которые и реагируют с фторсодержащими полимерами. В работах^{119–121} рассмотрены основные факторы, влияющие на селективность взаимодействия $Fe(CO)_5$ или $Co_2(CO)_8$ с поливинилиденфторидом (ПВФ) в ходе их термолиза. ИК-Спектральным методом зафиксировано образование при адсорбции комплексов $[Fe^{2+}(DMF)_6] \cdot [Fe_3(CO)_{11}]^{2-}$ – ПВФ и $[Co^{2+}(DMF)_6][Co(CO)_4]_2$ – ПВФ, что позволило провести кинетическое исследование и выяснить механизм их разложения. Термолиз обоих этих интермедиатов — реакции первого порядка, однако константы скорости и энергии активации процессов существенно различаются (табл. 2). Константа скорости термолиза полимер-иммобилизованного карбонила кобальта на порядок превышает соответствующую величину для карбонила железа. Это согласуется с тем фактом, что анион карбонила кобальта обладает более высокой реакционной способностью, чем анион карбонила железа. Очень большая энергия активации разложения нейтрального $Fe(CO)_5$ в ПВФ по сравнению с E_a для иммобилизованного карбонила отражает различный механизм этих реакций. Термолиз карбониллов Fe и Co в

Таблица 2. Константы скорости и энергии активации реакций разложения различных продуктов в системах $M_x(CO)_y$ – ПВФ (140°C, ДМФА).¹²⁰

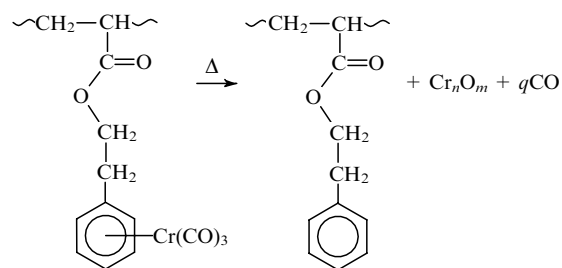
Система	$k \cdot 10^{-5}, c^{-1}$	$E_a, кДж \cdot моль^{-1}$
PVF – $Fe(CO)_5$	8.41	142.59
PVF – $Fe_3(CO)_{11}^{2-}$	12.2	51.62
PVF – $Co(CO)_4$	104	45.80

ПВФ *in situ* приводит к образованию гетерофазных металлических доменов в полимерной матрице. Если же эти карбонилы связаны с полимером, то образуются гомогенно распределенные ферромагнитные частицы размером 5–10 нм. Средняя величина поверхности, приходящейся на одну такую частицу, составляет от 80 до 700 нм². Электронодифракционный анализ этих систем указывает на образование частиц γ - Fe_2O_3 и FeF_2 из $Fe(CO)_5$ и Co, Co_2O_3 и CoF_2 из $Co_2(CO)_8$.¹²⁰ Возникновение фторидов металлов связано с участием в реакции полимерной цепи, в которой происходит расщепление связи C – F.

Следовательно, в этих системах протекают два параллельных процесса: основной, приводящий к образованию НРЧ при термолизе, и побочный, который состоит в атаке ионами металла полимерной цепи и сопровождается различными превращениями самого полимера (деструкцией, сшиванием, связыванием металлокомплексов). Кроме того, формирующиеся на ПВФ вторичные карбениевые ионы (образование карбениевых солей наблюдалось и при взаимодействии галогенидов переходных металлов с галогенсодержащими полимерами)¹²² обладают высокой реакционной способностью и участвуют в различных реакциях. Недавно было зафиксировано образование ZnF_2 при взаимодействии атомарного цинка с поверхностью ПТФЭ.⁷³

Характер связей кластеров и НРЧ с полимерной матрицей, а также их топография окончательно не выяснены, однако очевидно, что реакционная способность металлоцентров, образующихся в ходе разложения, является важнейшим фактором, определяющим характер взаимодействия между полимером и металлической частицей.

Иммобилизованные моноядерные комплексы[‡] с летучими лигандами при термическом разложении (особенно в окислительной атмосфере) могут образовывать НРЧ металлов и их оксидов, а иногда и примеси карбидов металлов. Так, нагревание пленок из поли(η^6 -фенилметакрилат)трикарбонилхрома при 423 К приводит к образованию смеси оксидов хрома, заключенных в матрице сшитого полимера.¹²⁴



[‡] Обзор работ по закреплению моноядерных карбониллов металлов на полимерах приведен в монографии⁴, а по синтезу металлоорганических полимеров — в публикации¹²³.

Подобно этому при термоллизе сополимеров акрилонитрила или стирола с (η^4 -гекса-2,4-диенилакрилат)трикарбонилжелезом на воздухе при 473 К образуются НРЧ Fe_2O_3 .¹⁰⁹ Особенностью почти всех полимеров такого типа является их способность разлагаться без плавления, вероятно, из-за образования сшитых структур. Поскольку оксиды металлов являются конечными продуктами окислительного разложения любого металлодержащего полимера, уже сравнительно давно обсуждается возможность замены токсичного $\text{Fe}(\text{CO})_5$ при получении тонких пленок оксидов железа поливинилфтороценом.¹²⁵

Значительно реже (по сравнению с карбонилами) в качестве металлообразующих веществ для получения термоллизом полимер-иммобилизованных НРЧ используют другие соединения-предшественники, чаще всего формиаты, ацетаты и оксалаты металлов,^{126–129} а также металлоорганические соединения. Так, недавно металлополимерная композиция типа «Класпол» была получена термоллизом триэтилендиаминового комплекса формиата меди $[\text{Cu}(\text{En})_3](\text{HCOO})_2$ в ПС с использованием в качестве общего растворителя диметилформамида.¹³⁰ При 170°C комплекс распадается с образованием металлической меди в высокодисперсном состоянии. Интересно, что эта температура на 20°C ниже температуры термоллиза исходного формиата меди, что объясняют каталитическим действием полимера на термораспад комплекса. Дело в том, что реакционноспособные центры полимера способствуют образованию зародышей металла, которые и являются центрами агрегации. После этого происходит термоллиз и перераспределение комплекса меди. Максимальное количество меди, которое можно ввести в ПС, составляет 10%.

Политетрафторэтилен повышает температуру разложения тригидрата оксалата кадмия,¹²⁶ а продукты распада последнего, в свою очередь, увеличивают температуру, при которой начинается интенсивная деструкция ПТФЭ. Термическое разложение формиата меди в присутствии высокодисперсного ПТФЭ приводит к образованию металлополимерной композиции (20–34% меди); максимум кривой распределения НРЧ по размерам соответствует ~ 4 нм. Отмечается отсутствие химического взаимодействия между компонентами. При разложении тонкой дисперсии гидроксида палладия в поливинилхлориде (ПВХ) формируются пространственные структуры, в узлах которых расположены высокодисперсные частицы Pd ($S_{\text{уд}} = 26 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$).¹³¹ Важно, что этот процесс приводит к повышению температуры полного дегидрохлорирования ПВХ. Термоллиз ацетата кобальта в присутствии ПС, ПАК и поли(метилвинилкетона) протекает при существенно более высоких температурах и ведет к формированию металлокластеров — катализаторов электровосстановления кислорода.¹³²

Отметим получение высокодисперсной фазы Cd, равномерно распределенной в объеме ПС, путем смешения ПС с дибензилкадмием в ТГФ, последующего испарения растворителя и разложения металлоорганического соединения при 130°C.¹³³ Разложением бисареновых комплексов $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Ni}$ или Co), синтезированных криохимическим способом, в ПЭНД при температурах выше температуры разложения комплекса получают материал, содержащий 1.4–4.3% металла.⁷⁸ Имеется сообщение¹³⁴ о получении НРЧ кобальта (средний размер частиц ~ 1.6 нм при узком распределении по размерам) посредством восстановления водородом металлоорганического соединения $\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ в присутствии ПВПр при 273–333 К. На примере цимантрена $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ предложен оригинальный способ импрегнации металлоорганических соединений в аморфные области ПС, полиэтилена высокого давления (ПЭВД), ПТФЭ и полиакрилатов с последующей их структурной модификацией и образованием кластеров.¹³⁵ Для этого используют жидкости, находящиеся в сверхкритическом состоянии (CO_2 при давлении 8–25 МПа

и температуре 30–40°C).[§] По другому методу предшественник — диметил(циклооктадиен)платину(II) — растворяют в CO_2 и пропитывают этим раствором тонкие пленки поли(4-метилпентена-1) или ПТФЭ.¹³⁹ После восстановления такой системы термоллизом или гидрогенолизом формируются полимер-иммобилизованные нанокомпозиты с размерами частиц Pt 15–100 нм.

Несмотря на большое число исследований по термоллизу полимер-иммобилизованных металлоорганических соединений, в литературе отсутствуют сведения о термоллизе полимер-иммобилизованных карбонилгидридов и замещенных (смешанных) карбониллов, а также разнометалльных карбониллов типа $\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}$, $\text{H}_3\text{FeRu}_3(\text{CO})_{15}$, $\text{Fe}_2\text{Ru}(\text{CO})_{12}$ и $\text{MM}'(\text{CO})_n$, ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}, \text{M}' = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) и др. Крайне ограниченной является информация о термоллизе карбониллов металлов в реактопластах. Известно лишь, что нагревание помещенных в эпоксидную смолу карбониллов металлов приводит к осаждению НРЧ на поверхности образующегося полимера.¹ Возможно, что обладающие высокой реакционной способностью частицы металлов инициируют при этом раскрытие эпоксидного цикла с образованием трехмерных структур.

4. Восстановительные методы синтеза полимер-иммобилизованных НРЧ

Восстановительные методы, пожалуй, чаще других применяются для получения полимер-иммобилизованных НРЧ. Их можно разделить на два принципиально отличающихся типа. Первый — «пропиточный» метод — сводится к химическому восстановлению металлов из растворов или суспензий их солей (часто для этого используют, например, аммиачные растворы гидроксидов Cu, Cr, Ag) или к электрохимическому либо радиационно-химическому восстановлению металлов в присутствии макролигандов. Второй способ состоит в восстановлении химически связанных с полимером моноядерных металлокомплексов. Более широкое распространение получил первый метод, лучше удовлетворяющий потребностям катализа (в частности, с помощью этого метода получают черни, ультрадисперсные порошки и т.д.). Так, никель Ренея стабилизируют, внедряя его в силиконовый каучук,¹⁴⁰ после чего осуществляют вулканизацию полимера при комнатной температуре.⁴¹

Восстановлением гидроксидов соответствующих металлов гидразингидратом в матрице водорастворимых полимеров были получены золи Au, Fe и Cu, а в пленках из каучука диспергированы частицы Pd (1–2 нм) и Au (1–10 нм).¹⁴³ Обработывая полимерные пленки, получаемые из водных растворов ПВС и AgNO_3 , фотографическими восстановителями (гидрохиноном, *n*-фенилендиамином, пирогаллолом и др.), получают соответствующие металлокомпозиционные материалы.¹⁴⁴ Монодисперсные ультратонкие порошки золота^{145, 146} и платины^{147–149} образуются при восстановлении солей соответствующих металлов в присутствии защитных коллоидов.

Природные полимеры (желатин, гуммиарабик, агар-агар, белки и продукты их гидролиза, протальбуминовокислый натрий, крахмал, целлюлоза и ее производные), а также

§ В последние годы интерес к процессам, протекающим в жидкостях в сверхкритическом состоянии, резко возрос (см., например, ^{136, 137}). Это особенно касается реакций в CO_2 .¹³⁸

¶ Вулканизация каучуков может осуществляться и солями непредельных кислот; при этом образуются вулканизированные металлополимерные структуры.¹⁴¹ Металлополимерные композиции готовят также введением дисперсных порошков металлов (Al, Fe, Cr, Ta, W) в олигомер с последующим радиационным отверждением потоком ускоренных электронов.¹⁴²

растворимые в органических средах полимерные вещества (каучук, нафтеновые кислоты) часто используют в качестве защитных высокомолекулярных соединений при получении золей серебра, ртути, висмута, меди, металлов платиновой группы восстановлением соответствующих ионов. Стабилизирующим агентом для коллоидных частиц Rh, Pt, Pd (размер 1–100 нм) может служить и β -циклодекстрин.¹⁵⁰ Ультрадисперсные частицы Ni (5–20 нм) получают диффузией $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ в гелевые мембраны из ацетата целлюлозы с последующим восстановлением водородом.¹⁵¹ Важно, что в результате адсорбции восстанавливаемых ионов защитными полимерами (см. гл. III) возникают благоприятные условия для одновременного появления большого числа зародышей коллоидных частиц металлов. Восстанавливаемый металл расходуется преимущественно на формирование зародышей, а для их роста остается лишь небольшая его часть. В результате формируются весьма мелкие НРЧ, чему способствует также высокая агрегативная устойчивость золей.

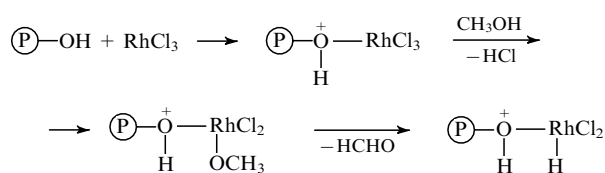
Если ставится задача получить малые частицы с узким распределением по размерам, то радиационно-химическое и фотовосстановление оказывается предпочтительнее восстановления водородом.¹⁵² Характерным примером служит получение «синего серебра» в процессе γ -облучения слабощелочных водных растворов AgClO_4 , содержащих изопропиловый спирт и ПАК.⁴⁵ «Синее серебро» представляет собой линейный кластер Ag, стабилизированный на полимерной молекуле. В ходе радиационно-химического восстановления кластеры Ag трансформируются в ряде последовательных стадий в полимер-иммобилизованное коллоидное серебро.

Взаимодействие H_2 с коллоидным Pd, полученным радиационно-химическим восстановлением Pd^{2+} в водном растворе ПАК, не приводит к увеличению размера частиц, а сопровождается лишь сорбцией водорода на поверхности НРЧ.¹⁵³

Следует отметить, что «пропиточный» способ не исключает химического взаимодействия между восстанавливаемым соединением и полимерной матрицей. Отсутствие химического взаимодействия между полимером и металлом является, скорее, исключением, чем правилом. Например, в системах на основе полимеров, лишенных функциональных групп (полиацетилен и MX_n), макромолекула выступает в роли своеобразного лиганда; это затрудняет многоцентровую ассоциацию комплексов и предотвращает их укрупнение.¹⁵⁴ Вероятнее всего, конденсация металла в жидкой фазе происходит непосредственно в момент восстановления ионов металла, а не после образования пересыщенного раствора атомов металла. При этом формирование зародышей НРЧ происходит самопроизвольно, в основном в местах наибольшей концентрации ионов металла, а их рост осуществляется в результате восстановления ионов, адсорбированных на поверхности. По-видимому, этот процесс во многом сродни росту частиц в ходе криохимического синтеза.

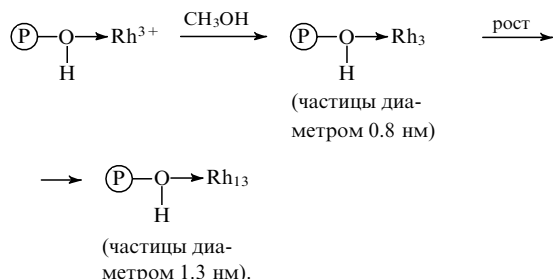
Механизм восстановления химически связанных с полимером ионов металлов довольно сложен. Он детально выяснен на примерах формирования кластеров нульвалентных Pd, Ru, Rh, Ag, Os, Ir, Pt, Au, Ni.^{155–158} При кипячении растворов солей этих металлов в протонодонорных растворителях в присутствии полимеров (например, раствора RhCl_3 в смеси метанол–вода в присутствии ПВС) осуществляется ряд химических превращений (схема 5).

Схема 5



На первой стадии этого сложного процесса RhCl_3 координируется с ПВС, затем образуется оксониевый продукт, который через алкоксид превращается в связанный с полимером гидридный комплекс. Эти реакции ведут к образованию гомогенного коллоида, возникающего в результате диспропорционирования гидридов родия и последующего роста частиц (схема 6).

Схема 6



Образующиеся 13-ядерные кластеры имеют структуру гранцентрированной кубической решетки с координационным числом атома родия 12. Диаметр кластеров составляет 4 нм. Они взаимодействуют с защитным полимером за счет электростатического притяжения или физической адсорбции, а возможно, и за счет образования координационных связей.

Изменяя условия реакции, природу среды (этанол, бутанол, толуол–бутанол), вводя дополнительные лиганды (например, PPh_3) и используя различные полимеры (например, ПВПр, сополимер MMA с *N*-винил-2-пирролидоном, полиакриламидный гель и др.), можно получать металлополимеры с кластерными частицами разного размера (0.9–4 нм для Rh^0 , 1.8 нм для Pd^0). Эти частицы устойчивы в защитном коллоиде, они отличаются узким распределением по размерам и высокой стабильностью (не выделяются из геля при изменении pH от 2 до 12). В этих системах водорастворимый полимер действует как защитный коллоид, а спирт — как восстанавливающий агент.

Восстановлением NiCl_2 с помощью NaBH_4 в этиловом спирте в присутствии ПВПр можно получить и никельборидный золь, однако этот метод более пригоден для получения органоэтей благородных металлов. Он оказался весьма полезным и при синтезе коллоидных дисперсий полимерзащитенных биметаллических кластеров Pd–Pt или Pd–Au.^{159–161} Их получали совместным восстановлением PdCl_2 и H_2PtCl_6 или HAuCl_4 в присутствии ПВПр (посредством кипячения в метаноле или облучения видимым светом). Продукты остаются стабильными в течение нескольких месяцев при комнатной температуре. Размер кластеров Pd–Pt составляет ~1.5 нм, а кластеров Pd–Au — 3.4 нм. Этим же методом были получены и полимерзащитенные платинокобальтовые биметаллические коллоиды с соотношением Pt : Co, равным 3 : 1 и 1 : 1.¹⁶²

Синтез полимерзащитенных металлических коллоидов на основе нерастворимых полимеров значительно осложняется диффузией восстанавливаемых ионов в полимерную матрицу. Так, при восстановлении Ni^{2+} боргидридом натрия в водно-метанольных средах в пленках пористого изотропного изотактического полипропилена (ПП) использовали метод противоточной диффузии.¹⁶³ Процесс включает следующие стадии: проникновение ионов металла и восстановителя в полимерную матрицу; диффузию реагентов вглубь ее, описываемую первым законом Фика; и, наконец, саму химическую реакцию. Размер формирующихся НРЧ зависит от условий взаимодействия и параметров пористой структуры полимера. Этот способ позволяет получать микрокапсулированные в порах полимера кристаллиты металлов диаметром 3–10 нм, собранные в поликристаллические образования контролируемых размеров с узким распределением. Следует отметить, что частицы никеля, полученные восстановлением в полимерной матрице, не окисляются в

воде в течение более двух недель, а в высушенном состоянии — и в течение полугода,¹⁶⁴ в то время как никель, полученный в отсутствие полимеров, быстро окисляется в воде и на воздухе. Смесь восстановленного Ni с раствором полимера также нестабильна. Вероятно, экранирование НРЧ полимером не только предотвращает дальнейший рост зародышей частиц, но и обеспечивает их высокую стойкость к окислению. Предполагают, что макромолекулы способны захватывать и стабилизировать зародыши металлической фазы благодаря кооперативному взаимодействию участков цепей по типу «узнавания» матрицы растущей цепью при матричной полимеризации.¹⁶⁵

Иммобилизованные комплексы (в том числе и моноядерные) под действием разнообразных восстановителей могут подвергаться различным превращениям, ведущим к увеличению нуклеарности. Так, соединения Rh, Ru и Pt, закрепленные методом ионного обмена на полностью фторированной смоле Nafion (см. рис. 3), подвергаются восстановлению в токе H₂ при 473 К, что приводит к образованию металлических кластеров с размерами 2,8, 3,3 и 3,4 нм соответственно.^{50, 51, 166} Катионы Ag, Cu, Rh, Ru, Pt и Ir, связанные с перфторэтиленсульфокислотой или с частично сульфированным ПС, окисляют CO, NO, NH₃, N₂H₄, C₂H₂ при 373–473 К, и этот процесс сопровождается образованием металлических частиц размером 2,5–4,0 нм.¹⁶⁷

Вообще говоря, образование полимер-иммобилизованных металлокластеров в ходе катализируемой реакции — явление весьма распространенное, особенно в нанесенных на полимеры металлоорганических комплексных катализаторах.^{4, 168} Оно может служить причиной как активации таких катализаторов (например, в реакциях гидрогенизации), так и их дезактивации (в частности, в реакциях ионно-координационной полимеризации). Важная информация о метаморфозах иммобилизованного Ni²⁺ в ходе димеризации этилена¹⁶⁹ была получена путем измерения магнитной восприимчивости при большой напряженности магнитного поля (до 70 кЭ) и низкой температуре (4,2 К).¹⁷⁰ В этих условиях восприимчивость различных спиновых состояний нелинейно зависит от напряженности магнитного поля (описываемой функцией Бриллюэна), что дает возможность установить распределение состояний никеля по величинам магнитного момента. Доказано образование частиц размером 1 нм, содержащих 10–30 атомов Ni, которые не проявляют ферромагнитных (супермагнитных) свойств, а представляют собой полимер-иммобилизованные кластеры с ферромагнитным обменом. В полимер-иммобилизованных кобальтовых системах (катализаторах полимеризации бутадиена) в отсутствие полимеризуемого мономера значительная часть Co²⁺ восстанавливается до металлического состояния. Во всяком случае 90% всего ферромагнитного кобальта сосредоточено в относительно крупных частицах диаметром 10 нм.¹⁷¹

Существуют и другие методы химического восстановления солей металлов в присутствии полимеров, приводящие к получению полимер-иммобилизованных НРЧ.

5. Электрохимические способы формирования полимер-иммобилизованных НРЧ

К числу распространенных способов получения хемосорбированных макромолекул, связанных с коллоидными частицами металлов, сформированными *in situ*, относятся электрохимический и электрофлотационный методы. Реакции электрохимической полимеризации являются гетерогенными: инициирование происходит на поверхности электрода, остальные стадии (рост и обрыв цепей) протекают, как правило, в жидкой фазе.¹⁷² На выход полимера, помимо прочих факторов, влияют также химическая и физическая природа электродов и их поверхности, электродное перенапряжение, потенциал, при котором протекает реакция, и плотность тока.

Природа электродного материала (металлы или сплавы, тонкие металлические покрытия и др.) определяет специфику реакций переноса электрона (инициирования) и полимеризации. Оптимальными для электрохимической полимеризации являются такие типы электродных процессов как прямой электронный переход между электродом и мономером, катодное осаждение и анодное растворение металлов. Соли металлов — предшественники НРЧ — могут служить и своеобразными электрохимическими активаторами, чье влияние на процесс осуществляется как через прямое химическое присоединение к мономеру, так и путем переноса, разложения или каталитического действия. Тем не менее метод электрохимической полимеризации нашел ограниченное применение для получения полимер-иммобилизованных НРЧ.

Более удачным оказался опыт получения органоzeолей металлов в электролитических установках с двухслойной ванной.^{1, 2} Верхний органический слой электролитической ванны представляет собой разбавленный раствор полимера в органическом растворителе (иногда в него вводят примеси ПАВ); с этим полимером (у поверхности раздела фаз) и взаимодействует образовавшаяся на катоде коллоидная частица металла.

Реже НРЧ формируют путем электрофоретического и электрохимического осаждения металла из растворов на полимерную суспензию, которую используют как добавку при электролизе.¹⁷³ Металлополимер образуется в результате поляризационного взаимодействия частиц полимера и металла (при осаждении на электроде) и хемосорбционного взаимодействия макромолекул с поверхностью металла в момент его выделения. Этот процесс является многостадийным, он включает разрядку ионов Mⁿ⁺, кристаллизацию осадка металла и целый ряд параллельно протекающих электрохимических реакций. Вклады отдельных стадий регулируются изменением заряда частиц и концентраций дисперсной фазы и электролита. Их соотношением определяется переход от полимер-иммобилизованных НРЧ к электрохимическим покрытиям с высоким содержанием металла.

Благодаря экранирующим свойствам полимерных частиц возникает эффект блокировки поверхности электрода и частиц металла и появляется особый вид поляризации — электрофоретическая поляризация, существенно влияющая на процесс электрокристаллизации металла. Полимер часто осаждается на поверхности электрода в виде отдельной фазы (твердой или жидкой). Поэтому при переносе ионов, электронов или нейтральных частиц через слой новой фазы могут проявляться заметные кинетические ограничения, зависящие от проницаемости полимерного покрытия. Покрытие анода изолирующим слоем полимера, уменьшающим активность электрода и силу тока, можно частично предотвратить, используя жидкие электроды, такие как капельный ртутный электрод.

Приведем некоторые характерные примеры. Коллоидные частицы Pd получают электролизом водных растворов хлористого палладия при pH 1 в двухслойной ванне в присутствии углеводородного растворителя и эпоксидиановой смолы или ПВА.¹⁷⁴ В результате электролиза образуются органоzeоли коллоидного Pd, стабилизированные хемосорбционными связями полимера. Продукты, остающиеся после удаления растворителя и остатков электролита, представляют собой металлополимеры, содержащие до 90–95% Pd. Их формирование происходит при высокой поляризации катода и сопровождается обильным выделением водорода, адсорбирующегося на НРЧ (размер частиц составляет 5,5–7,8 нм).

