

УДК 541.183.2.678

Металлополимерные нанокомпозиты с контролируемой молекулярной архитектурой

А. Д. Помогайло

АНАТОЛИЙ ДМИТРИЕВИЧ ПОМОГАЙЛО — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией металлополимеров Института проблем химической физики РАН (ИПХФ РАН), член научного совета РАН по катализу. Область научных интересов: химия металлополимеров, катализ полимер-иммобилизованными металлокомплексами, химия наноразмерных частиц и кластеров, гибридные наноструктурные композиции.

142432 Черногловка, Московская обл., Институтский просп., д. 18, ИПХФ РАН, тел. (096)522-77-81, факс (096)515-54-20, E-mail: adpomog@icp.ac.ru

Введение

Лиганд-защищенные наночастицы металлов и их оксидов — интенсивно развиваемая в последние годы область физикохимии наноразмерного состояния. Структурная организация таких наноразмерных частиц — серьезнейшая проблема, без решения которой трудно определить и оптимизировать области их практического использования. Применение полимеров (в том числе и природных) в качестве стабилизаторов наноразмерных частиц имеет продолжительную историю. Стерическая стабилизация наночастиц полимерами рассматривается как экранирование защитным коллоидом. Она создается благодаря тому, что пространственные размеры даже сравнительно низкомолекулярных полимеров сопоставимы с радиусом действия сил лондонского притяжения или превышают его. Попытки количественных оценок стабилизирующей способности полимеров восходят ко временам Фарадея [1]. Необходимость повышения устойчивости нанокомпозитов и контроля за обратимыми переходами в таких системах привлекает все более пристальное внимание к поиску путей управления их морфологией, структурной организацией и архитектурой.

Взаимодействие защитного полимера с наночастицами осуществляется двумя принципиально различными способами — путем физической (процессы, обусловленные силами Ван-дер-Ваальса, дипольными взаимодействиями или слабыми, легко разрушающимися водородными связями) или химической адсорбции. Нековалентное взаимодействие наночастиц с макромолекулой весьма слабо (порядка 10^{-4} Дж/м²); в случае хемосорбции эффективность такого взаимодействия определяется числом полярных групп адсорбированного полимера на единице поверхности независимо от формы макромолекул — развернутой или глобулярной. Разумеется, при этом важно не только присутствие в полимере определенных функциональных групп, но и их интенсивное взаимодействие с поверхностными атомами наночастицы, например, в качестве доноров электронов [2]. Эффективность полимеров как доноров электронов значительно повышается, если они содержат центры специ-

фического взаимодействия, действующие одновременно по механизму зарядовой и стерической стабилизации. Полимеры чаще всего применяются не только в стабилизирующих, но и в ингредиентных концентрациях. В последнем случае говорят о металлополимерных нанокомпозитах.

Хотя линейные гомополимеры оказались очень удобными моделями для изучения теоретических аспектов стабилизации наночастиц, однако чаще для этих целей используют сополимеры. При этом на стабилизирующее действие оказывает влияние не только природа их функциональных групп, но и состав и распределение звеньев в цепи сополимера (статистический, альтернантный, чередующийся, блочный, привитой).

Формирование нанокомпозитов в растворах полимеров

Этот процесс, заключающийся в восстановлении соединений переходных металлов (MX_n) в растворах полимеров, представляет собой сложный многоступенчатый путь образования нанокомпозитов. Как правило такие материалы устойчивы при хранении в сухом воздухе, тогда как при сушке на воздухе или при контакте с влажной продуктой восстановления благородных металлов быстро превращаются в оксиды. Состав композита (долю отложенного вещества), как первый этап его исследования, определяют как с помощью химического анализа, так и по увеличению массы:

$$\Delta m = (m_b - m_p) / m_p$$

где m_b — масса полимера с наночастицами; m_p — масса исходного полимера, которая может достигать в зависимости от исходных концентраций от долей до сотен процентов.

На втором этапе исследования определяют фазовый состав нанокомпозита, характеристики образующегося слоя (толщину, компактность), размеры наночастиц и кристаллитов. Типичная схема формирования пленок восстановлением соединений палладия в 10%-х растворах полиамидомина (в ТГФ или



Рис. 1. Основные стадии формирования наночастиц в растворах полимеров

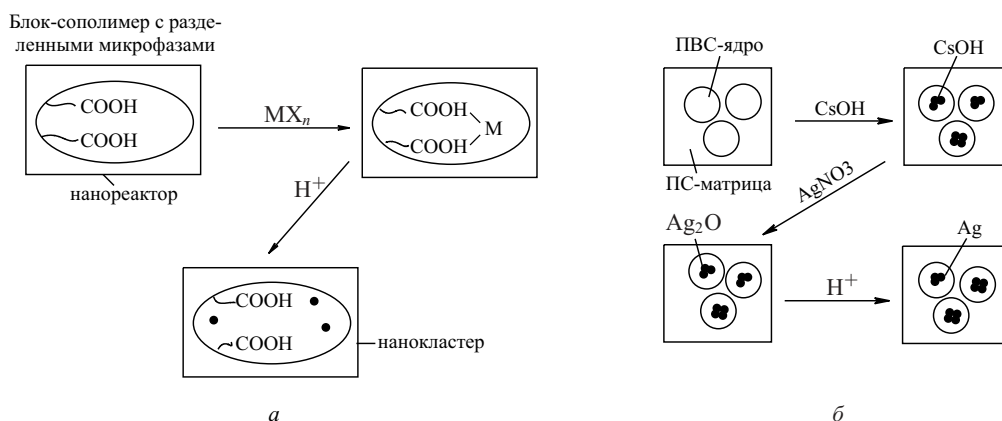


Рис. 2. (а) Принципиальная схема получения блок-сополимера и формирования в нем наноразмерных частиц и (б) схема введения наноразмерных частиц серебра в ПС-блок-ПВС (блок-сополимер стирола и винилового спирта)

