

Наноструктурированные полимерные системы как нанореакторы для формирования наночастиц

Л.М.Бронштейн, С.Н.Сидоров, П.М.Валецкий

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (095)135–5085*

Рассмотрены способы получения полимерных нанокомпозитов, содержащих наночастицы, сформированные в наноструктурированных полимерных системах — блок-сополимерах, дендримерах, нанопористых полимерах, комплексах полиэлектролитный гель – поверхностно-активное вещество, многослойных пленках. Наноструктуры в амфифильных блок-сополимерах могут формироваться самопроизвольно в твердом состоянии (микросегрегация на фазы) и в растворе (блок-сополимерные мицеллы). В полимерных системах они играют роль нанореакторов по отношению к растущим наночастицам, размер, распределение по размерам и форма которых определяются параметрами наноструктур и условиями синтеза. Обсуждены каталитические, магнитные и оптические свойства таких структурированных полимерных нанокомпозитов.

Библиография — 131 ссылка.

Оглавление

I. Введение	542
II. Формирование наночастиц в амфифильных блок-сополимерах	542
III. Образование наночастиц металлов в полиэлектролитных системах с регулярными микроструктурами	546
IV. Синтез наночастиц металлов в дендримерах	548
V. Формирование наночастиц металлов в полостях (порах) полимерной матрицы	550
VI. Свойства наноструктурированных полимерных систем с наночастицами металлов	552

I. Введение

В настоящее время можно отметить постоянно растущий интерес исследователей к проблеме синтеза наночастиц и наносистем и изучению их свойств.^{1–3} Детальному анализу различных способов синтеза наночастиц посвящены обзоры^{4,5}, а их свойствам — работы^{6–8}. Однако систематического рассмотрения процесса формирования этих частиц в наноструктурированном полимерном окружении проведено не было.

Под наноструктурами в полимерном композите понимают регулярные микрогетерогенности (т.е. участки поли-

мерного материала, обладающие межфазной поверхностью) нанометровых размеров. Благодаря наличию наноструктур появляется возможность контролировать рост наночастиц и их распределение по размерам, а также варьировать межфазные взаимодействия на поверхности частиц. Эти факторы в значительной мере определяют уникальные свойства (каталитические, магнитные, полупроводниковые, нелинейно-оптические и т.д.) нанокомпозитов и, в конечном счете, их применение. О перспективности применения наноструктурированных матриц для формирования наночастиц свидетельствует необыкновенный прогресс, который прослеживается в течение 10 лет с момента первого использования блок-сополимеров (первых полимерных наноструктурированных систем) для формирования наночастиц металлов. В настоящее время при варьировании полимерных систем и использовании разных подходов могут быть получены наночастицы, различные по форме и размерам (нанотрубки, нановолокна и другие нанообразования), в наноструктурном полимерном окружении.

II. Формирование наночастиц в амфифильных блок-сополимерах

Особенностью амфифильных блок-сополимеров является их способность к микросегрегации на фазы в твердом состоянии и формированию мицелл в разбавленных растворах в селективных растворителях.^{9–11} Для синтеза наночастиц необходимо, чтобы один из блоков ди- или триблочного сополимера содержал функциональные группы, способные реагировать с соединениями металлов.

Л.М.Бронштейн. Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории синтеза полимеров ИНЭОС РАН. Телефон: (095)135–9300, e-mail: lybronsst@indiana.edu
Область научных интересов: блок-сополимеры, структурированные полимерные системы, наноструктуры, наночастицы, мицеллы, катализ.

С.Н.Сидоров. Кандидат химических наук, научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (095)135–9300, e-mail: dist@ineos.ac.ru
Область научных интересов: блок-сополимеры, композитные материалы, наноструктуры, наночастицы, мицеллы.

П.М.Валецкий. Кандидат химических наук, заведующий той же лабораторией. Телефон: (095)135–9307, e-mail: val@ineos.ac.ru
Область научных интересов: полимерные композиционные материалы, металлокомплексы, наноструктуры, наночастицы.

Дата поступления 16 октября 2002 г.

1. Наночастицы в микросегрегированном блоке

Блок-сополимеры, содержащие комплексы или наночастицы в отдельно выбранном блоке, могут быть получены несколькими методами: сополимеризацией металлоорганических мономеров и их последующими превращениями; взаимодействием комплексов металлов с функциональными группами блок-сополимеров в растворах с последующей микросегрегацией металлоорганических блок-сополимеров в пленке или блоке; внедрением металлоорганических соединений прямо в микродомены уже сформированной блок-сополимерной пленки. При внедрении комплексов металла в ди- и триблочные сополимеры свойства последних сильно меняются, и в первую очередь изменяется параметр взаимодействия Флори–Хаггинса (χ_{AB}). Наибольшие изменения параметра можно ожидать для неполярных гибких блоков, таких как полиизопрен (ПИ) или полибутадиен (ПБ), вследствие появления полярных групп и изменения конформации цепи.

Типичным примером является введение групп $\text{Fe}(\text{CO})_3$ в ПБ-блок триблок-сополимера ПС–ПБ–ПС (Kraton, содержащего 30 мол. % полистирола (ПС)) посредством комплексообразования.¹² В результате комплексообразования существенно увеличивается адгезия полимерной пленки к полярным поверхностям (стекло, металл), повышается жесткость ПБ-блока (чем выше содержание железа, тем выше температура стеклования ПБ-блока) и понижается его мобильность. В то же время, несмотря на заметное изменение химической структуры, базовая морфология этого материала («цилиндры в матрице») остается неизменной.

Подобную морфологическую стабильность наблюдали и для высокоасимметричных диблочных иономеров, в которых более короткий блок (полиакриловая кислота (ПАК)) образует сферические микродомены внутри матрицы основного компонента — ПС.¹³ При этом ни введение ионов Cd^{2+} , ни формирование наночастиц CdS не изменяют морфологию блок-сополимера. Для диблочного сополимера на основе изопрена и 2-винилпиридина (2ВП) было показано,¹⁴ что при низком содержании наночастиц палладия сохраняется ламелярная структура блок-сополимера, тогда как при увеличении содержания палладия, упорядоченная (регулярная) структура нарушается. Рост наночастиц влияет на структуру блок-сополимера. Однако прослеживается и обратная связь: межфазные поверхности между различными доменами и свободные поверхности пленок влияют на образование наночастиц внутри микрофазы блок-сополимера. Это показано, в частности, с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Рост наночастиц серебра,¹⁵ палладия^{14,16} (рис. 1) и других металлов внутри микросегрегированных слоев ограничен толщинами этих слоев. Проникновения зародышей металлов и растущих частиц в соседние неполярные слои практически не наблюдалось, т.е. блок-сополимерный домен играет роль нанореактора при формировании наночастиц металлов. Если аналогичный синтез наночастиц осуществлялся в толстых пленках гомополимеров, то рост наночастиц происходил неконтролируемо и формировались крупные частицы с широким распределением по размерам.¹⁵ Если же толщина пленки металлосодержащего гомополимера уменьшалась до размеров ламели в блок-сополимере (~ 100 нм), то свободная поверхность тонкой пленки вела себя как межфазная поверхность.¹⁵

Аналогичным образом синтезировали наночастицы металлов в многослойных тонких пленках на основе блок-сополимеров.¹⁷ Пленки были получены адсорбцией симметричных ПС и поли(4-винилпиридина) (П4ВП), формирующих в блоке ламелярную структуру, на твердый субстрат. Эти пленки (напоминающие многослойные пленки, полученные адсорбцией противоположно заряженных полиэлектро-

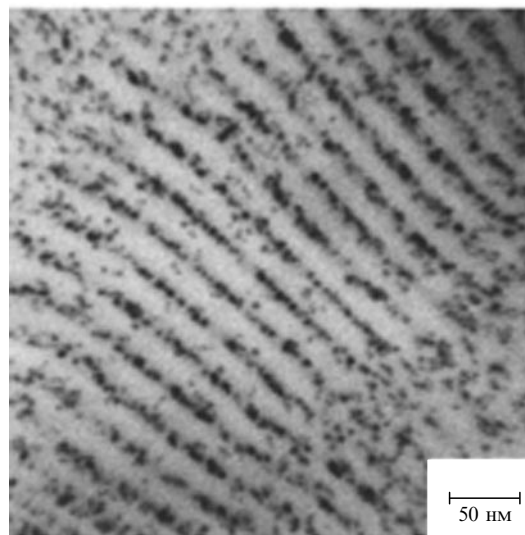


Рис. 1. Микрофотография (ПЭМ) образца, полученного восстановлением системы (полиизопрен – поли(2-винилпиридин)) – $\text{Pd}(\text{acac})_2$ – бензиловый спирт с отношением компонентов 32.5 : 2.6 : 64.9 (мас. %) после испарения растворителя.¹⁶

литов) насыщали сначала соединением металла (например, HAuCl_4), а затем восстановителем. Наночастицы образовывались только в П4ВП-блоке. Авторы статьи¹⁸ показали, что наночастицы могут влиять на размер ламелей. Наилучшая упорядоченность в расположении наночастиц в многослойных блок-сополимерных пленках наблюдалась в том случае, если пленки были получены в неравновесных условиях, обеспечивающих формирование сильно асимметричных наноразмерных частиц.^{19,20}

Иногда формирование частиц внутри нанореактора кардинально меняет условия протекания химической реакции. Например, феррит кобальта (CoFe_2O_4) обычно получают высокотемпературным синтезом из соответствующих гидроксидов. Если наночастицы феррита кобальта формируются внутри блок-сополимерных доменов,²¹ то в отсутствие микросегрегации неорганических частиц можно осуществлять реакцию при комнатной температуре.

2. Наночастицы металлов в мицеллах блок-сополимеров

а. Формирование наночастиц металлов в ядрах блок-сополимерных мицелл

Амфифильные блок-сополимеры в селективных (растворяющих только один из блоков) растворителях образуют мицеллы, размеры и форма которых зависят от типа блоков, типа растворителя (в первом приближении гидрофильного или гидрофобного) и молекулярной массы блоков.^{9,11} Если в ядро мицеллы входит блок (для ди- и триблок-сополимеров), который содержит группы, способные реагировать с соединениями металлов с образованием комплекса или соли, то это ядро может быть наполнено соответствующим металлом, входящим в состав комплекса или соли, и в дальнейшем использоваться как нанореактор для формирования наночастиц металлов. В качестве таких блоков можно использовать поли(2- или 4-винилпиридины) (П4(2)ВП), полиметакриловую (ПМАК) или полиакриловую кислоты, ПБ или ПИ и некоторые другие соединения. Корона мицеллы должна быть образована блоком, не содержащим функциональных групп, но обеспечивающим растворимость и ста-

бильность мицелл в соответствующем растворителе. Такие блоки могут состоять из ПС, полиэтиленоксида (ПЭО), полиизобутилена (ПИБ) и других полимеров.

Метод получения наночастиц металлов в ядрах блок-сополимерных мицелл был практически одновременно использован несколькими исследовательскими группами.^{13, 22–25} При изучении формирования наночастиц золота, палладия, платины и других металлов в блок-сополимерных мицеллах на основе ПС–П4ВП было показано, что морфология наночастиц существенно зависит от типа восстанавливающего агента. При использовании слабого («медленного») восстановителя можно в принципе сформировать только одну частицу в ядре мицеллы (в отсутствие обмена между мицеллами). При использовании сильного («быстрого») восстановителя происходит одновременное зарождение и рост большого числа частиц, поэтому каждая мицелла содержит много мелких частиц. Такая морфология наиболее предпочтительна для катализа (рис. 2).²⁶ На рис. 3 приведены схематические изображения обеих морфологий. Чтобы предотвратить обмен между мицеллами, ядра мицелл могут быть сшиты. Тогда, варьируя восстановитель, можно тонко регулировать не только морфологию, но и размер частиц.²⁷ Используя ядра мицелл как нанореакторы, можно синтезировать как моно-, так и биметаллические наночастицы, при этом их морфология будет зависеть от типа металла.²⁸ При адсорбции мицелл, содержащих наночастицы, на различных подложках образуются мономолекулярные слои, что используют в нанолитографии.²⁹

Для получения наночастиц в ядрах мицелл можно применять звездообразные блок-сополимеры. Так, блок-сополимерные мицеллы на основе звездообразных блок-сополимеров с П2ВП (в качестве внутреннего блока) и ПС (в качестве внешнего блока) были использованы³⁰ для формирования наночастиц золота с узким распределением по размерам. Авторы работы³⁰ считают, что мицеллы, образованные звездообразными полимерами, более стабильны, а это в свою очередь определяет стабильность нанореактора и позволяет улучшить контроль за ростом частиц.

Наночастицы могут формироваться не во всем ядре, а только в его внешнем слое, если использовать триблок-сополимер, в котором только центральный блок обладает способностью координироваться с соединениями металлов,

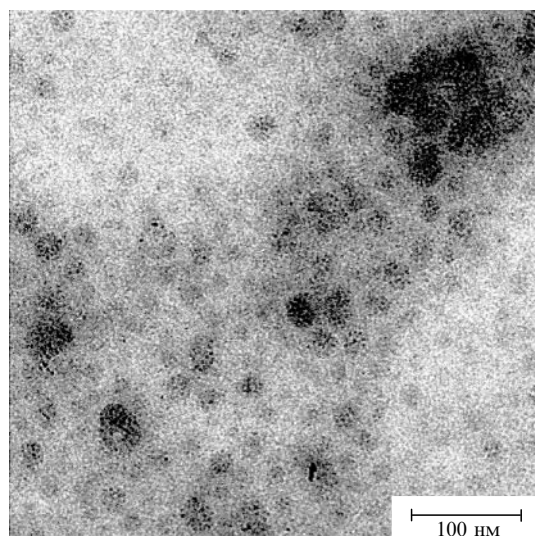


Рис. 2. Микрофотография (ПЭМ) биметаллических наночастиц Pd–Pt, образовавшихся в блок-сополимерных мицеллах на основе ПС–П4ВП.²⁶

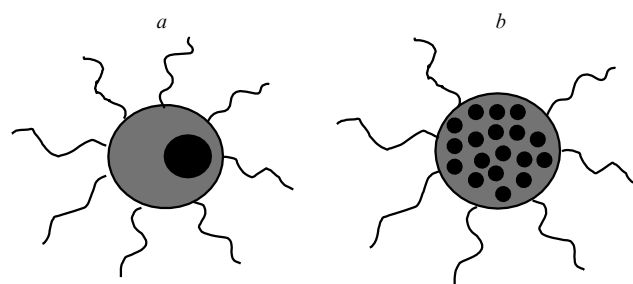


Рис. 3. Схематическое изображение морфологии наночастиц типа «вишня» (a) и «малина» (b).