При совместном осаждении НРЧ Ni с суспензией ПТФЭ из сульфаминокислого электролита никелирования при комнатной температуре происходит включение полимера в осадок Ni (до 20 мас.%). Ход процесса регулируется плотностью катодного тока и концентрацией вводимой суспензии.¹⁷⁵ Соотношение между гомотокоагуляционным и

гетерокоагуляционным взаимодействиями частиц металла и полимера определяется скоростью электрохимического осаждения и выделения металла в системах Ni – ПТФЭ.¹⁷⁶

Материал электрода также может служить предшественником НРЧ благородных металлов, включенных в полипиррольные пленки, содержащие в качестве функциональных групп 4,4'-дипиридил, алкиламмоний и др.^{177–180} Для электрокаталитической гидрогенизации используют внедренные в подобные пленки биметаллические НРЧ Pd – Pt или Pd – Rh.¹⁸¹ Тонкие дисперсии порошков железа (~200 нм), сформированные электрохимическим способом, могут быть использованы в качестве модифицирующих покрытий разнородных материалов.¹⁸²

Таким образом, влияние дисперсий полимеров на восстановление ионов металла определяется концентрацией и составом электролита и дисперсной фазы, зарядом и размером полимерных частиц, а также режимом электроосаждения.

Термические методы имеют существенные преимущества перед электрохимическими, так как при использовании последних происходит значительное разложение дисперсионной среды, ошутимое окисление формирующихся коллоидных частиц и т.д.

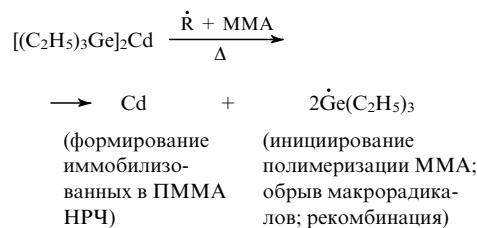
6. Получение полимер-иммобилизованных НРЧ на стадии полимеризации (поликонденсации)

Особый интерес представляют методы, предусматривающие одновременное формирование матрицы и НРЧ. Эта группа методов описана преимущественно в патентной литературе. Уже в ранних работах^{183, 184} была показана принципиальная возможность инициирования полимеризации винильных мономеров интенсивным механическим диспергированием ряда неорганических веществ, в том числе металлов (Fe, Al, Mg, Cr, W). Степень полимеризации мономера (стирола, винилацетата, акрилонитрила, ММА) зависит от интенсивности диспергирования. Катализатором и инициатором служат свежесформированные поверхности металлов: на них происходит передача электрона от поверхностных атомов металла к мономеру с образованием инициирующих частиц ион-радикального типа. Коллоидные частицы Au, Ti и Pt существенно влияют на полимеризацию стирола в блоке и в растворе.¹⁸⁵

Иногда вместо компактных металлов для получения полимер-иммобилизованных НРЧ используют и металлоорганические соединения. Относительно небольшие количества кадмийорганических соединений почти не оказывают влияния на начальную скорость радикальной полимеризации ММА.^{186–189} Наноразмерные частицы при этом могут быть получены двумя путями: либо разложением металлоорганических соединений (например, бис(триэтилгермил)кадмия) при температуре, близкой к температуре полимеризации, либо нагреванием образовавшейся композиции с компонентом, температура разложения которого существенно выше температуры полимеризации ММА (например, с алкильными соединениями кадмия). Интересно, что кадмийорганические соединения значительно уменьшают молекулярную массу M_n образующегося ПММА. Например, в присутствии 2.5 мас.% подобных соединений M_n снижается с 800 000 до 60 000. Вероятной причиной является передача цепи на металлоорганическое соединение. Формирование НРЧ в мономер-полимерной смеси, по-видимому, протекает по схеме 7.

Размеры НРЧ Cd, формирующихся на стадии полимеризации, увеличиваются по мере повышения содержания исходного компонента в мономерной смеси: от 6.3 нм при концентрации исходного компонента 8 мас.% до 300 нм при концентрации 40 мас.%. Композиции, образующиеся при нагревании, содержат более крупные НРЧ. Эти частицы

Схема 7



имеют правильную гексагональную форму, характерную для кристаллов Cd.

В процессах рассматриваемого типа определяющими моментами становятся соотношения скоростей разложения металлоорганического компонента и полимеризации соответствующего мономера, а также седиментационная устойчивость образующихся в мономере дисперсий металлов. По-видимому, это относится и к отверждаемым системам, например, к эпоксидно-тиоколовой смоле с внедренным в нее в момент образования (путем термического разложения) коллоидным Pb.¹⁹⁰ Однако в этом случае необходимо учитывать и внутренние напряжения, возникающие в отверждаемых системах.⁵³

Наноразмерные частицы, полученные *in situ* при совмещении фотополимеризации (нефильтрованный свет ртутной лампы ДРШ-250) акриламида и N,N' -метиленисакриламида и фотовосстановления ионов Ag^+ , отличающиеся высокой стабильностью.⁷⁶ В присутствии кислорода воздуха наэцетные образцы сохраняют устойчивость в течение нескольких недель, а сформированные из них пленки — в течение нескольких месяцев. Частицы Ag по своим размерам (не более 20 нм) сопоставимы с наночастицами, полученными методом низкотемпературной совместной конденсации паров металлов. Недавно был реализован еще один вариант этого метода:¹⁹¹ совместная конденсация паров металлов (Ag, Pb, Cd или Mg) и мономеров, способных полимеризоваться при низкой температуре (в частности, *n*-ксилилена), на охлажденной жидким азотом подложке. Таким путем были получены поли-*n*-ксилиленовые пленки с равномерно распределенными наночастицами металла более или менее одинакового размера. Для получения пленок применяли УФ-облучение при 80 К или нагревание до 130–160 К.

Известны и другие разновидности этого способа иммобилизации НРЧ в полимерах. Отметим лишь один из них, согласно которому катализаторы, содержащие сверхвысокодисперсные частицы переходных металлов, иммобилизованные в полимерных пленках, получают электролитической окислительной полимеризацией мономера на основе меркаптогидрохинона, имеющего в своем составе введенные методом электрохимического осаждения металлы платиновой группы.¹⁹²

Не все подходы, рассмотренные в этом разделе, развиты в равной степени. Наибольшее предпочтение отдается методам восстановления. В качестве дисперсионной среды чаще всего используют карбоцепные полимеры, реже — полимеры конденсационного типа. Почти всегда иммобилизация НРЧ, в отличие от механического смешения металлов с полимерами, сопровождается взаимодействием формирующихся частиц с матрицей.

V. Полимераналогичные превращения при иммобилизации кластеров металлов

Хотя рассмотренные выше полимер-иммобилизованные системы и характеризуются, как правило, высокой дисперсностью, равномерностью распределения НРЧ по объему полимера, а иногда и необратимой сорбцией макромолекул на поверхности коллоидных частиц, которые не выделяются из геля при изменении pH в широком диапазоне, однако

создание материалов на основе индивидуальных кластеров либо ансамблей из нескольких атомов (частиц размером 1.5–5.0 нм с хорошо охарактеризованными структурами) все же представляет собой нелегкую задачу и требует разработки новых подходов. Один из таких подходов — сборка на полимере полиядерных комплексов из моноядерных — анализировался выше (гл. IV). Его часто применяют при иммобилизации НРЧ на нефункционализированных полимерах. Данные о иммобилизации кластеров металлов в полимерах имеются в работах^{193–195}. Иногда к полимерным кластерам, не всегда обоснованно, относят агрегаты металлоорганических соединений с невысокой нуклеарностью типа $[MR]_n$, ($M = Cu, Ag, R$ — лиганд, $n = 1–4$).¹⁹⁶

1. Иммобилизация кластеров монометаллического типа

Иммобилизация кластеров известного строения (M_mL_n) на полимерах в последние годы получила широкое распространение. В качестве полимеров наиболее часто используют функционализированные макролиганды (например, фосфорилированные сополимеры стирола с дивинилбензолом или такие разновидности этих систем как тройные блок-сополимеры стирол–дивинилбензол–винил(стирил)дифенилфосфин). Полимерные материалы применяют иногда и в виде порошков, чаще в виде зерен размером 0.1–0.05 мм с высокой удельной поверхностью и пористостью, реже — в виде тонких мембран. Приготовление функционализированных фосфорсодержащих полимеров и микронных (толщиной 11 мкм) пленок на их основе детально описано в работе¹⁹⁷. Для связывания металлокластеров применяют лигандный либо ионный обмен, окислительное присоединение, декарбонилирование и т.д. Синтез фосфорилированных ПС и сополимера стирол–дивинилбензол (ССДВБ) и связывание с ними кластеров можно упрощенно описать схемой 8.

Первые попытки получения полимер-иммобилизованных кластеров относятся еще к 70-м годам.[†] В работе²⁰¹ описана иммобилизация $Rh_6(CO)_{16}$ и $Rh_4(CO)_{12}$ на $\text{P}-\text{PPh}_2$, где P — ССДВБ. Иногда при иммобилизации кластеры разлагаются, образуя моноядерные комплексы, как, например, в случае фотогенерации полимер-связанных карбонилов железа.²⁰² Обзор синтетических методов связывания карбонильных кластеров без их разрушения на поверхности полимеров

[†] Параллельно развиваются два направления процесса: связывание кластеров полимерами и металлоокисными носителями (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , TiO_2 , ZnO и др.). Чаще всего таким носителем является силикагель, в том числе и фосфорилированный (см., например,^{198–200}). Зафиксировано образование в порах цеолитов привитых анионных молекулярных кластеров $[Rh_6(CO)_{14}]^{2-}$, $[Os_{10}C(CO)_{24}]^{2-}$ и др., стабилизированных на поверхности MgO .

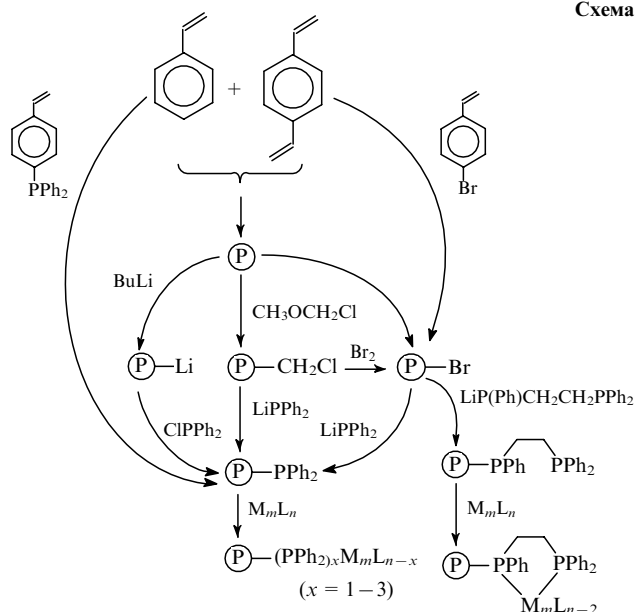


Схема 8

можно найти в работе²⁰³, сведения о закрепленных триосмиевых кластерах — в работе²⁰⁴, о тетраиридиевых кластерах — в работе²⁰⁵. Интересно, что закрепленный на полимере карбонильный кластер тетраиридия получают *in situ* из моноядерного комплекса.²⁰³

Основные полимер-иммобилизованные кластеры, получаемые посредством полимераналогичных превращений, представлены на схеме 9. Структура таких образований может быть установлена сопоставлением ИК- и ЯМР-спектров исходных, модельных (кластеров известного строения) и образующихся продуктов, в частности, карбонильных (табл. 3). Это в первую очередь относится к трехядерным кластерам Ru и Os , спектры которых особенно информативны благодаря наличию мостиковых лигандов и высокой симметрии. Часто подобные методы применяют и к кластерам более высокой нуклеарности, например, к Ir_4 (рис. 5). Их рассматривают как исходные структурно охарактеризованные объекты. Из числа других используемых методов нужно упомянуть EXAFS, УФ-, РФЭ- и гамма-резонансную спектроскопию.

В наиболее общем виде закономерности формирования полимер-иммобилизованных кластеров можно свести к следующим положениям.^{213–218} Если в макролиганде низка концентрация фосфиновых групп (т.е. фосфорилированию подверглось менее 2% бензольных колец, см. схему 8) или группы PPh_2 распределены статистически, то формируются полимер-иммобилизованные кластеры, в которых кластер металла, в частности иридия, связан с одной PPh_2 -группой

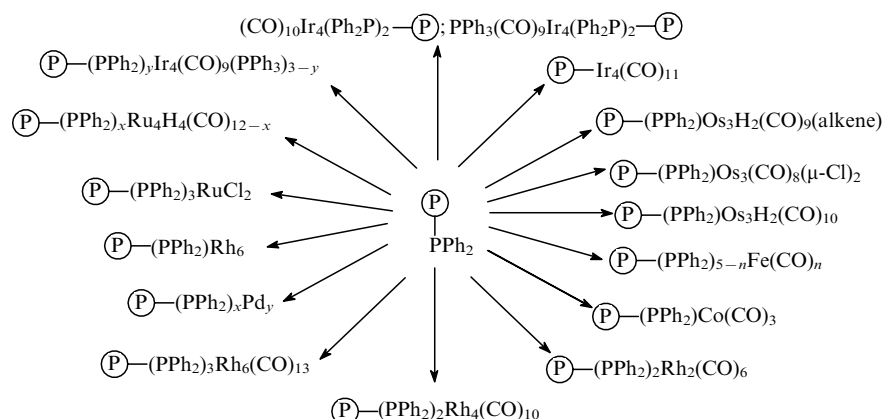


Схема 9

Таблица 3. Некоторые характеристики ИК- и ЯМР ^1H спектров молекулярных и полимер-иммобилизованных карбонильных кластеров.

Кластер	ИК-спектры ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$, см^{-1})	Спектры ЯМР ^1H (δ , м.д.)	Ссылки
$\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{PPh}_3^{\text{a}}$	2088, 2056, 2020, 1887, 1847, 1825		206
$\text{P}(\text{PPh}_2\text{Ir}_4(\text{CO})_{11})$ (мембрана)	2087, 2055, 2017, 1848		206
$\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}\text{Diop}^{\text{a}}$	2070, 2040, 2011, 1986, 1870, 1833, 1791		206
$\text{P}(\text{Diop}[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}]_2)$ (мембрана)	2088, 2057, 2020, 1845		206
$\text{P}(\text{Diop}[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}]_2)$ (мембрана)	2068, 2040, 2012, 1991, 2088, 2054, 2021		207
$\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{Cl}_2^{\text{b}}$	2116, 2081, 2069 2027, 2015, 1993, 1989		207
$\text{Os}_3(\text{CO})_8\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2^{\text{b}}$	2079, 2014, 2004, 1967, 1943		207
$\text{P}(\text{PPh}_2)_2\text{Os}_3(\text{CO})_8\text{Cl}_2$ (блок-сополимер)	2096, 2073, 2036, 2007, 1997, 1959, 1939		207
$\text{P}(\text{PPh}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{Cl}_2)$ (статистический сополимер)	2096, 2073, 2060, 2029, 2007, 1994, 1955, 1940		207
$(\text{PPh}_3\text{Cu}-\mu_3)\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}$	2074, 2012, 1978, 1972, 1850		208
$\text{P}(\text{PPh}_2-\text{Cu}-\mu_3)\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}$	2065, 2000, 1969, 1956, 1840		208
$(\text{PPh}_3\text{Au}-\mu_3)\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}$	2075, 2003, 1969, 1930, 1823		208
$\text{P}(\text{PPh}_2-\text{Au}-\mu_3)\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}$	2066, 1993, 1960, 1930, 1813		208
$(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu\text{-4-VPy})(\text{CO})_{10}^{\text{c}}$	2101, 2061, 2051, 2020, 2008, 2000, 1988, 1973	8.01, 7.25, 6.25, 5.72, — 14.85 [$\text{Os}_2(\mu\text{-H})$]	209
$(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu\text{-4-VPy})(\text{PPh}_3)(\text{CO})_9^{\text{d,e}}$	2087, 2047, 2012, 2004, 1997, 1984, 1975, 1945	7.32, 6.51, — 5.71, — 14.13 [$\text{Os}_2(\mu\text{-H})$]	209
$\text{Os}_3\text{H}(\text{CO})_9\text{Py}^{\text{c}}$	1940, 2040,	10.5, 12.0 13.75	210
$(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{CO})_{10}^{\text{c,d}}$	2108, 2069, 2059, 2022, 2020, 2000, 1988, 1955 (ν_{CO}), 1636 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$)	5.87, 5.28, 2.82, — 15.38 ($\text{Ru}_2(\mu\text{-H})$)	209
$\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}(4\text{-VPy})^{\text{c,f}}$	2104, 2068, 2038, 2010, 1788 (ν_{CO}), 1619 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$)	7.39, 8.88, 6.68, 6.10, 5.68	211
$\text{Rh}_6(\text{CO})_{14}(4\text{-VPy})_2^{\text{c,f}}$	2090, 2056, 2028, 1760 (ν_{CO}), 1619 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$)	7.35, 8.81, 6.65, 6.06, 5.63	211
$\text{P}(\text{PPh}_2\text{Fe}(\text{CO})_4)$	2060, 1975, 1940, 1897, 1875		212
$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$	1875		

^a Diop — 2,3-изопропилидендиокси-1,4-бис(дифенилфосфино)бутановые группы. ИК-спектр в CH_2Cl_2 . ^b ИК-спектр в циклогексаноне. ^c Спектр ЯМР ^1H в CDCl_3 . ^d ИК-спектр в гексане. ^e Спектр ЯМР ^1H в CD_2Cl_2 . ^f ИК-спектр в хлороформе.

полимера. Если концентрация групп PPh_2 сравнительно высока (функционализировано более 3% бензольных колец), то образуется смесь кластеров, связанных с одной и двумя PPh_2 -группами полимера. При применении блочного сополимера стирол–дивинилбензол–винилдифенилфосфин, содержащего 8–15% PPh_2 -групп, практически единственным продуктом является кластер, связанный с двумя PPh_2 -группами.

Лигандный обмен функциональными группами, содержащими эквивалентное число электронов, является типичным методом иммобилизации кластеров, подвергающихся быстрой диссоциации, что особенно характерно для кластеров типа $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$. Фосфиновые лиганды кластера обме-

ниваются с фосфорсодержащими группами полимера в более мягких условиях, чем карбонильные. Так, безуспешными оказались попытки связать карбонил $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ с фосфорсодержащим полимером. Поэтому в качестве предшественников полимер-иммобилизованных НРЧ часто используют смешанные фосфинкарбонилсодержащие кластеры (см. схему 9).

Иногда в процессе иммобилизации возникают и небольшие агрегаты частиц неопределенной структуры. Такие полимер-связанные частицы в принципе могут быть карбонилированы либо декарбонилированы, и тогда образуются кластеры определенной структуры. На образование связи между кластерами и полимерами существенно влияют усло-

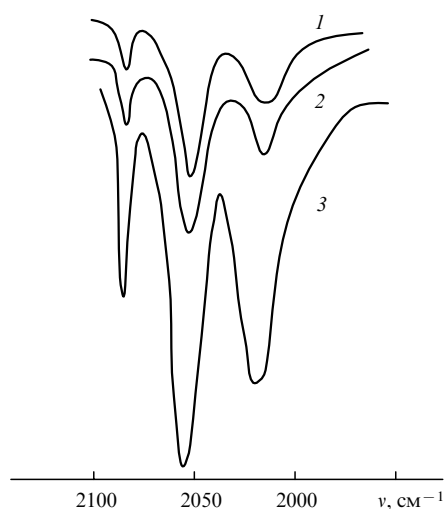


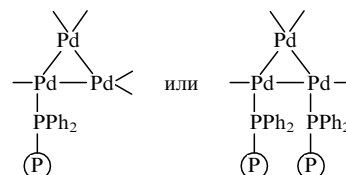
Рис. 5. ИК-спектры $\text{P}(\text{PPh}_2)\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}$ (1), $\text{P}(\text{P}(\text{PPh}_2)\text{Diop})[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}]_2$ (2) и $\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{PPh}_3$ (3) в хлористом метиле.

вия реакции. Так, если $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ взаимодействует с $\text{P}(\text{PPh}_2)$ в гексане при 50°C , то образуются биядерные кластеры (схема 9).²¹⁶ Если же реакцию проводят в бензоле и в ней участвует $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, то на стенках реактора откладывается металлический родий в виде черных пятнышек размером 2.5–4.0 нм (т.е. около 100 атомов Rh в каждом).²¹⁷ Снижение температуры реакции и использование CO приводят к иммобилизации кластеров $\text{Rh}_6(\text{CO})_{13}(\text{PPh}_3)_3$. Повышение температуры особенно заметно сказывается на поведении иммобилизованных кластеров рутения: при $100\text{--}150^\circ\text{C}$ они распадаются с образованием кристаллического Ru. Интересно, что кластерный анион $\text{Ru}_5\text{Cl}_{12}^{2-}$ по стерическим причинам не может проникать в полимерную матрицу и при попытке связать его с группой PPh_2 расщепляется с образованием иммобилизованных моно- и биядерного комплексов. Параллельно с иммобилизацией может протекать и декарбонилирование, что особенно характерно для кластеров железа и кобальта, вероятно, из-за близости энергий связей $\text{M}=\text{M}$ и $\text{M}=\text{CO}$ (примерно $113\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$). Так, присоединение $\text{Fe}_3\text{CO}_{12}$ к $\text{P}(\text{PPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_4$ сопровождается фрагментацией и образованием монозамещенного комплекса $\text{P}(\text{PPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_4$ и следов $\text{P}(\text{PPh}_2)_2\text{Fe}(\text{CO})_3$.¹⁹⁵ Интересно, что в гомогенной реакции $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ с избытком PPh_3 образуются почти равные количества моно- и дизамещенных продуктов. Таким образом, полимерный лиганд осуществляет определенный стерический контроль. Последующее термическое или фотохимическое воздействие приводит к разложению карбонильных моноядерных комплексов и образованию «безлигандных» кластеров, диспергированных в полимере.

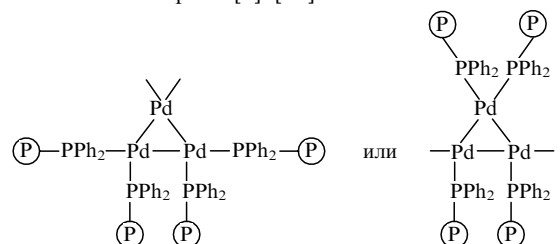
Из других фосфорсодержащих полимеров, используемых для этих целей, выделим модифицированный оптически активными группами 2,3-изопропилидендиокси-1,4-бис(дифенилфосфино)бутана макролиганд, на котором могут быть иммобилизованы кластерные фрагменты $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$.²¹⁹

Принципиальное значение имеет распределение функциональных групп и формирующихся кластеров в объеме полимера, так как однородность дисперсности является залогом изотропности свойств полимерного материала. В связи с этим методом сканирующей электронной микроскопии было изучено распределение P и Pd по диаметру сферических гранул полимер-иммобилизованных трехъядерных кластеров палладия (рис. 6).²²⁰ Процесс закрепления можно вести так, чтобы металлические кластеры были либо равномерно

распределены по диаметру гранул (2% сшивок), либо локализованы в тонком приповерхностном слое (20% сшивок) толщиной до 0.2 мм при диаметре гранул 1 мм. Как видно из рисунка, фосфорсодержащие группы распределяются равномерно по всей толщине гранул. Структура полимер-иммобилизованных кластеров зависит от соотношения $[\text{P}]:[\text{Pd}]$. В случае полимеров с 2% сшивок при $[\text{P}]:[\text{Pd}] < 1$ структуру кластеров можно изобразить в следующем виде:



Однако трудно представить образование полимер-иммобилизованных кластеров с $[\text{P}]:[\text{Pd}] > 1$



хотя бы по стерическим причинам.

Существенно меньше имеется данных об иммобилизации кластеров полимерами с другими функциональными группами, например азотсодержащими (аминированный ПС, П4ВП, аминоксодержащие ионообменные смолы типа Amberlyst A-21 и др.). Карбонилы $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ и $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ взаимодействуют с аминированным ПС, давая соединения $\text{P}(\text{CH}_2\text{NMe}_2\text{HRh}_x(\text{CO}))_y$.²²¹ Продукт связывания кластера Os_3 аминированным ПС имеет состав $\text{HO}_3(\text{CO})_{11}\text{Et}_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—P}$.²²² Аналогичным образом связывается с макропористыми хелатирующими полимерами, функционализированными дипиридилными, 2-аминопропиловыми, 2-аминофенильными и другими группами, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. Анионный трехъядерный железный кластер закрепляется на ионообменной смоле, имеющей вид мембраны толщиной 10 мкм, за счет групп NR_4^+ . Имеются сведения о связывании кластера $[\text{Pt}_{15}(\text{CO})_{30}]^{2-}$ гидрофильным полимером QAE-Sephadex, содержащим диэтил(2-гидроксипропил)аминоэтильные группы.²²³

При взаимодействии кластеров металлов с аминоксодержащими макролигандами, в отличие от фосфорсодержащих, образуется большой набор побочных продуктов, особенно

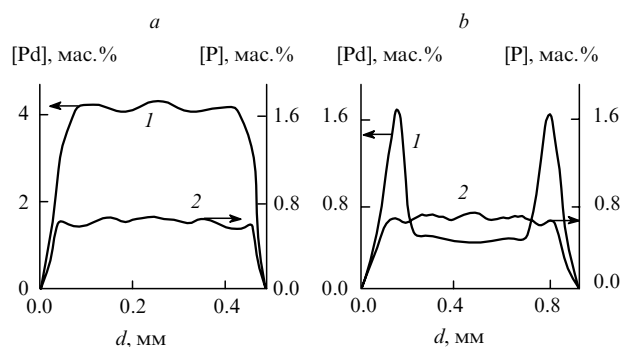
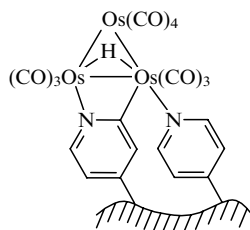


Рис. 6. Распределение палладия (1) и фосфора (2) по диаметру гранул в палладий-иммобилизованном фосфорилированном полистироле со степенями сшивки 2 (a) и 20% (b).

