

УДК 541.732

НАНОРАЗМЕРНЫЕ АГРЕГАТЫ СЕРЕБРА С ТИХОЛЕСТЕРИНОМ

А.А. Беляев, Т.И. Шабатина, Г.Б. Сергеев

(кафедра химической кинетики; e-mail: tatyanaashabatina@yandex.ru)

Получены линейные агрегаты, включающие наноразмерные частицы серебра ($d = 2,5 \pm 0,5$ нм), стабилизированные в холестерической мезофазе тиохолестерина, формируемой охлаждением из изотропного состояния. Состав и структура агрегатов установлены методами ИК-Фурье, УФ-видимой спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции. Изучены оптические свойства систем серебро–тиохолестерин и серебро–тиохолестерин–толуол.

Ключевые слова: наночастицы серебра, тиохолестерин, упорядоченные ансамбли, оптические свойства.

Наногибридные системы, включающие частицы металлов, стабилизированных органическими лигандами либо внедренных в органические или полимерные матрицы, привлекают интерес исследователей благодаря уникальным квантово-размерным свойствам и возможности применения в таких областях, как микроэлектроника, оптика, катализ, системы записи и хранения информации [1–5]. Физические и химические свойства наногибридных систем зависят как от размера и формы структурных единиц – наночастиц, так и от способа их организации в единую структуру [6, 7]. Разработка методов синтеза наногибридных агрегатов с разной упорядоченностью частиц одинакового размера – важная задача современной нанохимии.

Для синтеза наночастиц определенного размера необходимо физически или химически изолировать наночастицы друг от друга и от внешнего окружения с целью предотвращения агрегации [8]. Стабильность таких систем достигается за счет введения функционализированных органических лигандов (длинноцепочечных арил- и алкилтиолов, органических аминов, спиртов и др.) способных к специфическим взаимодействиям с поверхностью наночастиц. Дополнительная супрамолекулярная организация молекул лигандов позволяет использовать получаемые наночастицы для формирования 1D-, 2D- и 3D-упорядоченных агрегатов. Такие агрегаты могут отличаться по своим свойствам от индивидуальных частиц [9].

Экспериментальная часть

Для получения стабилизированных частиц серебра использовали метод, основанный на переносе комплекса Ag^+ из водной в органическую среду в двухфаз-

ной системе (жидкость–жидкость) с последующим восстановлением борогидридом натрия в присутствии поверхностно-активного вещества тетра-*n*-октиламмония бромида и стабилизирующего органического тиольного лиганда [10]. В модифицированной нами методике в качестве источника ионов серебра использовали нитрат серебра, а в качестве стабилизирующих лигандов – тиохолестерин, а для сравнения – додекантиол. Образцы получали следующим образом. Готовили три раствора: I – водный раствор нитрата серебра, полученный из 0,0191 г ($1,124 \times 10^{-4}$ моль) нитрата и 3,75 мл воды; II – раствор тетра-*n*-октиламмония бромида (ТОАБ) 0,2734 г ($5,0 \times 10^{-4}$ моль) в 10 мл толуола; III – водный раствор борогидрида натрия 0,0472 г ($1,25 \times 10^{-3}$ моль) в 3,125 мл воды. Раствор II добавляли по каплям в раствор I при постоянном перемешивании. После добавления смесь перемешивали в течение 10 мин и отделяли органический слой для дальнейшего синтеза. При непрерывном перемешивании добавляли 25,5 мл ($1,05 \times 10^{-4}$ моль) додекантиола или тиохолестерин (соотношение концентраций тиола и серебра составило 1:1). В полученный раствор очень быстро добавляли раствор III. Смесь перемешивали в течение 3 ч, органическую часть отделяли, добавляли 40 мл этанола и помещали в холодильник при -18°C для осаждения наночастиц. Полученный осадок центрифугировали и промывали этанолом для удаления избытка реагентов. Полученные наночастицы пересольватировали в толуол для проведения спектроскопических анализов. В случае тиохолестерина осаждения наночастиц не проводили.