и, кроме того, центральный и один из концевых блоков не должны растворяться в реакционной среде. Сказанное подтверждает синтез наночастиц золота в мицеллах ПС–П2ВП–ПЭО в воде.³¹ Такие системы могут представлять особый интерес для использования в катализе, так как наночастицы, находящиеся во внешней сфере ядра, более доступны для субстрата.

Подобно синтезу наночастиц в ядрах блок-сополимерных мицелл в органических средах можно получать наночастицы металлов в водных средах, однако выбор блок-сополимеров в этом случае невелик. Примерами могут служить блок-сополимеры ПЭО–П2ВП и ПЭО–ПБ.^{32, 33} В первом случае ситуация осложняется тем, что мицеллизация полимера зависит от pH среды (при pH < 5 мицеллы ПЭО–П2ВП разрушаются). Тем не менее в присутствии соединений металлов или после формирования наночастиц мицеллы сохраняются даже в кислой среде, однако становятся очень рыхлыми. В случае ПЭО–ПБ ситуация обратная: этот блок-сополимер образует в воде очень плотные мицеллы, которые могут выполнять двоякую роль: нанореакторов для формирования наночастиц палладия, платины или родия, а также отличных матриц для формирования мезопористого оксида кремния.³³ Такие системы представляют большой интерес в качестве перспективных гетерогенных катализаторов различных реакций.

Следует отметить, что наряду со сшиванием ядер мицелл (см. выше) используют также сшивание внутреннего слоя короны для стабилизации нанореактора. Триблок-сополимеры, содержащие блоки ПЭО, полиглицеринмонометакрилата (ПГМА) и полидиэтиламиноэтилметакрилата (ПДЭАЭМА) (в качестве среднего блока использовали также поли(2-гидроксиэтилметакрилат), ПГЭМА), полностью растворялись в воде при низких pH, но образовывали слоистые луковичеподобные мицеллы при pH > 7–8, ядро которых было сформировано блоком ПДЭАЭМА.³⁴ Средний блок в мицеллах сшивали взаимодействием с дивинилсульфоном. Такие мицеллы использовали в качестве нанореакторов для формирования наночастиц золота. Авторы считают, что мицеллы, сшитые во внутренней части короны, обеспечивают стабильность наночастиц и отсутствие межмицеллярных взаимодействий. Другое возможное достоинство таких мицелл — существенное увеличение их загрузки без ухудшения седиментативной стабильности, однако оно пока не подтверждено.

Иной подход использовали авторы работы³⁵ для формирования наночастиц оксида железа в сшитых триблок-сополимерных мицеллах состава полиизопрен–поли(2-диннамилметакрилат)–поли(*трет*-бутилакрилат) (ПИ–ПЦМ–ПтБА) в смеси тетрагидрофуран (ТГФ)–гексан. Эти мицеллы состоят из полиизопреновой короны и двух слоев ядра, образованных ПЦМ (внешний слой) и ПтБА (внутренний слой). Слой ПЦМ сшивался под действием УФ-излучения, в результате формировались стабильные

наносферы. Затем ПИ-блок гидроксильировали, вследствие чего наносферы становились гидрофильными; потом удаляли *трет*-бутильные группы, чтобы ядро наносфер было способно взаимодействовать с соединениями металлов. Возможность использования таких наносфер в качестве нанореакторов продемонстрирована на примере формирования магнитных частиц оксида железа с узким распределением по размерам. Однако трудоемкость данного метода делает его малоперспективным.

По нашему мнению, направленное конструирование блок-сополимерных мицелл открывает широкие возможности получения материалов для устройств различного назначения. Однако метод получения большинства блок-сополимеров — анионная полимеризация — дорогой и очень чувствительный к внешним факторам, что содержит развитие данного направления. Использование такого метода, как радикальная полимеризация с переносом заряда, позволит осуществить более дешевый и хорошо воспроизводимый синтез блок-сополимеров, имеющих узкое молекулярно-массовое распределение.^{36, 37}

б. Двойные гидрофильные блок-сополимеры.

Формирование мицелл в процессе комплексообразования

В некоторых случаях соединение металла, непосредственно введенное в полимерную матрицу, способно ее наноструктурировать. Данное явление наблюдается при использовании, например, «двойных гидрофильных» блок-сополимеров, состоящих из блоков, близких по гидрофильности. Один из блоков должен содержать функциональные группы, а второй — быть инертным по отношению к соединениям металлов. При растворении такого блок-сополимера в воде образуется истинный раствор, но добавление некоторых солей металлов способно индуцировать мицеллообразование за счет координации металла с одним из блоков (рис. 4).³⁸ В этом случае мицеллы образуются и существуют благодаря координационному взаимодействию между ионами металла и функциональными группами полимера. Такие блок-сополимеры могут быть получены простым сочетанием двух блоков после их соответствующей функционализации.³⁹ Другой «двойной гидрофильный» блок-сополимер — полиэтиленоксид–поли(*N*-карбоксиметил)этиленмин (ПЭО–ПКМЭИ) — был разработан для контролируемой минера-

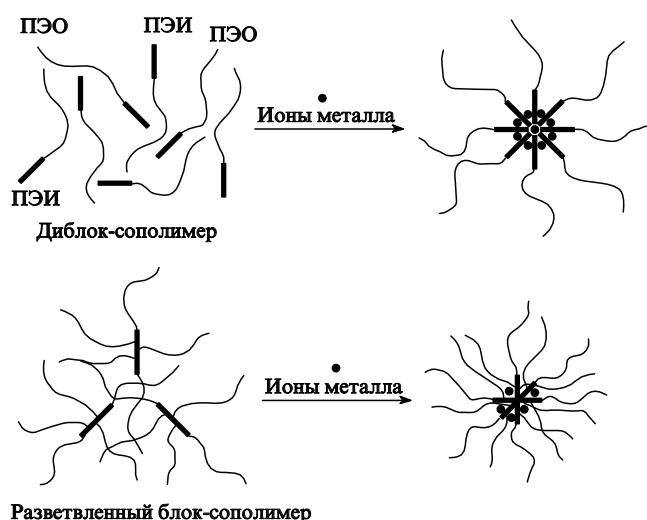


Рис. 4. Схема мицеллообразования в блок-сополимере ПЭО–ПЭИ за счет взаимодействия с ионами металла в водном растворе.³⁸

Таблица 1. Гидродинамический диаметр (D_h) и его стандартное отклонение (σ) для мицелл Pt-содержащих блок-сополимеров ПЭО–ПЭИ.³⁹

Полимерная система	Мольное отношение ЭИ:Pt	D_h , нм	σ , %
ПЭО–ПЭИ + H_2PtCl_6	8:1	138	32
	4:1	154	29
	2:1	176	32
	1:1	201	30
ПЭО–ПЭИ + Na_2PtCl_6	8:1	210	29
ПЭО–ПЭИ + K_2PtCl_4	8:1	578	115
ПЭО–ПЭИ + H_2PtCl_6 , восстановленная $N_2H_4 \cdot H_2O$	4:1	110	24
	4:1	149	27

лизации (контроль за формированием наночастиц $CaCO_3$), поскольку ПКМЭИ способен к взаимодействию с ионами кальция.⁴⁰

Блок-сополимер полиэтиленоксид–полиэтиленмин (ПЭО–ПЭИ) предложен для синтеза наночастиц переходных металлов в водных средах, так как блок ПЭИ легко взаимодействует с ионами этих металлов с образованием координационных соединений.³⁸ Блоки ПЭИ агрегируются между собой и формируют ядро мицеллы, а блоки ПЭО образуют корону. Данные мицеллярные образования способны контролировать зарождение и рост наночастиц, аналогично описанным выше мицеллам амфифильных блок-сополимеров. Более того, такой типично амфифильный блок-сополимер, как ПЭО–П2ВП, при $pH < 5$ также становится молекулярно растворим и ведет себя подобно ПЭО–ПЭИ при взаимодействии с соединениями металлов. Восстановление ионов металла сопровождается формированием наночастиц, при этом мицеллы ПЭО–ПЭИ не разрушаются, а лишь меняют свои гидродинамические характеристики (табл. 1). Тот же блок-сополимер успешно использовали для формирования наночастиц CdS ,⁴¹ которые благодаря полимерному окружению были устойчивы к окислению в течение многих месяцев. Меняя концентрацию полимера и тип растворителя, авторы варьировали размер наночастиц от 2 до 4 нм.

Чтобы регулировать морфологию образующихся наночастиц, можно использовать закономерности, описанные для мицелл амфифильных блок-сополимеров. На морфологию наночастиц влияют такие параметры, как тип восстанавливающего агента, концентрация соединения металла и pH среды. В отличие от мицелл амфифильных блок-сополимеров, мицеллы, полученные в результате комплексообразования, являются рыхлыми, что стимулирует обмен ионами металлов между ними, поэтому контроль за ростом наночастиц затрудняется.

в. Формирование наночастиц в короне мицелл

Синтез наночастиц металлов может быть осуществлен в короне мицелл амфифильных блок-сополимеров. Если корона не содержит групп, способных координироваться с соединениями металлов, то стабилизация частиц осуществляется только за счет гидрофобных взаимодействий с ядром. Таким образом был осуществлен синтез наночастиц палладия, платины и золота, стабилизированных в водных растворах ПС–ПЭО и ПС–ПМАК.^{42, 43} Авторы показали, что в результате восстановления соединений металлов образуются мелкие наночастицы, однако их стабилизация исключительно за счет гидрофобных взаимодействий с ПС-ядрами мицелл недостаточна для получения седиментативно устой-

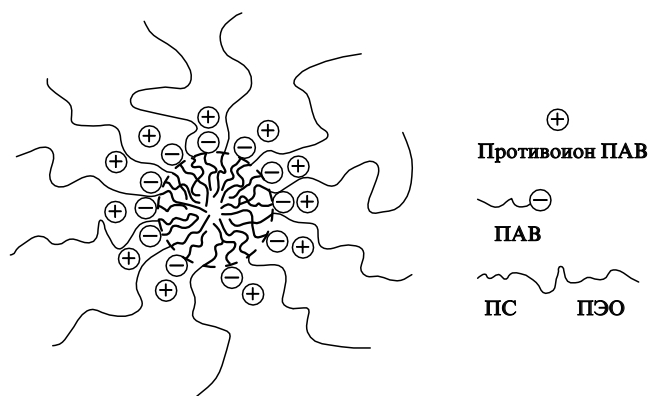


Рис. 5. Схематическое изображение мицелл ПС-ПЭО с анионным ПАВ.³⁸

чивых растворов. В то же время доступность наночастиц в короне мицелл может играть важную роль при использовании таких систем в катализе.

Для большей стабилизации наночастиц в короне амфифильных мицелл предложено создать гибридные системы, состоящие из амфифильных блок-сополимеров и поверхностно-активных веществ (ПАВ).^{44–46} Предполагалось, что гидрофобные «хвосты» ПАВ будут внедряться в гидрофобные ядра мицелл ПС-ПЭО, а заряженные группы ПАВ будут располагаться на поверхности этих ядер (рис. 5). Обмен противоионов ПАВ на ионы платины, палладия или родия обеспечит насыщение короны ионами металла.

С помощью методов светорассеяния и ультрацентрифугирования показано, что гибридные системы ПС-ПЭО и ПАВ имеют сложную структуру и содержат мицеллы, мицеллярные кластеры и супермицеллярные агрегаты. Введение положительно или отрицательно заряженных ПАВ в мицеллярные растворы ПС-ПЭО приводит к увеличению размера и массы мицелл и мицеллярных кластеров. Увеличение происходит до определенной концентрации ПАВ, значение которой зависит от его типа. С увеличением концентрации (как правило, выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ)) размер мицелл и мицеллярных кластеров уменьшается. Методом ЯМР ^1H показано, что при введении ПАВ происходит существенное увеличение мобильности в ПС-ядре, что подтверждает сомицеллизацию молекул блок-сополимера и катионных (или анионных) ПАВ. Ионный обмен противоионов цетилапиридинийхлорида (ЦПХ) в системе ПС-ПЭО/ЦПХ на ионы PtCl_6^{2-} или PdCl_4^{2-} приводит к насыщению мицеллярных структур ионами палладия или платины. Последующее восстановление полученных металл-содержащих систем боргидридом натрия или молекулярным водородом сопровождается образованием наночастиц металла, которые находятся главным образом внутри мицелл. Морфология и стабильность наночастиц палладия и платины, синтезированных в таких системах, зависят от типа восстановителя и концентрации соли металла. При восстановлении действием NaBH_4 разрушаются мицеллярные кластеры и образуются мицеллы с внедренными наночастицами (рис. 6). Такие системы исключительно стабильны в течение года, если концентрация соли металла не превышала $1.24 \cdot 10^{-2}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$. При восстановлении водородом формируются наночастицы металла как в мицеллах, так и в мицеллярных кластерах, причем стабильность коллоидных растворов обеспечивается при концентрации соли металла не выше $3.36 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$. При использовании указанных восстанавливающих агентов частицы платины имеют диаметр 2–4 нм, частицы палладия более крупные — от 4 до 6 нм в диаметре.