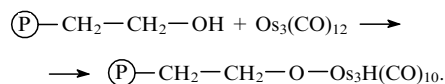
если в полимере имеются первичные и вторичные аминогруппы. Например, реакции аминоксодержащих макролигандов с карбонильными кластерами рутения и осмия сопровождаются активацией α - и β -связей C—H в алкильном радикале амина, трансалкилированием (при 25–45°C) и даже расщеплением C—N-связей (при 125–143°C). Последнее относится, например, к взаимодействию третичных аминов с кластерами Os₃.

Механизм связывания макромолекулами П4ВП кластеров Rh₄(CO)₁₂ не вполне ясен. Взаимодействие Os₃(CO)₁₂ с П4ВП происходит в ДМФА в атмосфере CO при 110°C в течение 3 ч.²¹⁰ Однако строение формирующегося продукта интерпретировать сложно: в ИК-спектре наблюдаются две интенсивные полосы поглощения с максимумами при 2040 и 1940 см⁻¹. На основании этих данных в сочетании с результатами, полученными методом ЯМР ¹H (табл. 3), был сделан вывод, что в закреплении кластера участвуют два пиридиновых кольца полимера, одно из которых является хелатирующим. Такой способ связывания становится возможным благодаря гибкости полимерной цепи.



Отметим, что сохранение полиядерной структуры либо ее распад зависят также от природы собственных лигандных групп кластера. Как правило, вклад лигандного окружения в энергетику кластера достаточно велик и уменьшается по мере роста нуклеарности.²¹ Так, при связывании ацетатного комплекса [Rh₂(OCOCH₃)₄] полимерами, содержащими 3(5)-метилпиразольные или имидазольные группы,²²⁴ биядерная структура комплекса сохраняется и родий остается в степени окисления 2+, тогда как при связывании сульфатного, ацетонитрильного и гексафторацетилацетонатного биядерных комплексов происходит разрыв связи Rh—Rh и повышение степени окисления Rh. Таким образом, лабильные лиганды при замещении их на аминогруппы облегчают разрыв связи Rh—Rh. В случае же биядерного комплекса Rh₂²⁺ стягивающее действие мостиковых ацетатных групп благоприятствует сохранению исходной структуры.

Еще реже для иммобилизации кластеров используют O- и S-содержащие матрицы, в том числе полимерные спирты и кетоны. Так, присоединение триосмиевого кластера к полимерным спиртам, как и к неорганическим оксидам, протекает по типу окислительного присоединения:²²⁵



Очень стабильными образованиями являются ди- и триядерные рутениевые комплексы типа Ru³⁺—O—Ru⁴⁺—O—Ru³⁺, которые довольно легко связываются ионообменной смолой CR-10, содержащей иминодиацетатные группы.²²⁶

Иммобилизация металлокластеров может происходить и на природных циклодекстринах.²²⁷ В отличие от α - и β -форм, полость γ -циклодекстрина настолько велика, что внутри нее могут располагаться не только ионы металлов, но и би-, три- и даже тетраядерные кластеры (рис. 7). Важно отметить, что встраивание кластеров в полость γ -циклодекстрина значительно повышает их стабильность. В частности, тетраядерный кластер кобальта разлагается при 393 К, тогда как продукт его взаимодействия с γ -циклодекстрином — при температуре выше 473 К.

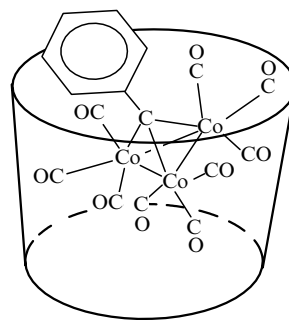


Рис. 7. Предполагаемая структура соединения-включения, образуемого кластерным комплексом Co и γ -циклодекстрином.

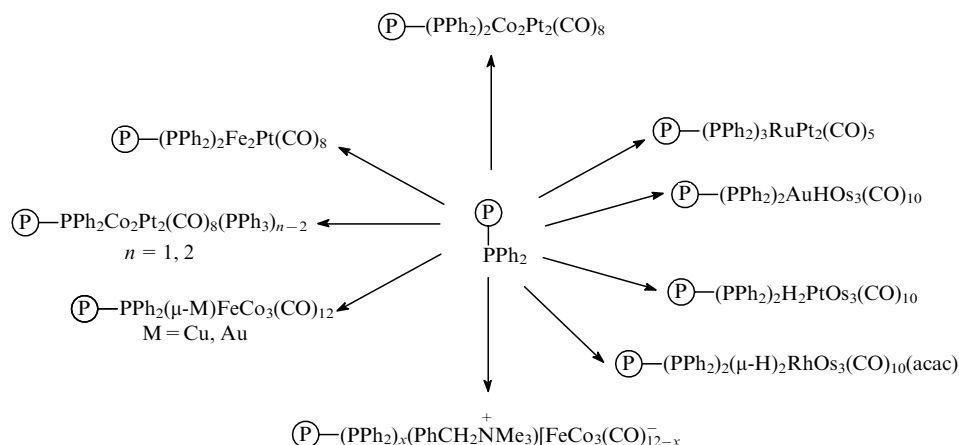
Такие формально полиядерные образования, как 12-гетерополиокислоты кеггинского типа H₁₂[X₄M₁₂O₄₀] (X — гетероатом, а M = Mo или W), также могут быть иммобилизованы на полимерах. При их перемешивании с П4ВП при 30–35°C образуется продукт, в котором, по данным ИК-спектроскопии и химического анализа, с одной молекулой H₄[SiMo₁₂O₄₀]·13H₂O связаны четыре протонированных винилпиридиновых звена, а с H₃[PMo₁₂O₄₀] — три таких звена.²²⁸ Повторяющиеся звенья имеют состав (H₄VPy)₄[SiMo₁₂O₄₀] и (H₄VPy)₃[PMo₁₂O₄₀]. Такой же тип связывания наблюдается при иммобилизации 12-гетерополиокислот на водорастворимых полиэлектролитах — алкилированных поли(2-метилвинилпиридине) и поли(диметил-диаллиламмоний)хлориде:²²⁰ отрицательный заряд гетерополианиона компенсируется положительными зарядами групп полимерной цепи.

2. Полимер-иммобилизованные гетерополиметаллические соединения

Известно, что для решения многих задач, в частности, в области катализа, гетерометаллический полиядерный центр более предпочтителен, чем монометаллический. Иммобилизованные частицы такого типа могут рассматриваться как модели биметаллических катализаторов, используемых в промышленности для риформинга нефтяных фракций. Однако в отличие от промышленных сплавных катализаторов биметаллические кластеры являются структурно однородными.

Для связывания гетерометаллических кластеров и идентификации образующихся продуктов, как правило, используют те же подходы, что для монометаллических кластеров. Чаще всего применяют их сборку из монометаллических комплексов или кластеров (например, проводят совместное разложение смесей H₂PtCl₆—Fe(NO₃)₂ или Rh₄(CO)₁₂—CoCl₂·6H₂O в полимерах). Есть основания утверждать, что в коллоидных дисперсиях Pt и Pd, стабилизированных ПВПр,^{159–161} при исходном молярном соотношении [Pd]:[Pt] = 4:1 образуются биметаллические кластеры. Иногда для получения необходимого продукта используют кластерные соединения различных металлов, в частности, взаимодействию с ионообменными смолами подвергают смеси Rh₄(CO)₁₂ и Co₄(CO)₁₂ с молярным соотношением от 3:1 до 1:1.²¹⁹

При иммобилизации предпочтительно использовать гетерометаллические кластеры с идентифицированной структурой. Чаще всего применяют матрицу $\textcircled{\text{P}}-\text{PPh}_2$, а иммобилизацию осуществляют методами лигандного либо ионного обмена. Надежным способом идентификации структуры полимер-связанных продуктов является сопоставление ИК-спектров их карбонильных групп со спектрами низкомолекулярных моделей. Типичные примеры иммобилизации

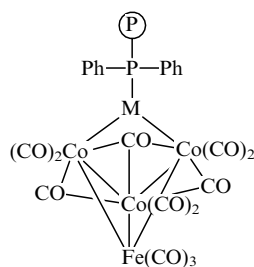


гетерометаллических кластеров[‡] на $\text{P}-\text{PPh}_2$ приведены на схеме 10 (см.^{3, 207, 214, 230, 231}).

Отметим также связывание $\text{H}_2\text{FeOs}_3(\text{CO})_{13}$ сшитыми макропористыми хелатирующими полимерами.²³² Имеются сведения о закреплении $\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}$ на ионообменной смоле Дауэкс-1,²³³ а также $\text{H}_2\text{FeRu}_3(\text{CO})_{13}$, $[\text{FeRh}_4(\text{CO})_{15}](\text{NMe}_4)_2$ и $\text{Rh}_{4-x}\text{Co}_x(\text{CO})_{12}$ ($x = 2, 3$) на различных макролигандах. Механизмы таких реакций не вполне ясны.

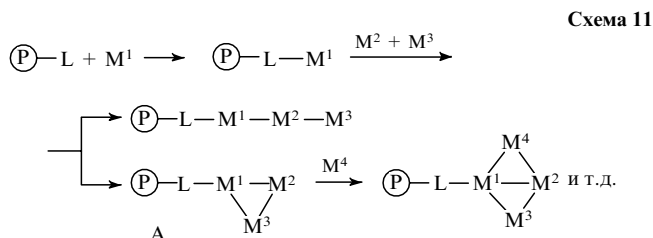
Таким же способом, как и монометаллические, связываются с П4ВП и биметаллические кеггиновские гетерополиоксиды, например, $\text{H}_6[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]$.²²⁸ Повторяющиеся звенья имеют состав $(\text{H}_4\text{VPy})_4\text{H}_2[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]$. В принципе такие процессы могут протекать и с участием полиоксоанионов ниобийсодержащих поливольфрамов, таких как $[(\text{CO})_2\text{Rh}]_5[\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]_2^{3-}$, $[(\text{CO})_2\text{Ir}]_2\text{H}[\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]_2^{5-}$ и др.²³⁴

Формально упоминавшиеся выше соединения относятся к триметаллическому типу. Триметаллические кластеры, связанные с $\text{P}-\text{PPh}_2$, получают методом сборки, а именно, осуществляют взаимодействие полимера с MPPh_3Cl ($\text{M} = \text{Cu}$ или Au) и последующее взаимодействие образовавшегося продукта с тетраядерным биметаллическим кластером, например, с $\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}$.²⁰⁸ Полученный таким образом кластер имеет следующую структуру:²⁰⁸



[‡] Число известных соединений, в одной молекуле которых содержатся атомы металлов нескольких сортов, превышает 100. Общий принцип их синтеза — замена в высокосимметричных металлополиэдрах атомов одного металла на другой при сохранении общего числа кластерных валентных электронов и типа лигандов. Наиболее распространенными являются гетероби-, гетеротри- и гетеротетраметаллические кластеры, получаемые методами присоединения, замещения, элиминирования, перестройки. Центрирование μ_3 -мостиками, состоящими из элементов главных подгрупп (в частности, C, S, P), повышает их устойчивость. Общие вопросы синтеза таких соединений, их структура и классификация, основанная на тополого-геометрическом принципе, проанализированы в обзоре²²⁹.

Общая стратегия получения кластеров гетерометаллической природы, обладающих высокой нуклеарностью, может быть описана схемой 11.



Скорее всего реакция протекает через образование гетерометаллических циклов. Триметаллические звенья А служат строительными блоками в кластерной химии.²³⁵

Полимер-иммобилизованные кластеры полиметаллического типа более стабильны, чем исходные: если температура разложения кластера $(\text{PPh}_3)\text{CuFeCo}_3(\text{CO})_{12}$ составляет $170-178^\circ\text{C}$, то его полимерный аналог разлагается при $186-193^\circ\text{C}$. Кластеры на основе золота всегда менее стабильны, чем медьсодержащие (температуры разложения исходного и закрепленного кластеров золота равны $163-165$ и $171-176^\circ\text{C}$ соответственно). Вообще говоря, иммобилизация повышает термостабильность не только самого кластера, но и связывающего его полимера. Часто гетерометаллические кластеры закрепляют также на поверхности неорганических полимеров. Отметим, в частности, закрепление $[\text{Fe}_6\text{C}(\text{CO})_{16}][\text{Et}_4\text{N}]_2\text{HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$, $[\text{Rh}_5\text{Fe}(\text{CO})_{16}][\text{Et}_4\text{N}]$, $[\text{RhFe}_5\text{C}(\text{CO})_{16}][\text{Et}_4\text{N}]$ и других кластеров на SiO_2 .²³⁶ Согласно ИК-спектроскопическим данным кластерные каркасы при этом не претерпевают существенных изменений, за исключением кластера на основе RhFe_5 , который энергично взаимодействует с SiO_2 . Имеется сообщение о неудачных попытках связывания кластеров $\text{H}_2\text{FeRu}_3(\text{CO})_3$ и $\text{Fe}_2\text{Pt}(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)$ фосфорилированным силикагелем.²³¹ Целый ряд кластеров биметаллического типа был инкапсулирован в каналах цеолитов, а кластеры $\text{Rh}_{4-x}\text{Co}_x(\text{CO})_{12}$ ($x = 2, 3$) были нанесены на уголь.²³⁷⁻²³⁹

Метод «наслаивания» был использован для связывания берлинской лазури и ее аналогов гидрохлоридом поливиниламина: в водных растворах на полимере закреплялись соли MCl_2 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ и Cu) с присоединяемыми к ним ионами $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{n-}$ ($n = 3$ или 4).²⁴⁰ Логарифмы констант образования ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$) биядерных комплексов из закрепленных моноядерных комплексов Fe, Co и Cu составляют 9.8, 7.7 и 10.4 соответственно. Хотя степени свободы полимерной цепи и металлокластера уменьшаются при образовании полиядерных комплексов, величина ΔS является положительной, что указывает на увеличение энтропии, вероятно, вследствие высвобождения нескольких молекул воды, связанных с ионами M^{2+} и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{n-}$.

Анализ показывает, что направление, связанное с иммобилизацией гетерометаллических кластеров, активно развивается, хотя в этой области и остается много проблем, касающихся в основном механизма взаимодействия кластеров и функциональных групп полимеров, превращений в иммобилизуемых реактантах и структуры образующихся продуктов.

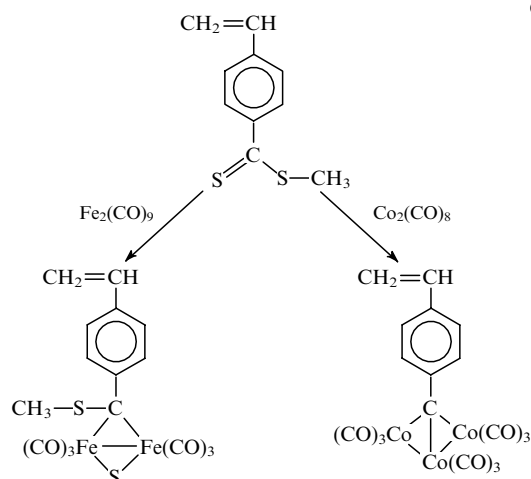
3. Полимеризация и сополимеризация кластеросодержащих мономеров как путь получения полимер-иммобилизованных металлокластеров

Можно было ожидать, что по аналогии с образованием НРЧ посредством полимеризации подходящих мономерных смесей (одновременное формирование матрицы и НРЧ, см. гл. IV) полимеризация и сополимеризация кластеросодержащих мономеров окажется самым простым одностадийным методом получения кластеросодержащих полимеров. Предполагалось, что основной проблемой будет синтез соответствующих мономеров.

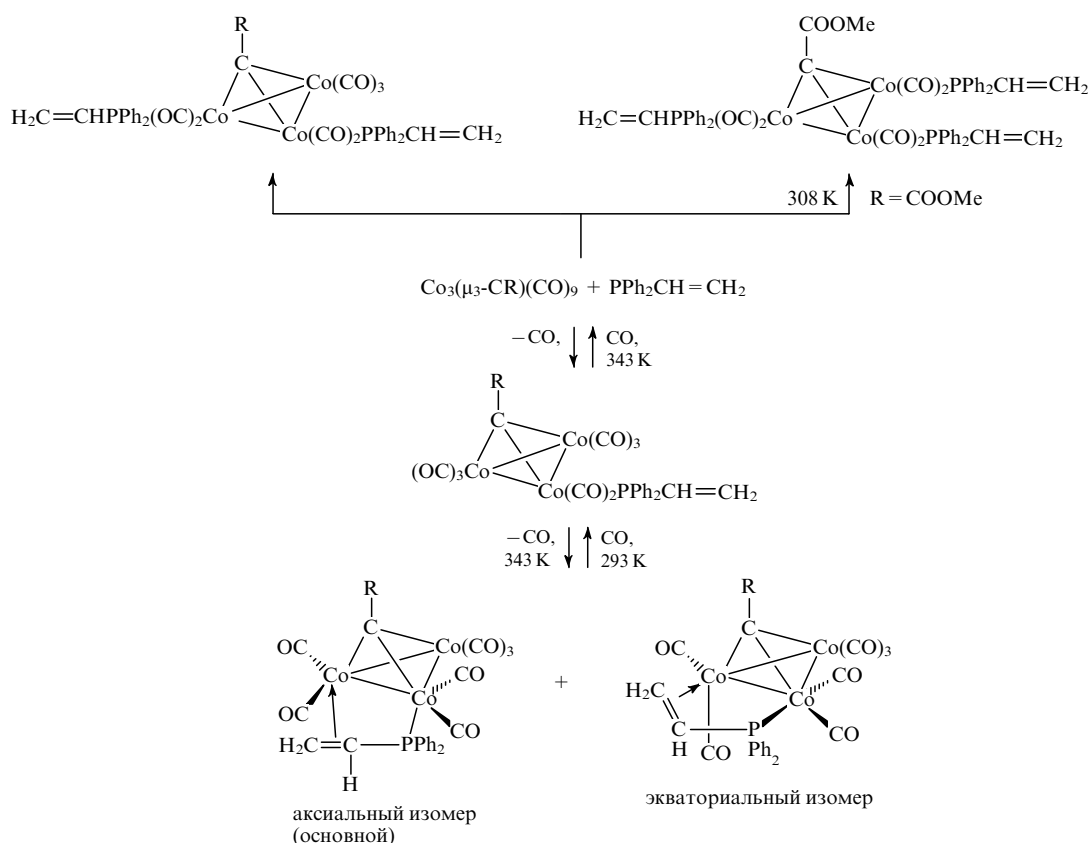
В последние годы разработано два перспективных подхода к синтезу кластеросодержащих мономеров (см. обзоры^{241, 242}). Согласно первому из них в известные кластеры в качестве лигандного окружения вводят группировки, способные к полимеризации. Для этого прибегают к замещению собственных лигандов на их аналоги, содержащие кратные связи, окислительному присоединению, присоединению в мягких условиях по кратным связям М–М и т.д. Эти реакции могут сопровождаться увеличением или уменьшением нуклеарности кластеров. Так, взаимодействие $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ с диметилфумаратом в кипящем гептане приводит к образованию комплексов различной нуклеарности, относительный выход которых зависит от соотношения реагентов и продолжительности реакции.²⁴³

Значительно реже применяют второй подход — достройку традиционных мономеров кластерами. Характерным примером может служить получение кластерных моно-

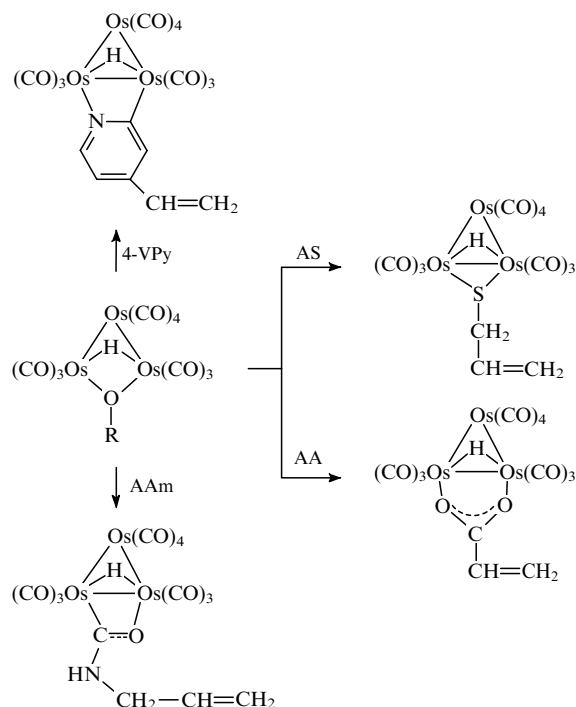
меров на основе метилового эфира *n*-винилдитиобензойной кислоты (схема 12).^{244, 245}



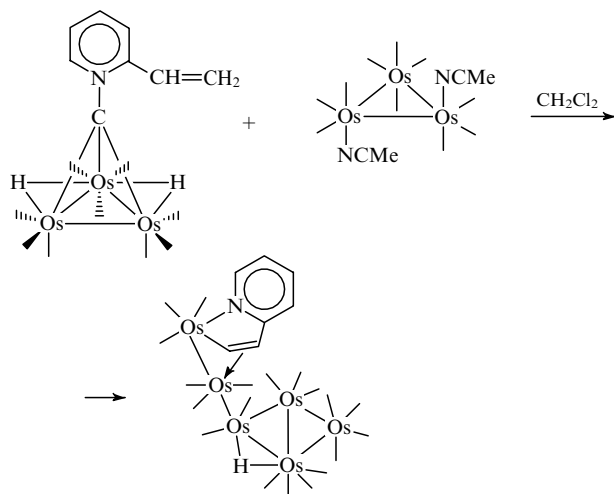
Хотя такие реакции осложняются целым рядом побочных процессов (десульфирование, образование сульфидов металлов и продуктов ортометаллирования и др.), не позволяющих достичь выхода целевых продуктов выше 40%, важно, что при этом сохраняются кластерные каркасы, а образующиеся мономеры способны к полимеризационным превращениям. Примером более удобного способа синтеза потенциальных мономеров такого типа является реакция трикобальтскилидиновых комплексов $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CR})(\text{CO})_9$ с винилфосфиновыми лигандами в гептане при 308 К. Таким путем были получены и охарактеризованы соединения $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CR})(\text{CO})_{9-x}(\text{PPh}_2\text{CH=CH}_2)_x$ ($x = 1, 2, 3$).²⁴⁶ При нагревании до 343 К продукт с $x = 1$ отщепляет группы CO (схема 13), и тогда возникает дополнительная координация винильной группы с атомом Co.



С высокими выходами получены кластерсодержащие мономеры на основе трехъядерных кластеров $M_3(CO)_4$ ($M = Os, Ru$), $Os_3(CO)_4(MeCN)$, $Os_3(CO)_4(MeCN)_2$ и $(\mu-H)Os_3(CO)_4(\mu-OR)$ ($R = H, Ph$) и мономеров традиционного типа (4-VPy, акриловой кислоты (AA), аллиламина (AAm), аллилсульфида (AS) и др.).²⁰⁹



Интересно, что в мономере на основе 4-VPy, как и в рассмотренной выше системе, получаемой при иммобилизации $Os_3(CO)_4$ на $\textcircled{P}$ -4-VPy, пиридиновое кольцо хелатировано. Комплекс $Os_3(CO)_4(MeCN)_2$ быстро реагирует с 2-VPy, образуя трехъядерный кластер, $HOs_3(CO)_4(2-VPy)L$ ($L = CO$ или PMe_2Ph). Имеется сообщение о получении триосмиевого алкилидинового кластера $H_2Os_3(CO)_4[\mu_3-C(2-VPy)]$, который может служить исходным продуктом для получения планарного гексаосмиевого карбонильного кластера с открытой структурой.²⁴⁷



Взаимодействие 4-VPy с $Rh_6(CO)_4$ в присутствии ацетонитрила или *N*-оксида триметиламина протекает в мягких условиях и сопровождается образованием основного продукта — монозамещенного производного $Rh_6(CO)_4(4-VPy)$ — и небольшого количества дизамещенного соединения $Rh_6(CO)_4(4-VPy)_2$, которые легко разделить хроматографически и выделить в индивидуальном состоянии.²¹¹ В отличие от осмиевого производного, мономер

$Rh_6(CO)_4(4-VPy)$ представляет собой октаэдрический кластер с 11 концевыми и четырьмя μ_3 -мостиковыми карбонильными лигандами, а винилпиридин связан с родиевым атомом лишь через атом азота и занимает координационное положение двенадцатого терминального CO. Средняя длина связи Rh—Rh составляет 0.2762 нм, и эта величина близка к соответствующему показателю для других кластеров Rh. Вероятно, по такому же механизму протекает и взаимодействие родиевых кластеров с аллильным лигандом $Ph_2PCH_2CH=CH_2$.²⁴⁸

Рассмотренные металломономеры включают лишь кластеры карбонильного типа, хотя для решения многих проблем требуются кластерсодержащие мономеры и полимеры других типов, например, галогенсодержащие.