в *N*-метилпирролидоне) с помощью NaBH_4 заключается в следующем [3]. Первая стадия состоит в смешении компонентов и в достижении равномерного распределения MX_n в растворе, вероятнее всего, с образованием хелатных структур (рис. 1, точки), вторая — в формировании пленки методом полива из металлополимерного раствора и в медленном (10–15 ч) удалении растворителя до его остаточного содержания 5–10%. В результате образуется метастабильная мембранная пленка, которую отмывают метанолом или водой от исходной соли. Наконец, третья стадия — восстановление — очень быстрая, формирующиеся наночастицы химически связаны с полимерными цепями (см. рис. 1, «жирные» точки). В зависимости от условий получения диаметр частиц Pd составляет 1–3 нм (~36–~960 атомов). Это свидетельствует о том, что за счет хемосорбции восстанавливаемых ионов защитными полимерами возникают благоприятные условия для одновременного появления большого числа зародышей наночастиц. Иными словами, восстанавливаемый металл расходуется преимущественно на формирование зародышей, а на их рост приходится лишь небольшая доля его. Результат этого — образование весьма мелких наночастиц, чему способствует также их высокая агрегативная устойчивость. Для описания процессов формирования наночастиц в растворах металлов развита так называемая теория матричной изоляции, адекватно описывающая зависимость их размеров от условий реакции и природы стабилизирующей матрицы [4].

Молекулярная архитектура наночастиц в блок-сополимерах

Этот тип наноконструктов интересен тем, что в присутствии блок-сополимеров удается реализовать лиганд-

но-контролируемый синтез наночастиц. В органических растворителях многие блок-сополимеры, например поли(стирол-4-винилпиридин), поли(стирол-акриловая кислота) и др., существуют в виде обращенных мицелл: они разделяются (сегрегируют) на микрофазы со сферической, цилиндрической и ламеллярной морфологией [5]. В такой микрофазно разделенной структуре полярному компоненту отводится роль ядра, находящегося внутри оболочки полистирола (ПС). В толуольных мицеллах подобных сополимеров растворяются соли многих металлов, которые нерастворимы в чистом толуоле. Ионы металлов связываются с функциональными группами ядра мицелл путем образования ковалентных или ионных связей. Такое связывание (нагружение) может быть достаточно большим (например, в оптимальных вариантах до 1 г/г полярного сомономера блок-сополимера). При восстановлении генерируются почти калиброванные частицы нанометровых размеров, которые одновременно стабилизируются неполярными блоками этих амфифильных блок-сополимеров (коронай) [6]. При этом наблюдается корреляция между радиусом ионного ядра обратных мицелл и размерами образующихся наноразмерных частиц. Схема получения наноконструктов таким путем показана на рис. 2.

Регулирование структуры таких наноконструктов достигается изменением соотношения между размерами блок-сополимера (общей молекулярной массой, составом) и мицеллярными параметрами (размерами ядро/оболочка, формой, полидисперсностью) и позволяет использовать блок-сополимеры как нанореакторы или темплаты. Для блок-сополимеров важно соотношение между молекулярными массами первого (полярного) и второго (углеводородного) компонентов (M_1 и M_2), что-



Рис. 3. Схема больших мицелл, содержащих наноразмерные частицы

бы обеспечить стерическую стабилизацию: $M_1 \approx nM_2$ (n — число цепей второго компонента). Как правило M_1 находится в пределах 10^4 – 10^5 , а $M_2 \approx 10^3$ – 10^4 .

Важно, что в случае блок-сополимеров стирола и 2-винилпиридина образующееся ядро может подвергаться сшиванию (например, с помощью 1,4-дииндобутана) [7]. Формируются монодисперсные микросферы ламинарной морфологии со структурой «волосатый мяч» (hairy-ball). Толщина набухающего в воде кватернизованного поливинилпиридинового ядра составляет 35 нм, а микродоменное пространство ламинарной фазы 65 нм. Такая структура полимерной фазы позволяет локализовать наночастицы (диаметр 10–20 нм) только в ядре блок-сополимера.

Структурная организация таких систем может быть и более сложной, например, представлять собой мицеллы полимеров. Это сферы микронных размеров высокой полидисперсности, состоящие из ансамбля обращенных мицелл, стабилизированных тонким слоем гидрофильных цепей (рис. 3) [8]. Так, при содержании полярного компонента в сополимере 12 % формируются простые разновидности таких мицелл со средним диаметром 64 нм, включающих 58 обращенных мицелл и 87 стабилизирующих цепей со средней площадью поверхности на одну стабилизирующую цепь 148 нм². Регулирование состава и структуры полимера и сополимера позволяет также осуществлять контроль за формой образующихся наночастиц, например, от квадратной кубической до треугольной тетраэдрической в случае платины.

Гетерогенные композиционные наноматериалы

В системах на основе нерастворимых полимеров процессы получения нанокompозитов существенно усложняются из-за диффузии восстанавливаемых ионов в полимерную матрицу. Этот механизм детально прослежен на примерах формирования наночастиц в пленках стеклообразных или кристаллических полимеров, предварительно деформированных в адсорбционно-активных жидких средах (см. обзор [9]). После такой обработки в матрице, например изотропного изотактического полипропилена, по механизму делокализованного крейзинга возникает пористая структура (объем пор до 45 %, их диаметр 3–6 нм) — система пронизываемых для реагентов взаимопроницающих открытых пор, разделенных участками блочного неориентированного полимера, куда вводятся соли металлов. В порах по методу противоточной

диффузии локализуются наночастицы восстановленного металла, образующиеся через последовательные стадии — проникновение ионов металла и восстановителя в полимерную матрицу, диффузия реагентов, описываемая первым законом Фика, в глубь матрицы и, наконец, сама химическая реакция.

Размер генерируемых наночастиц зависит от условий взаимодействия и параметров пористой структуры полимера и в меньшей степени от природы металла; повышение содержания металла в полимере достигается преимущественно путем роста размеров частиц, а не их числа.