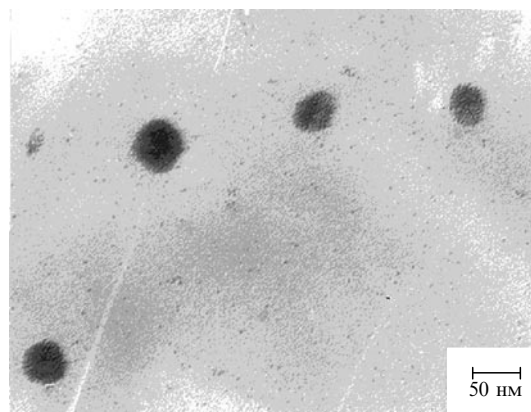


Рис. 6. Микрофотография (ПЭМ) наночастиц платины, полученных при восстановлении $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($1.24 \cdot 10^{-2}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$) боргидридом натрия и стабилизированных в гибридных мицеллах ПС-ПЭО/ЦПХ в воде.⁴⁴

Если ионы солей металлов существуют только в виде катионов, то могут быть использованы гибридные системы, содержащие анионный ПАВ — додецилсульфат натрия (ДСН). Так, в гибридной системе ПС-ПЭО/ДСН был осуществлен ионный обмен противоионов натрия на ионы родия, полученные при диссоциации $[\text{Rh}(\text{Py})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Восстановление полученной системы боргидридом натрия также приводит к насыщению мицелл наночастицами родия размером 2–3 нм. Таким образом, введение ПАВ в амфифильные «инертные» (не содержащие функциональных групп) мицеллы позволяет использовать их как надежную стабилизирующую систему для формирования наночастиц металлов размером 2–6 нм. Недостаток такого подхода — отсутствие прямых методов варьирования размеров наночастиц.

Интересный способ перевода наночастиц из ядра в корону описан в работе⁴⁷. При помещении раствора, содержащего мицеллы ПС-П2ВП-CdS в органическом растворителе, в водную среду с низким pH наблюдали коллапс блока ПС и формирование ПС-ядра (в органической среде ядро было сформировано П2ВП), одновременно вследствие протонирования происходило растворение П2ВП-блока. Протонированный (заряженный) П2ВП образует корону мицеллы и стабилизирует наночастицы CdS, которые сформировались в П2ВП-ядре в органическом растворителе. Это обеспечило хороший контроль за ростом наночастиц.

III. Образование наночастиц металлов в полиэлектролитных системах с регулярными микроструктурами

1. Формирование наночастиц в полистиролсульфонатных микрогелях

Микрогели представляют собой сферические частицы диаметром несколько нанометров.^{48,49} Учитывая размер и сшитую структуру микрогелей, обеспечивающую стабильность, их можно рассматривать как нанореакторы — молекулярные контейнеры, позволяющие контролировать рост наночастиц. На примере восстановления соединений золота в таких микрогелях удалось установить закономерности формирования наночастиц.⁵⁰ Было изучено влияние скорости восстановления и характеристик микрогеля на параметры наночастиц. Установлено, что при быстром восстановлении соединений золота боргидридом натрия в воде образуются

небольшие частицы золота (диаметром 4.5 нм по данным метода рентгеновской дифракции) в микрогелях. При замедлении восстановления за счет использования боргидрида натрия в растворе щелочи (0.1 М NaOH) изменялась морфология наночастиц: из частиц диаметром 7 нм формировались длинные «нити» (по данным методов рентгеновской дифракции и ПЭМ). При очень медленном восстановлении гидразингидратом формировались крупные частицы (25 нм), которые содержались только в 15% микрогеля, 85% микрогеля вообще не содержали золота. Очевидно, что при медленной нуклеации небольшие кластеры и ионы металла неравномерно мигрируют в неупорядоченные области микрогеля, где легко агрегируются. Очевидно, микрогели без внутренней упорядоченности не могут контролировать рост наночастиц.

Другой фактор, сильно влияющий на морфологию наночастиц и образца в целом — степень сшивки микрогеля: чем она выше, тем выше вероятность формирования сферических наночастиц металлов, внедренных в микрогели. С использованием метода просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения подтвержден тот факт, что частицы росли из одного ядра, при этом окружение микрогеля определяло внешнюю форму частиц. При использовании NaBH_4 рост частиц зависит от эластичности окружающей матрицы геля. Это означает, что частицы растут в данном направлении до тех пор, пока цепи окружающего полимера не окажутся полностью вытянутыми в этом направлении. Таким образом, система обеспечивает эффект «клетки», хотя «клетка» и не является жестким окружением.

Кроме наночастиц золота аналогичным образом были получены наночастицы палладия и платины.⁵¹ Сформированные в микрогелях наночастицы наряду с амфифильными блок-сополимерами ПС–ПЭО были использованы в качестве матриц для получения мезопористого оксида кремния. Значит, микрогели могут выполнять две функции: нанореакторов при формировании наночастиц металлов и порообразующих матриц при формировании мезопористого оксида кремния.

2. Комплексы полиэлектролитный гель – поверхностно-активное вещество как наноструктурированные среды для взаимодействия с ионами металла и формирования наночастиц металла

Комплексы полиэлектролитных гелей с противоположно заряженными ПАВ — высокорегулярные самоорганизованные наноструктуры, которые интенсивно исследуют в течение последних 10–12 лет.^{52–57} В спектрах малоуглового рентгеновского рассеяния комплексов катионный гель–анионное ПАВ и анионный гель–катионное ПАВ присутствуют очень острые интенсивные пики, что свидетельствует о значительных размерах упорядоченных областей ПАВ в геле. Статистическая разупорядоченность геля не разрушает регулярное упорядочение агрегатов ПАВ. Более того, молекулы ПАВ внутри противоположно заряженных гелей лучше упорядочены, чем в водной среде (при той же концентрации ПАВ).⁵⁷ Пространственное упорядочение в комплексах гель–ПАВ представляет интерес для получения наноструктурированной среды для формирования наночастиц металлов.

Установлено, что поглощение ионов металлов комплексами гидрогель – ПАВ происходит, когда ионы имеют заряд, противоположный по знаку заряженным группам геля.^{58–60} При этом введенные ионы образуют кластеры соединений металла, внедренные между заряженными группами полимерной цепи и головными группами молекул ПАВ (рис. 7). Эти кластеры служат центрами нуклеации наночастиц металла. Если восстановление быстрое, то частицы целиком формируются в упорядоченном окружении. Более того,

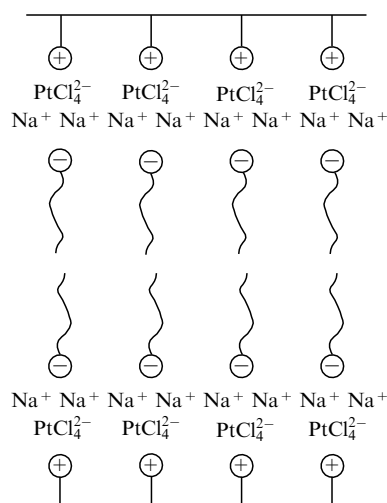


Рис. 7. Схематическое изображение комплексов гидрогель – ПАВ с внедренной солью металла.

непосредственно вокруг растущих частиц упорядоченность молекул ПАВ даже выше (хотя в общем случае рост наночастиц снижает степень упорядоченности ПАВ), что дает дополнительную возможность контроля за ростом частиц, и в результате частицы имеют узкое распределение по размерам (рис. 8).⁶⁰ Этот эффект наблюдается для различных соединений металлов и комплексов гидрогель – ПАВ. Если зарождение частиц происходит медленно, то малые кластеры и ионы металла неравномерно мигрируют в неупорядоченные области гидрогеля, где их агрегация приводит к образованию больших частиц с широким распределением по размерам. Полиэлектролитные гели без внутренней наноструктуры не способны контролировать рост наночастиц металла.

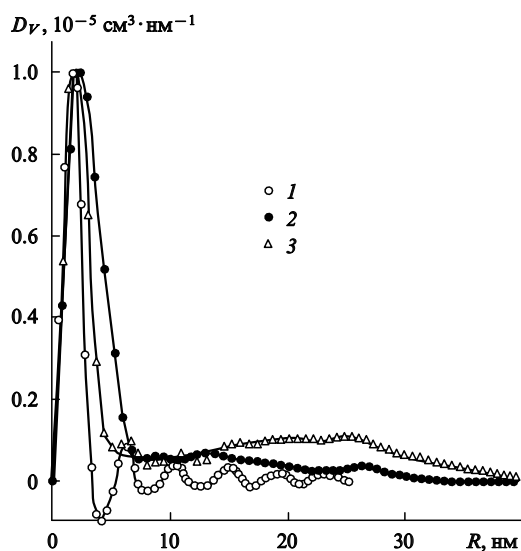


Рис. 8. Объемные функции распределения для комплекса гидрогеля поли(диаллилдиметиламмонийхлорид) – додецилбензосульфат натрия, содержащего кластеры $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4$ (1) и наночастицы платины, восстановленные NaBH_4 (2) и $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3).⁶⁰ R — радиус частиц.

3. Формирование наночастиц в тонких слоях полиэлектролитов, нанесенных на подложку

Тонкие слои полиэлектролитов получают нанесением слоя полиэлектролита на заряженную подложку, причем далее последовательно слой за слоем можно наносить противоположно заряженные полиэлектролиты (рис. 9).⁶¹ В качестве «подложки» могут быть использованы также наночастицы, что позволяет получать разнообразные материалы типа ядро–оболочка или полые сферы.^{62,63} Такие многослойные материалы рассматривают как наноструктурированные системы, в которых индивидуальный слой является нанореактором. Например, наночастицы сульфида кадмия были получены⁶⁴ при последовательном нанесении слоев полистиролсульфоната кадмия и поливинилпиридина на кварц (или другие подложки), модифицированный полиэтиленгликолем. Затем многослойная пленка была подвергнута воздействию H_2S в течение 30 мин при комнатной температуре, что привело к образованию гибрида, содержащего наночастицы CdS. Наночастицы серебра были получены в многослойных полиэлектролитных пленках на основе ПАК и протонированного полиамина.⁶⁵ За счет многократной обработки солью серебра (карбоксильные группы высвобождаются после формирования наночастиц под действием УФ-облучения) количество металла в пленке удалось увеличить с 4 до 24%.

Иногда наночастицы получают в мицеллах ПАВ (чтобы обеспечить более тщательный контроль за ростом частиц), которые затем смешивают с полиэлектролитами и формируют многослойные пленки, содержащие наночастицы.⁶⁶ Рост наночастиц происходит вне полимерной системы, поэтому такие случаи не рассмотрены в данном обзоре. Однако упоминание о таком подходе неслучайно. Как показали недавние исследования, в многослойных композициях (в отличие от амфифильных блок-сополимеров) существуют широкие переходные области между каждой парой электролитов, которые существенно меняют размеры «нанореактора». В этом случае трудно синтезировать частицы с узким распределением по размерам, хотя их местоположение определяется местоположением конкретного полиэлектролитного слоя.

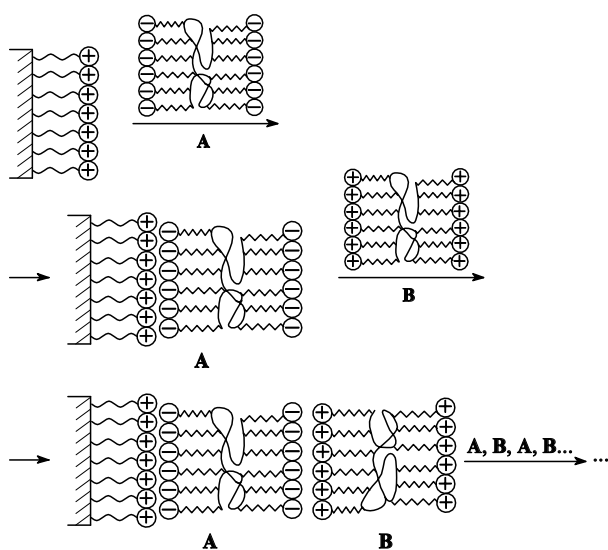


Рис. 9. Схема формирования полиэлектролитных слоев за счет последовательной адсорбции катионных и анионных полиэлектролитов (противоионы на схеме не показаны).⁶¹

Для получения наночастиц используют также полимерные пленки Лэнгмюра–Блоджетт, которые напоминают рассмотренные выше тонкие гомополимерные пленки. Работы, авторы которых использовали полимерные пленки Лэнгмюра–Блоджетт с наночастицами, немногочисленны. Обычно наночастицы получали отдельно и смешивали с амфифильным полимером перед формированием пленки.⁶⁷ Интересные данные представлены в работе⁶⁸, описывающей формирование наночастиц CdS в пленке Лэнгмюра–Блоджетт на основе нонакоза-10,12-диинвойной кислоты после полимеризации последней в результате УФ-облучения. Действие H_2S на полимеризованную пленку, содержащую ионы кадмия, приводит к формированию наночастиц диаметром 10 нм. В этой же работе описаны фото- и электрохимические свойства таких пленок. Другой пример аналогичного подхода описан в исследовании⁶⁹. Наночастицы CdS различного размера были получены в пленках Лэнгмюра–Блоджетт, образованных полимером на основе октадецилового эфира полималеиновой кислоты, в котором варьировалось содержание кислотных групп и углеводородных фрагментов. Это варьирование позволило менять размер наночастиц и фотохимические свойства пленок. Очевидно, что разработанные системы не могут быть использованы для получения массивных материалов или более толстых пленок, поскольку упорядоченные наноструктуры в подобных амфифильных гомополимерах формируются в особых условиях (например, на межфазной границе воздух–вода).