Особенно перспективными являются производные галогенидов Mo(II), легко образующие полиядерные комплексы (типа Mo_6Cl_{12}) благодаря сильной тенденции двухвалентного молибдена к ассоциации.²⁴⁹ Из их числа следует особо выделить комплексы, в состав которых входит стабильная группа $[Mo_6Cl_8]^{4+}$, которая получила название стафилоядерной (рис. 8). Группа Mo_6Cl_8 включает октаэдр из шести атомов молибдена, окруженный восемью атомами хлора, локализованными в вершинах несколько искаженного куба. Октаэдр вписан в куб так, что атомы Mo(II) расположены в центре граней куба. Это и обеспечивает существование шести эквивалентных направлений (нормалей), вдоль которых эффект экранирования ионов молибдена ионами хлора минимален. Диаметр такого кластера можно оценить величиной ~1 нм (к диагонали куба Cl—Cl, равной 0.6 нм, приплюсовываются радиусы двух ионов хлора, составляющие по 0.18 нм каждый). Устойчивая стафилоядерная группа играет важнейшую роль в реакциях комплексообразования.^{250, 251} Она способна присоединять до шести аксиальных лигандов — отрицательных ионов или полярных молекул, в том числе имеющих кратные связи, что делает возможной дальнейшую полимеризацию мономеров. Впервые на это было обращено внимание в работах^{252, 253}, где в качестве дополнительных лигандов использовали винилимидазол и винилпирролидон. В принципе такими лигандами могут служить и традиционные мономеры винильного типа — 4-VPy, акрилонитрил, акриламид и др.²⁵⁴

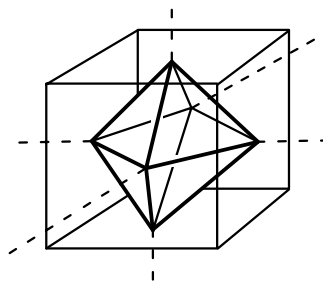
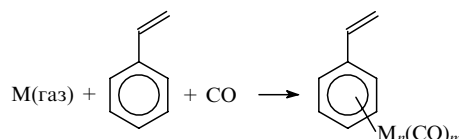


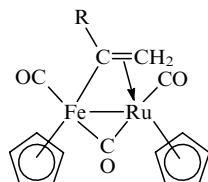
Рис. 8. Структура стафилоядерной группы $[Mo_6Cl_8]^{4+}$.

Методы синтеза и полимеризации кластерсодержащих мономеров лишь начинают развиваться, и в недалеком будущем в этом направлении можно ожидать значительных успехов. Например, не существует принципиальных ограничений для использования с целью получения кластерсодержащих мономеров рассмотренной выше (см. гл. IV) техники испарения атомарного металла:



Недавно посредством криосинтеза с участием атомарного хрома и фенилацетилена были выделены, наряду с циклотримерами фенилацетилена, хромсодержащие полимерные продукты.²⁵⁵ Удалось осуществить конденсацию паров золота с большим избытком диацетиленового мономера.⁶⁷

Рассматриваемые методы в равной степени применимы и к конструированию мономеров на основе гетерополиядерных кластеров. Один из возможных подходов состоит во введении группировок с кратными связями в гетерометаллические комплексы. Так, обработка железорутениевого комплекса $[\text{FeRu}(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ олефинами приводит к получению μ -винильных комплексов ($\text{R} = \text{H}, \text{Ph}$) со связью $\text{Fe}-\text{Ru}$.²⁵⁶



В этих комплексах олефины образуют с железом σ -связь, а с рутением — π -связь. Реакционная способность биметаллических комплексов в отношении превращений непредельных углеводородов, близкая к реакционной способности гомоядерных образований, увеличивается в ряду $\text{FeRu} > \text{Fe}_2 > \text{Ru}_2$. К группе потенциальных гетерометаллических мономеров можно также отнести $\text{FeCo}(\text{CO})_7(\mu\text{-CH=CHR})$,²⁵⁷ биметаллические η^2 -комплексы Mo , V или Fe , содержащие формальдегидные мостики,²⁵⁸ и целый ряд других соединений, например, кластеры на основе AuPt_2 .²⁵⁹ Ацетиленидный кластер Pt_2Cu_4 (**2**) был получен обработкой [хлоро(η^4 -циклооктадиен)платино]ферроцена (**1**) избытком фенилацетилена и CuI . Тот же продукт образуется и из [фенилэтинил(η^4 -циклооктадиен)платино]ферро-

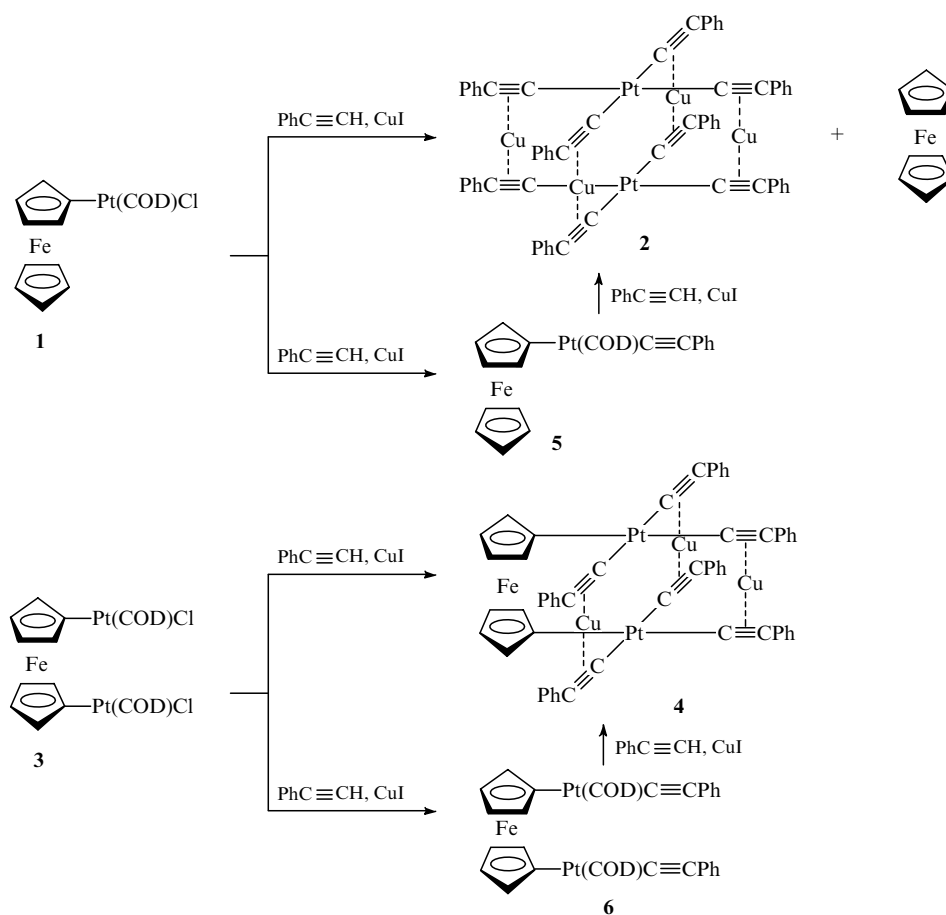
цена (**5**). Из бисзамещенного ферроцена **3** получен кластер **4** (схема 14, рис. 9). Расстояния $\text{Pt}-\text{Cu}$ в нем составляют 0.2845–0.2975 нм.

Разнометалльными можно назвать и мономеры, включающие атомы одного металла, но в разном валентном состоянии, например $\text{FeCl}_2(\text{FeCl}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CHCN})_6$.²⁶¹

Хотя попытки полимеризации кластерных мономеров предпринимались неоднократно,²⁶² однако на этом пути неизменно возникал целый ряд серьезнейших трудностей, которые связаны с наличием объемистых кластерных заместителей, обладающих специфической электронной структурой, с протеканием процессов взаимодействия между иницирующими радикалами или ионными частицами и кластерсодержащими мономерами, что часто сопровождается их разрушением, и др. Эти причины практически исключают возможность гомополимеризации подобных экзотических металломономеров. Наиболее успешной оказалась попытка сополимеризации мономеров, образующихся из октакарбониллов дикобальта или нонакарбонила дижелеза и дитиоэфиров или тиоамидов (см. схему 12), со стиролом или с N -[трис(гидроксиметил)метил]акриламидом. При этом образовывались продукты, включающие до 1–2 мол.% звеньев с неразрушенными кластерными каркасами (табл. 4). Сополимеры обладали сравнительно большой молекулярной массой.

Специальные исследования²⁶³ по полимеризации стирола в присутствии $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ и $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu\text{-4-VPy})(\text{CO})_{10}$ показали, что $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ не влияет ни на скорости распада инициатора и полимеризации стирола, ни на молекулярно-массовые характеристики образующегося ПС. Гомополимеризация $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu\text{-4-VPy})(\text{CO})_{10}$ протекает с трудом: в бензоле при 70°C в присутствии инициатора 2,2'-азобисизобутиронитрила с выходом 1–2% получен олигомер, содержащий 5–6 звеньев в цепи. При сополимеризации $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu\text{-4-VPy})(\text{CO})_{10}$ со стиролом или акрилонитрилом в

Схема 14



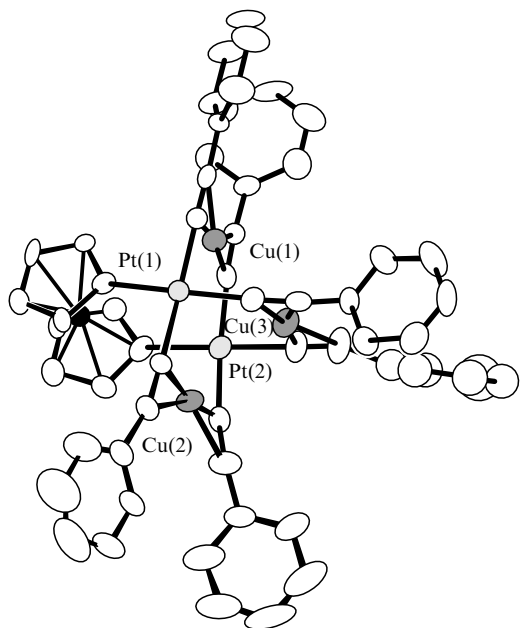


Рис. 9. Молекулярная структура комплекса 4 (атомы водорода не указаны).

этих условиях в цепь встраивается до 3% кластерных звеньев без заметных изменений в строении кластеров. ИК-спектры карбониллов кластерного остова практически не отличаются от спектров соответствующих исходных мономеров (табл. 3), наблюдаются лишь некоторые изменения в интенсивности и происходит уширение отдельных полос поглощения. Сопряжение Os_3 -кластеров с двойной связью 4-VPy в $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu\text{-4-VPy})(\text{CO})_{10}$, по-видимому, приводит к перераспределению электронной плотности на связях $\text{Os}-\text{Os}$ и к уменьшению их длины. В полимере сопряжение исчезает и фотоэлектронные спектры остова становятся близкими к спектрам незамещенного кластера $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$. Кинетические исследования показали, что каждая полимерная цепь ($\bar{M}_n = 5000\text{--}37000$) в среднем содержит одно кластерное звено и одну концевую двойную связь.²⁶³ Это позволяет

предположить, что мономер, содержащий Os_3 , присоединяясь к растущему макрорадикалу, ограничивает рост цепи (схема 15). Однако это не приводит к уменьшению концентрации активных частиц благодаря быстрой передаче цепи.

Передача цепи в принципе могут быть как стирол, так и сомономер, содержащий Os_3 , однако стерические препятствия, как и в случае гомополимеризации, накладывают существенные ограничения на реакции передачи цепи на кластерный мономер, поэтому роль такой реакции крайне невелика. Вероятнее всего, передача цепи осуществляется через стирол. Анализ молекулярно-массовых характеристик образующихся сополимеров позволил оценить константу взаимодействия растущего радикала с двойной связью кластерного мономера.²⁶⁴ Нижняя граница этой величины находится в интервале от 40 до $300\text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$. Подобные закономерности отмечены и при сополимеризации Os_3 -содержащего мономера с акрилонитрилом.

Значительно легче протекает сополимеризация $\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}(4\text{-VPy})$ со стиролом в толуоле:²⁶⁵ содержание кластерного мономера может достигать 10%. Вероятно, это обусловлено тем, что 4-VPy связан с кластерным остовом лишь донорно-акцепторной связью.

Можно полагать, что кластерные металлосодержащие частицы не намного превышают по размеру исходные кластеры, особенно при их низком содержании в сополимерах, так как полимерный сегмент, формирующийся из сомономера, является стабилизирующим фактором, предотвращающим ассоциативные процессы. Недавно на примере радикальной блочной сополимеризации стафилоядерных мономеров $[\text{Mo}_6\text{Cl}_6(\text{N-VI})_6](\text{CF}_3\text{COO})_4$ (N-VI — N -винylimидазол) в солюбилизирующих мономерных средах были получены и прямые доказательства этого факта.²⁵³ N -винylimидазол являлся для кластерного мономера (концентрации 0.1 и $0.5\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$) одновременно и растворителем и сомономером. При 70°C происходила быстрая гомогенная сополимеризация, затем сшивание и загустевание реакционной среды, в которой находились химически связанные монодисперсные кластеры в сравнительно высокой концентрации. Размеры полимер-иммобилизованных стафилоядерного и исходного кластеров были близки и составляли $\sim 1\text{ нм}$. Вероятно, можно согласиться с авторами работ^{252, 253}, которые полагают, что применение мономера как растворителя может стать общим методом

Схема 15

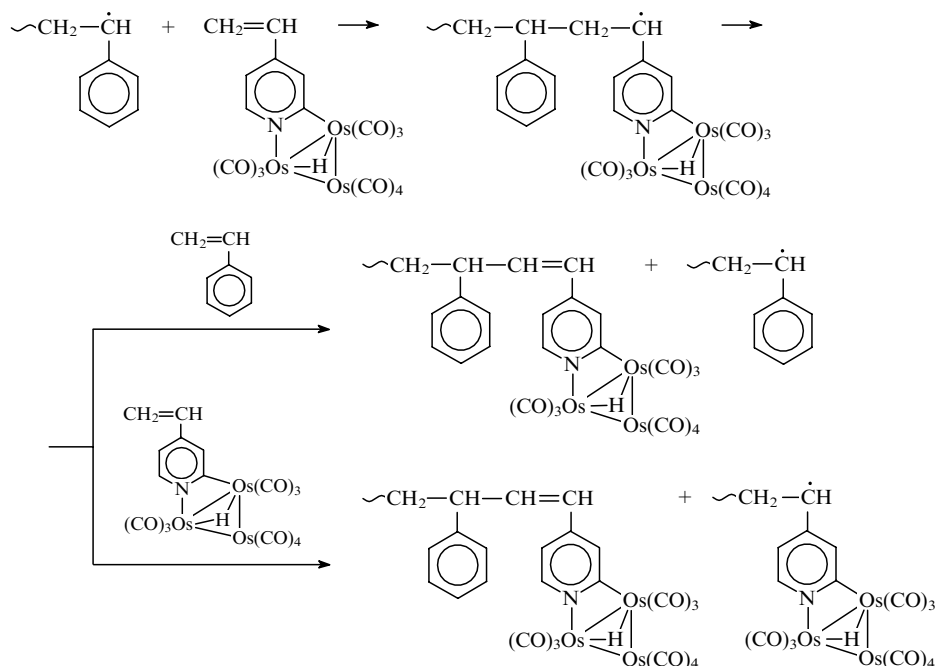
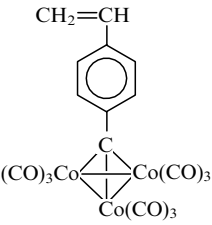
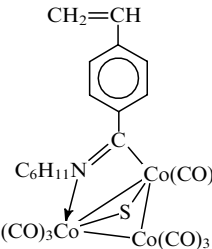
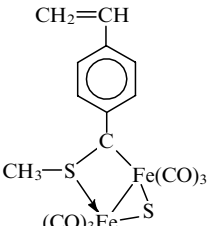
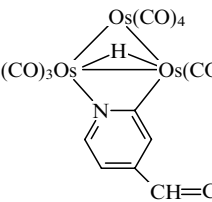
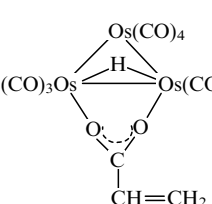
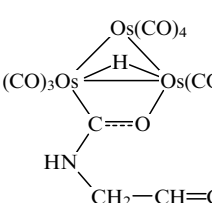


Таблица 4. Состав и некоторые характеристики кластерсодержащих сополимеров.

Первый компонент (M ₁)	Второй компонент (M ₂)	Молярный состав мономерной смеси (M ₂ : M ₁)	Доля звеньев с неразрушенными кластерными каркасами, мол. %	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	Примечание
	Стирол ММА <i>N</i> -[трис-(гидроксиметил)-метил]акриламид	99 : 1 99 : 1 99 : 1	3.7 1.0 1.6	14720/6400 44700/21300 —	
	Стирол ММА <i>N</i> -[трис-(гидроксиметил)-метил]акриламид	99 : 1 99 : 1 99 : 1	1.3 1.8 1.6	16900/7200 41300/24600 —	
	Стирол ММА <i>N</i> -[трис-(гидроксиметил)-метил]акриламид	98.8 : 1.2 99 : 1 98.5 : 1.5	1.4 1.1 1.5	3320/2250 18500/10060 7000/5500	
	Стирол АН	(99–99.5) : (0.5–1.0) (99–99.5) : (0.5–1.0)	0.2–1.0 0.1–0.2	—/5000–36500 —/1500	В массе В бензоле
	Стирол АН	(99–99.5) : (0.5–1.0) (99–99.5) : (0.1–1.0)	0.1–1.0 0.1–1.0	—/12000–25500 —/8000–26000	В массе В бензоле
	Стирол АН	(99–99.5) : (0.5–1.0) (99–99.5) : (0.1–1.0)	0.1–1.0 0.1–1.0	—/21000–26000 —/15000–17000	В массе В бензоле
[Mo ₆ Cl ₆ (<i>N</i> -VI)](CF ₃ COO) ₄	<i>N</i> -Винилимидазол (<i>N</i> -VI)	(99–99.5) : (0.5–1.0)	0.1–0.5	—	Сомономер является растворителем

получения полимер-иммобилизованных монодисперсных металлокластеров.

Встраивание даже небольших количеств кластерных мономеров в сополимерную цепь улучшает показатели, характеризующие устойчивость к деструкции как самого металлокластера, так и полимера. Например, в Os_3 -сополимерах наблюдается взаимная стабилизация ПС и связанного с ним кластера.²⁶⁶ Декарбонилирование самих кластеров начинается при $\sim 200^\circ\text{C}$, тогда как их декарбонилирование в сополимерах — при температурах почти на 150°C выше. Термостойкость кластеров повышается лишь в том случае, если они связаны с полимерной цепью; в механических смесях такого эффекта нет. Одной из основных причин этого явления может быть передача энергии при повышенных температурах с вращательно-колебательных степеней свободы кластера на поступательные степени свободы сегментов полимерной цепи. Температура начала разложения полимеров, содержащих металлокластеры, в свою очередь, повышается на $50\text{--}60^\circ\text{C}$, эффективные энергии активации термодеструкции увеличиваются на $40\text{--}60\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Температуры стеклования поливинилимидазола и его сополимеров с имидазольным стафилоядерным кластером, взятым в концентрациях 0.1 и $0.5\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, составляют соответственно 164 , 220 и 257°C .²⁵³

Хотя имеющиеся сведения о полимер-иммобилизованных кластерах, получаемых *in situ*, носят разрозненный характер, темпы развития этого направления таковы, что в скором времени можно ожидать появления новых данных и их систематизации.

Все сказанное выше относилось к получению полимер-иммобилизованных кластеров методами полимеризации. Не существует принципиальных препятствий и для использования для этих целей реакций поликонденсации. В обоих случаях сложность состоит в синтезе соответствующих металломономеров с би- или полифункциональными лигандами. В данном случае такими лигандами могут быть группировки, способные присоединять активный водород диолов, диаминов и других соединений. Многообразие существующих реакций замещения или обмена между функциональными группами реагентов делает этот подход весьма перспективным. Для синтеза полимер-иммобилизованных кластеров могут быть использованы и кластерсодержащие соединения с лигандами, включающими эпоксидные или другие (например, этилениминные) циклы, изоцианатные группы (*n*-фенилендиизоцианат, 2,4-толуиленидиизоцианат) и др.⁸ Этим способом можно получать кластерсодержащие полиуретаны, полиамиды, полиэферы, полиэпоксиды.

Само собой разумеется, что контролируемый пиролиз полимер-иммобилизованных кластеров приводит к получению высокодисперсных металлических порошков, причем пиролиз гетероядерных полимер-иммобилизованных кластеров потенциально может служить методом получения наноразмерных порошковых сплавов (подобно пиролизу исходных $\text{HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$, $[\text{Co}(\text{MeCOMe})_6][\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}]$ ²⁶⁸ и др.). Не исключено, что такой подход может принести пользу и в качестве твердофазного метода восстановления оксидов металлов (известно,²⁶⁹ что при хорошем контакте между реагентами восстановление Ag_2O в графите протекает уже при $100\text{--}200^\circ\text{C}$). Введение кластеров платины в стеклогуглеродную матрицу осуществляли путем иммобилизации моноядерных комплексов этиленбис(трифенилфосфин)платины(0) по тройной связи поли(фенилендиацетиленового) олигомера.²⁷⁰ Растворимый в толуоле комплекс состава $1:4$

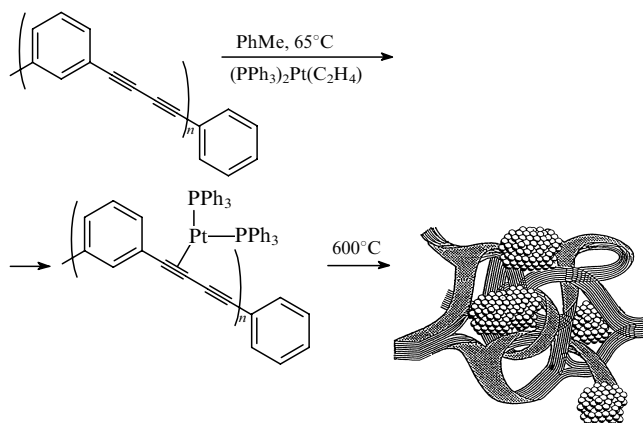


Рис. 10. Структура Pt-поли(фенилендиацетиленового) олигомера и продукта его термолитиза.

или $1:2$ при нагревании до 600°C дает обогащенный платиной стеклогуглерод в виде тонких пленок с узким распределением кластеров Pt, имеющих средний диаметр 1.6 нм . Структура таких кластеров схематически показана на рис. 10. Интересно, что неиммобилизованные комплексы образуют крупные частицы Pt размером 600 нм . Пиролизом кластерсодержащих диацетиленовых олигомеров при 1350°C получали керамику состава $\text{M}_x\text{Si}_y\text{C}_z$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$).²⁷¹

VI. Частицы металлов нанометрового размера, кластеры и полядерные структуры, иммобилизованные в биополимерах и их аналогах

Взаимодействие ионов металлов и НРЧ с биополимерами и клетками играет важнейшую роль в ферментативном катализе, геоботехнологии и биогидрометаллургии. Для геомикробиологического превращения тяжелых металлов практический интерес представляют природные и созданные методами генной инженерии микроорганизмы, жизнедеятельность которых протекает в экстремальных условиях (высокие температура и давление, сильноокислые или сильнощелочные среды, повышенная соленость, содержание металла в концентрациях, токсичных для обычных микроорганизмов). Такие микроорганизмы по аналогии с термофилами, галофилами, ацидофилами и т.п. называют металлофилами.^{272–276}

Полагают,²⁷² что степень селективной металлофильности микроорганизмов определяется целым рядом факторов: избирательным направлением движения коллоидных частиц относительно микроорганизмов, природой и прочностью химического закрепления частиц на поверхности и т.д. Среди образующихся координационных связей преобладают ковалентные. Следствием селективной металлофильности является генетически заданная специализация микроорганизмов на взаимодействие с определенными металлами. В результате в природных условиях возникает жестко детерминированная система, включающая клетку определенного вида и металл (или группу родственных металлов).²⁷² Флокулирование клеточных частицами коллоидных металлов приводит к образованию значительных по размерам (до $50\text{--}60\text{ мкм}$) биокосных агрегатов, подвергающихся седиментации в водной среде. Недавно выделен и охарактеризован белок — специфическая НАДН-оксид-аза, — способный встраивать в активный центр золото. Его молекулярная масса составляет $600\,000$, и он содержит три атома металла на 1 моль белка.

§ Сравнительно недавно были синтезированы платинозолотофосфиновые кластеры с изонитрильными лигандами типа $[\text{Pt}(\text{RNC})(\text{AuPPh}_3)_3]^{2+}$, $[\text{Pt}(\text{CO})(\text{AuRNC})(\text{AuPPh}_3)_2]^{2+}$ (см.²⁶⁷).

Кроме бактерий, связывание металлов осуществляют дрожжи, грибы, многие водоросли, а также некоторые простейшие, что значительно расширяет возможности биохимической трансформации и переноса металлов в природных условиях.

Одним из видов коллоидно-химического связывания является коагуляция золь металлов (в частности, наиболее изученного из них — золь золота, отличающегося простотой приготовления и сравнительно высокой устойчивостью, см. выше). В результате такой гетерокоагуляции образуются биополимер-иммобилизованные НРЧ, или, другими словами, смешанные агрегаты живых микроорганизмов и НРЧ. Многие из них обладают особыми свойствами, обусловленными процессами, протекающими в диффузионных слоях клетки и связанными с электрической неоднородностью их поверхности.²⁷⁷ Эти процессы приводят к связыванию частиц золь и одновременно к понижению порога их коагуляции, благодаря повышению концентрации противоионов. Такие тонкодисперсные биогенные образования широко представлены в природе: в виде промышленных скоплений металлов, основы фаций седиментогенеза²⁷⁸ и др. Более того, сама идея иммобилизации металлокомплексов на полимерах во многом заимствована у природных объектов.