Архитектура таких нанокompозитов и топохимия металлического слоя вдоль поперечного сечения полимерной матрицы определяются шириной реакционной зоны, которая зависит от соотношений между коэффициентом диффузии D и константы скорости химической реакции k . При $D \ll k$ скорость отложения металлических частиц лимитируется скоростью диффузии, при этом ширина реакционной зоны минимальна (рис. 4). При $D \gg k$ ситуация прямо противоположная: реакционная зона распространяется на все поперечное сечение полимерной пленки. Следовательно, регулируя соотношение между этими параметрами (вязкостью раствора, температурой, концентрацией реагентов и др.), можно получать нанокompозитные материалы с различными модельными схемами. Важно, что в зависимости от природы полимерной матрицы при восстановлении ионов металлов могут образовываться нанокompозиты различного химического состава. Например, при восстановлении Cu^{2+} в набухающих матрицах (поливиниловый спирт, целлюлоза и др.) образуется оксид меди, в пористых (полиэтилен, политетрафторэтилен) — преимущественно медь.

Оригинальный путь формирования металлополимеров — высокоскоростное термическое разложение прекурсоров (чаще всего карбонилы металлов) в расплаве полимеров [10]. В расплаве, в отличие от раствора, сохраняется ближний порядок структуры исходного полимера, а имеющиеся в нем пустоты становятся доступными для локализации образующихся частиц. В первую очередь они внедряются в межсферолитные неупорядоченные, более рыхлые области полимерной матрицы, в пространство между ламелями и в центры сферолитов. В таких нанокompозитах наблюдается сильное, на уровне химических связей, взаимодействие между

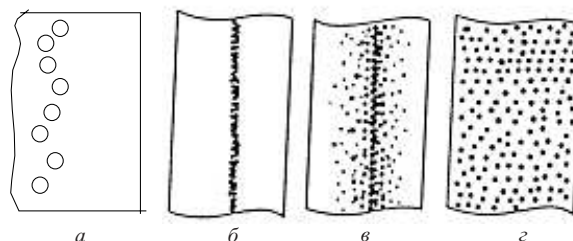


Рис. 4. Модельные схемы поперечного сечения нанокompозита.

Точки — наноразмерные частицы; (а) — узкая приповерхностная реакционная зона; (б) — узкая внутренняя реакционная зона (ширина реакционной зоны минимальна); (в) — широкая реакционная зона; (г) — реакционная зона распространена на все поперечное сечение

наночастицами и полимерными цепями. Это затрудняет сегментальное движение аморфной фазы из-за уменьшения свободного объема и образования прочных структурных сеток, сшивающих цепи; матрица становится более жесткой. На примере кобальтсодержащих нанокомпозитов показано, что их структура включает изолированное в полимерной матрице металлическое ядро с небольшой оксидной оболочкой (3–10 нм).

Вероятно, к этому же типу нанокомпозитов следует отнести и материалы на основе полимеров привитого типа. Хотя сам метод прививочной полимеризации мономеров с лиганд-несущими функциональными группами был разработан для иммобилизации металлокомплексов [11], он в равной степени может быть использован для получения нанокомпозитов. Свойства таких «двухслойных» макропористых материалов (своеобразных блок-сополимеров) определяются локализацией привитого слоя на поверхности полимера-подложки (оптимальный вариант полиэтилен, полипропилен, политетрафторэтилен, полистирол) в виде как тонких пленок, так и высокодисперсных порошков. Для этих целей необходима прививка небольших количеств функционализованного мономера (акриловой кислоты, аллилового спирта, метилметакрилата, винилпиридина и др.). Оптимальная толщина привитого слоя обычно не превышает 10–30 нм. На рис. 5 показана схема принципиальных превращений в привитом слое на примере высокодисперсного порошка (размер частиц 100–200 мкм) полиэтилена (ПЭ), поверхность которого модифицирована методом газофазной прививочной полимеризации акриловой кислоты (АК) (ПЭ-пр-ПАК). В случае полимерной подложки в виде пленочного материала такой подход может оказаться эффективным для металлизации пластмасс. Заметим, однако, что в привитом слое, как и в крейзованных полимерах, по крайней мере при формировании наночастиц меди, наблюдается обратимость реакции: за счет образования гальванической пары $\text{Cu}^0 / \text{Cu}^{2+}$ наночастицы с размерами менее 3 нм со временем (несколько часов) окисляются и превращаются в моноядерные комплексы с миграцией ионов меди, характерный металлический блеск полимерных частиц исчезает.

Наногетерогенными композиционными материалами являются и продукты, полученные восстановлением ионов металлов в нанопорах полимеров как в наноректорах, например в ионообменных смолах. В них поры выполняют функции транспортных артерий для проникновения наноразмерных частиц или их прекурсоров в приповерхностный слой полимера. По размерам они делятся на три типа: микропоры ($r < 1,5$ нм), мезопоры, или переходные поры ($r = 1,5\text{--}30$ нм) и макропоры ($r = 30\text{--}6400$ нм). Кроме того, поры делятся на замкнутые (изолированные друг от друга и не имеющие выхода на поверхность) и сквозные (каналы, связанные друг с другом и с поверхностью). Полимеры как правило содержат поры самых разных типов и размеров. Хотя систематические исследования по формированию наночастиц в порах полимеров и отсутствуют, это направление будет интенсивно развиваться, например, для синтеза эффективных гетерогенных катализаторов. В этой связи отметим, что закрепленные по методу ионного обмена на полностью фторированной смоле Nafion соединения Rh, Ru и Pt восстанавливаются в токе H_2 при 473 К и получают металлические кластеры с размерами