Осуществлять контролируемый рост наночастиц можно в тонких пленках любых гомополимеров. Так, биметаллические наночастицы Au/Cu различного состава были получены испарением металлов в тонкие пленки нейлона-11.⁷⁰ Композиционный состав биметаллических частиц и их размеры изменяли, варьируя количества испаряемых металлов. В результате были получены биметаллические наночастицы разного состава с узким распределением по размерам.

IV. Синтез наночастиц металлов в дендримерах

Формирование наночастиц в дендримерах можно рассматривать как разновидность синтеза наночастиц в неплотных ядрах блок-сополимерных мицелл, однако, как будет показано ниже, существуют и значительные отличия. Большинство исследователей имеют дело с коммерчески доступными поли(амидами) (ПАММ). Варьируя размер дендримеров (или поколение дендримеров) и загрузку соединений металлов, удается контролировать размер наночастиц металлов. Публикации на эту тему начали появляться всего несколько лет назад. Впервые дендримеры были использованы как стабилизаторы при формировании наночастиц золота и серебра авторами работы⁷¹. Позднее было показано,⁷² что дендримеры ПАММ с гидроксильными концевыми группами можно использовать как матрицы и стабилизаторы для получения монодисперсных наночастиц переходных металлов, проявляющих каталитические свойства (рис. 10). Считается, что макромолекула дендримера содержит внутреннюю полость, в которой и формируется (стабилизируется) наночастица. Однако, судя по широкому распределению наночастиц по размерам при наличии обмена ионов металла между макромолекулами дендримера (соединение металла мигрирует от дендримера к дендримеру), можно сделать вывод, что эта полость не играет существенной роли в ограничении роста наночастиц. Такие материалы получают при сорбции ионов металла внутрь дендримера, где они образуют комплексы с аминогруппами. Последующее химическое восстановление приводит к формированию наночастиц металла внутри дендримеров. Причем наночастицы будут построены из того количества атомов, которое первоначально «загружено» в дендример. Если обмен ионов

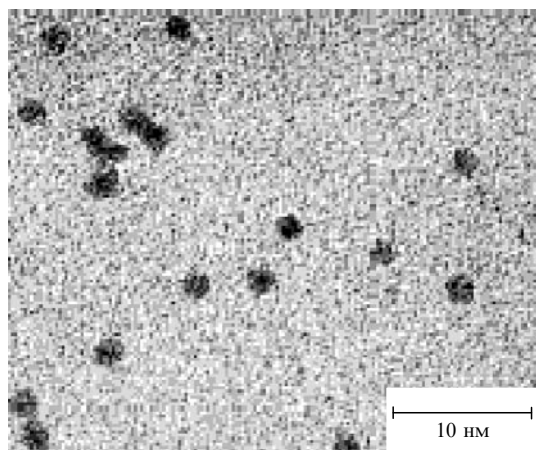


Рис. 10. Микрофотография (ПЭМ высокого разрешения) дендримера четвертого поколения, содержащего концевые гидроксильные группы и 60 атомов платины в каждом дендримере.⁷² Наночастицы платины монодисперсны по размеру и по форме.

металла между макромолекулами дендримера отсутствует, то распределение наночастиц по размерам будет узкое и возможен тонкий контроль за ростом частиц. Полученные наноконкомпозиты растворимы в воде и стабильны в течение нескольких месяцев. Они проявляют высокую каталитическую активность при гидрировании алкенов в воде.⁷³ Более того, каталитическую активность можно контролировать, меняя размер дендримеров (поколение), т.е. дендример действует как нанофильтр. Дендримеры используют как нанореакторы для формирования не только монометаллических, но и биметаллических частиц.³

При использовании ПАМАМ, содержащих поверхностные аминогруппы, размеры наночастиц золота, полученных УФ-облучением растворов дендримеров, сильно зависели от соотношения концентраций аминогрупп и соединения металла.^{74,75} Распределение частиц по размерам было существенно более широким, чем в случае ПАМАМ с гидроксильными концевыми группами. Вероятно, присутствие внешних аминогрупп способствует обмену ионов между дендримерами при формировании наночастиц золота. За счет внедрения ПАМАМ с концевыми гидроксильными группами в поли(2-гидроксиэтилметакрилат) и последующего формирования наночастиц в дендримерах можно получить новые гибридные материалы с наноструктурированными полимерными фрагментами и наночастицами.⁷⁶

Детально исследовано влияние поколения дендримеров с поверхностными гидроксильными группами на морфологию наноконкомпозитов.⁷⁷ Показано, что низкие поколения дендримеров агрегируются при стабилизации наночастиц металлов, тогда как шестые–девятые поколения могут стабилизировать одну наночастицу в дендримере, при этом размер частицы можно легко контролировать, меняя число атомов металла. Эти данные согласуются с данными работы⁷⁴. При использовании десятого поколения дендримеров образуются несколько мелких частиц металла в дендримере. Для повышения стабильности наночастиц металлов в различных средах дендримеры могут быть модифицированы путем присоединения ПЭО-цепей к концевым аминогруппам ПАМАМ.⁷⁸ Такое модифицирование не влияет на способность дендримеров контролировать рост наночастиц, но обеспечивает лучшую совместимость с широким кругом растворителей и с рядом полимеров. При использовании дендримеров, содержащих остатки глюкозы в качестве кон-

цевых групп, восстановление ионов золота и серебра и формирование из них наночастиц осуществляют в щелочной среде. Окисление гидроксильных групп происходит без дополнительного введения восстановителя, однако при этом наночастицы имеют очень широкое распределение по размерам.^{79,80} Вероятно, в таком случае облегчен обмен ионов металлов между молекулами дендримеров, поскольку концевые группы участвуют в восстановлении ионов металлов.

Гидрофобно-модифицированные ПАМАМ были использованы для формирования наночастиц золота размерами 2–4 нм в толуоле и хлороформе.⁸¹ Недавно были получены дендримеры на основе полипропиленimina, модифицированные адамантильными группами.⁸² Идея таких экспериментов заключалась в том, что гидрофобные группы будут взаимодействовать с амфифильным β -циклодекстрином (внутренняя полость которого также является гидрофобной), что должно предотвращать обмен между дендримерами при введении ионов металла и формировании наночастиц. Однако, несмотря на сложность этого подхода, степень контроля за ростом наночастиц не отличалась от той, которая была достигнута при использовании ПАМАМ с концевыми гидроксильными группами: дендримеры низких поколений не стабилизировали наночастицы, тогда как дендримеры более высоких поколений позволяли получать наночастицы с узким распределением по размерам.

Другой вариант гидрофобной модификации — использование дендримеров поли(пропиленimina) со стеарильными концевыми группами.⁸³ В толуоле они образуют обратные мицеллы с коллапсированным ядром, однако при «поглощении» соли металла появляются цилиндрические многодендримерные структуры с набухшим ядром, не содержащим соли металла. Под действием восстановителя образуются сферические наночастицы золота, а цилиндрические структуры разрушаются. Авторы полагают, что такие композитные материалы могут представлять интерес как катализаторы, а также что они найдут применение при получении материалов со специальными оптическими свойствами (хотя данные свойства не были исследованы). Синтез дендримеров (ПАМАМ) высоких поколений освоен промышленностью, однако он является многоступенчатым, поэтому применение дендримеров не представляется более перспективным, чем использование блок-сополимеров.

Дендримеры, содержащие наночастицы, как и другие наноструктурированные полимерные матрицы (например, из блок-сополимеров или микрогелей), можно использовать в качестве матриц для формирования мезопористых материалов с наночастицами в порах. Авторы работы⁸⁴ использовали дендримеры, содержащие ионы Cu^{2+} , как матрицы для формирования мезопористого оксида кремния. Однако такие матрицы не обеспечили высокой пористости SiO_2 и упорядоченной структуры пор. Структурная упорядоченность важна для реализации оптических свойств, а низкая пористость — негативный фактор для каталитических применений (авторы предполагали, что такие материалы с наночастицами CuO будут эффективными катализаторами). На наш взгляд, для формирования мезопористых материалов, содержащих наночастицы, перспективны только матрицы, обеспечивающие формирование взаимопроникающих пор.

Для введения металлов и синтеза наночастиц используют также карбосилановые дендримеры⁸⁵ и дендримеры, содержащие азот и фосфор,^{86,87} достоинством которых является возможность внедрения в них смешанных кластеров переходных металлов.

Таким образом, используя дендримеры, в определенных условиях можно обеспечить тонкий контроль за ростом наночастиц. Однако многоступенчатый синтез этих макромолекул и необходимость очистки на каждой стадии осложняют их практическое применение в качестве нанореакторов.

V. Формирование наночастиц металлов в полостях (порах) полимерной матрицы

Контроль за ростом наночастиц металлов в полимерной матрице возможен при их формировании в полостях или порах полимеров. В этом случае размер частиц может ограничиваться размером полостей, в которых растут частицы. Ниже рассмотрены два случая: 1) полости не содержат функциональных групп, способных взаимодействовать с соединениями металлов и поверхностью наночастиц; 2) в полостях имеются активные группы, способствующие внедрению соединений металлов в полимер.

Первый случай может быть проиллюстрирован на примере синтеза наночастиц металлов в порах полимеров, полученных при растяжении (крейзинге),⁸⁸ и в порах сверхсшитого полистирола (СПС), разработанного в ИНЭОС РАН.^{89, 90}

1. Рост наночастиц в порах, образованных в результате делокализованного крейзинга полимеров

Делокализованный крейзинг полимеров при механическом растяжении в адсорбционно-активных средах (растворителях) позволяет получать полимеры, содержащие проникаемые для реагентов открытые взаимопроникающие поры диаметром 3–6 нм. Эти поры можно использовать как матрицы для формирования наночастиц металлов после введения соответствующих реагентов.^{91, 92} Таким образом в пористых полипропилене (ПП) и полиэтилентерефталате (ПЭТФ) были получены наночастицы никеля. Исследование восстановления перхлората никеля боргидридом натрия в полимерах с разной морфологией и структурой пор показало, что размеры пор контролируют рост наночастиц. Интересным аспектом создания крейзированной структуры является деформация полимера в растворе, содержащем комплекс соответствующего металла. Авторы статьи⁹³ описали синтез наночастиц меди в матрице полиэтилена высокой плотности (ПЭВП). Крейзинг ПЭВП происходил в растворе моноэтаноламина (МЭА), содержащем комплексные соли меди с МЭА. Формирование полостей в ПЭВП сопровождалось внедрением в них соединения меди, а последующий нагрев композитного материала приводил к формированию наночастиц металла. Однако таким методом не удается получить наночастицы с узким распределением по размерам.

2. Формирование наночастиц металлов в порах сверхсшитого полистирола

Сверхсшитый полистирол — первый представитель нового класса сетчатых полимеров, для которого характерны уникальная топология и ряд необычных свойств. На рис. 11 схематически изображена внутренняя микроструктура СПС.⁹⁴

Сверхсшитый полистирол обладает весьма большой внутренней поверхностью, обычно $\sim 1000 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, а также способностью к набуханию в любой жидкой среде, в том числе и в осадителях для исходного полимера. Матрица СПС, которую использовали для формирования наночастиц кобальта и платины, имела формальную степень сшивки 200%, внутреннюю поверхность $833 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и узкое распределение пор по размерам с максимумом $\sim 2 \text{ нм}$.

а. Наночастицы кобальта в сверхсшитом полистироле

В качестве модели для изучения закономерностей формирования наночастиц металлов в матрице СПС были выбраны частицы кобальта, поскольку известна корреляция между размером и формой наночастиц кобальта и их магнитными характеристиками. Изменение магнитных свойств частиц

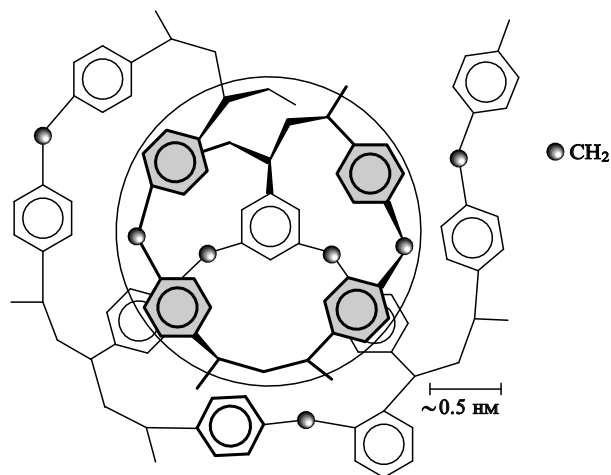


Рис. 11. Схематическое изображение внутренней структуры СПС.⁹⁴ Затененные фенильные кольца находятся на переднем плане проекции, светлые — на заднем плане. Окружностью обозначена отдельная пора сверхсшитой сетки.

проявляется в изменении параметров спектров ферромагнитного резонанса (ФМР).⁹⁵ Частицы размером $< 1 \text{ нм}$ немагнитны. Частицы диаметром 1–10 нм проявляют суперпарамагнитные свойства. Более крупные частицы ферромагнитны. Более того, ширина сигнала в спектре ФМР (ΔH) для сферических частиц зависит от их размера, а по положению максимума поглощения (H_0) можно судить о форме наночастиц кобальта.^{95, 96} Таким образом, информацию о размерах и форме наночастиц кобальта получают из их спектров ФМР.