1. О путях формирования металлобиополимерных систем

Особенности взаимодействия микроорганизмов и золь металлов, как правило, существенно зависят от природы металлов. Лучше всего в этом плане изучены коллоиды золота,²⁷⁶ несколько в меньшей степени — коллоиды других благородных металлов, железа, меди и марганца. Новым подходом к решению задачи извлечения металлов из разбавленных растворов является биосорбция. Исследования показали, что с помощью микроорганизмов и водорослей можно извлечь из разбавленных растворов до 100% свинца, ртути, цинка, меди, никеля, кобальта, марганца, хрома, урана и некоторых других элементов, до 96–98% золота и серебра, до 84% платины, 93% селена. Показано также, что бактериальные полисахариды эффективны для извлечения из растворов радиоактивных элементов, а кроме того, меди и кадмия (табл. 5).²⁷⁹

Бактериальному концентрированию металлов предшествует их адсорбция на поверхности клетки с последующей ассимиляцией. При этом может происходить укрупнение частиц золь (флокуляция), а также адсорбция и осаждение крупной металл-бактериальной массы (гетерокоагуляция). Как и в системах на основе синтетических полимеров, наиболее устойчивым является золь с размерами частиц ~10 нм.

Важнейшей особенностью коллоидно-бактериального взаимодействия является многообразие действующих при этом сил и механизмов — электростатических, молекулярных и химических. Преимущественная адгезия между частицами и ассоциатами бактериальных клеток наблюдается в местах их соприкосновения. Так, кокковые бактерии *M. leuteus* со средним размером 2000 нм, выделенные из пласта золотоносной россыпи, образуют пакеты из 4–8 клеток, эффективно сорбирующие частицы золота (до 10 мг Au на 1 г сырой биомассы),²⁷⁶ но не вызывающие гетерокоагуляции; при этом одна клетка связывает в среднем 10^4 коллоидных частиц золота.

По крайней мере на начальных этапах взаимодействие сводится к электростатическому связыванию. Этим объясняется обратимость гетерокоагуляции:²⁸⁰ после внесения в инкубационную среду протонофора происходит высвобождение дисперсных частиц металла с поверхности клетки. Вообще, существуют два пути осуществления этого процесса. В ассоциатах клеток происходит дальнейшее концентрирование частиц в местах контакта между ними, сопровождающееся их укрупнением. В одиночных клетках

Таблица 5. Сорбция металлов из растворов микроорганизмами.²⁷⁹

Извлекаемый металл	Микроорганизмы	Содержание металлов (в мг) на 1 г сухого веса клеток
U, Th	Динитрофицирующие бактерии	140
	<i>Rhizopus arrhizus</i>	180
U	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	≤ 560
	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> ,	100–150
	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	
	Биосорбент М (<i>Penicillium chrysogenum</i>)	80–120 (очистка вод с содержанием элементов < 0.05 мг·л ⁻¹)
Ag	Сообщество бактерий <i>Ps. maltophilia</i> , <i>Staphylococcus aureus</i> и неидентифицированные формы	≤ 300

увеличению размеров частиц не предшествует агрегирование: образовавшиеся в процессе концентрирования частицы постепенно отторгаются поверхностью клеток.

Вероятнее всего, электростатическое и хемосорбционное прикрепление коллоидных частиц металлов и их соединений к поверхности клетки обеспечивают в основном продукты ее метаболизма, в составе которых имеются функциональные группы —S—, —COO⁻, —PO(OH)O⁻, —NH₃⁺. Важно, что отрицательно заряженные белки (сывороточный альбумин человека, соевый ингибитор трипсина), в отличие от положительно заряженных белков (трипсин, папаин, лизоцим, РНКаза),²⁸¹ не вызывают флокуляции частиц золота. Особыми свойствами обладает лизоцим: флокуляция гидрозоль золота происходит в узком интервале концентраций фермента (1–10 мкг·мл⁻¹), а повышение концентрации лизоцима способствует стабилизации золь и возрастанию агрегативной устойчивости системы. Протекание последовательных стадий флокуляции и стабилизации коллоидов металлов при повышении концентрации характерны и для некоторых синтетических полимеров — полиэтиленimina и неионогенного полиэтиленоксида.

Отметим некоторые отличия в поведении белков и синтетических полимеров. Во-первых, белки отличаются от синтетических полимеров своей избирательностью по отношению к различным дисперсным фазам в ходе флокуляции, что обусловлено не только электростатическими факторами, но и специфическим связыванием этих фаз функциональными группами аминокислотных остатков, особенно сульфогидрильными и аминогруппами.²⁸² Так, добавление *n*-хлормеркурибензоата, специфически блокирующего SH-группы белков, снижает их флокулирующую активность. Во-вторых, для протекания сорбционных процессов первоначальное значение имеет нативная структура биополимеров. Так, частичное разрушение полисахаридного каркаса бактериальных оболочек (с помощью фермента лизоцима) значительно снижает их сорбционную способность.

Выращенные в одинаковых условиях клетки монокультур (*Pseudomonas sp.*, *Bacillus cereus*, *Bacillus sp.*, *Bacillus subtilis*) существенно отличаются по способности аккумулировать на своей поверхности частицы металла. Обнаружено четкое соответствие между аккумулирующей способностью клеток и флокулирующим действием полученных из этих клеток препаратов (рис. 11).²⁸³

Получены экспериментальные доказательства связывания частиц металла поверхностью клеток за счет белковых

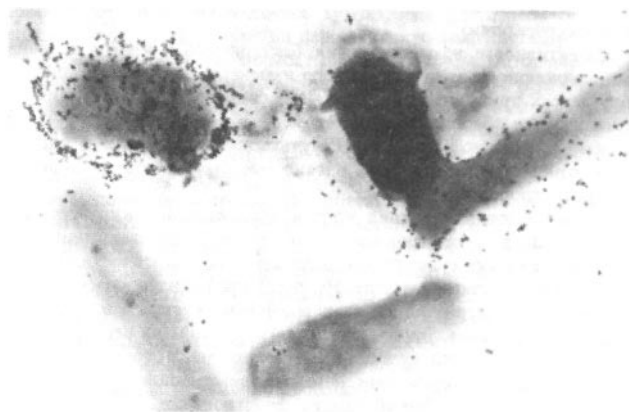


Рис. 11. Клетка ассоциативной культуры микроорганизмов в присутствии коллоидного золота ($\times 35\,000$).²⁸³

углеводных или гликопротеиновых структур. Из разных клеток (в том числе из *Bacillus subtilis*) методом бутанольной экстракции выделен гликопротеин с молекулярной массой $\sim 50\,000$, обеспечивающий связывание коллоидного золота. Специфичность связывания этим белком различных металлов и оксидов металлов уменьшается в ряду $\text{Au} \gg \text{Pt} > \text{MnO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3$.

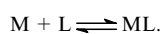
Липосомы (наиболее близкие модели биомембран, не влияющие на агрегативную устойчивость золота), модифицированные гликопротеином, активно сорбируют частицы металла. По-видимому, в бактериальной оболочке гликопротеин связан с липидами. Кстати, способность уже упоминавшихся *M. leuteus* выживать в экстремальных условиях (при высокой концентрации Au) как раз и обусловлена повышенным содержанием в них гликофосфолипидов и разветвленностью жирнокислотных остатков.²⁸⁴

Вслед за адсорбцией и гетерокоагуляцией коллоидов в биополимерах происходит перекристаллизация и укрупнение дисперсных металлов на поверхности живых клеток. Эти процессы являются результатом интенсивно протекающего окисления – восстановления металлов. Так, в случае золота на первом этапе протекает окисление частиц коллоидного золота, возможно, пероксидом водорода, генерируемым цитохромом C, на втором — восстановление ионов золота эндогенными восстановителями с участием цитоплазматической мембраны.²⁷⁶ Это может происходить только при достаточной интенсивности ионного потока. Ответственными за растворение (окисление) золота клетками *Bacillus subtilis* считаются катионные группы $-\text{NH}_3^+$, а за восстановление комплексов золота продуктами метаболизма — анионные карбоксильные и фосфорильные группы.²⁸⁵

Таким образом, в системе «биополимер — коллоидные частицы золота» осуществляется перерастворение последних, в результате чего образуются более крупные частицы.

Известна способность плесневых грибов восстанавливать золото до металлического состояния.²⁸⁶ В подобных превращениях иногда участвуют гуминовые и фульвокислоты. В результате формируется своеобразное «депо» биоэлементов.²⁸⁷

На поверхности бактерий может существовать несколько независимых центров связывания частиц металла (M). Этот процесс описывается равновесием



Символом L обозначен участок связывания на поверхности бактерии, ML — комплекс «бактерия — частица золота». Общее число мест связывания (n), количество связанных частиц металла (v), а также константу ассоциации $K = [\text{ML}]/[\text{M}][\text{L}]$ можно вычислить по уравнению Скэтчарда:²⁸⁸

$$\frac{v}{[\text{L}]} = nK - vK.$$

Например, в клетках *M. leuteus* имеются два типа независимых центров связывания золота:²⁷⁶ на одних (гидрофильных) участках связывание происходит в результате электростатического взаимодействия ($K_1 = 3.85 \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$, $v_1 = 4.7 \cdot 10^3$), на других — через окислительный процесс образования комплексов золота ($K_2 = 4.6 \cdot 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$, $v_2 = 4.3 \cdot 10^3$).

Процесс концентрирования и кристаллизации с участием бактерий достаточно сложен. Он может протекать через сращивание (ассимиляцию) мелких игольчатых кристаллических многогранников размером 10–20 мкм, которые, соединяясь между собой, формируют видимые глазом частицы металла, извлекаемые гравиметрическим методом. Кроме того, коллоидные частицы, как зародыши новой фазы, могут служить центрами кристаллизации в условиях непрерывного кооперативного окисления и восстановления образовавшихся ионов металла. Вероятно, по такому же механизму происходит преобразование эндогенного золота в условиях формирования россыпей.[¶]

Особое место занимают процессы аккумуляции клетками ионов тяжелых металлов. Как известно, важнейшими компонентами клетки являются богатые SH-группами низкомолекулярные (молекулярная масса 5000–10000) металлобсвязывающие белки — тионеины, которые накапливают как важные (Cu, Mn, Fe, Co, Cr, Mo), так и несущественные для организма металлы.[†] Макромолекулы этих белков состоят из двух отдельных фрагментов, каждый из которых связывает ионы металла в полиядерный металлотиольный кластер, окруженный остатками цистеина. Например, Cd- и Zn-тионеины содержат по семь атомов металла, из которых четыре связаны с 11 цистеиновыми остатками ($\text{M}_4\text{Cys}_{11}$) в С-концевом А-кластере, а три — с девятью цистеиновыми остатками (M_3Cys_9) в N-концевом В-кластере.²⁹¹ В то же время Ag и Cu образуют M_{12} -тионеины, содержащие по шесть атомов металла в каждом из доменов.

Биологической функцией тионеинов, скорее всего, является хранение и детоксикация тяжелых металлов, а возможно, и обеспечение резистентности к ним микроорганизмов.²⁹² По-видимому, накопление металлов связано с интенсивным восстановлением, локализацией и адгезией образующихся металлических частиц на внешней стороне мембраны. Клетки за период адаптации могут приобрести плазмиду резистентности к металлу, и эта их способность будет реализовываться через интенсификацию восстановления ионов металла. Таким образом, в результате естественного отбора могут формироваться металлоторерантные штаммы микроорганизмов.

Анализируя проблему иммобилизации НРЧ биополимерами, выделим два момента. Во-первых, большинство тяжелых металлов связывается сразу с несколькими белковыми макролигандами, которые характеризуются определенным трехмерным пространственным окружением и конформационным состоянием. При этом могут формироваться и тройные комплексы, например белок — M — нуклеиновая кислота (M = Au, Pt, Pd).²⁹³ Возможно, образованием таких комплексов и объясняется антиканцерогенный эффект, достигаемый при введении соединений указанных металлов в организм. Во-вторых, тяжелые металлы, например Au(I), взаимодействуют со смешанно-металлическими тионеинами (с нативными Zn-, Cd-, Co-тионеинами), селективно замещая в первую очередь Zn, а при избытке и Cd. Характерно, что

¶ Растворение, осаждение и образование новых слоев золота на поверхности первоначальных зерен характерны для всей истории гипергенного самородного золота.²⁸⁹

† Месторождения таких важных для деятельности организмов микроэлементов как железо и марганец часто формируются биогенным путем.

при этом происходят лишь минимальные изменения в конформации белка.

Металлокластеры играют важнейшую роль и в процессах бактериальной минерализации,^{294–296} изучение которых составляет основу новой ветви науки — бионеорганической твердофазной химии. Она исследует образование и структуру неорганических наноразмерных материалов в биологическом окружении. Характерным примером может служить образование НРЧ на основе ферритина (рис. 12).²⁹⁷ В мягких условиях во внутренней полости протеиновой оболочки отлагается наноразмерная частица Fe_3S_4 . Процесс еще более упрощается, когда для этих целей используют «безметалльный» апоферритин. Например, осуществляя превращения $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$, получают биополимер-иммобилизованные Mn^{3+} -оксиды с диаметром частиц 8 нм. Этот путь оказывается эффективным и при получении наноразмерных биоматериалов на основе Ag_2O и особенно кальцийфосфатов ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6$ и др.), входящих в состав костных тканей. Следует особое внимание обратить на формирование внутри ферритина *in situ* отложений Fe_3O_4 с определенными кристаллохимическими характеристиками.²⁹⁸ Таким путем получают ферромагнитные белки,[‡] используемые в клинических целях для получения магнитного изображения. Сложность и прецизионность таких бионеорганических реакций требуют строгой упорядоченности образующихся частиц как по размерам, так и по морфологии, чего трудно достичь в лабораторных условиях.

Известны также гетерометаллические кластеры ферредоксина состава $[\text{MFe}_3\text{S}_4]$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Mn}$), содержащиеся, в частности, в клетках *Pyrococcus furiosus*. Полагают,²⁹⁵ что бактериальным способом можно получать тонкодисперсные монодисперсные предшественники высокотемпературных сверхпроводящих керамик и другие материалы.

Металлобелковые препараты сравнительно часто используют в медицине для регулирования ферментативной активности и создания новых лекарств узконаправленного действия.³⁰⁰ Коллоидные соединения кальция и магния с растительными белками применяют для регулирования кислотности желудочного сока, комплекс микродиспергированного Fe_3O_4 с сывороточным альбумином вводят внутривенно в качестве контрастного вещества для рентгенологических исследований и т.д. Коллоидное золото и его биопрепараты — древнейшие медицинские средства — обладают эффективным противоартритным действием. Коллоидное золото широко применяют при проведении иммунохимических исследований в качестве электроноплотного цитохимического маркера в электронной микроскопии. Гидрофобный характер частиц, а также наличие электростатического заряда на их поверхности позволили получить специфические маркеры с большим числом макромолекул, таких как антитела, лектины, ферменты, различные белки, гликопротеины и полисахариды.³⁰¹

Особого внимания заслуживает микробиологическая геотехнология — извлечение металлов из руд, концентратов, пород и растворов с использованием микроорганизмов и продуктов их метаболизма.²⁷⁹ Выщелачивание бактериями меди и урана давно поставлено на промышленную основу. Схема процесса включает стадии дробления и распулповки руды, бактериального выщелачивания целевого металла, фильтрацию, нейтрализацию твердых остатков и цианирование. Недавно разработаны и коллоидно-биохимические

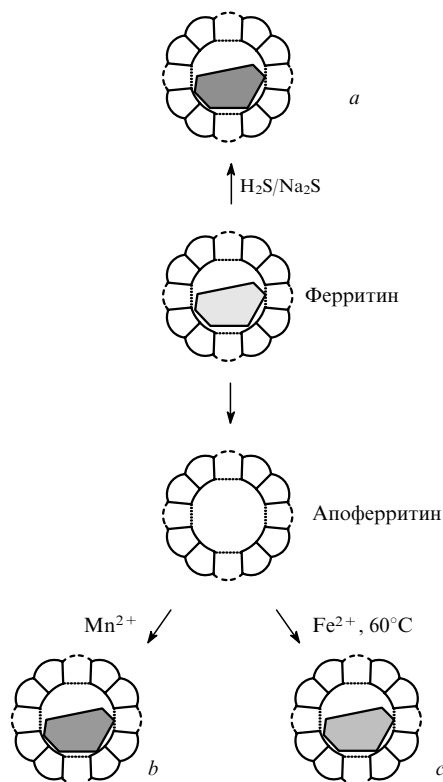


Рис. 12. Синтез наноразмерных материалов на основе ферритина: а — Fe_3S_4 , б — Mn_2O_3 , в — Fe_3O_4 .²⁹⁷

основы обезвреживания образующихся при этом токсичных цианидсодержащих растворов.³⁰²

2. Многоядерные металлоферменты

Металлосодержащие белковые системы, играющие важнейшую роль в биокатализе и метаболизме, делят на четыре основные группы:³⁰³ ферменты (включающие Mn , Fe , Co , Cu , Mo), редокс-белки, транспортные и запасные системы (регулирующие концентрацию металла в том или ином месте организма). Иногда к таким системам относят и почечные белки, связывающие и выводящие тяжелые металлы из организма. Биологические функции металлосодержащих белков и типы взаимодействия в них рассмотрены в обзоре³⁰⁰.

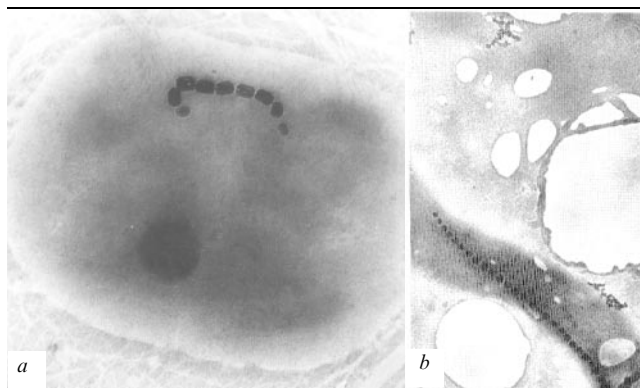


Рис. 13. Электронно-микроскопические снимки бактерий *Coccus* с цепью из девяти внутриклеточных магнитных кристаллов (а) и клеток *Spirillum* с цепью из кубооктаэдрических кристаллов (б). Длина клетки 3 мкм, размер каждого кристалла $\sim 50 \times 50$ нм.²⁹⁹

‡ Об этом наглядно свидетельствуют электронно-микроскопические снимки бактериального магнетита²⁹⁹ — внутриклеточного образования, состоящего из кристаллов Fe_3O_4 , которые располагаются цепочкой параллельно продольной оси клеток бактерий типа *Coccus* и *Spirillum* (рис. 13). Такие магнитоупорядоченные (магнитотактические) бактерии могут ориентироваться (перемещаться) даже в слабом (0.25–0.5 Гс) магнитном поле Земли, выполняя «навигационные» функции в живых организмах.

Наиболее характерным представителем запасных белков является ферритин. Этот железозапасующий белок содержит 24 одинаковые субъединицы, внутри которых сосредоточено неорганическое ядро, состоящее из 4500 атомов железа в форме основного гидрофосфата $(\text{FeOOH})_8(\text{FeO}-\text{OPO}_3\text{H}_2)$ и имеющее диаметр 7.3 нм (такая структура подобна структуре рассмотренных ранее синтетических полимеров, см. рис. 2).³⁰⁴

Отличительной чертой большой группы окислительно-восстановительных биокатализаторов является наличие нескольких взаимодействующих атомов переходных металлов в одной белковой молекуле. В настоящее время известно более ста ферментов, включающих по несколько атомов железа, меди, молибдена или марганца, для многих из них установлено взаимное расположение атомов в многоядерном ансамбле. Так, найдено, что металлопротеины, содержат полиядерные негемовые комплексы железа, связанные мостиками из оксо-, гидроксо- и алкоксигрупп.^{7,8,305} Биядерные комплексы железа (ядро $\text{Fe}_2\text{O}(\text{OCOR})_2$) имеются в гемоглобине, рибонуклеотидредуктазе, кислой фосфатазе. Полиядерные комплексы $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$ предположительно существуют во многих ферментах, группировки Fe_2S_2 — в ферредоксине, оксо-центры железа высокой нуклеарности — в железозапасующих протеинах типа ферритина и гемосидерина, а также в уже упоминавшихся магнитотактических организмах.

В процессах биологической фиксации азота активная форма фермента образуется при участии двух компонентов — железо- и железомолибденсодержащих (включающих 32–34 атома Fe и 2 атома Mo) белков — под действием природных доноров электронов (ферредоксины, флаводоксин) в присутствии АТФ. Для молибденового кофактора нитрогеназы предложена структура $\text{MoFe}_6(\text{SR})_6\text{L}_3$. MoFe - и VFe -Белки нитрогеназы выделены из *Azotobacter vinelandii* и *Azotobacter chroococcum*.⁸

В состав ферментных фотосистем, использующихся для выделения кислорода из воды, входят полиядерные комплексы, включающие кубаноподобное марганцевое ядро Mn_4O_2 ,³⁰⁶ которое иммобилизовано в белковом комплексе за счет карбоксильных групп. Из других биметаллических систем выделим $\text{Cu}^{2+}-\text{Zn}^{2+}$ -содержащие супероксиддисмутазы, Cu_2Co_2 -супероксиддисмутазы и др. Преимущества таких структурных образований с обобществленными ядерными остовами детально проанализированы в монографиях^{7,8}. Имеются сведения о биополимерах, включающих кластеры с ядрами Rh_6 ,³⁰⁷ Ru_3 ,³⁰⁸ Fe_4 ³⁰⁹ и т.п.

Интенсивное изучение синтетических олигопептидных моделей таких комплексов может дать дополнительную информацию о механизмах действия и путях переноса электрона в нативных белках.

VII. Основные области применения полимер-иммобилизованных наноразмерных и кластерных частиц металлов

Как уже отмечалось, полимер-иммобилизованные наноразмерные и кластерные частицы металлов находят применение в самых разнообразных, подчас довольно неожиданных областях химии, физики, биологии, что во многом стимулирует их дальнейшие исследования.

Воздействие НРЧ или кластерных частиц на традиционные полимеры улучшает их физико-механические и эксплуатационные свойства. Это объясняется способностью частиц образовывать ионные и координационные сшивки, ограничивающие подвижность молекулярных цепей либо их сегментов, когезионными и адгезионными взаимодействиями и другими причинами.

Включение наноразмерных частиц металла в полимер (полимерную оболочку) может приводить к изменению свойств, во-первых, самой полимерной матрицы, а

во-вторых, иммобилизуемых НРЧ или кластеров (в частности, к их пассивации). Детальный анализ таких изменений — предмет самостоятельного исследования, здесь мы остановимся лишь на наиболее существенных из них.

1. Модифицирующее действие наноразмерных частиц на полимерные матрицы

Практически все методы получения полимер-иммобилизованных НРЧ связаны с процессами взаимодействия металла с матрицей, особенно на межфазных границах. Внедрение даже такой небольшой частицы, как НРЧ, существенно нарушает структуру полимера.³¹⁰ Глубина структурных изменений зависит от концентрации НРЧ, которые являются узлами возникающей полимерной структурной сетки. Присутствие даже 1% высокодисперсной смеси $\text{Fe} + \text{FeO}$, формирующейся при разложении оксалата железа в ПЭВД, изменяет размеры структурных элементов полимера, увеличивает плотность флуктуационной сетки молекулярных зацеплений и долю ориентированных полимерных цепей.³¹¹ В результате значительно повышаются ударная вязкость материала, его прочность при растяжении, стойкость к растрескиванию. Процессы структурообразования в полимерной фазе в присутствии НРЧ протекают поразному: либо благодаря взаимодействию НРЧ друг с другом (особенно при их высоких концентрациях) образуются коагуляционные структуры; либо при низких концентрациях НРЧ, когда образование коагуляционных структур невозможно, имеет место структурообразование в самой полимерной матрице. Эти процессы сопровождаются изменением температур стеклования, текучести, термодеструкции и термомеханических характеристик (как правило, в сторону их улучшения), что связано, как уже отмечалось, с ограничением подвижности макромолекул вследствие их взаимодействия с поверхностью НРЧ, а также с формированием вторичных структур.

Так, в класполах (см. гл. IV), получаемых термическим разложением солей или карбониллов металлов в полимерных (ПЭ, ПТФЭ и др.) расплавах, возникают частицы, которые уменьшают подвижность молекулярных цепей и тем самым повышают термостойкость полимерных композиций.³¹² Уже упоминалось, что при разложении тонкой дисперсии гидроксида палладия в ПВХ формируются сетчатые структуры, в узлах которых находится высокодисперсный металл, повышающий температуру полного дегидрохлорирования полимера.¹³¹ Образующиеся при терморазложении оксалата меди НРЧ повышают размеры кристаллитов полиамида, энергию взаимодействия между элементами структуры и твердость, но снижают общую степень кристалличности полимера.¹²⁶ Выделяющаяся при разложении тригидрата оксалата кадмия кристаллизационная вода ускоряет кристаллизацию элементов структуры, уменьшает энергию когезии и приводит к разрыхлению полимерной матрицы. Железотрикарбонильные π -комплексы с полистирол-бутадиеновыми блок-сополимерами в области температур размягчения последних влияют на сегментальную подвижность полибутадиеновой микрофазы и даже при концентрациях менее 2 мас.% Fe проявляют организующий эффект, что вызывает увеличение жесткости макромолекул.³¹³ При более высоких концентрациях металла эффект усиливается благодаря развитию физической сетки. Дисперсные металлы, формирующиеся *in situ*, рассматриваются как перспективные модификаторы течения полимеров.¹⁸⁸ Особый интерес вызывает метод «неценного» ингибирования термоокислительной деструкции термостойких полимеров,³¹⁴ основанный на связывании кислорода высокоэффективными акцепторами — НРЧ металлов, образующимися непосредственно в полимерной матрице.