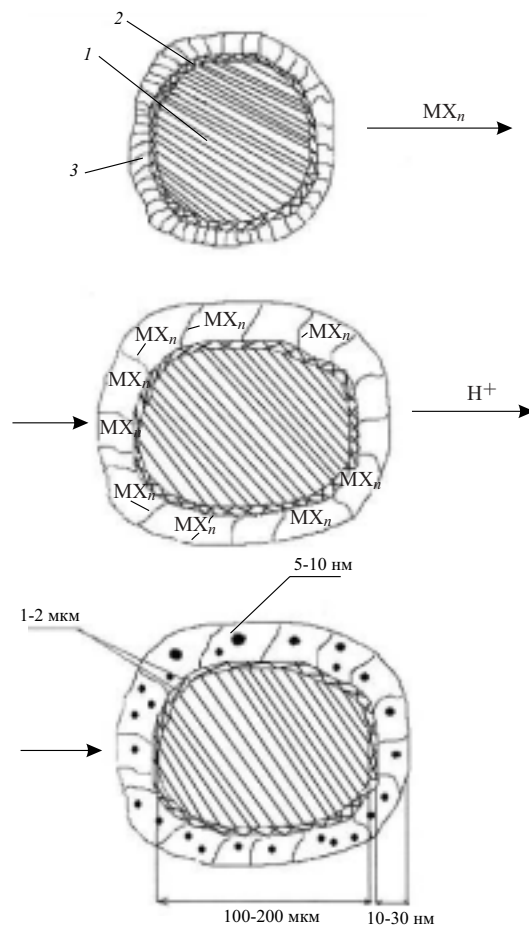


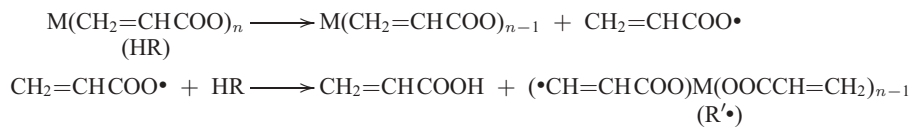
Рис. 5. Принципиальная схема формирования наночастиц в привитом слое: 1 — полиэтилен; 2 — промежуточный слой; 3 — привитая ПАК

2,8; 3,3 и 3,4 нм соответственно [12]. Это же относится и к стабилизации никеля Реня и др.

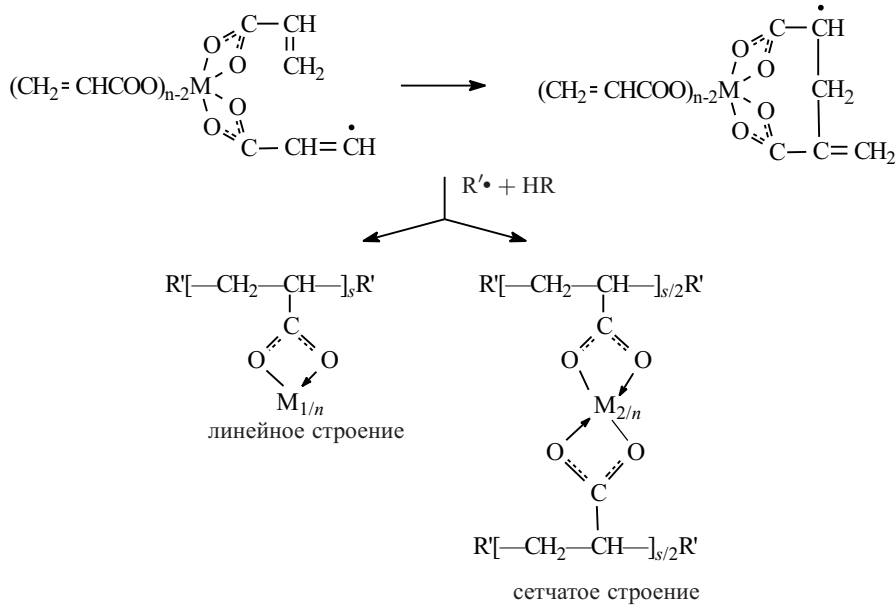
Нанокомпозиты, получаемые на стадии полимеризации (поликонденсации)

Поиск и исследование саморегулирующихся систем, в которых одновременно протекают синтез полимерной матрицы и процесс зарождения и роста наночастиц, может стать наилучшим решением задачи стабилизации наночастиц полимерами и их структурной организации. Другими словами, речь идет о разработке методов создания нанокомпозитов с архитектурой «микрокапсулированная наночастица в полимерной оболочке», образованной *in situ*. Это осуществляется генерированием в полимеризующихся матрицах кластерных дисперсий, тем самым ограничивающих рост наночастиц. Пути для этого могут быть самые разные: полимеризация винильных мономеров в ходе интенсивного механического диспергирования металлов (инициаторами служат свежесформированные поверхности металлов), введение в полимеризующуюся систему металлорганических соединений, которые разлагаются при температуре, близкой к температуре полимеризации, совместное γ -облучение прекурсора и мономера при комнатной температуре, полимеризация металлсодержащих мономеров и др. Основные стадии подобных подходов — растворение соли металла

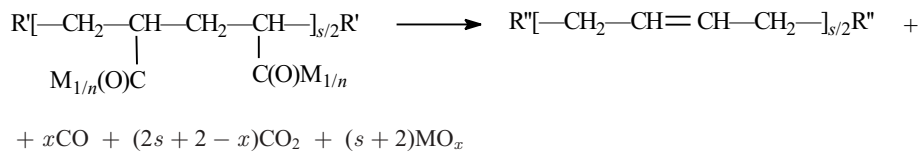
Инициирование:



Полимеризация



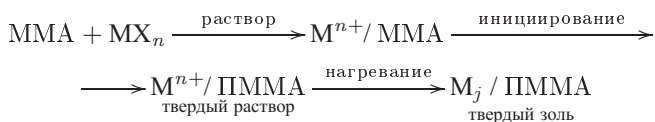
Декарбокислирование



$\text{R}'' - \dot{\text{C}}\text{H} = \text{CH} - \text{CH} = \dot{\text{C}}\text{H} -$ обедненный водородом декарбокислированный фрагмент; MO_x — металл ($x = 0$) или его оксид ($x > 0$)

Схема 1

и инициатора в мономере (на примере метилметакрилата (ММА)), блочная полимеризация при определенной температуре и, наконец, формирование нанокомпозита, чаще всего постнагреванием выделенных продуктов:



j — число атомов металла в наночастице.