Соединение кобальта $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ вводили в матрицу СПС из растворов в ДМФА и изопропиловом спирте. С диметилформамидом оно образует сравнительно стабильный комплекс $[\text{Co}(\text{DMF})_6]^{2+}[\text{Co}(\text{CO})_4]^{2-}$, а с изопропиловым спиртом — молекулярный раствор. Оба материала подвергали термической обработке при 200°C . Значения H_0 и ΔH для образцов СПС–Co, полученных с использованием в качестве исходного соединения $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в изопропиловом спирте и $[\text{Co}(\text{DMF})_6]^{2+}[\text{Co}(\text{CO})_4]^{2-}$, приведены в табл. 2. Видно, что увеличение содержания кобальта до 8 мас.% мало влияет на параметры спектра ФМР, и они не зависят от типа использованного Co-содержащего исходного соединения. Положение максимума поглощения H_0 для всех исследованных образцов свидетельствует об образовании сферических наночастиц кобальта.⁹⁵ По данным ПЭМ средний диаметр частиц

Таблица 2. Значения H_0 и ΔH для образцов СПС–Co, полученных из различных исходных соединений металла.⁹⁴

Содержание Co, мас. %	H_0 , Э	ΔH , Э
<i>Исходное соединение — $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в изопропиловом спирте</i>		
0.85	3100	125
2.58	3050	125
3.41	3100	200
5.69	3100	200
7.09	3125	200
<i>Исходное соединение — $[\text{Co}(\text{DMF})_6]^{2+}[\text{Co}(\text{CO})_4]^{2-}$</i>		
0.26	3100	125
1.85	3050	150
5.07	3075	160
8.22	3090	200
11.22	3105	350

составляет 2.1 ± 1.0 и 2.6 ± 1.6 нм для образцов с содержанием 5.07 и 10.08 мас.% кобальта соответственно.⁹⁴

Таким образом, в относительно широком интервале концентраций кобальта (от 0.9 до 8.0 мас.%) именно наноразмерные пустоты в СПС ответственны за контролируемое формирование наночастиц этого металла. Наиболее вероятной причиной контролируемого роста частиц в матрице СПС является неспецифическое взаимодействие фенильных колец с поверхностью металла, что должно приводить к стерической стабилизации наночастиц кобальта. При содержании кобальта сверх некоторого предельного значения (> 8 мас.%) начинается рост крупных наночастиц. Их размеры могут отражать либо статистику распределения пор СПС по размерам, либо перестройку внутренней структуры СПС, вызванную присутствием металла.

б. Формирование наночастиц платины в порах сверхсшитого полистирола

Сверхсшитый полистирол — интересный объект для создания новых каталитических систем, поскольку может выступать в качестве как наноструктурированной матрицы, контролирующей рост частиц, так и носителя каталитически активных частиц. Более того, поскольку СПС способен набухать практически в любых растворителях, доступ к каталитическим центрам должен обеспечиваться практически во всех реакционных средах.

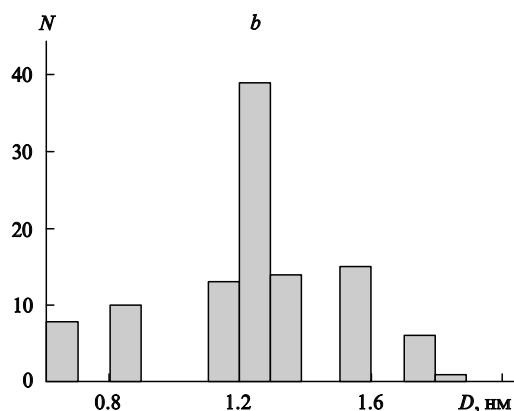
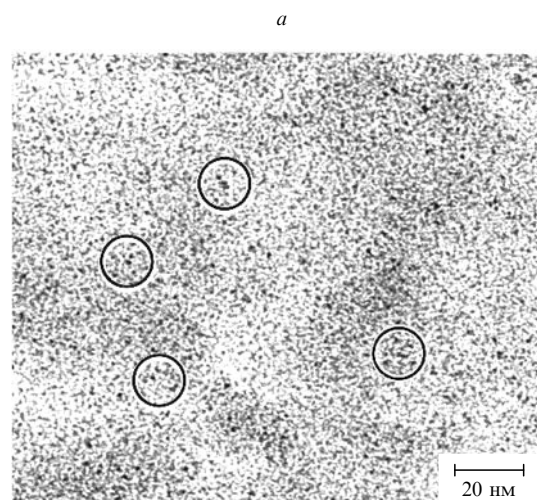


Рис. 12. Микрофотография (ПЭМ) СПС, содержащего наночастицы платины (внедрение H_2PtCl_6 осуществляли в ТГФ) (а), и гистограмма распределения наночастиц по размерам (б).⁹⁷
D — диаметр частиц, N — их число.

В качестве примера таких систем изучено формирование наночастиц платины в порах СПС. Введение платины в полимерную матрицу осуществлялось за счет сорбции H_2PtCl_6 из растворов в ТГФ или метаноле. В отличие от синтеза наночастиц кобальта наночастицы платины получали, восстанавливая соединения платины газообразным водородом при умеренных температурах, когда миграция этих соединений внутри СПС ограничена. На рис. 12 приведены микрофотография СПС, содержащего наночастицы платины (внедрение H_2PtCl_6 осуществляли в ТГФ), и гистограмма распределения наночастиц по размерам. Видно, что средний размер частиц составляет 1.3 ± 0.3 ; средний размер наночастиц кобальта в СПС составляет ~ 2 нм. Это расхождение, вероятно, можно объяснить разными механизмами формирования наночастиц этих металлов. При $200^\circ C$ кластеры кобальта способны легко мигрировать в поры СПС, формируя частицы, соответствующие размеру пор. В случае же платины восстановление водородом происходит при комнатной температуре, при которой миграция атомов или кластеров платины или молекул исходного соединения металла не происходит, поэтому размер наночастицы точно соответствует количеству ионов соли металла, наполняющего поры.⁹⁷ Таким образом, при формировании наночастиц кобальта матрица СПС контролирует размер металлических наночастиц непосредственно — путем физического ограничения их размера размером пор (2 нм). В случае же наночастиц платины поры ограничивают количество исходного соединения металла, заполняющего отдельную пору; при восстановлении его объем уменьшается (увеличивается плотность частицы) до объема частицы.

На наш взгляд, нанопористые полимеры перспективны в качестве матриц для создания эффективных гетерогенных катализаторов, однако их нельзя использовать в случаях, когда требуется формирование тонких пленок или гомогенных растворов.

3. Формирование наночастиц металлов в полостях наноструктурированного полиоктадецилсилоксана

Другим примером контроля за ростом частиц металлов внутри ограниченной полости может служить формирование наночастиц в бисилоксановых слоях, присутствующих в полиоктадецилсилоксане (ПОДС).^{98, 99} Данный полимер получают гидролитической поликонденсацией октадецилтрихлорсилана в воде. При этом образуется полимерный конденсат, состоящий из ламелярных микрокристаллитов, в которых неорганические силоксановые цепи образуют периодические слои, разделенные кристаллическими областями алкильных цепей. Предполагалось, что при помещении в раствор соли металла такой полимер будет сорбировать соль своим гидрофильным слоем. Последующее восстановление должно было привести к формированию наночастиц металлов, регулярно располагающихся внутри материала, как показано на рис. 13. Оказалось, что введение соединений металла в такой наноструктурированный полимер сильно зависит от типа соединения металла.¹⁰¹ Плоские ионы, например $PtCl_4^{2-}$, легко проникают внутрь тонкого слоя (2–3 нм), а для октаэдрических ионов $PtCl_6^{2-}$ степень проникновения низка. Предположительно, движущей силой для проникновения ионов металлов является энтропия: повышение энтропии обусловлено образованием водородных связей между атомами хлора анионов соли и силанольными группами, при этом каждый ион $PtCl_4^{2-}$ может заместить до четырех молекул воды. Восстановление соединений платины и палладия обеспечивает образование наночастиц в двойном силоксановом слое. При этом процесс не зависит от типа восстановителя и соединения металла, а также от содержания последнего и определяется исключительно

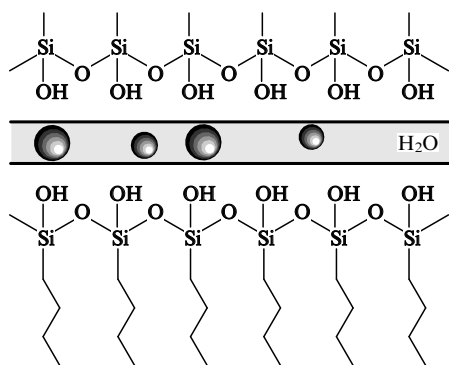


Рис. 13. Схема формирования наночастиц в бисилоксановом слое ПОДС.¹⁰⁰

ростом частиц металла в ограниченном пространстве бисилоксановой полости. Распределение по размерам частиц платины, полученных в таком полиоктадецилсилосане, представлено на рис. 14. На рис. 15 приведена электронная микрофотография материала, содержащего наночастицы палладия.¹⁰⁰ Видно, что частицы расположены исключительно в силоксановых слоях.

Таким образом, при наличии полостей в наноструктурированном полимере можно контролировать рост наночастиц, а присутствие функциональных групп обеспечивает внедрение соединений металла эффективно и равномерно по объему материала. В то же время содержание металла в таких полимерах незначительно, поскольку только бисилоксановые слои содержат силанольные группы.

Авторами статьи¹⁰² разработан синтез новых высокофункционализированных полимерных коллоидных частиц путем гидролитической конденсации *N*-(6-аминогексил)аминопропилтриметоксисилана. Для полученного полисилсесквиоксана (ПССО) характерны растворимость в воде, наличие высокосшитой структуры и высокая степень функционализации. Функционализированные полости в структуре ПССО выполняют роль нанореакторов при формиро-

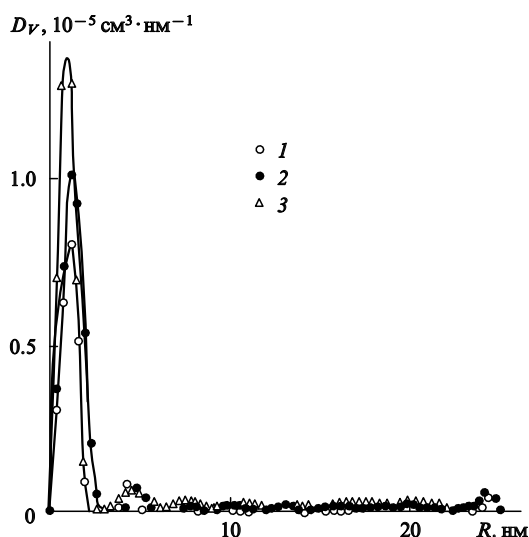


Рис. 14. Объемные функции распределения наночастиц платины в ПОДС.¹⁰¹

Образцы получены на основе K_2PtCl_4 после восстановления силанольными группами ПОДС (1), а также на основе $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ после восстановления водородом (2) и боргидридом натрия (3).

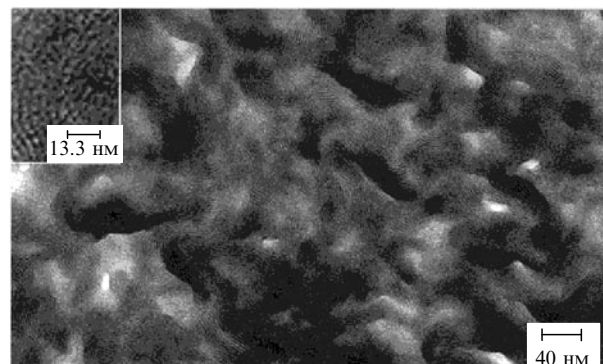


Рис. 15. Микрофотография (ПЭМ) наночастиц палладия, образующихся в ПОДС из Na_2PdCl_4 при восстановлении $NaBH_4$.¹⁰⁰

Наночастицы палладия внедрены внутрь бисилоксановых слоев ПОДС с ламелярной наноструктурой. Атомы палладия и кремния обеспечивают достаточный электронный контраст по отношению к алкильным слоям.

нии наночастиц и обеспечивают высокое наполнение металлом (до 35 мас.%). Наночастицы имеют диаметр 1–2 нм и не агрегируются внутри ПССО. Коллоидные частицы ПССО, наполненные металлом или соединением металла, способны образовывать дендриты на поверхностях. Мы считаем, что такие системы могут быть перспективны как катализаторы и как химические сенсоры.

VI. Свойства наноструктурированных полимерных систем с наночастицами металлов

Уникальные свойства наночастиц металлов обусловлены в основном их большой совокупной поверхностью и существенной долей поверхностных атомов. Например, в частице золота диаметром 2 нм около 60% атомов находится на поверхности. В полупроводниковых и металлических наночастицах за счет этого обеспечивается эффективный перенос заряда из объема на поверхность (и наоборот), что, в частности, проявляется в изменениях спектров оптического поглощения. Поверхность наночастиц играет важную роль в катализе, определяя их селективность и активность. Поэтому огромное значение имеют характеристики стабилизирующего полимера (его функциональность и наноструктурированность) и наночастиц, так как именно они в основном и определяют состояние поверхности последних.¹⁰³

1. Каталитические свойства

Коллоидные частицы металлов, стабилизированные полимерами, известны как катализаторы гидрирования уже в течение полувека. Например, при использовании поливинилового спирта и поливинилацетата в качестве стабилизаторов были получены катализаторы гидрирования олефинов на основе палладия, платины,^{104, 105} родия¹⁰⁶ и иридия.¹⁰⁷ Большинство работ посвящено синтезу наночастиц в гомополимерных матрицах, которые не способны обеспечить узкое распределение частиц по размерам, в результате чего каталитические свойства частиц в пределах одного образца могут варьироваться довольно широко. Это, в свою очередь, снижает селективность и активность данного катализатора.