Имеются многочисленные примеры улучшения адгезионных свойств рассматриваемых систем (см., например,

работу³¹⁵). Для трибологических покрытий (типа Ni—ПТФЭ) характерно гомокоагуляционное взаимодействие между полимером и НРЧ в момент их выделения на электроде.¹⁷⁶

2. Электрические и магнитные свойства

Разнообразные атомные и электронные процессы, происходящие на межфазных границах композитов на основе полимер-иммобилизованных НРЧ, во многом определяют их уникальные свойства. Электропроводными такие материалы становятся лишь при определенных соотношениях компонентов, когда возникают токопроводящие цепочечные коагуляционные структуры, а не матричные системы. Другими словами, токопроводящими каналами служат фрактальные кластеры,⁵⁴ образующиеся в результате слипания НРЧ. Наибольшая проводимость достигается в тех случаях, когда металлополимерный материал пронизан взаимосвязанными цепочками соприкасающихся между собой токопроводящих частиц, т.е. имеет перколяционную структуру. Это достигается, как правило, при содержании НРЧ ~ 50 об. %.

Такие материалы находят широкое применение в микроэлектронике (при изготовлении коммутационных плат, гибких кабелей и т.п.), в производстве высокодисперсных токопроводящих покрытий, в пленочной и мембранной технологиях. Их также используют в качестве предшественников для получения сверхпроводящих керамик. На основе Y-, Ba- и Cu-хелатов поликонденсационного типа получены материалы, обладающие температурой сверхпроводящего перехода 90 К.³¹⁶ Для полимеров с компонентами висмутовой керамики эта температура еще выше и составляет 110 К.³¹⁷

Для получения ферромагнитных ультрадисперсных частиц металлов в полимерной матрице используют почти все методы, описанные в главе IV, включая вакуумную металлизацию полимеров. Свойства таких магнитных материалов — ферропластиков или ферроэластиков, — а именно, кривая намагничивания, магнитная проницаемость, коэрцитивная сила, петля магнитного гистерезиса, магнитострикция и другие, зависят от их предистории, природы полимера и НРЧ, концентрации и структурного состояния частиц и могут изменяться в очень широких пределах. Так, магнитное поведение систем Ni—ПЭВД и Co—ПЭВД зависит от условий криосинтеза.⁷⁸ При температурах выше 370 К в Ni—ПЭВД происходят необратимые процессы взаимодействия кластеров Ni с матрицей. В Co—ПЭВД при 470 К совершенно изменяется вид термомагнитной кривой, что обусловлено укрупнением частиц Co.

Рассмотрены особенности магнитного поведения систем, полученных восстановлением солей металлов в среде набухшего интерполимерного комплекса полиакриловой кислоты с мочевиноформальдегидным олигомером,¹⁶⁴ а также термоллизом катионных комплексов аренциклопентадиенилжелеза и ариленкарборановых олигомеров,^{72,318} при термическом и окислительном разложении карбониллов Co и Fe в матрицах ПВФ,¹²⁰ при восстановлении водородом кобальт-органических предшественников¹³⁴ и карбонила Ni в пленках из эпоксидной смолы при различных режимах отверждения.³¹⁹ Интересно, что проводимость и перколяционные характеристики последней системы зависят от внутренних напряжений, возникающих при отверждении.⁵³ Сравнительно часто магнитоактивные частицы вводят в различные гели — силиконовый,³²⁰ полиакриламидный,³²¹ полиэтиленоксидный³²² и др.⁷² Проводящие Ag-содержащие пленки получают восстановлением AgNO₃ в ПВС.¹⁴⁴ Иногда ферропластики формируют в магнитных полях (например, неодимовые ферриты — в полях напряженностью 3–30 Гс), а затем подвергают механохимическим (прессованию,³²¹ обработке на наковальнях Бриджмена⁷²),

термическим^{323,324} и другим³²⁵ воздействиям. Такие исследования в последние годы развиваются особо интенсивно.

Определенный интерес представляет формирование модифицирующих тонких (3–7 нм) магнитных покрытий (получаемых, в частности, электрохимическим путем) на поверхности самособирающихся тонких пленок типа пленок Ленгмюра–Блоджетт. Так, на органосиланах могут быть образованы покрытия, включающие α -Fe (70 ат. % Fe), магнетит Fe₃O₄ и примеси Fe₂O₃.¹⁸² Полимер-иммобилизованные НРЧ формируются *in statu nascendi* в магнитных полях. Такие материалы применяются в качестве носителей лекарственных форм, для магнитной записи информации, магнитосепарации, в качестве материалов с магнитооптическими свойствами, а также магнетитовых жидкостей.³²⁶ Последние представляют собой коллоидные растворы с сильными магнитными свойствами. Роль носителей, способных работать в экстремальных условиях (в широком интервале температур, в вакууме, в агрессивных и биологически активных средах) могут выполнять полимеры, например олигоорганосилоксаны.

3. Полимер-иммобилизованные НРЧ как оптические и полупроводниковые материалы

Композиционные материалы, в состав которых входят полимерные оптические среды и НРЧ, обладают уникальным комплексом оптических (в видимой области) и полупроводниковых свойств. Легкость механической обработки и пленкообразующие свойства таких материалов позволяют изготавливать из них диспергирующие оптические элементы, полосовые светофильтры и т.п. Наиболее часто используют продукты совместной конденсации Au с большим избытком диацетиленового мономера (дифенилбутадиина) или с его полимером.⁶⁷ Образующиеся металлополимеры содержат 7–16% металла со средним размером частиц ~ 2 нм. Композитный материал характеризуется 200-кратным увеличением оптического коэффициента третьего порядка. Хорошими оптическими свойствами обладают Au- и Ag-плазмополифторуглеродные тонкие пленки.^{86,90}

Для получения однородных композиционных материалов, обладающих высокими показателями поглощения и преломления и пригодных для изготовления оптических элементов, используют полимерные стекла с добавками сульфоселенидов переходных металлов, фотохромные стекла с галогенидами Ag и Cu, голографические эмульсии галогенсеребряных НРЧ в желатине³²⁷ и т.п. Как правило, концентрация полупроводникового компонента в полимерном связующем (П4ВП, ПВС и др.) не превышает 0.1%, т.е. используются «разбавленные растворы».

Широкое распространение получили методы сборки полупроводниковых компонентов непосредственно в полимерных матрицах. Например, нанокристаллы CdS и ZnS получают в растворах полимеров из соответствующих солей и H₂S. Содержание в таких материалах сульфида кадмия (в виде частиц размером ~ 50 нм) может быть доведено до 50%.¹⁷ Известно, что оптические характеристики желатиновых пленок зависят от размера частиц введенного PbCrO₄.³²⁸ Эффективный контроль за размерами частиц можно осуществлять, варьируя состав сополимеров и тем самым величину доменов (см. рис. 3) в иономерах.^{329,330} Так, средний диаметр частиц CdS в толуольных растворах блок-сополимера стирола с акриловой кислотой повышается с 1.8–2.3 нм до 3–5 нм при увеличении числа акриловых звеньев в ионном блоке от 4 до 32. Отметим также перспективность применения материалов рассматриваемого типа в системах преобразования и аккумуляции солнечной энергии.^{331,332}

4. Специфика катализа полимер-иммобилизованными НРЧ и кластерами

Металлы VIII группы в коллоидном состоянии — одни из первых известных катализаторов гидрогенизации органических соединений. Еще в 40-х годах для защиты таких коллоидов использовали ПВС, ПВА, ПММА.³³³ Позднее с этой целью применяли фиброин шелка, нейлон, ПЭТФ и т.д.

Катализаторы такого типа представляют, в первую очередь, теоретический интерес, поскольку они позволяют моделировать влияние размерных эффектов на каталитическую активность. На их примере могут быть проиллюстрированы многие положения основополагающих теорий катализа — мультиплетной теории А.А.Баландина, теории активных ансамблей Н.К.Кобозева, скелетных катализаторов Д.В.Сокольского. Попытки оценить влияние размера частиц катализатора на его каталитическую активность предпринимались неоднократно (размер частиц никеля изменяли от отдельного атома до массивного металла).³³⁴ Так, в работе³³⁵ проведена количественная оценка влияния размера ансамблей Ni_n/SiO_2 и Ni_nCu_m/SiO_2 на ход реакций гидрогенизации. Подобные исследования осуществлены и в отношении поведения нанесенных полиядерных комплексов в процессах гидрирования и изомеризации олефинов.^{217, 336}

Применение полимер-иммобилизованных кластерных и наноразмерных частиц дает дополнительную возможность пролить свет на связь между гомогенным, гетерогенным и ферментативным катализом.⁴ По ряду признаков такие частицы близки к гомогенным катализаторам: их получают из обычных растворимых соединений металлов путем увеличения нуклеарности, причем полимер часто выполняет функции макролиганда и стереохимического окружения, они способны функционировать в мягких условиях, например, при температурах ниже 100°C. В то же время подобные контакты наследуют и основные признаки гетерогенных систем: реакции протекают на границе раздела фаз, субстрат активируется путем адсорбции на поверхности, катализатор легко отделяется от продуктов реакции и поддается регенерации. Особенности ферментативного катализа (субстратное обогащение, структурное соответствие, благоприятная ориентация реагирующих молекул, дополнительная активация субстрата многоцентровой каталитической системой и др.) также легко моделируются при использовании полимер-иммобилизованных кластеров и НРЧ. Например, дополнительное введение ионов неодима в ультрадисперсные частицы Pd, иммобилизованные в водорастворимых полимерах, оказывает промотирующее действие на эти катализаторы гидрогенизации акриловой кислоты.³³⁷ Причиной эффекта является концентрирование субстрата в результате дополнительного координационного взаимодействия с ионами неодима.

Рассмотренная выше криохимическая техника комбинирования различных элементов, например Ag, Pd или Pt, с жидкими олиго- и полиэфирами, а также полидиенами позволяет достигать «критического нагружения» полимера (концентрации металлов превышают координационные возможности полимеров). Последующее нанесение на порошок углерода таких полимер-иммобилизованных НРЧ может приводить к формированию систем Ag_n^0/C , Pd_n^0/C и Pt_n^0/C — традиционных катализаторов многочисленных процессов. К тому же типу могут быть отнесены и катализаторы на основе НРЧ платины, введенных в стеклоглеродные матрицы (см. рис. 10).

Во многих случаях полимер-иммобилизованные НРЧ проявляют высокую активность и селективность. Примером могут служить процессы ионно-координационной полимеризации, гидрогенизации, окислительных превращений.⁵ Активность таких катализаторов существенно зависит от природы полимера и размера наночастиц. Так, после удаления центрифугированием (20 000 оборотов в минуту) тяже-

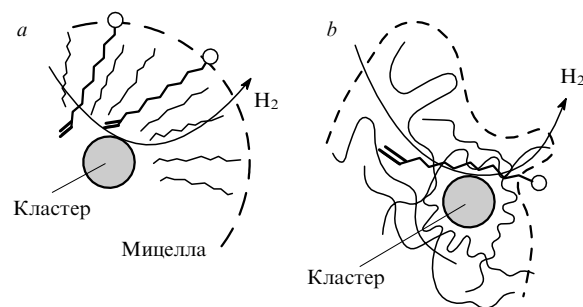


Рис. 14. Предполагаемый механизм гидрирования ундеценовой кислоты в мицеллярных (а) и полимерных (б) системах.

лых частиц платины оставшийся прозрачный раствор, содержащий около 20% исходной Pt в очень тонкодисперсной форме, проявляет значительно более высокую активность в каталитической реакции выделения водорода из воды.³⁷ Размеры оставшихся частиц Pt являются критическими для проявления ими каталитической активности независимо от природы защитного коллоида.

Особо отметим явление региоселективности, наблюдавшееся при гидрировании ундеценовой и олеиновой кислот на кластерах, стабилизированных ПАВ или полимерами.¹⁴⁸ Мицеллы ПАВ, окружающие кластер, не только стабилизируют его, но и ориентируют определенным образом непредельные жирные кислоты (рис. 14). В случае же линейного полимера двойная связь непредельной кислоты более доступна для НРЧ, так как макромолекулы находятся в беспорядочном молекулярном движении.

Полимер-иммобилизованные биметаллические коллоиды Pt—Co проявляют высокую селективность (до 99.8%) в реакции гидрирования коричневого альдегида до соответствующего спирта.²⁴⁷ Ожидается, что применение полимер-защищенных НРЧ может привести к обнаружению новых специфических эффектов в катализе. Так, кластер $[Pt_{15}(CO)_3]^{2-}$, закрепленный на сефадексе, служит катализатором восстановления селективных редокс-активных кофакторов водородом.²²³

VIII. Заключение

Среди теоретических проблем формирования кластеров и НРЧ в полимерной матрице наиболее актуальными представляются вопросы структурно-морфологической и пространственной организации таких систем на локальном, молекулярном и надмолекулярном уровнях, включая термодинамические особенности их образования. Недавно подобный анализ был выполнен на примере моноядерных макрохелатов.³³⁸ Важнейшей проблемой является стабилизация НРЧ монослоями полимеров и пленками Ленгмюра — Блоджетт. Исследований в этом направлении проводится явно недостаточно. Так, до сих пор не ясна природа адгезии на формирующихся межфазных границах.

Пассивация образующихся наночастиц должна осуществляться в разумных пределах, чтобы сохранить их энергонасыщенность. Научиться управлять процессами, протекающими на поверхности либо в тонком приповерхностном слое гранул, пленок или волокон полимеров, — важная научная и практическая задача. В этой связи отметим способ приготовления самособирающихся коллоидных слоев Au, Ag и Ag—Au на поверхности веществ различной природы (в том числе на очищенном плазменным способом ПТФЭ), предварительно модифицированных гидролизованной алкоксисиланами, содержащими функциональные группы.³³⁹ На таких поверхностях при контакте с разбавленными растворами монодисперсных коллоидов сборка НРЧ происходит

лишь в мономолекулярном слое, толщина которого в случае Ag составляет 5–7 нм, а в случае Au и Au–Ag — 5–20 нм.

Можно ожидать дальнейшего развития новых препаративных методов получения полимер-иммобилизованных кластеров и НРЧ. Представляется перспективным прямой синтез таких продуктов непосредственным растворением нульвалентных металлов в растворах полимеров, выполняющих функцию макролигандов (по типу растворения металлов в присутствии низкомолекулярных органических лигандов),³⁴⁰ с последующей рекристаллизацией частиц, подобно тому, как это происходит в биологических системах (гл. VI). Вероятно, практическое значение могут иметь методы стабилизации НРЧ и кластеров в ходе полимеризации мицеллообразующих мономеров. Эти методы разработаны на примере кластеров Pt, формирующихся при фоторазложении H_2PtCl_6 в присутствии мономеров типа $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$.³⁴¹

Лишь сравнительно недавно начали исследовать процессы формирования НРЧ на полимер-полимерных композициях.¹ Созданы гибриды на основе композиций ПММА — эпоксидная смола и кластеров благородных металлов,³⁴² используемые в качестве функциональных светочувствительных твердых растворов и нелинейных оптических материалов.

Описано формирование неорганической фазы $\text{Ti}(\text{OR})_4$ или $\text{Zr}(\text{OR})_4$ в сополимерах на основе стирола и 4-винилфенола (размер частиц 50–250 нм),³⁴³ образование НРЧ при пиролизе карбониллов металлов и нефтяных мезогенных пеков,³⁴⁴ производство носителей лекарств с наноразмерными частицами металлов³⁴⁵ и т.д.

Дальнейшее развитие, несомненно, должны получить современные методы физико-химических исследований таких малых частиц, включая визуализацию структуры поверхности на атомном уровне с помощью сканирующей туннельной микроскопии, электронной микроскопии в проходящем пучке, ферромагнитного резонанса, малоуглового рентгеновского рассеяния, РФЭС и др.

Полимер-иммобилизованные НРЧ уже применяют для решения конкретных технических задач, связанных с модифицированием поверхности: ее металлизации, придания ей антистатических и магнитных свойств, создания новых фото- и киноматериалов, эффективных волокнистых фильтрующих материалов, обеспечивающих выделение и концентрирование ценных металлов и др. Металлизация поверхности нужна, в частности, для декорирования пластиков,^{49, 310, 346} модифицирования полимерных пленок,³⁴⁷ создания трибологических покрытий и других целей. Покрытия из полимер-иммобилизованных НРЧ на основе Ve и плазмополимеров нашли неожиданное применение в реакциях термоядерного синтеза.⁷⁹

Следует отметить, что кластеры металлов могут формироваться и в таких своеобразных «полимерах» как фуллерены. При этом образуются как соединения внедрения типа $\text{M}@\text{C}_{60}$, в которых атомы металла локализуются во внутренних полостях сферической молекулы C_{60} , так и металлоорганические полимеры типа C_{60}Pd_n ,^{348, 349} или олигомеры, включающие карбонилы марганца.³⁵⁰

Описано получение нанокомпозитных материалов при испарении металлов в углеродных нанотрубках. Кластеры металлов (Cr , Ni и др.) локализуются как внутри таких трубок, так и на их концах и на поверхности.^{351, 352} В то же время при испарении металлов в окисленных нанотрубках происходит декорирование поверхности трубок НРЧ (рис. 15). Подобная картина характерна и для липидных структур:³⁵³ в результате их электрохимической полимеризации и металлизации образуются полимеры, покрытые металлом и имеющие форму пустых цилиндров длиной в десятки микрон с внутренним диаметром ~ 0.5 мкм и толщиной стенок ~ 50 нм. Обращает на себя внимание сходство таких

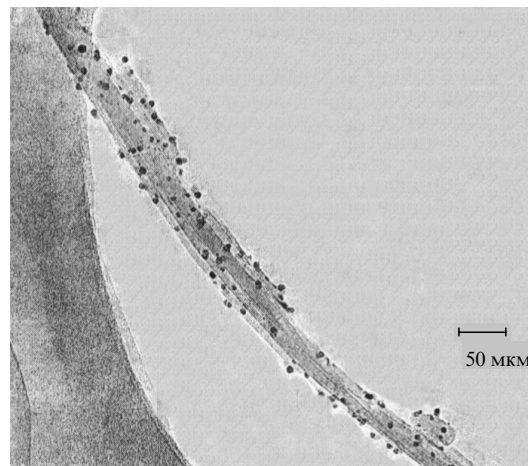


Рис. 15. Электронно-микроскопический снимок окисленных нанотрубок, декорированных серебром.

материалов с металлофильными микроорганизмами (см. рис. 11).

Биологические системы осуществляют контролируемый рост (в мягких условиях) кристаллов оксида железа (включая магнетит) определенного размера и морфологии со строго определенными кристаллохимическими характеристиками, чего пока еще весьма трудно достичь в лабораторных условиях. Всестороннее исследование таких процессов (твердофазная бионеорганическая химия) поможет установить основные принципы целенаправленного синтеза продуктов класса «crystal engineered». Избирательное агрегирование микроорганизмов с дисперсными металлами и их соединениями легло в основу биотехнологических методов обогащения, применяемых в металлургии и для охраны окружающей среды. Многие из этих принципов используются в такой интенсивно развивающейся области как нанотехнология,³⁵⁴ и, вероятно, послужат основой для формирования новой отрасли науки — химии высокоорганизованного вещества, включая супрамолекулярную химию и химию надмолекулярных соединений.³⁵⁵

* * *

За время подготовки статьи к печати появился целый ряд публикаций, посвященных проблемам, обсуждаемым в настоящем обзоре. Особо следует выделить монографию³⁵⁶, специальный выпуск журнала «Chemical Materials»,³⁵⁷ тематическую конференцию по электронным материалам.³⁵⁸ Теоретическим вопросам стабилизации НРЧ полимерами посвящены работы^{359–366}. Отдельные методы получения полимер-иммобилизованных НРЧ получили свое развитие в исследованиях^{367–378}, а кластерных частиц — в работах^{379–382}. Интенсивно развиваются исследования в традиционных и новых областях применения полимер-иммобилизованных НРЧ и кластеров.^{371, 375, 383–394}

Автор считает своим приятным долгом выразить благодарность д.х.н. С.П.Губину за полезное обсуждение и внимание к настоящему обзору и к.х.н. Г.И. Джардималиевой за помощь при его оформлении.

Литература

1. Э.М.Натансон, З.Р.Ульберг. *Коллоидные металлы и металлополимеры*. Наукова думка, Киев, 1971
2. Э.М.Натансон, М.Т.Брик. *Вестн. АН УССР*, (10), 34 (1971); *Успехи химии*, **45**, 1465 (1972)
3. *Metal Clusters in Catalysis*. (Eds B.C.Gates, L.Guczi, H.Knösinger). Elsevier, Amsterdam, 1986; *Clusters and Colloids*. (Ed. G.Schmidt). VCH, Weinheim, 1994