Толщина полимерной оболочки в таких нанокомпозитах регулируется концентрационными соотношениями и условиями полимеризации. Основные сложности на этом пути (особенно в случае длительных процессов отверждения эпоксидных, формальдегидных и других смол) — обеспечение седиментационной устойчивости в системах мономер–наночастица, а также необходимость учета внутренних напряжений, возникающих в таких системах.

Интересный вариант получения нанокомпозитов по такому пути — твердофазная полимеризация в сочетании с термическими превращениями металлсодержащих мономеров [13]. К последним относят металлокомплексы, лигандное окружение которых включает одну или несколько групп с кратными связями, способными к полимеризации [14]. Наиболее изучены в этом отношении соли переходных металлов и непердельных карбоновых кислот (акрилаты, малеаты и др.), термические превращения которых протекают через три основные последовательные температурно-разделенные макростадии: во-первых, дегидратация (десольватация) исходных мономеров (303–473 К), во-вторых, твердофазная гомо- и сополимеризация дегидратированного мономера (473–525 К) и, наконец, декарбокислирование образовавшегося полимера до металлсодержащей фазы и стабилизирующей ее бескислородной полимерной матрицы (при $T > 523$ К). Этот процесс (после дегидратации) представлен на схеме 1.


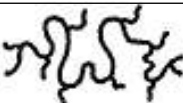
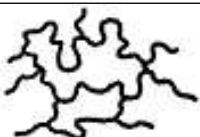


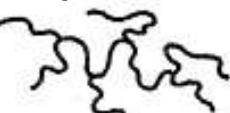
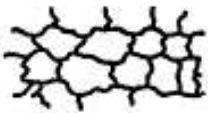
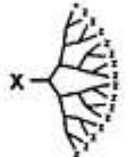






Линейные	Разветвленные	Сшитые	Дендримеры
 гибкий клубок	 статистические короткие разветвления	 редкосшитые	 сверхразветвленный (неидеальный дендрон)
 жесткий стержень	 статистические длинные разветвления	 густосшитые	 идеальный дендрон
 цикл	 регулярные гребнеобразные разветвления	 взаимопроникающие сетки	 дендример
 полиротаксан	 регулярные звездчатые разветвления		

Рис. 6. Архитектура макромолекул

Температура термолитза на заключительной стадии процесса вкпе с кинетическими измерениями в ходе его (количество и состав газовой выделения) позволяют регулировать морфологию, топографию и дисперсность образующихся продуктов. Наблюдаются электронно-плотные металлсодержащие частицы с формой, близкой к сферической, присутствующие как индивидуально, так и в виде агрегатов из 3–10 частиц и достаточно равномерно распределенные по пространству менее электронно-плотной матрицы. Они характеризуются сравнительно узким распределением по размерам со средним диаметром 4–9 нм и расстоянием в матрице между этими частицами 8–10 нм. Вероятно, можно ожидать существенных успехов в направлении контролируемого термолитза биметаллических мономеров такого типа, например сокристаллизатов мономеров из различных металлов [15].

Архитектура нанокомпозитов на основе дендритных полимеров

Нанокомпозиты, рассмотренные выше, уже нашли или находят сравнительно широкое применение (см., например, [2]). В последние годы интенсивно исследуются новые типы нанокомпозитов с необычной архитектурой, определяющей необычную структуру сильно разветвленных полимеров. Их место в системе макромолекулярной архитектуры представлено на рис. 6. Особое внимание в ней отводится дендримерам — новому классу регулярных полимеров, которые характеризуются исходящей из одного центра древовидной структурой, большим числом центров ветвления и отсутствием замкнутых циклов [16]. Иногда их называют каскадными полимерами или полимерами с контролируемой молекулярной архитектурой [17]. Наиболее часто для этих целей используют полиамидоимин или полипропиленимин

с диаминобутановым ядром. Особая роль в таких образованиях отводится концевым фрагментам, число которых экспоненциально возрастает с номером генерации. Известны также металлорганические производные дендримеров [18] и их многочисленные макромолекулярные металлокомплексы (например, комплексы рутения, палладия, платины и др.) [19]. Однако внутри некоторых дендримеров имеются довольно большие полости, что позволяет использовать их в качестве «молекулярных контейнеров». Они и явились основой для конструирования дендример-темплатных нанокомпозитов [20]. На примере полиамидоимина четвертой генерации образование дендримера по расходящемуся типу и медьсодержащего нанокомпозита на его основе представлено на рис. 7. На первой стадии Cu^{2+} образует макрокомплекс с полиамидоимином, а при восстановлении гидразингидратом — наночастицы Cu^0 размером 2–4 нм, диаметр дендримера 4,5–6 нм. Наночастицы меди, темплатно синтезируемые в дендримерном нанореакторе, стабильны более трех месяцев при комнатной температуре в отсутствие кислорода. Динамика образования наночастиц Cu^0 в дендримерах полипропиленимина (Am_n) с диаминобутановым ядром (ДАБ) как функция генерации исследовалась различными физико-химическими методами [21], в том числе и EXAFS. Действительно, на первой стадии формируется комплекс ДАБ- Am_n - $\text{Cu}(\text{II})_x$ ($n = 4, 8, 16, 32, 64$; $x = n / 2$). Геометрия трипропилендиаминового комплекса $\text{Cu}(\text{II})$ с концевыми группами любой генерации дендримера повторяется — квадратная пирамида с тремя атомами азота и двумя (в том числе и аксиальным) атомами кислорода. При восстановлении макрокомплекса с помощью NaBH_4 образуется кластер ДАБ- Am_n - Cu^0 , причем наблюдается систематическое уменьшение размеров формирующихся кластеров с повышением генера-