На примере наночастиц платины, стабилизированных мицеллами полимерных ПАВ, было показано,^{108, 109} что состояние поверхности наночастиц металлов играет важную роль. Такие катализаторы, приготовленные в обратных мицеллах катионных, анионных и неионных полимерных ПАВ, применяли в реакциях изомеризации и гидрирования

n-бутена. Наибольшая активность катализатора была достигнута при использовании неионных ПАВ, однако, во всех случаях катализаторы были на порядок менее активны, чем традиционные катализаторы на носителях. По-видимому, слой молекул ПАВ, адсорбированных на поверхности частицы металла, ограничивал доступ субстрата к активным центрам катализатора. Этот, на первый взгляд, негативный вывод на самом деле является достаточно интересным с точки зрения улучшения селективности катализаторов. При выборе подходящего стабилизатора можно обеспечить значительное различие в скоростях диффузии разных субстратов к поверхности катализатора. Влияние мицелл ПАВ на гидрирование длинноцепочечных ненасыщенных кислот, таких как изомеры ундеценовой и олеиновой кислот, изучали на наночастицах платины и палладия, стабилизированных неионным ПАВ — полиэтиленгликольмонолауратом.¹¹⁰ В таких системах поверхность металлической частицы защищена гидрофобными лауратными цепочками, а гидрофильные цепочки полиэтиленгликоля образуют внешний слой мицеллы.

В этом случае положение двойной связи субстрата определяет скорость гидрирования, так как молекула субстрата располагается в стенке мицеллы определенным образом. Упорядоченное окружение частицы металла заставляет ориентироваться молекулу кислоты так, чтобы полярная карбоксильная группа находилась в гидрофильной части мицеллы, а гидрофобная часть молекулы — среди гидрофобных ядрообразующих лауратных цепей. Скорости гидрирования для исследованных кислот распределялись следующим образом: ундец-10-еновая > олеиновая > ундец-2-еновая. Это доказывает, что концевая двойная связь расположена наиболее благоприятно для достижения активных центров катализатора, в то время как внутренняя двойная связь имеет ограниченный доступ к поверхности частиц платины. Наночастицы платины, стабилизированные поли(*N*-винил-2-пирролидоном) (ПВП), не проявляли такой региоселективности за исключением случая, когда использовали натриевые соли ненасыщенных кислот. При этом субстрат сам действовал как ПАВ и влиянием ПВП можно было пренебречь.

Модификацию свойств катализатора путем создания вокруг частицы определенной стабилизирующей оболочки можно применять лишь к наночастицам металлов. В этом заключается их большое преимущество перед другими катализаторами в реакциях гидрирования полифункциональных субстратов. Таким образом, наноструктурированные полимеры помимо контроля за ростом наночастиц обеспечивают и дальнейшее наноструктурное модифицирование их поверхности, что немаловажно для каталитических приложений.

Несколько иной подход был разработан авторами исследований^{42,43}. Как описано выше, восстановлением соответствующих исходных соединений палладия и платины в присутствии амфифильных блок-сополимеров ПС–ПЭО и ПС–ПМАК в спиртовых и водных растворах были синтезированы наночастицы металлов в короне мицелл. Каталитическая активность наночастиц была оценена в модельной реакции гидрирования циклогексена. Активность частиц сильно зависела от метода их получения и типа исходных соединений. Формирование наночастиц палладия и платины в присутствии латексных дисперсий различной гидрофобности исследовано в работах^{111,112}. В некоторых случаях латексы адсорбировали и иммобилизовывали наночастицы металлов на своей поверхности, что подтверждено данными метода ПЭМ. Такие дисперсии показали каталитическую активность в модельной реакции гидрирования циклогексена. В случае сильно гидрофобных латексов иммобилизация наночастиц оказалась столь сильной, что они оставались на поверхности латекса и после каталитических циклов, однако

это не позволяло использовать такие катализаторы повторно.

Наночастицы серебра и платины, полученные в многослойных полиэлектролитных пленках,¹¹³ проявляли электрокаталитические свойства при восстановлении метиленабромида, однако из-за отсутствия электрической проводимости у полимерных пленок эффективность таких катализаторов по сравнению с чистым серебряным электродом ниже. Эти данные согласуются с результатами работы⁷², авторы которой использовали нанесенные на электрод дендримеры с наночастицами платины как катализатор электрокаталитической реакции. Очевидно, что, несмотря на некоторую каталитическую активность, такие полимерные системы с наночастицами металлов не перспективны в качестве покрытий для электродов в электрокаталитических реакциях, так как отсутствие проводимости полимера уменьшает эффективность катализатора.

Гидрирование дегидролиналоола (ДГЛ, окт-6-ен-1-ин-3-ола) — важная промышленная реакция в химии душистых веществ. Использование катализаторов на основе наночастиц палладия, полученных в блок-сополимерных мицеллах на основе ПС–П4ВП, позволило достичь селективности 99.5% в гидрировании тройной связи ДГЛ до двойной.¹¹⁴ По-видимому, в этом случае свой вклад в селективность вносит модификация поверхности металла пиридиновыми звеньями П4ВП-ядра. При введении в наночастицу второго металла и получении биметаллических наночастиц Pd/Au, Pd/Pt, Pd/Zn происходит модификация электронной структуры и поверхностной геометрии палладия, что приводит к дополнительному увеличению селективности до 99.8%.²⁸

Наночастицы палладия, стабилизированные ПС–П4ВП, использовали как катализаторы реакции кросс-сочетания арилгалогенидов с алкенами (реакция Хека).¹¹⁵ Такие гибридные системы показали практически такую же эффективность, как и традиционно используемые для реакции Хека низкомолекулярные комплексы палладия, но при этом намного более высокую стабильность.

Прямое каталитическое окисление L-сорбозы в 2-кето-L-гулоновую кислоту — одна из стадий синтеза аскорбиновой кислоты (витамина С). В настоящее время в промышленности не используют прямое окисление сорбозы из-за низкой селективности процесса. Вместо этого сорбозу переводят в диацетонсорбозу, окислением которой получают диацетон-2-кето-L-гулоновую кислоту, а затем 2-кето-L-гулоновую кислоту. Для прямого окисления L-сорбозы в 2-кето-L-гулоновую кислоту были использованы описанные выше образцы СПС–Pt с разным содержанием платины, полученные сорбцией H_2PtCl_6 из метанола и ТГФ до и после восстановления водородом.⁹⁷ Оказалось, что выход 2-кето-L-гулоновой кислоты (т.е. селективность окисления) в значительной степени зависит от условий получения катализаторов. В частности, наилучший выход (порядка 98%) был достигнут на образцах СПС–Pt(H_2PtCl_6 + ТГФ). Дополнительное восстановление образцов водородом приводило к снижению селективности на 8–10%. Исследование структуры СПС–Pt до каталитической реакции, после индукционного периода и после каталитической реакции показало наличие превращений H_2PtCl_6 и ТГФ в порах СПС, приводящих к формированию смешанных кластеров, состоящих из $Pt^0/Pt^{II}/Pt^{IV}$ и лигандов. Восстановление водородом увеличивает долю Pt^0 в образце, что может приводить к нарушению оптимального состава комплекса.

По результатам экспериментов при различных температурах была построена зависимость Аррениуса для определения кажущейся энергии активации в координатах $\ln \tau_{0.1} - 1/T$. Значение $E_a = 34$ кДж·моль⁻¹ оказалось меньше, чем при использовании традиционного катализатора Pt/SiO₂ (~45 кДж·моль⁻¹).

Наночастицы металлов активно используют в такой интересной и важной каталитической реакции, как реакция Сузуки. Работа¹¹⁶ посвящена изучению влияния стабилизирующей матрицы на каталитические свойства и стабильность наночастиц переходных металлов в растворе. Наночастицы палладия были получены восстановлением соли металла в присутствии полимерных стабилизаторов: дендримеров ПАМAM с концевыми гидроксильными группами (G_n-OH , где G_n — n -ное поколение дендримера), ПС-ПАNa (ПАNa — блок-полиакрилата натрия) и ПВП. Полученные наноструктурированные системы были использованы для изучения влияния типа матрицы на их каталитическую активность и стабильность в каталитической реакции кросс-сочетания между фенилбороновой кислотой (или 2-тиенилбороновой кислотой) и иодбензолом в водной среде. Стабильность наночастиц палладия оценивали по образованию палладиевой черни после каталитического цикла. Реакция Сузуки — хороший тест на стабильность наночастиц, поскольку она протекала при 100°C в течение 24 ч. Наночастицы палладия, стабилизированные ПС-ПАNa, дендримером ПАМAM-G3 и ПВП, показали себя эффективными катализаторами реакции Сузуки. Дендример G4 оказался очень эффективным стабилизатором, однако сильное капсулирование наночастиц палладия в дендримере приводило к снижению каталитической активности. Было установлено, что эти два свойства взаимосвязаны: чем больше стабильность, тем меньше каталитическая активность; последнее обусловлено недоступностью поверхности наночастиц для субстрата. Палладий- и платиносодержащие ПАМAM проявили каталитическую активность в электрохимическом восстановлении кислорода.¹¹⁷

2. Магнитные свойства

Если критическое расстояние, ответственное за какое-либо физическое свойство, становится сравнимым с размером наночастицы, происходит значительное изменение магнитных свойств наноразмерных материалов. Изменение намагниченности материала всегда связано с преодолением энергетического барьера, а любой физический механизм, описывающий соответствующий энергетический барьер, включает ассоциированный линейный параметр (длину или расстояние). Используют следующие основные линейные параметры при описании магнитных свойств: линейная кристаллическая анизотропия l_k , линейный размер приложенного поля l_H и магнитостатическое расстояние l_s , описываемые соответственно уравнениями¹¹⁸

$$l_k = \sqrt{\frac{J}{K}},$$

$$l_H = \sqrt{\frac{2J}{HM}},$$

$$l_s = \sqrt{\frac{J}{2\pi M^2}},$$

где J — константа обмена внутри домена, K — константа анизотропии, H — напряженность магнитного поля, M — намагниченность насыщения.

Если существует более одного энергетического барьера, магнитные свойства определяются самым коротким характеристическим расстоянием. Для наиболее распространенных магнитных материалов эти величины порядка 1–100 нм. Например, для никеля при комнатной температуре и приложенном магнитном поле 1000 Э они составляют: $l_H \approx 19$, $l_k \approx 45$ и $l_s \approx 8$ нм.

Наиболее интересные магнитные свойства наночастиц проявляются в случае, когда каждая наночастица содержит один домен. (Напомним, домен — это группа однонаправленных спинов, действующих кооперативно и имеющих единый магнитный момент.) В массивных материалах домены разделены доменными стенками, имеющими характеристическую толщину и энергию образования. Движением стенок доменов обусловлен эффект обратимого намагничивания. В больших частицах металла энергетически выгодно формирование доменных стенок, однако при уменьшении размера частицы до некоторого критического значения R_c формирование стенок доменов становится энергетически невыгодным. Такие частицы называют однодоменными.^{119, 120} Изменения намагниченности обусловлены уже не перемещением доменных стенок, а возникают за счет синхронного вращения спинов, приводящего к появлению больших коэрцитивных сил. При дальнейшем уменьшении размера частиц спины все более подвержены воздействию термических флуктуаций и в конечном итоге при снятии внешнего магнитного поля становятся полностью разупорядоченными. Такие системы являются суперпарамагнитными и характеризуются отсутствием остаточной намагниченности и нулевой коэрцитивной силой.

Если магнитные наночастицы сформированы внутри полимерной матрицы, то полученные нанокомпозиты обладают уникальными магнитными свойствами и могут служить для электромагнитного экранирования объектов, создания новых магнитных и магнитооптических устройств.^{118, 119}

Для создания различных магнитных устройств часто используют металлический кобальт. Наночастицы кобальта размером < 60 нм являются однодоменными и характеризуются суммарным магнитным моментом. Если размер частиц лежит в интервале 10–60 нм (эти значения приближительны и зависят от формы частиц), суммарный магнитный момент превалирует над тепловым движением частиц, что благодаря диполь-дипольному взаимодействию заставляет их выстраиваться в линейные цепочки. Такие материалы идеально подходят для создания постоянных магнитов, магнитных пигментов, покрытий для магнитных устройств хранения информации и т.д.^{119, 120}

Для синтеза наночастиц кобальта высокой степени монодисперсности с контролируемой морфологией авторы статьи¹²¹ использовали мицеллы блок-сополимера ПС-П4ВП в органических растворителях. Частицы металлического кобальта получали двумя способами: химическим восстановлением $CoCl_2$ и термическим разложением $Co_2(CO)_8$. Варьирование концентрации исходного соединения металла при одном и том же содержании блок-сополимера позволяло получать немагнитные, суперпарамагнитные или ферромагнитные материалы. Для ферромагнитных образцов были подобраны условия, обеспечивающие очень высокие удельные (по отношению к содержанию кобальта в образце) значения коэрцитивной силы. По-видимому, это связано главным образом с высокой степенью монодисперсности наночастиц кобальта. Такие частицы имеют большие значения суммарных магнитных моментов; кроме того, они исключительно стабильны на воздухе, что можно объяснить высокой степенью адсорбции пиридиновых звеньев на поверхности частиц.

Магнитные свойства наночастиц $\gamma-Fe_2O_3$, сформировавшихся внутри микродоменов оптически прозрачного блок-сополимера на основе $[NORCOOH]_{30}[MTD]_{300}$ ($NORCOOH$ — 2-норборнен-5,6-дикарбоновая кислота; MTD — метилтетрациклододецен), описаны в работах^{122, 123}. Размер наночастиц составил 5 нм. Магнитные свойства материала в значительной мере зависели от квантовых эффектов, таких как коллективное намагничивание и

суперпарамагнитная релаксация. Показано, что такие нанокондитные пленки суперпарамагнитны и при комнатной температуре не проявляют остаточной намагнитченности и коэрцитивной силы. При низких температурах этих пленок коэрцитивная сила составила 530 Э.