Спектры ИК-Фурье образцов регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре “ИКАР” (ФИАН, Москва),

а оптические спектры – на спектрометре “*Specord M 40*” (“*Carl Zeiss*”, Германия). Качественный и количественный состав образцов изучали методом электронной дифракции и химическим анализом на спектрометре “*ICP-MS*”. Структуру формирующихся образцов и размер стабилизированных частиц серебра исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии.

Результаты и обсуждение

Полученные на первой стадии тройные системы серебро–додецилтиол–толуол и серебро–тиохолестерин–толуол были охарактеризованы методами ИК-Фурье и оптической спектроскопии. В ИК-спектрах образцов отсутствует полоса, характерная для S–H-колебаний при $\nu = 2540\text{--}2590\text{ см}^{-1}$, и присутствует полоса, характерная для колебаний S–CH₂-группы при $\nu = 1415\text{--}1440\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о практически валентном взаимодействии тиольной группы лиганда с поверхностью наночастиц серебра и о формировании алкилтиольного слоя на поверхности час-

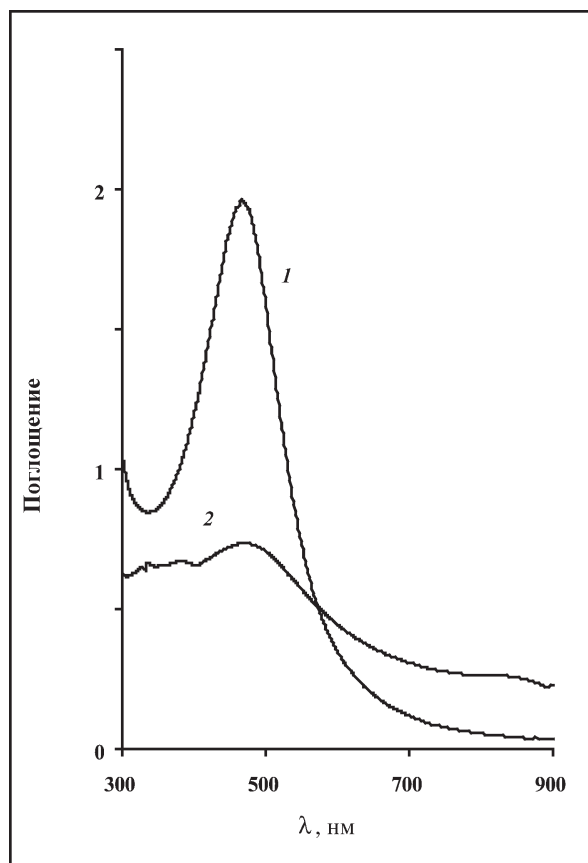


Рис. 1. Оптический спектр плазмонного поглощения наноразмерных частиц серебра, стабилизированных тиюхолестерином в толуольном растворе (1) и наноагрегатов серебра, формируемых в пленках тиюхолестерина (2)

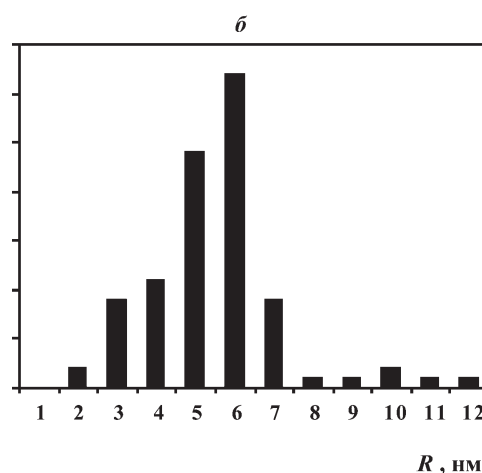
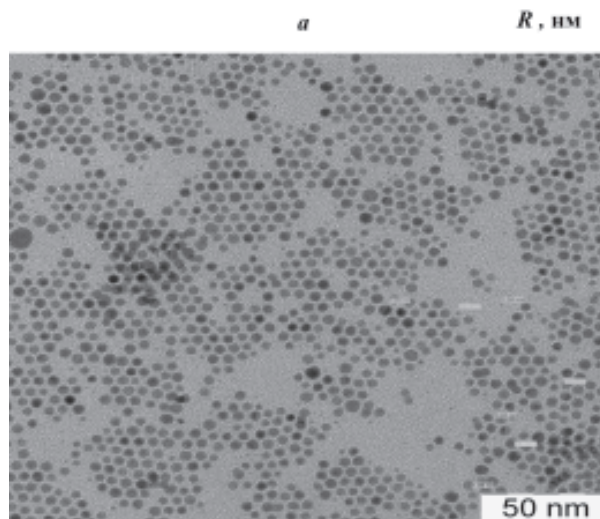