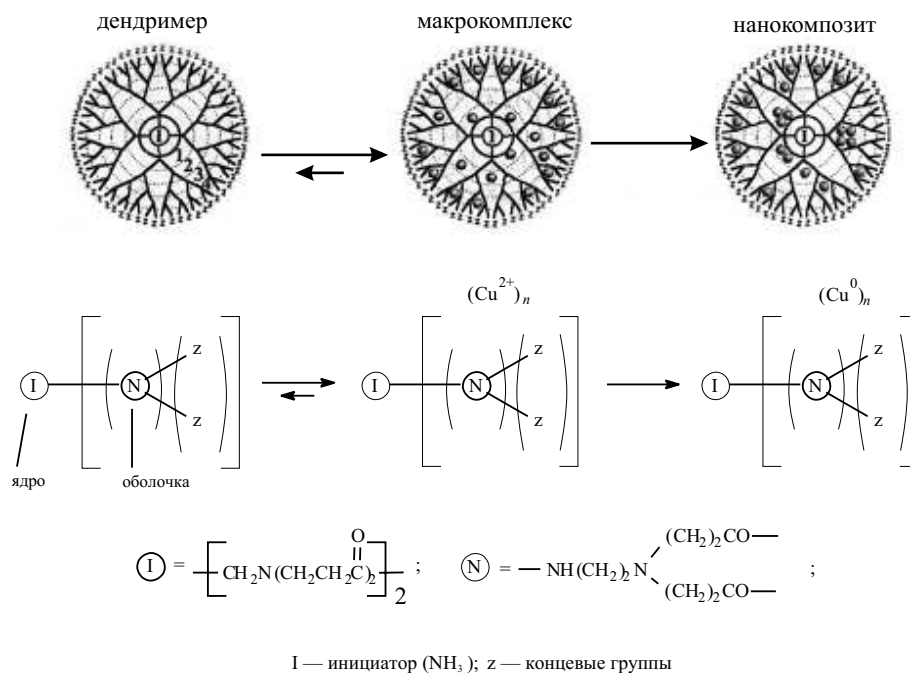


Рис. 7. Стадии формирования дендримерного наноккомпозита (на основе полиамидоимина и Cu^{2+})

ции дендримера, а размер кластеров является функцией отношения n/x . Кластеры такого типа монодисперсны, с очень маленькими размерами, например, при $n = 64$, $x = 16$ $r_{\text{класт}} = 0,80 \pm 0,16$ нм.

Для получения дендрон-стабилизированных наночастиц с высокой стабильностью и узким распределением по размерам представляют интерес и дендримеры, функционализованные специфическими группами, например тиольными для наночастиц золота [22]. В этом случае дендримеру отводится двойственная роль: как стабилизирующего агента, так и перманентного селективного лиганда, формирующего оболочку вокруг наночастиц Au. Схема дендрон-стабилизированных наночастиц (генерации 1–3) приведена на рис. 8. И в этом случае наблюдается образование наночастиц с очень узким распределением, например, в случае дендримера второй генерации, наночастиц с монодисперсным ядром $2,4 \pm 0,2$ нм. Важно, что для приготовления наноккомпозитов могут быть использованы не только индивидуальные дендримеры, но и их диспергированные смеси с полимерными матрицами, что позволяет создавать новые типы полимер-неорганических наноматериалов. Например, введение высших генераций полиамидоиминов в воде в набухшие полимерные сетки поли(2-гидроксиэтилметакрилата), добавление в такую композицию ионов Cu^{2+} , Au^{3+} или Pt^{4+} , которые комплексно связываются с дендримером [23], и последующее восстановление ионов металла приводят к возникновению нового типа органо-неорганического гибридного материала.

Наконец, отметим, что дендримеры — объекты супрамолекулярной химии, микроструктура наноккомпозитов на их основе определяется наличием ван-дер-ваальсовых, слабых водородных или гидрофильно-гидрофобных взаимодействий. Их превращения носят темплато направленный самоорганизующий характер, подобный биологическим процессам. Эти исследования развива-

ются очень интенсивно. Здесь выделим стратегию сборки крупных, самоорганизованных наночастиц последовательным отложением отрицательно заряженных макромолекул на положительно заряженных металлокомплексах [24]. В качестве темплата использовали положительно заряженный полистирол (стабилизированный цетилтриметиламмонием) с диаметром 73 ± 14 нм, на котором последовательной адсорбцией полистиролсульфоната и комплекса Fe^{2+} с замещенным терпиридином (рис. 9) (с повторяющимися стадиями центрифугирования и отмывки полиэлектролита) получали наноккомпозит, каждый слой которого содержит 7600 ионов металла. Несомненно, методы, основанные на послойном отложении (layer-by-layer technique), будут интенсивно развиваться.

Самоорганизованные гибридные наноккомпозиты — пленки Ленгмюра-Блоджетт

Еще одним типом перспективных материалов с необычной архитектурой являются металлсодержащие наночастицы в пленках Ленгмюра-Блоджетт. Это двухмерные (2D) композиционные материалы, размеры элементов которых как правило не превышают 2–10 нм [25]. Несмотря на то, что это направление лишь начинает развиваться, уже разработаны методологические подходы, технология Ленгмюра-Блоджетт модифицирована для введения в самоорганизованные полимолекулярные слои различных сенсорных групп или их прекурсоров [26], а также металлокомплексов и наночастиц. Многие ограничения такой техники преодолеваются применением полимерных пленок; влияние состава и строения полимеров и сополимеров и условий на формирование, свойства и структурную организацию монослоев таких пленок проанализированы в обзоре [27].

Для получения регулярных ансамблей по типу организованных в мультислоях пленок Ленгмюра-Блоджетт

гекторит и монтмориллонит (со структурой типа слюды), состоят из чередующихся слоев катионов и отрицательно заряженных слоев силикатов. Такие слои «хозяина» с регулируемыми системами перколяционных пор и каналов легко образуют соединения включения, в том числе и в случае молекул мономера в качестве «гостей».