3. Оптические свойства

В работе¹²⁴ описан синтез наночастиц ZnS, допированных марганцем и тербием, в микрофазно-сегрегированных пленках диблок-сополимеров, содержащих карбоксильные группы в одном из блоков. Концентрацию ионов допанта в микродомене, содержащем карбоксильные группы, контролировали, варьируя либо концентрации водных растворов соли металла, либо время экспозиции пленки полимера в растворе. Допированные нанокластеры ZnS формировались в процессе последующей обработки пленок сероводородом. Такие пленки демонстрируют фотоэмиссию, характерную для ионов-допантов (марганца или тербия). Схема синтеза универсальна и может быть использована с комбинациями различных солей металлов для получения допированных наночастиц полупроводников.

Оптически стабильные наночастицы CdS были синтезированы в дендримере ПАМAM четвертого поколения с концевыми гидроксильными и аминогруппами.¹²⁵ УФ-Спектры и спектры люминесценции показали, что дендример стабилизирует наночастицы, оптоэлектронные свойства которых отличаются от аналогичных свойств массивного CdS. Дендримеры имеют склонность к агрегации, которая зависит от температуры и концентрации частиц, однако наночастицы сульфида кадмия не меняли своих характеристик. Если растворы хранили при температуре -10°C , дендримеры не агрегировались в течение нескольких месяцев, в это время растворы продолжали проявлять фотолюминесценцию.

Авторы работы¹²⁶ формировали подобные нанокондиты, используя ПЭИ в качестве полимерного стабилизатора. Оптические свойства полученных частиц были аналогичны свойствам описанных выше частиц (излучение в синей области спектра), но квантовый выход люминесценции был понижен. Авторы считают, что высокая локальная концентрация хелатирующих атомов азота (в дендримере или ПЭИ) — основной фактор, влияющий на формирование малых бездефектных наночастиц.

В работе¹²⁷ нанокондиты на основе наночастиц CdS и дендримеров ПАМAM (также четвертого поколения) изучены методом XANES. Было исследовано строение наночастиц: в структуре CdS обнаружены сульфаты и установлено местоположение оксидов. Методом оптической люминесценции, возбужденной рентгеновскими лучами, в сочетании с методом XANES найдены корреляции между оптическими свойствами и структурой наночастиц CdS.

В работе¹²⁸ описан интересный нанокондит, созданный путем внедрения наночастиц CdTe в тонкие пленки, полученные методом послойного нанесения анионного полиэлектролита с поли(*пара*-фениленэтиниленовой) (ПФЭ) цепью и полиаллиламингидрохлоридом в качестве поликатиона. Наночастицы CdTe были стабилизированы полиэтиленигликолем (ПЭГ) с концевыми активными группами. Внедрение наночастиц в многослойный кондит осуществлено за счет химического связывания со стабилизатором (ПЭГ). Взаимодействие полисопряженного полимера с наночастицами обеспечило перенос сопряжения, что выразилось в изменении оптических свойств. В спектрах люминесценции зафиксирован новый пик при 600 нм, который обусловлен эмиссией наночастиц CdTe. В спектре возбуждения CdTe — ПЭГ — ПФЭ, зафиксированном при 600 нм, появилась новая сильная полоса при 400 нм, которая соответ-

ствует полосе поглощения многослойного композита. Это свидетельствует о переносе энергии между ПФЭ и наночастицами. Варьирование ряда параметров структуры композита (например, длины ПЭГ) позволяет изменять оптические свойства. Ожидается, что с использованием такой системы можно получать многослойные оптические устройства.

4. Электрические свойства

В современной микроэлектронике наблюдается тенденция к миниатюризации элементов электрической цепи и высокой степени их интеграции. Как правило, с уменьшением расстояния между элементами увеличивается быстродействие прибора. Используя методы литографии, можно получать элементы размером до 100 нм, что открыло новые возможности их применения, базирующиеся на квантовых эффектах. В настоящее время использование кулоновского эффекта в цепях, включающих туннельные переходы субмикрометрового размера, позволяет управлять индивидуальными носителями заряда. Исследования в этой области лежат в основе создания так называемых одноэлектронных устройств (ОУ).¹²⁹

Кулоновский эффект известен давно, однако исследование ОУ как самостоятельное направление сформировалось сравнительно недавно — немногим более 10 лет назад, когда начали интенсивно изучать сверхмалые сэндвичевые структуры металл — изолятор — металл (туннельные переходы).¹³⁰ Было показано, что в определенных условиях дискретность электрического заряда становится существенным фактором: в системе таких переходов на квантовое туннелирование электронов влияет их кулоновское взаимодействие, которое, в свою очередь, можно менять, прилагая внешнее напряжение. Это явление, получившее название одноэлектронного туннелирования, лежит в основе действия всех ОУ.

Для реализации идеи ОУ в системах с характеристическими емкостями $10^{-15} - 10^{-16}$ Ф (эти значения типичны для современной литографической техники) необходимо охлаждать образцы до нескольких тысячных долей градуса Кельвина. Для использования ОУ при комнатных температурах необходимо уменьшить характеристическую емкость по крайней мере на два порядка, что может быть реализовано при использовании наночастиц металлов с размерами порядка нескольких нанометров.

Современные достижения в области литографии, обусловленные миниатюризацией электронных устройств, не могут удовлетворить требованиям, предъявляемым к ОУ, работающим при комнатной температуре.¹³¹ Используя наночастицы металлов, стабилизированные лигандной оболочкой, можно решить эту проблему. Такие частицы перспективны как конструктивные элементы новой наноразмерной электроники. Необходима разработка новых методов тонкой организации этих элементов для конструирования ОУ различной степени сложности. Таким образом, очевидно, что применение принципов самоупорядочивания и контролируемого межмолекулярного взаимодействия способствует прогрессу в области создания новых электронных устройств.

Использование дендримеров для синтеза наночастиц металлов может упростить техническую реализацию ОУ. Макромолекулы дендримеров имеют очень узкое распределение по размерам и фиксированное количество функциональных групп, поэтому может быть осуществлен синтез единичных наночастиц в единичных макромолекулах. Дендримеры, в отличие от низкомолекулярных лигандов, представляют собой фиксированную химическую структуру, в которой не происходит процессов обмена и релаксации, если поверхностные функциональные группы дендримера защищены гидрофобными группами. Это позволяет точно

контролировать параметры наночастиц и толщину изолирующего слоя (такой контроль затруднен при использовании традиционных низкомолекулярных лигандов). Самоупорядочивание молекул дендримеров может осуществляться, например, при адсорбции из растворов на подходящие поверхности. Аналогично можно использовать мицеллы блок-сополимеров со шитым ядром или короной. В таких системах мицеллы имеют очень узкое распределение по размерам, и в определенных условиях можно сформировать одну наночастицу на ядро.²⁷ Самоорганизация таких наполненных мицелл на поверхности, используемая обычно в нанолитографии,²⁹ — необходимое свойство для работы ОУ. Поэтому одной из перспективных областей применения уникальных свойств наночастиц, сформированных в наноструктурированных полимерных системах, мы считаем их использование для создания ОУ.

* * *

Существует целый ряд наноструктурированных полимерных систем, способных обеспечить контроль за формированием наночастиц, стабилизировать наночастицы и модифицировать их поверхность за счет воздействия полимерных цепей. Среди многообразия таких систем перспективность тех или иных определяется возможными областями их применения. В качестве наноструктурированных полимерных систем, обеспечивающих формирование наночастиц в растворах, наиболее перспективными, по нашему мнению, являются блок-сополимерные мицеллы и дендримеры. Причем блок-сополимерные мицеллы могут образовывать пленки и покрытия, что особенно важно для применения в каталитических, магнитных и оптических системах. Блок-сополимерные мицеллы и дендримеры могут адсорбироваться на поверхности с образованием монослоев. Нанопористые материалы представляются наиболее перспективными для формирования нанокомпози́тов в качестве катализаторов для гетерогенных процессов. Такие материалы просты и дешевы, они обеспечивают контроль за ростом частиц, доступность активных центров для субстратов, не требуют дополнительной гетерогенизации.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 01-03-32937) и NATO SfP Programme (Colloidal Catalysts — 974173).

Литература

1. *Clusters and Colloids: From Theory to Applications*. (Ed. G.P.Schmid). VCH, Weinheim, 1994
2. *Nanoparticles and Nanostructured Films: Preparation, Characterisation and Applications*. (Ed. J.H.Fendler). Wiley-VCH, Weinheim, 1998
3. R.M.Crooks, B.I.Lemon, L.Sun, L.K.Yeung, M.Zhao. *Top. Curr. Chem.*, **212**, 81 (2001)
4. В.И.Ролдугин. *Успехи химии*, **69**, 899 (2000)
5. Г.Б.Сергеев. *Успехи химии*, **70**, 915 (2001)
6. В.И.Бухтияров, М.Г.Слинько. *Успехи химии*, **70**, 167 (2001)
7. И.П.Суздалев, П.И.Суздалев. *Успехи химии*, **70**, 203 (2001)
8. Р.Ф.Хайрутдинов. *Успехи химии*, **67**, 125 (1998)
9. I.U.Hamley. *The Physics of Block Copolymers*. Oxford University Press, Oxford, 1998
10. F.S.Bates, G.H.Fredrickson. *Phys. Today*, **52**, 32 (1999)
11. S.Förster, M.Antonietti. *Adv. Mater.*, **10**, 195 (1998)
12. L.M.Bronstein, P.M.Valetsy. *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **4**, 415 (1994)
13. M.Moffitt, L.McMahon, V.Pessel, A.Eisenberg. *Chem. Mater.*, **7**, 1185 (1995)
14. A.E.Ribbe, A.Okumura, K.Matsushige, T.Hashimoto. *Macromolecules*, **34**, 8239 (2001)
15. J.F.Ciebień, R.T.Clay, B.H.Sohn, R.E.Cohen. *New J. Chem.*, **22**, 685 (1998)
16. T.Hashimoto, M.Harada, N.Sakamoto. *Macromolecules*, **32**, 6867 (1999)
17. B.H.Sohn, B.H.Seo. *Chem. Mater.*, **13**, 1752 (2001)
18. B.H.Sohn, B.W.Seo, S.I.Yoo. *J. Mater. Chem.*, **12**, 1730 (2002)
19. W.A.Lopes. *Phys. Rev. E*, **65**, 031606 (2002)
20. W.A.Lopes, H.M.Jaeger. *Nature (London)*, **414** (6865), 735 (2001)
21. S.R.Ahmed, P.Kofinas. *Macromolecules*, **35**, 3338 (2002)
22. M.Antonietti, S.Henz. *Nachr. Chem: Technol. Lab.*, **40**, 308 (1992)
23. R.Saito, S.Okamura, K.Ishizu. *Polymer*, **34**, 1189 (1993)
24. M.Antonietti, E.Wenz, L.Bronstein, M.Seregina. *Adv. Mater.*, **7**, 1000 (1995)
25. J.P.Spatz, A.Roescher, M.Möller. *Adv. Mater.*, **8**, 337 (1996)
26. M.V.Seregina, L.M.Bronstein, O.A.Platonova, D.M.Chernyshov, P.M.Valetsy, J.Hartmann, E.Wenz, M.Antonietti. *Chem. Mater.*, **9**, 923 (1997)
27. L.Bronstein, M.Antonietti, P.Valetsy. In *Nanoparticles and Nanostructured Films: Preparation, Characterisation and Application*. (Ed. J.H.Fendler). Wiley-VCH, Weinheim, 1998. P. 145
28. L.M.Bronstein, D.M.Chernyshov, I.O.Volkov, M.G.Ezernitskaya, P.M.Valetsy, V.G.Matveeva, E.M.Sulman. *J. Catal.*, **196**, 302 (2000)
29. J.P.Spatz, T.Herzog, S.Mössmer, P.Ziemann, M.Möller. *Adv. Mater.*, **11**, 149 (1999)
30. J.H.Youk, M.-K.Park, J.Locklin, R.Advincula, J.Yang, J.Mays. *Langmuir*, **18**, 2455 (2001)
31. T.J.Martin, K.Prochazka, P.Munk, S.E.Webber. *Macromolecules*, **29**, 6071 (1996)
32. L.M.Bronstein, S.N.Sidorov, P.M.Valetsy, J.Hartmann, H.Coelfen, M.Antonietti. *Langmuir*, **15**, 6256 (1999)
33. L.Bronstein, E.Kraemer, B.Berton, C.Burger, S.Foerster, M.Antonietti. *Chem. Mater.*, **11**, 1402 (1999)
34. S.Liu, J.V.M.Weaver, M.Save, S.P.Armes. *Langmuir*, **18**, 8350 (2002)
35. R.S.Underhill, G.Liu. *Chem. Mater.*, **12**, 2082 (2000)
36. P.J.Miller, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **32**, 8760 (1999)
37. K.A.Davis, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **34**, 2101 (2001)
38. S.N.Sidorov, L.M.Bronstein, P.M.Valetsy, J.Hartmann, H.Cölfen, H.Schnablegger, M.Antonietti. *J. Colloid Interface Sci.*, **212**, 197 (1999)
39. L.M.Bronstein, S.N.Sidorov, A.Y.Gourkova, P.M.Valetsy, J.Hartmann, M.Breulmann, H.Cölfen, M.Antonietti. *Inorg. Chim. Acta*, **280**, 348 (1998)
40. M.Sedlak, M.Antonietti, H.Cölfen. *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 247 (1998)
41. L.Qi, H.Cölfen, M.Antonietti. *Nano Lett.*, **1**, 61 (2001)
42. A.B.R.Mayer, J.E.Mark, R.E.Morris. *Polym. J.*, **30**, 197 (1998)
43. A.B.R.Mayer, J.E.Mark. *Colloid Polym. Sci.*, **275**, 333 (1997)
44. L.M.Bronstein, D.M.Chernyshov, G.I.Timofeeva, L.V.Dubrovina, P.M.Valetsy, E.S.Obolonkova, A.R.Khokhlov. *Langmuir*, **16**, 3626 (2000)
45. L.M.Bronstein, D.M.Chernyshov, G.I.Timofeeva, L.V.Dubrovina, P.M.Valetsy, A.R.Khokhlov. *J. Colloid Interface Sci.*, **230**, 140 (2000)
46. L.M.Bronstein, D.M.Chernyshov, E.V.Vorontsov, G.I.Timofeeva, L.V.Dubrovina, P.M.Valetsy, S.Kazakov, A.R.Khokhlov. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 9077 (2001)
47. H.Zhao, E.P.Douglas. *Chem. Mater.*, **14**, 1418 (2002)
48. M.Antonietti. *Angew. Chem.*, **100**, 1813 (1988)
49. M.Antonietti, W.Bremser, M.Schmidt. *Macromolecules*, **23**, 3796 (1990)
50. M.Antonietti, F.Gröhn, J.Hartmann, L.Bronstein. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **36**, 2080 (1997)
51. N.T.Whilton, B.Berton, L.Bronstein, H.-P.Hentze, M.Antonietti. *Adv. Mater.*, **11**, 1014 (1999)
52. A.R.Khokhlov, S.G.Starodubtsev, V.V.Vasilevskaya. *Adv. Polym. Sci.*, **109**, 123 (1993)
53. A.R.Khokhlov, E.Y.Kramarenko, E.E.Makhaeva, S.G.Starodubtsev. *Macromol. Theory Simul.*, **1**, 105 (1992)