4. А.Д.Помогайло. *Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы*. Наука, Москва, 1988
5. А.Д.Помогайло. *Катализ иммобилизованными комплексами*. Наука, Москва, 1991
6. *Физикохимия ультрадисперсных систем*. (Под ред. И.В.Тананаева). Наука, Москва, 1987
7. Г.И.Лихтенштейн. *Многоядерные металлоферменты*. Наука, Москва, 1979
8. *Metal Cluster in Proteins*. (Ed. L.Que, Jr.). American Chemical Society, Washington, DC, 1988
9. A.D.Pomogailo. *Plat. Met. Rev.*, **38**, 60 (1994)
10. G.Schmidt. *Chem. Rev.*, **92**, 1709 (1992)
11. Ю.И.Краснокутский, В.Г.Верещак. *Получение тугоплавких соединений в плазме*. Выща школа, Киев, 1987
12. P.Roussingnol, D.Richard, C.Flytzanics. *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 312 (1989)
13. Ю.И.Петров. *Кластеры и малые частицы*. Наука, Москва, 1986
14. R.Birringer, U.Herr, H.Gleiter. *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **27**, 43 (1986)
15. H.Schlaefler, R.Wurshum, R.Birringer, H.Gleiter. *J. Less-Common Met.*, **140**, 161 (1988)
16. R.Rossetti, L.Brus. *J. Phys. Chem.*, **90**, 558 (1986)
17. И.А.Акимов, И.Ю.Денисюк, А.М.Мешков. *Оптика и спектроскопия*, **72**, 1026 (1992)
18. D.Braga, F.Greponi. *Acc. Chem. Res.*, **27**, 51 (1994)
19. P.Chinni. *Gazz. Chim. Ital.*, **109**, 225 (1979); *J. Organomet. Chem.*, **200**, 37 (1980)
20. В.К.Тео, N.J.A.Sloan. *Inorg. Chem.*, **24**, 4545 (1985)
21. С.П.Губин. *Химия кластеров*. Наука, Москва, 1987
22. И.Д.Морохов, В.И.Петин, Л.И.Трусов. *Успехи физ. наук*, **133**, 653 (1981)
23. *Clusters of Atoms and Molecules. Springer Series in Chemical Physics. Vol.52*. (Ed. E.Heberland). Springer-Verlag, Berlin, 1994
24. S.L.Lewis. *Chem. Rev.*, **93**, 2693 (1993)
25. М.Фольмер. *Кинетика образования новой фазы*. Наука, Москва, 1986
26. М.Н.Варгафтик, В.П.Загородников, И.П.Столяров, В.А.Лихолобов, А.Л.Чувиллин, В.И.Зайковский, Д.И.Кочубей, Г.И.Тимофеева, К.И.Замараев, И.И.Моисеев. *Докл. АН СССР*, **284**, 896 (1985); M.N.Vargaftik, V.P.Zagorodnikov, I.P.Stolyarov, I.I.Moiseev, V.A.Likholobov, D.I.Kochubey, A.L.Chuvilin, V.I.Zaikovsky, K.I.Zamaraev, G.I.Timofeeva. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 937 (1985)
27. M.N.Vargaftik, V.P.Zagorodnikov, I.P.Stolyarov, I.I.Moiseev, D.I.Kochubey, V.A.Likholobov, A.L.Chuvilin, K.I.Zamaraev, J. Mol. Catal., **53**, 315 (1989); M.N.Vargaftik, I.I.Moiseev, D.I.Kochubey, K.I.Zamaraev. *Faraday Discuss., R. Soc. Chem.*, **92**, 13 (1991)
28. Б.В.Дерягин. *Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. Поверхностные силы*. Наука, Москва, 1986
29. А.А.Берлин, В.Е.Басин. *Основы адгезии полимеров*. Химия, Москва, 1974
30. В.А.Вакула, Л.М.Притыкин. *Физическая химия адгезии полимеров*. Химия, Москва, 1984
31. П.А.Ребиндер. *Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных средах*. (Под ред. Г.И.Фукса). Наука, Москва, 1978
32. Д.Неппер. *Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами*. Мир, Москва, 1986
33. *Дисперсионная полимеризация в органических средах*. (Под ред. К.Е.Дж.Барретта). Химия, Ленинград, 1979
34. М.Джейкок, Дж.Парфит. *Химия поверхностей раздела фаз*. Мир, Москва, 1984
35. Ф.Баран. *Полимерсодержащие дисперсные системы*. Наукова думка, Киев, 1986
36. Н.Б.Урьев. *Высококонцентрированные дисперсные системы*. Химия, Москва, 1980
37. J.Kiwi, M.Gratzel. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 7214 (1979)
38. J.Visser. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **3**, 331 (1972)
39. Е.А.Никологорская, В.А.Касаикин, Н.В.Перцов, А.Т.Савичев, В.А.Ефремов. *Коллоидн. журн.*, **51**, 1136 (1989)
40. М.А.Лунина, М.Г.Иванова, А.А.Хачатурян. *Коллоидн. журн.*, **57**, 825 (1995)
41. *Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел*. (Под ред. Г.Парфита, К.Рочестера). Мир, Москва, 1986
42. J.Turkevich. *Gold Bull.*, **18**, 86 (1985)
43. M.Thielle, H.S.Levern. *J. Colloid Sci.*, **20**, 679 (1965)
44. M.Mostafavi, N.Keghouche, M.O.Delcourt. *Chem. Phys. Lett.*, **169**, 81 (1990)
45. Б.Г.Ершов, Н.И.Карташев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 35 (1995)
46. R.Zigmondy. *Z. Anorg. Chem.*, **99**, 105 (1917)
47. H.Yokoi, Y.Mori, Y.Fujise. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 2061 (1995); H.Yokoi, S.Kawata, M.Iwaizumi. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 3358 (1986); H.Yokoi, Y.Mori, T.Mitani, S.Kawata. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 1989 (1992); R.F.Ziolo, E.P.Giannelis, B.A.Weinstein, M.P.O'Horo, B.N.Ganguly, V.Mehrotra, M.W.Russell, D.R.Huffman. *Science*, **257**, 219 (1992)
48. M.Antonietti, S.Förster, H.Hartmann, S.Oastreich. *Macromolecules*, **29**, 3800 (1996)
49. Д.В.Новиков, А.В.Варламов, С.С.Мнацаканов. *Высокомолекулярные соединения*, **35B**, 1693 (1993)
50. W.Y.Hsu, T.D.Gierke. *Macromolecules*, **15**, 101 (1982)
51. V.D.Mattera, Jr., D.M.Barnes, S.N.Chaudhuri, W.M.Risen, Jr., R.D.Gonzalez. *J. Phys. Chem.*, **90**, 4819 (1986)
52. A.S.Plachinda, V.E.Sedov, V.I.Khromov, I.P.Suzdalev, V.I.Goldanskii, G.U.Nienhaus, F.Parak. *Phys. Rev., Part B, Condens. Matter*, **45**, 7716 (1992); В.И.Хромов, А.С.Планинда, С.И.Камышанский, И.П.Суздальев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 886 (1996)
53. В.В.Высоцкий, В.И.Ролдугин. *Коллоидн. журн.*, **58**, 312 (1996)
54. Б.И.Смирнов. *Физика фрактальных кластеров*. Наука, Москва, 1991
55. J.Delmonte. *Reinforced Plast.*, **2**, 12 (1958)
56. R.Burch. *Catalysis*, **7**, 149 (1985)
57. М.Московиц, Г.Озин. *Криохимия*. Мир, Москва, 1979
58. C.G.Francis, H.Hubert, G.A.Ozin. *Inorg. Chem.*, **19**, 219 (1980)
59. G.A.Ozin. *J. Macromol. Sci., A, Chem.*, **16**, 167 (1981)
60. G.A.Ozin, M.P.Andrews. In *Metal Clusters in Catalysis*. (Eds B.C.Gates, L.Guczi, H.Knösinger). Elsevier, Amsterdam, 1986. P. 265
61. G.A.Ozin, C.G.Francis, H.X.Hubert, M.Andrews, L.S.Nazar. *Coord. Chem. Rev.*, **48**, 203 (1983)
62. M.P.Andrews, G.A.Ozin. *Chem. Mater.*, **1**, 174 (1989)
63. G.A.Ozin, M.P.Andrews, C.G.Francis, H.X.Hubert, K.Molnar. *Inorg. Chem.*, **29**, 1068 (1990)
64. K.W.Devenish, T.Goulding, B.T.Heaton, R.Wyman. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 673 (1996)
65. С.П.Губин, Н.К.Еременко. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **36**, 718 (1991)
66. M.Kerker. *J. Colloid Interface Sci.*, **105**, 297 (1985)
67. A.W.Olsen, Z.H.Kafafi. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7758 (1991)
68. S.P.Solodovnikov, A.Y.Vasilkov, A.Y.Olenin, V.A.Sergeev. *J. Magn. Mater.*, **129**, 317 (1994)
69. М.А.Лунина, Ю.А.Новожилов. *Коллоидн. журн.*, **31**, 467 (1969)
70. S.Boonthanum, M.White. *Thin Solid Films*, **24**, 295 (1974)
71. А.М.Красовский, В.А.Рогачев. *Высокомолекулярные соединения*, **22B**, 610 (1980)
72. А.И.Александров, А.И.Прокофьев, В.Н.Лебедев, Е.В.Балагуров, Н.Н.Бубнов, И.Ю.Метленкова, С.П.Солодовников, А.Н.Озерин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2355 (1995)
73. А.И.Перцин, Ю.М.Попутин. *Высокомолекулярные соединения*, **38B**, 919 (1996); А.И.Перцин, И.О.Волков. *Высокомолекулярные соединения*, **38B**, 1249 (1996)
74. В.А.Сергеев, Л.И.Вдовина, Ю.В.Сметанников, А.Ю.Васильков, В.А.Цыряпкин, С.О.Пупынина. *Высокомолекулярные соединения*, **29B**, 431 (1987)
75. В.А.Сергеев, Л.И.Вдовина, Ю.В.Сметанников, Е.М.Белавцева, А.Ю.Васильков. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **34**, 427 (1989); **36**, 255 (1991)
76. Б.М.Сергеев, И.А.Громченко, А.Н.Прусов, Г.Б.Сергеев. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **36**, 365 (1995)
77. Б.М.Сергеев, И.А.Громченко, Г.Б.Сергеев. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **35**, 331 (1994)
78. А.Ю.Васильков, П.В.Прибытко, Э.А.Федоровская, А.А.Слинкин, А.С.Коган, В.А.Сергеев. *Докл. АН*, **331**, 179 (1993)

79. N.C.Morosoff, N.E.Barr, W.J.James, R.B.Stephens. In *The 12-th International Symposium on Plasma Chemistry. Vol.1.* (Eds J.V.Hebberleing, D.W.Ernie, J.T.Roberts). Univ., Minnesota, 1995. P. 147
80. E.Kay, M.Hecq. *J. Appl. Phys.*, **55**, 370 (1984)
81. L.Martinu, H.Biederman, J.Zemek. *Vacuum*, **35**, 171 (1985)
82. Х.Ясуда. *Полимеризация в плазме*. Мир, Москва, 1988
83. С.А.Крапивина. *Плазмохимические технологические процессы*. Химия, Ленинград, 1981
84. *Plasma Polymerization. ACS-Symposium Series N-108.* (Eds M.Shen, A.T.Bell). American Chemical Society, Washington, DC, 1979
85. N.Boothanom, M.White. *Thin Solid Films*, **24**, 295 (1974)
86. G.Kampfrath, A.Heilmann, C.Hamann. *Vacuum*, **38**, 1 (1988)
87. N.Inagaki, S.Tasuka, M.Masumoto. *Macromolecules*, **29**, 1642 (1996)
88. R.K.Sadir, H.E.Saunders. *J. Vac. Sci. Technol.*, **A3**, 2093 (1985)
89. R.A.Roy, R.Messier, S.V.Krishaswamy. *Thin Solid Films*, **109**, 27 (1983)
90. J.Perrin, B.Despax, E.Key. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **32**, 719 (1985)
91. A.Heilmann, G.Kampfrath, V.Hopfe. *J. Phys. D, Appl. Phys.*, **21**, 986 (1988)
92. B.Abeles, P.Sheng, M.D.Coutts, Y. Arie. *Adv. Phys.*, **24**, 407 (1975)
93. U.Kreibig, A.Althoff, H.Pressmann. *Surf. Sci.*, **106**, 308 (1981)
94. A.Liebsch, B.N.J.Persson. *J. Phys. C, Solid State Phys.*, **16**, 5375 (1983)
95. J.Perrin, B.Despax, V.Hanchett, E. Kay. *J. Vac. Sci. Technol. A, Vac. Surf. Films*, **4**, 46 (1986)
96. H.Biederman. *Vacuum*, **34**, 405 (1984)
97. L.Martinu, H.Biederman. *J. Vac. Sci. Technol. A, Vac. Surf. Films*, **3**, 2639 (1985)
98. E.Kay, A.Dilks, D.Seybold. *J. Appl. Phys.*, **51**, 5678 (1980)
99. T.W.Smith, D.Wyckick. *J. Phys. Chem.*, **84**, 1621 (1980)
100. Пат. 4252671 США (1981); Пат. 4252672 США (1981); Пат. 4252673 США (1981); Пат. 4252674 США (1981); Пат. 4252675 США (1981); Пат. 4252676 США (1981); Пат. 4252677 США (1981); Пат. 4252678 США (1981);
101. P.H.Hess, P.H.Parker, Jr. *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 1915 (1966)
102. J.R.Thomas. *J. Appl. Phys.*, **37**, 2914 (1966)
103. M.Berger, T.A.Manuel. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **4**, 1509 (1966)
104. C.H.Griffiths, M.P.O'Horo, T.W.Smith. *J. Appl. Phys.*, **50**, 7108 (1979)
105. R.Pettit, C.F.Emerson. *Adv. Organomet. Chem.*, **1**, 1 (1964)
106. C.E.Kerr, B.E.Eaton, J.A.Kadue. *Organometallics*, **14**, 269 (1995)
107. Л.М.Бронштейн, П.М.Валецкий, С.В.Виноградова, А.И.Кузаев, В.В.Коршак. *Высокомолекулярные соединения*, **29A**, 1694 (1987)
108. L.M.Bronstein, S.P.Solodovnikov, E.Sh.Mirzoeva, E.Yu.Baukova, P.M.Valetsky. *Proc. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Mater. Sci. Engin.*, **71**, 397 (1994)
109. C.U.Pittman, Jr., P.L.Grube, O.E.Ayers, S.P.McManus, M.D.Rausch, G.A.Moser. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **10**, 379 (1972)
110. M.Berger, D.J.Buckley. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1**, 2945 (1963)
111. T.W.Smith, D.J.Luca. In *Proceedings of the Symposium on Modification of Polymers. Las Vegas, NV, 1982. (Abstracts of Reports)*. New York, London, 1983. P. 85
112. С.П.Губин, И.Д.Кособудский, Г.А.Петраковский, В.П.Пискорский, Л.В.Кашкина, В.Н.Коломейчук. *Докл. АН СССР*, **260**, 655 (1981)
113. С.П.Губин, И.Д.Кособудский. *Докл. АН СССР*, **272**, 1155 (1983)
114. С.П.Губин, И.Д.Кособудский. *Успехи химии*, **52**, 1350 (1983)
115. И.Д.Кособудский, С.П.Губин, В.П.Пискорский, Г.А.Петраковский, Л.В.Кашкина, В.Н.Коломейчук, Н.М.Свирская. В кн. *Электроника органических материалов*. (Под ред. А.А.Овчинникова). Наука, Москва, 1985. С. 62
116. F.Galembeck, C.C.Chironi, G.A.Ribeiro, H.Vargas, L.C.M.Miranda. *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 1427 (1980)
117. R.Baumhardt-Neto, S.E.Galembeck, I.Joekes, F.Galembeck. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 819 (1981)
118. F.Galembeck. *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **15**, 107 (1977); *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 3015 (1978)
119. R.Tannenbaum, C.L.Flenniken, E.P.Goldberg. In *Metal-Containing Polymeric Systems*. (Eds C.Carraher, C.Pittman, J. Sheats). Plenum, New York, 1985. P.303
120. R.Tannenbaum, C.L.Flenniken, E.P.Goldberg. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **28**, 2421 (1990)
121. S.Reich, E.P.Goldberg. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, 869 (1983)
122. А.Д.Помогайло, А.П.Лисицкая, А.И.Кузаев, Ф.С.Дьячковский. В кн. *Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Сб. 8. Серия 1. Кинетика полимеризационных процессов. ИХФ АН СССР, Черногоровка, 1980. С. 66*
123. В.А.Сергеев, Л.И.Вдовина. *Высокомолекулярные соединения*, **26A**, 2019 (1984)
124. C.U.Pittman, Jr., O.E. Ayers, S.P.McManus. *J. Macromol. Sci. A, Chem.*, **7**, 737; 1563 (1974)
125. L.F.Tompson. *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 108 (1975)
126. А.И.Савицкий, Ш.Я.Коровский, В.И.Просвирин. *Коллоидн. журн.*, **41**, 88 (1979); **42**, 998 (1980)
127. P.Cadman, O.M.Cossedge. *J. Mater. Sci.*, **14**, 2672 (1979)
128. Н.М.Хохлачева, В.Н.Падерно, М.Е.Шиловская, М.Л.Толстая. *Порошковая металлургия*, **3**, 1 (1980)
129. Н.Н.Грибанова, В.А.Богатырев. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим.*, **(6)**, 107 (1985)
130. Т.Ю.Рябова, А.С.Чирков, Л.С.Радкевич, Н.В.Евтушок. *Укр. хим. журн.*, **59**, 1329 (1993)
131. Ю.М.Химченко, Л.С.Радкевич. *Пласт. массы*, **(1)**, 53 (1975)
132. M.C.Alves, O.Tourillon. *J. Phys. Chem.*, **100**, 7566 (1996)
133. А.с. 539046 СССР; *Бюл. изобрет.*, **(46)**, 90 (1976)
134. J.Osuna, D.Caro, C.Amiens, B.Chaudret, E.Snoeck, M.Respaund, J.-M.Broto, A.Fert. *J. Phys. Chem.*, **100**, 14571 (1966)
135. Э.Е.Саид-Галиев, Л.Н.Никитин, Ю.П.Кудрявцев, А.Л.Русанов, О.Л.Лепендина, В.К.Попов, М.П.Поляков, С.М.Хоудл. *Хим. физика*, **14**, 190 (1995)
136. M.Poliakoff, S.Howdle. *Chem. Br.*, **2**, 118 (1995)
137. С.П.Губин. *Докл. АН*, **345**, 490 (1995)
138. P.G.Jessor, Yi.Hsiao, T.Ikariya, R.Noyori. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 8851 (1994)
139. J.J.Watkins, T.J.McCarthy. *Chem. Mater.*, **7**, 1991 (1995)
140. A.Tai, Y.Imachi, T.Harada, Y.Izumi. *Chem. Lett.*, 1651 (1981)
141. А.А.Донцов, В.Ф.Солдатов, А.Н.Каменский, Б.А.Догодкин. *Коллоидн. журн.*, **31**, 370 (1969)
142. Н.В.Ломоносова, С.Л.Добрецов, В.К.Матвеев, Ю.А.Чикин, В.П.Осипов. *Пласт. массы*, **(3)**, 26 (1995)
143. R.Payne, G.Fritz, H.Narmann. *Angew. Makromol. Chem.*, **144**, 51 (1986)
144. C.-C.Yen. *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 605 (1996)
145. K.Kurihara, J.Kizling, P.Stenius, J.H.Fendler. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2574 (1983)
146. K.Torigoe, K.Eaumi. *Langmuir*, **8**, 59 (1992)
147. M.Boutanner, J.Kizling, P.Stenius, G.Marie. *J. Appl. Catal.*, **20**, 163 (1986)
148. N.Toshima, T.Takashi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 400 (1992)
149. J.H.Clint, I.R.Collins, J.A.Williams. *Faraday Discuss. R. Soc. Chem.*, **95**, 219 (1993)
150. N.Toshima. *Shokubai*, **27**, 488 (1985); *Kobunshi*, **36**, 670 (1987); *Chem. Lett.*, 1769 (1989)
151. J.Ishiyama, T.Shirakawa, Y.Kurokawa, S.Imaizumi. *Angew. Macromol. Chem.*, **156**, 179 (1988)
152. K.Meguro, T.Adachi, R.Fukunishi, K.Esumi. *Langmuir*, **4**, 1160 (1988)
153. Б.Г.Ершов, Д.А.Троицкий. *Журн. физ. химии*, **69**, 2179 (1995)
154. Д.В.Сокольский, Н.Ф.Носкова. *Катализаторы типа Циллера-Натта в реакции гидрирования*. Наука, Алма-Ата, 1977
155. H.Hirai. *J. Macromol. Sci.*, **13**, 633 (1979)
156. H.Hirai, Y.Nakao, N.Toshima. *Chem. Lett.*, 545 (1978); 905 (1976); *J. Macromol. Sci. A, Chem.*, **12**, 1117 (1978); **13**, 727 (1979)
157. H.Hirai, H.Chawanya, N.Toshima. *J. Chem. Soc. Jpn., Chem. Ind Chem.*, 1027 (1984); *Kobunshu Ronbunshu*, **43**, 161 (1986)
158. H.Hirai, M.Ohtaki, M.Komiyama. *Chem Lett.*, 127 (1987)

159. H.Hirai, N.Toshima. In *Tailored Metal Catalysts*. (Ed.Y.Iwasawa). Reidel, Dordrecht, 1986. P. 87
160. N.Toshima, H.Liu. *Chem. Lett.*, 1925 (1992)
161. N.Toshima. *J. Macromol. Sci. A, Chem.*, **27**, 1125 (1990)
162. W.Yu, Y.Wang, H.Liu, W.Zheng. *J. Catal.*, **112A**, 105 (1996)
163. С.В.Стаханова, Н.И.Никонова, В.Д.Занегин, Г.М.Луковкин, А.Л.Волынский, Н.Ф.Бахеев. *Высокомолекулярные соединения*, **34A**, 133 (1992)
164. И.М.Паписов, Ю.С.Яблоков, А.И.Прокофьев, А.А.Литманович. *Высокомолекулярные соединения*, **35A**, 515 (1993); **36A**, 352 (1994)
165. В.А.Кабанов, И.М. Паписов. *Высокомолекулярные соединения*, **21A**, 243 (1979)
166. G.D.Chryssicos, V.D.Mattera, Jr., A.T.Tsatsas, W.M.Risen, Jr. *J. Catal.*, **93**, 430 (1985)
167. W.M.Risen. In *Proceedings NATO Advances Research Workshop «Structure and Properties of Ionomers»*, Villard, 1986. Villard, Dordrecht, 1987. P. 331
168. А.Д.Помогайло. *Успехи химии*, **61**, 257 (1992)
169. А.Д.Помогайло, Ф.А.Хрисостомов, Ф.С.Дьячковский. *Кинетика и катализ*, **26**, 1104 (1985)
170. С.Б.Ечмаев, И.Н.Ивлева, Н.Д.Голубева, А.Д.Помогайло, Ю.Г.Бородько. *Кинетика и катализ*, **27**, 394 (1986)
171. И.Н.Ивлева, А.Д.Помогайло, С.Б.Ечмаев, М.С.Иоффе, Н.Д.Голубева, Ю.Г.Бородько. *Кинетика и катализ*, **20**, 1282 (1979)
172. *Электрохимия органических соединений*. (Под ред. М.Байзер). Мир, Москва, 1976
173. Ю.Ф.Дейнега, З.Р.Ульберг. *Электрофоретические композиционные покрытия*. Химия, Москва, 1989
174. В.М.Варущенко, С.А.Михалюк, Э.М.Натансон, Б.Д.Полковников. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1346 (1971)
175. Е.В.Кузнецова. *Журн. прикл. химии*, **66**, 1155 (1993)
176. Н.М.Тетерина, Г.В.Халдеев. *Журн. прикл. химии*, **67**, 1528 (1994)
177. L.Coche, J.-M.Moutet, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6887 (1987)
178. I.M.F.Oliveira, J.-M.Moutet, S.Hamar-Thibault. *J. Mater. Chem.*, **2**, 167 (1992)
179. L.Coche, V.Ehui, D.Liimosin, J.-M.Moutet. *J. Org. Chem.*, **55**, 5905 (1990)
180. J.-M.Moutet, A.Ourari, A.Zouaoui. *Electrochim. Acta*, **37**, 1261 (1992)
181. J.-C.Moutet, Y.Ouennoughi, A.Ourari, S.Hamar-Thibault. *Electrochim. Acta*, **40**, 1827 (1995)
182. О.М.Михайлик, В.И.Повстугар, С.С.Михайлова, А.М.Лыжкович, О.М.Тедоренко, Г.Т.Курбатова, Н.И.Шклоскоя, А.А.Чуико. *Colloids Surf.*, **52**, 315; 325; 331 (1981)
183. В.А.Каргин, Н.А.Платэ, И.А.Литвинов, В.П.Шибаев, Е.Г.Лурье. *Высокомолекулярные соединения*, **3**, 1091 (1961)
184. Н.А.Платэ, В.В.Прокопенко, В.А.Каргин. *Высокомолекулярные соединения*, **1**, 1713 (1959)
185. А.Д.Степухович, А.Л.Бортничук, Э.А.Рафиков. *Высокомолекулярные соединения*, **4**, 85; 182; 516; 523 (1962)
186. В.Г.Эльсон. Дис. канд. хим. наук. Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров им. В.А.Каргина. Дзержинск, 1988
187. А.с. 707929 СССР; *Бюл. изобрет.*, (1), 98 (1980)
188. В.Г.Эльсон, Ю.Д.Семчиков, Д.Н.Емельянов, Н.Л.Хватова. *Высокомолекулярные соединения*, **21B**, 609 (1979)
189. Ю.Д.Семчиков, Н.Л.Хватова, В.Г.Эльсон, Р.Ф.Галлиулина. *Высокомолекулярные соединения*, **29A**, 503 (1987)
190. З.Р.Ульберг, В.А.Компаниец, З.Т.Ильина, Н.В.Яворская. *Коллоидн. журн.*, **32**, 278 (1970)
191. В.В.Загорский, А.Е.Насонова, М.А.Петрухина, Г.Б.Сергеев. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **36**, 159 (1995)
192. T.Arai, I.Yasumoto. *Hyomen*, **29**, 955 (1991)
193. K.J.Klabunde, J.Habdas, G.C.Trevina. *Chem. Mater.*, 481 (1989)
194. C.Laurent, E.Kay. *J. Appl. Phys.*, **65**, 1717 (1989)
195. A.W.Olsen, Z.H.Kafafi. In *Proceedings of the Symposium on Clusters and Cluster-Assembled Materials. Vol.206*. Materials Research Society, Pittsburgh, 1991. P. 175
196. H.Lang, K.Kohler, S.Blau. *Coord. Chem. Rev.*, **143**, 113 (1995)
197. J.V.Minkiewicz, D.Milstein, J.Lieto, B.C.Gates, R.L.Albright. *Am. Chem. Soc. Symp., Ser.*, **192**, 9 (1982)
198. N.Ryuichi, O.Akichiro. *Hyomen*, **21**, 565 (1983); *РЖХим.*, 10Б240 (1984)
199. Л.Н.Арзамаскова, Ю.И.Ермаков. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **32**, 75 (1987)
200. B.C.Gates, H.H.Lamb. *J. Mol. Catal.*, **52**, 1 (1989)
201. J.P.Collman, L.S.Hegedus, M.P.Cooke, J.P.Norton, G.Dolcett, D.N.Marquardt. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1789 (1972)
202. C.U.Pittman, Jr., W.D.Honnick, M.S.Wrighton, R.D.Sanner, R.G.Austin. In *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis. Vol.3*. (Ed. M.Tsutsui). Plenum Press, New York, 1979
203. D.Milstein, B.C.Gates. In *The 179-th ACS National Meeting, Houston, TX, 1980. (Abstracts of Reports)*. Washington, DC, 1981; *РЖХим.*, 3С459 (1982)
204. S.C.Brown, J.J.Evans. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1063 (1978)
205. J.J.Rafalko, J.Lieto, B.Gates, G.L.Schrader, Jr. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 540 (1984)
206. J.Lieto, J.J.Rafalko, J.V.Minkiewicz, P.W.Rafalko, B.C.Gates. In *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis. Vol.3*. (Ed. M.Tsutsui), Plenum Press, New York, 1979
207. M.Wolf, J.Lieto, B.A.Matrama, D.B.Arnold, B.C.Gates, H.Knözinger. *J. Catal.*, **89**, 100 (1984)
208. C.-G.Jia, Y.-P.Wang, H.-Y.Feng. *React. Polym.*, **18**, 203 (1992)
209. В.А.Максаков, В.П.Кирич, С.Н.Конченко, Н.М.Бравая, А.Д.Помогайло, А.В.Вировец, Н.В.Подберезская, И.Г.Барановская, С.В.Ткачев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1293 (1993)
210. S.Bhaduri, H.Khwaja, B.A.Narayaman. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2327 (1984)
211. С.П.Тунник, С.И.Помогайло, Г.И.Джардималиева, А.Д.Помогайло, И.И.Чуев, С.М.Алдошин, А.Б.Никольский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 975 (1993)
212. G.Strathdee, R.Given. *Can. J. Chem.*, **52**, 3000 (1974)
213. J. Lieto, J.J.Rafalko, B.C.Gates. *J. Catal.*, **62**, 149 (1980)
214. M.B.Freeman, M.A.Patrickk, B.C.Gates. *J. Catal.*, **73**, 82 (1982)
215. J.B.N'Guini-Effa, J.Lieto, J.P.Aune. *J. Mol. Catal.*, **15**, 367 (1982)
216. R.Whymon. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **230** (1970)
217. M.S.Jarrell, B.C.Gates, E.D.Nicholson. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5727 (1978)
218. B.C.Gates, J.Lieto. *Chem. Technol.*, **10**, 248 (1980)
219. Пат. 71927 Финляндия (1986)
220. J.B.Sobczak, J.Wernisch. *Z. Phys. Chem.*, **137**, 119 (1983)
221. K.Kaneda, M.Kobayashi, T.Imanaka, S.Teranishi. *Chem. Lett.*, 1483 (1984); *Shokubai*, **7**, 419 (1985)
222. H.Marrakchi, J.-B.N'Guini-Effa, M.Heimeur, J.Lieto, P.Aune. *J. Mol. Catal.*, **30**, 101 (1985)
223. S.Bhaduri, K.Sharma. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 207 (1996)
224. В.И.Исаева, В.З.Шарф, А.Н.Жилиев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 311 (1992)
225. J.Lieto. *J. Mol. Catal.*, **31**, 89; 147 (1985)
226. R.Ramaraj, A.Kia, M.Kaneko. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **82**, 3515 (1986); **83**, 1539 (1987)
227. A.Harada, M.Shimada, S.Takahashi. *Chem. Lett.*, 275 (1989)
228. K.Nomiy, H.Murasaki, M.Miwa. *Polyhedron*, **5**, 1031 (1986)
229. С.П.Губин. *Координац. хим.*, **20**, 403 (1994)
230. M.I.Bruce, G.Shaw, G.A.Stone. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1082; 1781 (1972)
231. R.Pierantozzi, K.J.McQuade, B.C.Gates, M.Wolf, H.Knözinger, W.Ruhmann. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 5436 (1979)
232. Пат. 4596831 США (1986)
233. Пат. 4144191 США (1979)
234. M.Pohl, R.G.Finke. *Organometallics*, **12**, 1453 (1993)
235. D.Imhof, L.M.Venanzi. *Chem. Soc. Rev.*, **23**, 185 (1994)
236. В.И.Ковальчук, Б.Н.Кузнецов, Л.И.Наймушина, Н.М.Минова. В кн. *Тез. докл. 4-й Всесоюз. конф. по металлоорганической химии. Ч.3б*. Казань, 1988. С. 31
237. M.Ichikawa, A.Fruoka. *Shokubai*, **30**, 108 (1988)
238. М.Ичинова. В кн. *5-й Междунар. симпозиум по связи между гомогенным и гетерогенным катализом. Т.3*. ИК СО АН СССР, Новосибирск, 1985. С. 37
239. N.Kosugi, H.Kuroda, L.-F.Rao. *Shokubai*, **29**, 438 (1987); *РЖХим.*, Б4340 (1988)
240. T.Koyama, R.Hayashi, T.Yamane, E.Masuda, A.Kurose, K.Hanabusa, H.Sirai, T.Hayakawa, N.Hojo. *Colloid Polym. Sci.*, **265**, 786 (1987)