Структура нанокompозитов, получаемых золь-гель синтезом (путем контролируемого гидролиза алкокси-производных Si, Ti, Zr, Al и др.) в присутствии органических полимеров (чаще всего поли(*n*-бутилакрилат), поливинилпирролидон, полидиметилакриламид и др. [2]) определяется межфазными взаимодействиями между неорганическим и полимерным компонентами. Такие материалы делятся на два основных типа. К первому из них относятся аморфные неорганические нанокompозиты, формирующиеся *in situ* путем реакций гидролиз-конденсация в растворе полимера; альтернативный путь — внедрение полимера (или его прекурсора) в оксогель при смешении или импрегнировании полимера внутрь пор сетки оксидного ксерогеля, однако при этом может происходить неконтролируемое разделение фаз со всеми вытекающими из этого последствиями. Ко второму типу могут быть отнесены нанокompозиты, в которых органические молекулы или полимеры внедрены в качестве *гостей* в структуры, получаемые в том числе и методами золь-гель синтеза и обладающие интеркаляционными свойствами. Одним из характерных примеров может служить V_2O_5 , в межплоскостное расстояние которого внедряется из водного раствора полиэтиленоксид (в этом случае оно увеличивается до 1,32 нм) [33]. Еще более удобный способ — внедрение в этот гель мономеров (анилина, пиррола, тиофена и др.) с их постинтеркаляционной окислительной полимеризацией [34]. В этом направлении следует выделить гибридные сетчатые нанокompозиты, в которых неорганический и полимерный компоненты связаны сильными ковалентными или ионными химическими связями. Эти материалы получают последовательным образованием вторичных сеток в предварительно синтезированных первичных, которые при этом должны быть соответствующим образом функционализированы. Развиваются и подходы, основанные на одновременной генерации двух различных сеток (в том числе и взаимопроникающих) из молекулярных прекурсоров, имеющих одновременно органическую и неорганическую функциональность и реагирующих по различным механизмам (например, полиприсоединение, поликонденсация, гидролиз-конденсация и т. п.). Такие подходы особо плодотворны для использования золь-гель техники в осуществлении темплатных синтезов. Под последними понимаются процессы формирования продуктов методом сборки из простых компонентов, протекающие в условиях строго определенной стереохимической ориентации реагентов в малом реакционном объеме, благодаря которому возможно большее сближение реагирующих молекул по сравнению с реакциями в растворе или в твердой фазе. Примерами этого могут служить темплатные методы получения наночастиц в микро- и нанопористых мембранах Al_2O_3 , нанотрубках, волокнах и др. [35].

Важно, что окислительная полимеризация анилина, пиррола или тиофена, интеркалированных в слоистые алюмосиликаты, V_2O_5 , MoO_3 , а также в некоторые галогениды металлов (например, $FeOCl$, $\alpha-RuCl_3$) [36] дает

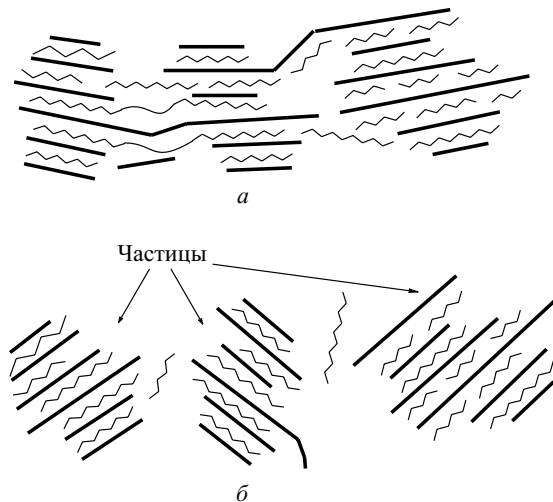


Рис. 11. Схематическая иллюстрация структурных различий на нанометровом уровне образов с разной морфологией, полученных интеркаляционной полимеризацией в V_2O_5 *in situ* в виде (а) пленки и (б) порошка

высокоориентированные слои *гость*—*хозяин* и приводит к образованию полисопряженных анизотропных полимеров (рис. 11). Наконец, по архитектуре и свойствам пор интеркаляционные системы могут быть разделены на системы с жесткими (поры с постоянным объемом, параллельной изоляцией каналов решетки) и сообщающимися каналами сетки. Концентрирование и пространственное расположение *гостей* в них определяются топологией и химической природой внутренней поверхности *хозяина*. В таких матрицах наблюдается селективное интеркаляционное поведение (по типу молекулярных сит). Другой тип — низкоразмерная решетка *хозяина* (со слоистой или цепной структурой, металлофосфаты), обеспечивающая «гибкие» поры, размерность которых может адаптироваться к размерностям *гостя*. Разумеется, интеркаляционная химия определяется как характером пор, так и природой *гостя* и *хозяина* (в основном, полупроводниковыми, кислотно-основными и обменными свойствами).

Заключение

В настоящем обзоре проанализирована архитектура как широко распространенных металлополимерных нанокompозитов, так и новых материалов, перспективность которых не вызывает сомнений. Разнообразие архитектурных решений таких самоорганизованных систем есть отражение неповторимого многообразия природных объектов вкупе с синтетическими возможностями нанохимии. Появился даже термин «супрамолекулярная архитектура» [37]. Почти все архитектурные формы, рассмотренные выше (включая и образующиеся в методах золь-гель, в тонкослойных пленках), используются в природе для формирования наночастиц в биополимерах и их аналогах. В первую очередь это относится к таким супрамолекулярным полифункциональным системам, как ферменты, липосомы, клетки. Процессы формирования

нанокomпозитов во многом сродни биоминерализации, биосорбции и др.

Первостепенной проблемой как в синтетических, так и в природных нанокomпозитах является установление взаимосвязи между молекулярной архитектурой и свойствами генерируемых материалов, представляющей собой, по существу часть большой фундаментальной проблемы состав—структура—свойство. По-видимому, один из подходов к решению этой проблемы — исследование каталитических свойств в различных реакциях органического синтеза полимер-иммобилизованных наночастиц как функции молекулярной архитектуры.