54. Ю.В.Хандурина, А.Т.Дембо, В.Б.Рогачева, А.Б.Зезин, В.А.Кабанов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **36**, 235 (1994)
55. H.Okuzaki, Y.Osada. *Macromolecules*, **28**, 380 (1995)
56. F.Yeh, E.L.Sokolov, A.R.Khokhlov, B.Chu. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 6615 (1996)
57. A.T.Dembo, A.N.Yakunin, V.S.Zaitsev, A.V.Mironov, S.G.Starodubtsev, A.R.Khokhlov, B.Chu. *J. Polym. Sci., Part B*, **34**, 2893 (1996)
58. L.M.Bronstein, O.A.Platonova, A.N.Yakunin, I.M.Yanovskaya, P.M.Valetsy, A.T.Dembo, E.E.Makhaeva, A.V.Mironov, A.R.Khokhlov. *Langmuir*, **14**, 252 (1998)
59. L.M.Bronstein, O.A.Platonova, A.N.Yakunin, I.M.Yanovskaya, P.M.Valetsy, A.T.Dembo, E.S.Obolonkova, E.E.Makhaeva, A.V.Mironov, A.R.Khokhlov. *Colloids Surf., A*, **147**, 221 (1999)
60. D.I.Svergun, E.V.Shtykova, M.B.Kozin, V.V.Volkov, A.T.Dembo, E.V.J.Shtykova, L.M.Bronstein, O.A.Platonova, A.N.Yakunin, P.M.Valetsy, A.R.Khokhlov. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 5242 (2000)
61. Y.Lvov, G.Decher, H.Möhwald. *Langmuir*, **9**, 481 (1993)
62. G.B.Sukhorukov, E.Donath, H.Lichtenfeld, E.Knippel, M.Knippel, A.Budde, H.Mohwald. *Colloids Surf., A*, **137**, 253 (1998)
63. R.A.Caruso, A.Susha, F.Caruso. *Chem. Mater.*, **13**, 400 (2001)
64. H.Xiong, Z.Zhou, Z.Wang, Z.Xi, J.Shen. *Supramol. Sci.*, **5**, 623 (1998)
65. T.C.Wang, M.F.Rubner, R.E.Cohen. *Langmuir*, **18**, 3370 (2002)
66. N.A.Kotov, I.Dekany, J.H.Fendler. *J. Phys. Chem.*, **99**, 13065 (1995)
67. D.K.Lee, Y.S.Kang, C.S.Lee, P.Stroeve. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 7267 (2002)
68. H.S.Mansur, W.L.Vasconcelos, F.Grieser, F.Caruso. *J. Mater. Sci.*, **34**, 5285 (1999)
69. J.Jin, L.S.Li, Y.Q.Tian, Y.J.Zhang, Y.Liu, Y.Y.Zhao, T.S.Shi, T.J.Li. *Thin Solid Films*, **327–329**, 559 (1998)
70. S.Deki, K.Akamatsu, Y.Hatakenaka, M.Mizuhata, A.Kajinami. *Nanostruct. Mater.*, **11**, 59 (1999)
71. G.Bar, S.Rubin, R.W.Cutts, T.N.Taylor, T.A.Zawodzinski Jr. *Langmuir*, **12**, 1172 (1996)
72. M.Zhao, R.M.Crooks. *Adv. Mater.*, **11**, 217 (1999)
73. M.Zhao, R.M.Crooks. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 364 (1999)
74. K.Esumi, A.Suzuki, N.Aihara, K.Usui, K.Torigoe. *Langmuir*, **14**, 3157 (1998)
75. A.Manna, T.Imae, K.Aoi, M.Okada, T.Yogo. *Chem. Mater.*, **13**, 1674 (2001)
76. F.Gröhn, J.Kim, B.J.Bauer, E.J.Amis. *Macromolecules*, **34**, 2179 (2001)
77. F.Gröhn, B.J.Bauer, Y.A.Akpalu, C.L.Jackson, E.J.Amis. *Macromolecules*, **33**, 6042 (2000)
78. R.C.Hedden, B.J.Bauer, A.P.Smith, F.Gröhn, E.Amis. *Polymer*, **43**, 5473 (2002)
79. K.Esumi, T.Hosoya, A.Suzuki, K.Torigoe. *Langmuir*, **16**, 2978 (2000)
80. K.Esumi, T.Hosoya, A.Suzuki, K.Torigoe. *J. Colloid Interface Sci.*, **226**, 346 (2000)
81. K.Esumi, T.Hosoya, A.Suzuki, K.Torigoe. *J. Colloid Interface Sci.*, **229**, 303 (2000)
82. J.J.Michels, J.Huskens, D.N.Reinhoult. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 102 (2002)
83. F.Gröhn, B.J.Bauer, E.J.Amis. *Macromolecules*, **34**, 6701 (2001)
84. R.Velarde-Ortiz, G.Larsen. *Chem. Mater.*, **14**, 858 (2002)
85. M.Benito, O.Rossell, M.Seco, G.Segales. *J. Organomet. Chem.*, **619**, 245 (2001)
86. M.Benito, O.Rossell, M.Seco, G.Segales, V.Maraval, R.Laurent, A.-M.Caminade, J.-P.Majoral. *J. Organomet. Chem.*, **622**, 33 (2001)
87. O.Rossell, M.Seco, A.-M.Caminade, J.-P.Majoral. *Gold Bulletin*, **34**, 88 (2001)
88. А.Л.Волынский, Л.М.Ярышева, О.В.Аржакова, Н.Ф.Бакеев. *Высокомолекулярные соединения*, **33A**, 418 (1991)
89. V.A.Davankov, M.P.Tsyurupa. *React. Polym.*, **13**, 27 (1990)
90. M.P.Tsyurupa, V.A.Davankov. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **18**, 1399 (1980)
91. Н.И.Никонорова, С.В.Стаханова, А.Л.Волынский, Н.Ф.Бакеев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **39**, 1311 (1997)
92. Н.И.Никонорова, Е.С.Трофимчук, П.Г.Елкин, Н.Е.Белова, С.С.Фанченко, А.Л.Волынский, Н.Ф.Бакеев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **44**, 1185 (2002)
93. Н.И.Никонорова, Е.С.Трофимчук, Е.В.Семенова, А.Л.Волынский, Н.Ф.Бакеев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **42**, 1298 (2000)
94. S.N.Sidorov, L.M.Bronstein, V.A.Davankov, M.P.Tsyurupa, S.P.Solodovnikov, P.M.Valetsy, E.A.Wilder, R.J.Spontak. *Chem. Mater.*, **11**, 3210 (1999)
95. С.В.Вонсовский. *Магнетизм*. Наука, Москва, 1971
96. C.P.Bean, J.D.Livingston, P.S.Rodbell. *Acta Metall.*, **5**, 682 (1957)
97. S.N.Sidorov, I.V.Volkov, V.A.Davankov, M.P.Tsyurupa, P.M.Valetsy, L.M.Bronstein, R.Karlinsey, J.W.Zwanziger, V.G.Matveeva, E.M.Sulman, N.V.Lakina, E.A.Wilder, R.J.Spontak. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 10502 (2001)
98. A.N.Parikh, M.A.Schivley, E.Koo, K.Seshadri, D.Aurentz, K.Mueller, D.L.Allara. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 3135 (1997)
99. W.R.Thompson, J.E.Pemberton. *Langmuir*, **11**, 1720 (1995)
100. L.M.Bronstein, D.M.Chernyshov, P.M.Valetsy, E.A.Wilder, R.J.Spontak. *Langmuir*, **16**, 8221 (2000)
101. D.I.Svergun, M.B.Kozin, P.V.Konarev, E.V.Shtykova, V.V.Volkov, D.M.Chernyshov, P.M.Valetsy, L.M.Bronstein. *Chem. Mater.*, **12**, 3552 (2000)
102. L.M.Bronstein, C.Linton, R.Karlinsey, B.Stein, D.I.Svergun, J.W.Zwanziger, R.J.Spontak. *Nano Lett.*, **2**, 873 (2002)
103. J.H.Fendler, Y.Tian. In *Nanoparticles and Nanostructured Films*. (Ed. J.H.Fendler). Wiley-VCH, Weinheim, 1998. P. 429
104. L.D.Rampino, F.F.Nord. *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2745 (1941)
105. K.E.Kavanagh, F.F.Nord. *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 2121 (1943)
106. L.Hernandez, F.F.Nord. *J. Colloid Sci.*, **3**, 363 (1948)
107. W.P.Dunsworth, F.F.Nord. *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4197 (1950)
108. M.Boutonnet, J.Kizling, P.Stenius, G.Maire. *Colloids Surf.*, **5**, 209 (1982)
109. M.Boutonnet, J.Kizling, R.Touroude, G.Maire, P.Stenius. *Appl. Catal.*, **20**, 163 (1986)
110. M.Ohtaki, N.Toshima, M.Komiyama, H.Hirai. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 1433 (1990)
111. A.B.R.Mayer, J.E.Mark. *J. Polym. Sci., Part B*, **35**, 1207 (1997)
112. A.B.R.Mayer, J.E.Mark. *Angew. Makromol. Chem.*, **52**, 268 (1999)
113. J.Dai, M.L.Bruening. *Nano Lett.*, **2**, 497 (2002)
114. E.Sulman, Y.Bodrova, V.Matveeva, N.Semagina, L.Cervený, V.Kurtc, L.Bronstein, O.Platonova, P.Valetsy. *Appl. Catal., A*, **176**, 75 (1999)
115. S.Klingelhöfer, W.Heitz, A.Greiner, S.Oestreich, S.Förster, M.Antonietti. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 10116 (1997)
116. Y.Li, M.A.El-Sayed. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 8938 (2001)
117. M.Zhao, R.M.Crooks. *Chem. Mater.*, **11**, 3379 (1999)
118. E.P.Wohlfarth. In *Magnetism*. (Eds G.T.Rado, H.Suhl). Academic Press, New York, 1963. P. 351
119. L.Gunther. *Phys. World*, **3**, 28 (1990)
120. J.R.Thomas. *J. Appl. Phys.*, **37**, 2914 (1966)
121. O.A.Platonova, L.M.Bronstein, S.P.Solodovnikov, I.M.Yanovskaya, E.S.Obolonkova, P.M.Valetsy, E.Wenz, M.Antonietti. *Colloid Polym. Sci.*, **275**, 426 (1997)
122. B.H.Sohn, R.E.Cohen. *Chem. Mater.*, **9**, 264 (1997)
123. B.H.Sohn, R.E.Cohen, G.C.Papaefthymiou. *J. Magn. Magn. Mater.*, **182**, 216 (1998)
124. R.S.Kane, R.E.Cohen, R.Silbey. *Chem. Mater.*, **11**, 90 (1999)
125. L.H.Hanus, K.Sooklal, C.J.Murphy, H.J.Ploehn. *Langmuir*, **16**, 2621 (2000)
126. J.Huang, K.Sooklal, C.J.Murphy, H.J.Ploehn. *Chem. Mater.*, **11**, 3595 (1999)
127. P.Zhang, S.J.Naftel, T.K.Sham. *J. Appl. Phys.*, **90**, 2755 (2001)
128. W.Sebastian, N.A.Kotov. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 2448 (2002)
129. M.H.Devoret, H.Grabert. In *Single Charge Tunneling Coulomb Blockade Phenomena in Nanostructures*. Plenum, New York, 1992. P. 1
130. K.K.Likharev. *IBM J. Res. Develop.*, **32**, 144 (1988)
131. G.Schön, U.Simon. *Colloid Polym. Sci.*, **273**, 101 (1995)

NANOSTRUCTURED POLYMER SYSTEMS AS NANOREACTORS FOR NANOPARTICLE FORMATION

L.M.Bronstein, S.N.Sidorov, P.M.Valetsy

*A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences
28, Ul. Vavilova, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135–5085*

This review considers the syntheses of polymer nanocomposites containing nanoparticles formed in nanostructured polymer systems, including block copolymers, dendrimers, nanoporous polymers, polyelectrolyte gel-surfactant complexes and multilayer films. It is noted that nanostructures in amphiphilic block copolymers are formed spontaneously both in the bulk (block microsegregation) and in solution (block copolymer micelles). It is shown that nanostructures in polymer systems play the role of nanoreactors for the growing nanoparticles and the nanoparticle size, shape and size distribution are controlled by nanostructure characteristics and synthesis conditions. The catalytic, magnetic and optical properties of these nanostructured polymer nanocomposites are discussed.

Bibliography — 131 references.

Received 16th October 2002