241. А.Д.Помогайло, В.С.Савостьянов. *Металлосодержащие мономеры и полимеры на их основе*. Химия, Москва, 1988
242. A.D.Pomogailo, V.S.Savost'yanov. *Synthesis and Polymerisation of Metal-Containing Monomers*. CRC Press, Boca Raton, FL, 1994
243. Н.А.Шгельцер, Л.В.Быбин, Е.А.Петровская, А.С.Бацанов, М.Х.Джафаров, Ю.Т.Стручков, М.И.Рыбинская, П.В.Петровский. *Металлоорг. химия*, **5**, 1009 (1992)
244. J.C.Gressier, G.Levesque, A.Patin. *Polym. Bull.*, **8**, 55 (1982)
245. J.C.Gressier. In *Metal-Containing Polymer Systems*. (Eds J.E.Sheats, C.E.Carraher, Jr., C.U.Pittman, Jr.). Plenum, New York, 1985. P. 291
246. G.A.Acum, M.J.Mays, P.R.Raithby, G.A.Solan. *J. Organomet. Chem.*, **508**, 137 (1996)
247. W.-Y.Wong, W.-T.Wong. *J. Organomet. Chem.*, **513**, 27 (1996)
248. С.И.Помогайло, А.И.Ярмоленко, С.М.Алдошин, Г.И.Джардималиева, А.Д.Помогайло. *Изв. АН Сер. хим.*, (1997) (в печати)
249. А.А.Опаловский, И.И.Тычинская, З.М.Кузнецова, П.П.Самойлов. *Галогениды молибдена*. Наука, Новосибирск, 1972
250. J.C.Sheldon. *Nature (London)*, **184**, 1210 (1959); *J. Chem. Soc.*, 1007 (1960)
251. D.H.Johnston, D.C.Gaswick, M.C.Lonergan, C.L.Stem, D.F.Shriver. *Inorg. Chem.*, **31**, 1869 (1992)
252. J.H.Golden, H.Deng, F.J.DiSalvo, J.M.J.Frechet. In *ACS Meeting on Polymer Materials, Science and Engineering. Vol.71*. American Chemical Society, Washington, DC, 1994. P. 308
253. J.H.Golden, H.Deng, F.J.DiSalvo, J.M.J.Frechet, P.M.Thompson. *Science*, **268**, 1463 (1995)
254. Н.Д.Голубева, А.Д.Помогайло. *Изв. АН. Сер. хим.*, (1997) (в печати)
255. А.Ю.Васильков, П.В.Прибытков, А.С.Перегутов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 153 (1997)
256. B.P.Gracey, S.A.R.Knox, K.A.Macpherson, A.G.Orpen, S.R.Stobart. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1935 (1985)
257. I.Moldes, J.Ros, Z.Yonez. *J. Organomet. Chem.*, **315**, C22 (1986)
258. D.H.Gibson, J.O.Franko, B.A.Sleadd, W.Naing, M.S.Mashuto, J.F.Richardson. *Organometallics*, **13**, 4570 (1994)
259. G.J.Arsenault, L.Manojlovich-Muir, K.W.Muir. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **26**, 86 (1987)
260. S.Tanaka, T.Yoshida, T.Adachi, K.Onitsuka, K.Sonogashira. *Chem. Lett.*, 877 (1994)
261. R.J.Kern. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 5 (1963)
262. B.C.Gates, J.Lieto. *J. Chem. Tech.*, **10**, 195; 248 (1980)
263. Н.М.Бравая, А.Д.Помогайло, В.А.Максаков, В.П.Кирич, В.П.Грачев, А.И.Кузаев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1102 (1995)
264. N.M.Bravaja, A.D.Pomogailo. In *Metal-Containing Polymeric Materials*. (Eds C.U.Pittman, Jr., C.E.Carraher, Jr., M.Zeldin, B.Culberston). Plenum, New York, 1996. P.51
265. А.Д.Помогайло. В кн. *II Всероссийская конф. по химии кластеров, полиднерных комплексов и наноразмерных частиц*. Чебоксары, 1997
266. Н.М.Бравая, А.Д.Помогайло, В.А.Максаков, В.П.Кирич, Г.П.Белов, Т.И.Соловьева. *Изв. АН. Сер. хим.*, 423 (1994)
267. R.P.F.Kanters, P.P.J.Schlebos, J.J.Bour, J.Wijnhoven, E.Vop den Berg, J.J.Steggerda. *J. Organomet. Chem.*, **388**, 233 (1990)
268. K.E.Gonsalves, K.T.Kembaiyan. *J. Mater. Sci. Lett.*, **9**, 59 (1990)
269. А.К.Ашин, С.Т.Ростовцев, О.Л.Костелов. В кн. *Термодинамика и кинетика процессов восстановления металлов*. Наука, Москва, 1972. С. 138
270. N.L.Pocard, D.C. Alsmeyer, R.L.McCreery, T.X.Neenan, M.R.Callstrom. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 769 (1992)
271. R.J.P.Corrin, N.Devylder, C.Guerin, V.Henner, A.Jean. *J. Organomet. Chem.*, **509**, 249 (1996)
272. Ф.Д.Овчаренко, З.Р.Ульберг, Н.В.Перцов, Б.С.Коган, С.В.Гарбара, О.В.Чопик. *Докл. АН СССР*, **292**, 199 (1987)
273. Г.В.Войткевич. *Возникновение и развитие жизни на Земле*. Наука, Москва, 1988
274. М.А.Глазовская, Н.Г.Добровольская. В кн. *Геохимические функции микроорганизмов*. Изд-во МГУ, Москва, 1984. С. 187
275. А.Н.Илялетдинов. *Микробиологические превращения металлов*. Наука, Алма-Ата, 1984
276. С.А.Маракшев. *Геомикробиология и биохимия золота*. Наука, Москва, 1991
277. Ф.Д.Овчаренко, З.Р.Ульберг, С.В.Гарбара, Б.С.Коган, Н.В.Перцов. *Докл. АН СССР*, **284**, 711 (1985)
278. А.С.Монин, А.П.Лисицын. *Биогеохимия океана*. Наука, Москва, 1983
279. Г.И.Каравайко. *Вестн. АН СССР*, (1), 72 (1985)
280. З.Р.Ульберг, В.И.Карамушка, А.С.Духин, Ф.Д.Овчаренко. *Докл. АН СССР*, **303**, 738 (1988)
281. З.Р.Ульберг, В.И.Подольская, В.И.Карамушка, Т.Г.Грузина, Н.В.Перцов. *Коллоидн. журн.*, **48**, 1038 (1986)
282. Е.М.Kinsch, S.W.Douglas. *Inorg. Chim. Acta*, **91**, 263 (1984)
283. Ф.Д.Овчаренко, З.Р.Ульберг, В.И.Карамушка, Т.Г.Грузина, В.И.Подольская, Н.В.Перцов. *Докл. АН СССР*, **287**, 1009 (1986)
284. А.М.Melin, М.А.Carboneau, N.Rebeyrotte. *Biochimie*, **68**, 1201 (1986)
285. T.J.Beveridge, R.O.E.Murray. *J. Bact.*, **141**, 876 (1980)
286. Г.Г.Минеев, А.С.Черняк, Л.С.Семенова. *Прикл. биохим. микробиол.*, **8**, 358 (1972)
287. Ш.Ж.Жоробекова. *Макролигандные свойства гуминовых кислот*. Илим, Фрунзе, 1987
288. Дж.Эдсол, Х.Гатфренд. *Биотермодинамика*. Мир, Москва, 1986
289. Е.Д.Коробушкина, И.М.Коробушкин. *Докл. АН СССР*, **287**, 978 (1986)
290. Л.А.Левченко, Н.В.Ларионцева, А.П.Садков. *Докл. АН*, **333**, 392 (1993)
291. K.B.Nielsen, D.R.Winge. *J. Biol. Chem.*, **260**, 8698 (1985)
292. K.Munder, K.Learch. *Biochemistry*, **24**, 6751 (1985)
293. S.Kasselouri, A.Garoufis, N.Hadjiliadis. *Inorg. Chim. Acta*, **135**, 123 (1987)
294. Ф.Д.Овчаренко, Н.В.Перцов, З.Р.Ульберг, Л.Г.Морочко, Б.С.Коган. *Докл. АН УССР, Сер. Б*, (11), 42 (1984)
295. S.Mann. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1, (1993); T.Douglas, D.P.E.Dickson, S.Betteridge, J.Charnock, C.D.Garner, S.Mann. *Science*, **269**, 54 (1995)
296. L.Addadi, S.Weiner. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31**, 153 (1992)
297. S.Mann, J.Webb, R.J.P.Williams. *Biomining: Chemical and Biochemical Perspectives*. VCH, Weinheim, 1989
298. F.C.Meldrum, B.R.Heywood, S.Mann. *Science*, **257**, 522 (1992)
299. S.Mann. *Chem. Br.*, **23**, 137 (1987)
300. М.Г.Безруков, А.М.Белюсова, В.А.Сергеев. *Успехи химии*, **51**, 696 (1982)
301. M.Horisberger. *Cellulaire*, **36**, 253 (1979)
302. В.Э.Шпак, В.И.Подольская, З.Р.Ульберг, З.А.Шпак. *Коллоидн. журн.*, **57**, 108 (1995)
303. А.Л.Ленинджер. *Основы биохимии*. Мир, Москва, 1985
304. K.L.Taft, G.C.Papaefthymiou, S.L.Lippard. *Science*, **259**, 1302 (1993)
305. Г.И.Лихтенштейн. В сб. *Окислительно-восстановительные металлоферменты и их модели. Теоретические и методические аспекты. Ч.1*. ИХФ АН СССР, Черногловка, 1982. С. 7
306. J.E.Sheats, R.S.Czernuszewicz, G.C.Dismukes, A.L.Rheingold, V.Petralsas, G.Stubbe, W.H.Armstrong, R.H.Beer, S.J.Lippard. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1435 (1987)
307. *Bioinorganic Catalysis*. (Ed. J.Reedijk). New York, Marcel Dekker, 1993
308. O.Joonen, A.Vessieres, I.S.Butler. *Acc. Chem. Res.*, **26**, 361 (1993)
309. S.Yane, T.Inagaki, Y.Yamada, M.Kato, M.Yamasaki, T.Tsubomura, U.Sato, W.Mori, K.Yamaguchi, I.Kinoshita. *Chem. Lett.*, **69** (1996)
310. C.T.Wan, K.A.Taylor, D.L.Chambers, G.T.Susi. In *Metallized Plastics. Vol.2*. (Ed. K.L.Mittal). Plenum, New York, 1991. P. 81
311. Н.И.Машуков, Л.Г.Казарян, А.Е.Азриель, В.А.Васильев, А.А.Зезина. *Пласт. массы*, (5), 18 (1991)
312. И.Д.Кособудский, Л.В.Кашкина, С.П.Губин, Г.А.Петраковский, В.Н.Писковский, Н.М.Свирская. *Высокомолекулярные соединения*, **27А**, 689 (1985)
313. В.С.Еремин, Л.М.Бронштейн, А.Ф.Клиниских, В.П.Дьячкова, В.С.Воишев, П.М.Валецкий, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Докл. АН СССР*, **301**, 896 (1988)
314. Г.П.Гладышев. *Докл. АН СССР*, **216**, 585 (1974); *Высокомолекулярные соединения*, **17А**, 1257 (1975); Г.П.Гладышев, Н.И.Машуков, А.К.Микитаев, С.А.Ельцин. *Высокомолекулярные соединения*, **28Б**, 62 (1986)
315. N.Inagaki, H.Yasuda. *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 3333 (1981)

316. S.Maeda, Y.Tsurusaki, Y.Tochiyama, R.Naka, A.Onhi, T.Ohgushi, T.Takeshita. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **32**, 1729 (1994)
317. А.Д.Помогайло, В.С.Савостьянов, Г.И.Джардималиева, А.В.Дубовицкий, А.Н.Пономарев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1096 (1995)
318. С.П.Солодовников, Л.М.Бронштейн, П.М.Валеский, Ю.А.Кабачий, С.В.Виноградова. *Металлург. химия*, **3**, 609 (1990)
319. М.В.Шамурина, В.И.Ролдугин, Т.Д.Прямова, Т.Д.Высоцкий. *Коллоидн. журн.*, **56**, 450 (1994); **57**, 580 (1995)
320. T.Shiga, A.Okadda, T.Kurauchi. *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 787 (1995)
321. T.Ktarcinski, A.Galeski, M.Kruszewski. *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 1007 (1995)
322. J.Twomey, S.H.Chew, T.N.Blanton, A.Schmid, K.L.Marshall. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **32**, 1687 (1994)
323. M.Pujiwara, T.Matsushita, K.Yamaguchi, T.Fueno. *Synth. Met.*, **41–43**, 3267 (1991)
324. M.Fujiwara, W.Mori, K.Yamaguchi. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **274**, 175 (1995)
325. Y.Osada. *Adv. Mater.*, **3**, 107 (1991)
326. Л.А.Шмелева, Л.Н.Савина, Н.И.Дюмовкин, В.В.Королев. *Изв. вузов. Хим. и хим. технология*, **38**, (5), 71 (1995)
327. *Оптическая голография*. (Под ред. Г.Колфида). Мир, Москва, 1982. С. 381
328. В.В.Свиридов, Г.П.Шевченко, Э.М.Афанасьева, А.Н.Понявина, Н.В.Логинава. *Коллоидн. журн.*, **58**, 390 (1996)
329. M.Moffit, A.Eisenberg. *Chem. Mater.*, **7**, 1178 (1995)
330. M.Moffit, L.McMahon, V.Pessel, A.Eisenberg. *Chem. Mater.*, **7**, 1185 (1995)
331. D.Duonghang, E.Borgarello, M.Gratzel. *J. Phys. Chem.*, **88**, 4006 (1984)
332. R.Rafaeloff, Y.-M.Tricot, F.Nome, P.Tundo, J.H.Fendler. *J. Phys. Chem.*, **89**, 1236 (1985)
333. L.D.Rampino, F.F.Nord. *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2745 (1941)
334. G.Pacchioni, N.Rosch. *Acc. Chem. Res.*, **28**, 390 (1995)
335. G.A.Martin. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **30**, 519 (1988)
336. A.Henglein. *J. Phys. Chem.*, **97**, 5457 (1993); H.Weller. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 41 (1993)
337. T.Teranishi, N.Toshima. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **20**, 2967 (1994); T.Teranishi, K.Nakata, M.Miyake, N.Toshima. *Chem. Lett.*, 277 (1996)
338. А.Д.Помогайло, И.Е.Уфлянд, Э.Ф.Вайнштейн. *Успехи химии*, **64**, 913 (1995)
339. R.G.Freeman, K.C.Grabar, K.J.Allison, R.M.Bright, J.A.Davis, A.P.Guthrie, M.B.Hommer, M.A.Jackson, P.C.Smith, D.G.Walter, M.J.Natan. *Science*, **267**, 1629 (1995)
340. А.Д.Гарновский, Б.И.Харисов, Г.Гохон-Зоррилла, Д.А.Гарновский. *Успехи химии*, **64**, 215 (1995)
341. N.Toshima, T.Takahashi, H.Hirai. *J. Macromol. Sci.*, **25**, 669 (1988)
342. N.Yukimichi. *Kobunshi*, **43**, 852 (1994)
343. Ch.J.T.Landry, V.K.Coltain, D.M.Teegarden, T.E.Long, V.K.Long. *Macromolecules*, **29**, 4712 (1996)
344. Ю.Б.Америк, Ю.М.Королев, В.Н.Роговой. *Нефтехимия*, **36**, 304 (1996)
345. В.П.Торчилин, В.С.Трубецкой. *Высокомолекулярные соединения*, **36A**, 1880 (1994)
346. Д.В.Новиков, А.В.Варламов. *Журн. прикл. химии*, **68**, 1718 (1995)
347. M.L.Caplan, D.M.Stoakley, A.K.StClair. *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 995 (1995)
348. H.Nagashima, A.Nakooka, Saito, M.Kato, T.Kanishi, K.Itoh. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 377 (1992); *Chem. Lett.*, 2153 (1993); *Organomet. News*, 12 (1992)
349. Ю.М.Шульга, А.С.Лобач, И.Н.Ивлева, В.Н.Спектор, А.А.Овчинников. *Докл. АН*, **348**, 783 (1996)
350. U.H.Bunz, V.Enkelmann, F.Beer. *Organometallics*, **14**, 2490 (1995)
351. C.Guerret-Plecourt, Y.Le Bonar, A.Lolseau, H.Pascard. *Nature, (London)*, **372**, 761 (1994)
352. T.W.Ebbesen, H.Hiura, M.E.Bisher, M.M.J.Treacy, J.S.Shreevekeyer, R.C.Haushalter. *Adv. Mater.*, **8**, 155 (1996)
353. J.Noolandi, A.-C.Shi. *Macromol. Rap. Commun.*, **17**, 471 (1996)
354. *Nanotechnology: Research and Perspectives*. (Eds B.C.Crandall, J.Zewicks). MIT Press, 1992
355. В.Б.Алесковский. *Журн. общ. химии*, **65**, 1928 (1995)
356. *Nanotechnology. Molecularly Designed Materials.* (Eds G.-M.Chow, K.E.Gonsalves). American Chemical Society, Washington, DC, 1996
357. *Chem. Mater.*, **8**(8), (1996)
358. In *Abstracts of Reports of the International Conference on Electronic Materials (ICEM-96). Symposium V. Boston, 1996. Vol.457*. (Ed. H.Wollenberger). *Materials Research Society Symposium Proceeding Series*. Washington, DC, 1996
359. Е.М.Рожков, П.Г.Халатур. *Коллоидн. журн.*, **58**, 823; 831 (1996)
360. Л.А.Царькова. *Коллоидн. журн.*, **58**, 849 (1996)
361. А.А.Литманович, И.М.Паписов. *Высокомолекулярные соединения*, **39Б**, 323 (1997)
362. T.Ishiwatari, I.Shimizu, M.Mitsuishi. *Chem. Lett.*, **33**, 1 (1966)
363. З.М.Яремко, М.Н.Сотыс, И.Е.Опайнич. *Коллоидн. журн.*, **58**, 713 (1996)
364. А.А.Харлампиев, А.Н.Красовский, Д.Н.Поляков. *Высокомолекулярные соединения*, **38A**, 1518 (1996)
365. А.П.Возняковский. В кн. *Тез. докл. междунар. конф. «Фундаментальные проблемы науки о полимерах.» (К 90-летию В.А.Каргина)*. Наука, Москва, 1997. С3-17
366. А.П.Орленева, А.А.Рахнянская, Л.А.Царькова. В кн. *Тез. докл. междунар. конф. «Фундаментальные проблемы науки о полимерах.» (К 90-летию В.А.Каргина)*. Наука, Москва, 1997. С3-65
367. С.В.Стаханова, Н.И.Никонорова, А.Л.Волынский, Н.Ф.Бакеев. *Высокомолекулярные соединения*, **39A**, 312; 318 (1997)
368. R.Saito, S.-I.Okamura, K.Ishizu. *Polymer*, **37**, 5255 (1996)
369. H.S.Zhou, T.Wada, H.Sasabe, H.Komiyama. *Synth. Met.*, **81**, 129 (1996)
370. T.S.Ahmadi, Z.L.Wang, T.C.Green, A.Henglein, M.A.El Sayed. *Science*, **272**, 1924 (1996)
371. W.-Y. Yu, H.-F.Liu, Q.Tao. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1773 (1996)
372. P.L.Shao, K.A.Mauritz, R.B.Moore. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **34**, 873 (1996)
373. Р.И.Рудый, Н.В.Черкашина, Л.К.Шубочкин, М.Н.Варгафтик, Б.Н.Новгородов, Д.И.Кочубей, В.Н.Коломийчук, И.И.Моисеев. *Докл. АН*, **349**, 490 (1996)
374. A.Bukowski. *Polymer*, **41**, 139 (1996)
375. S. Bandyopadhyay, S.Roy, D.Chakravorty. *Solid State Commun.*, **99**, 835 (1996)
376. J.A.Becker, R.Schafer, R.Festag, W.Ruland, J.H.Wendorf. *J. Chem. Phys.*, **103**, 2520 (1995)
377. N.Nakashima, Y.Miyata, M.Tominaga. *Chem. Lett.*, 731 (1996)
378. С.П.Губин, Е.С.Солдатов, Ф.С.Трифонов, В.В.Ханин. *Неорг. матер.*, **32**, 1265; 1272 (1996)
379. Т.Г.Шутова, Г.В.Бутовская, В.Е.Агабеков. *Журн. физ. химии*, **70**, 2123 (1996)
380. P.Mercandelli, A.Sironi. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11548 (1996)
381. M.Marakami, K.Itami, Y.Ito. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11672 (1996)
382. T.Cunji, I.Sopyan, Y.Abe. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **32**, 3133 (1994)
383. Y.Sun, E.Hao, X.Zhang, B.Yang, M.Gao, J. Shen. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2381 (1996)
384. N.Toshima, P.Lu. *Chem. Lett.*, 729 (1996)
385. Z.Yu, Y. Xu, S.Liao, R.Liu. *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 599 (1996)
386. Р.Х.Мухутдинов, Н.А.Самойлов. *Журн. прикл. химии*, **69**, 1680 (1996)
387. K.Naka, K.Hagihara, Y.Tanaka, Y.Tachiyama, A.Ohki, S.Maeda. *J. Mater. Sci.*, **31**, 6389 (1996)
388. В.А.Сергеев, А.А.Аскадский, М.А.Сурикова, В.В.Казанцева, Н.И.Бекасова, Е.А.Барышникова. *Высокомолекулярные соединения*, **39Б**, 334 (1997)
389. M.Altmann, U.H.F.Bunz. *Angew. Chem.*, **107**, 603 (1995)
390. J.Cook, J.Sloan, R.J.R.Heesom, J.Hammer, M.L.H.Green. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2673 (1996)
391. T.Teranishi, M.Hosoe, M.Miyake. *Adv. Mater.*, **9**, 65 (1997)
392. C.J.Adams, M.I.Bruce, B.W.Skelton, A.H.White. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2663 (1996)
393. G.N.Gerasimov, V.A.Sochilin, S.N.Chvalun, L.V.Volkova, I.Ye.Kardash. *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 1387 (1996)
394. G.Cardenas, E.Solgado, V.Vera, M.J.Vacaman. *Macromol. Rap. Commun.*, **17**, 775 (1996)

POLYMER-IMMOBILISED NANOSCALE AND CLUSTER METAL PARTICLES

A.D.Pomogailo*Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences**142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(096)515-3588*

The most essential data on the immobilisation of nanometre-sized and cluster metal particles in polymeric matrices are considered and systematised for both macroligands and the matrices formed *in situ*. Special attention is paid to the controlled chemical passivation (stabilisation) of extremely active particles of colloidal size using high-molecular-weight compounds. The routes of formation of polymer-immobilised nanoparticles directly in the polymer medium are analysed. This allows the preparation of compositions characterised not only by the maximum regular distribution of these particles over the bulk of polymer but also by a strong chemical interaction between the components. Studies in the field of polymer-analogous transformations, which offer a promising approach to the binding of mono- and heterometallic clusters as a new direction in the physicochemistry of nanoparticles, are discussed in detail. The peculiarities of the immobilisation of clusters, polynuclear structures, and nanoscale particles by synthetic polymers, on the one hand, and by biopolymers, on the other hand, are considered. The basic fields of the application of the products obtained and the prospects of the development of this direction are outlined.

Bibliography — 394 references.

Received 28 August 1996