* * *

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 01-03-33257).

Приношу свою благодарность профессору Р. А. Андриевскому, обратившему мое внимание на эту проблему.

ЛИТЕРАТУРА

1. Faraday M. Philos. Trans. R. Soc. London, 1857, v. 147, p. 145–153.
2. Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000, 672 с.
3. Troger L., Hönnefeld H., Nunes S. e. a. J. Phys. Chem., B, 1997, v. 101, p. 1279–1291.
4. Литманович О. Е., Паписов И. М. Высокомолек. соед. Сер. А, 1999, т. 41, с. 1824–1830; Литманович О. Е., Елисеева Е. А., Литманович А. А., Паписов И. М. Там же. Сер. А, 2001, т. 43, с. 1315–1320.
5. Helfand E., Wasserman Z. R. Macromolecules, 1976, v. 9, p. 879; 1978, v. 11, p. 960; 1980, v. 13, p. 994.
6. Moffitt M., Vali H., Eisenberg A. Chem. Mater., 1998, v. 10, p. 102; Clay R. T., Cohen R. E. Supramolec. Sci., 1995, v. 2, p. 183.
7. Saito R., Okamura S., Ishizu K. Polymer, 1992, v. 33, p. 1099; 1995, v. 36, p. 4515; 1996, v. 37, p. 5255.
8. Zhang L., Eisenberg A. Science, 1995, v. 268, p. 1728; J. Am. Chem. Soc., 1996, v. 118, p. 3168–3181.
9. Волынский А. Л., Трофимчук Е. С., Никонова Н. И., Бакеев Н. Ф. Ж. общ. химии, 2002, т. 72, с. 575–590.
10. Губин С. П., Кособудский И. Д. Успехи химии, 1983, т. 52, с. 1350; Юрков Г. Ю., Губин С. П., Панкратов Д. А. и др. Неорг. материалы, 2002, т. 38, с. 186–195.
11. Помогайло А. Д. Полимерные иммобилизованные металло-комплексные катализаторы. М.: Наука, 1988, 303 с.
12. Chryssicos G. D., Mattera V. D., Jr., Tsatsas A. T., Risen W. N. Jr. J. Catal., 1985, v. 93, p. 430.
13. Rozenberg A. S., Dzhardimalieva G. I., Pomogailo A. D. Polym. Adv. Technol., 1998, v. 9, p. 527–535.
14. Pomogailo A. D., Savost'yanov V. S. Synthesis and Polymerization of Metal-Containing Monomers. Boca Raton: CRC Press, 1994, 164 p.
15. Pomogailo A. D., Rozenberg A. S., Dzhardimalieva G. I., Leonowicz M. Adv. Mat. Sci., 2001, v. 1, p. 19–27.
16. Tomalia D. A., Dvornic P. R. In: The Polymeric Materials Encyclopedia. Ed. J. C. Salamone Boca Raton: CRC Press, 1996, v. 3, p. 1814–1830.
17. Wooley K. L., Hawker C. J., Frechet J. M. J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1991, № 5, p. 1059–1076.
18. Hearshaw M. A., Moss J. R. Chem. Commun., 1999, № 1, p. 1–8.
19. Zeng F., Zimmerman S. C. Chem. Rev., 1997, v. 97, p. 1681–1712.
20. Balogh L., Tomalia D. A. J. Am. Chem. Soc., 1998, v. 120, p. 7355–7356; Zhao M., Sun L., Crooks R. M. Ibid., 1998, v. 120, p. 4877–4878.
21. Floriano P. N., Noble C. O., IV, Schoonmaker J. M. e. a. Ibid., 2001, v. 123, p. 10545.
22. Kim M.-K., Jeon Y.-M., Jeon W. S. e. a. Chem. Commun., 2001, № 7, p. 667–668.
23. Gröhn F., Kim G., Bauer B. J., Amis E. J. Macromolecules, 2001, v. 34, p. 2179.
24. Kurth D. G., Caruso F., Schöler G. Chem. Commun., 1999, № 16, p. 1579–1580.
25. Помогайло А. Д. Успехи химии, 2000, т. 69, с. 60–89; 1997, т. 66, с. 750–791.
26. Langmuir-Blodgett films. Ed. G. Roberts. N.Y.: Plenum Press, 1990.
27. Арсланов В. В. Успехи химии, 1994, т. 63, с. 3–42.
28. Shin H., Collins R. J., De Juique M. R. e. a. J. Mater. Res., 1995, v. 10, p. 692.
29. Liu Y., Wang A., Claus R. J. Phys. Chem., B, 1997, v. 101, p. 1385–1388.
30. Jeong H., Lee B.-I., Cho W. J., Ha C.-S. Polymer, 2000, v. 41, p. 5525.
31. Riul A., Jr., Dos Santos D. S., Jr., Wohnrath K. e. a. Langmuir, 2002, v. 18, p. 239.
32. Ferreira M., Wohnrathh K., Torresi R. M. e. a. Ibid., 2002, v. 18, p. 540.
33. Ruiz-Hitzky E., Aranda P., Casal B. J. Mater. Chem., 1992, v. 2, p. 581.
34. Kanatzidis M. G., Wu C.-G., Marcy H. O., Kannewurf C. R. J. Am. Chem. Soc., 1989, v. 111, p. 4139–4141; Chem. Mater., 1990, v. 2, p. 221.
35. Lakshmi, C. J. Patrissi B. B., Martin C. R. Chem. Matter., 1997, v. 9, p. 2544.
36. Wang L., Rocci-Lane M., Brazis P. e. a. J. Am. Chem. Soc., 2000, v. 122, p. 6629.
37. Supramolecular Architecture: Synthetic Control in Thin Films and Solids. Ed. T. Bein. ACS Symposium Series 499. ACS, Washington, DC, 1992.