Рис. 2. Электронная микрофотография наночастиц серебра стабилизированных додецилтиолом (а), гистограмма распределения частиц по размерам (б)

тиц металла [11, 12]. В оптических спектрах толуольных растворов имеет место интенсивная полоса плазмонного резонанса наночастиц серебра при 420–450 нм (рис. 1, кривая 1).

Удаление толуола из образцов приводит к формированию двумерных регулярных структур на поверхности подложки в случае додецилтиола и гибридных наноагрегатов серебро–тиохолестерин в холестерической мезофазе. На рис. 1 (кривая 2) приведены оптические спектры системы серебро–тиохолестерин. Данные дифференциального термического анализа свидетельствуют о возникновении холестерической мезофазы при понижении температуры образца серебро–тиохолестерин от 60 до 20°C. На рис. 2, 3 для сравнения приведены электронные микрофотографии наночастиц серебра, стабилизированных в толуольных растворах додецилтиолом и тиюхолестерином, а на рис. 4, 5 – электронные микрофотографии образцов

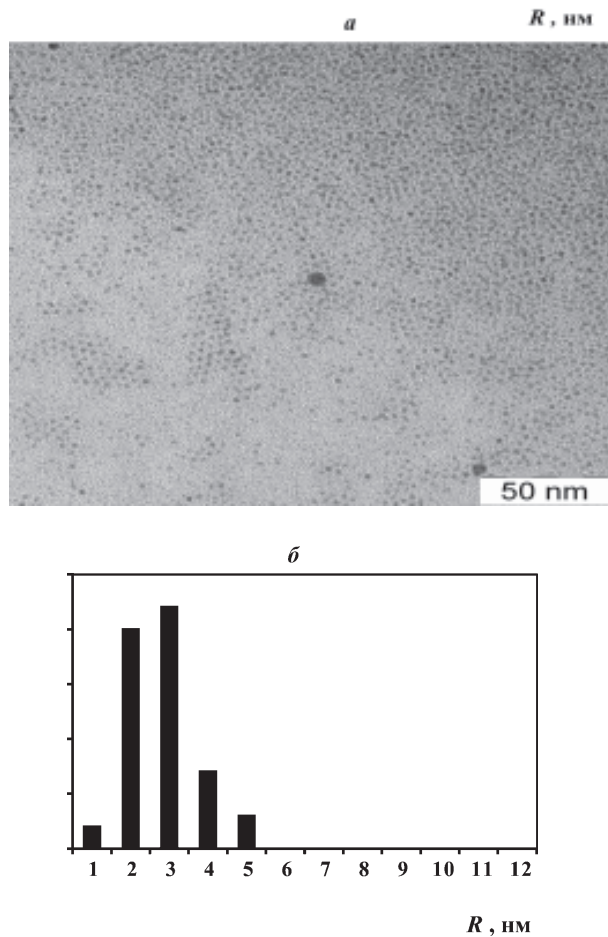


Рис. 3. Электронная микрофотография наночастиц серебра, стабилизированных в двойной системе тиохолестерин/толуол (а), гистограмма распределения частиц по размерам (б)

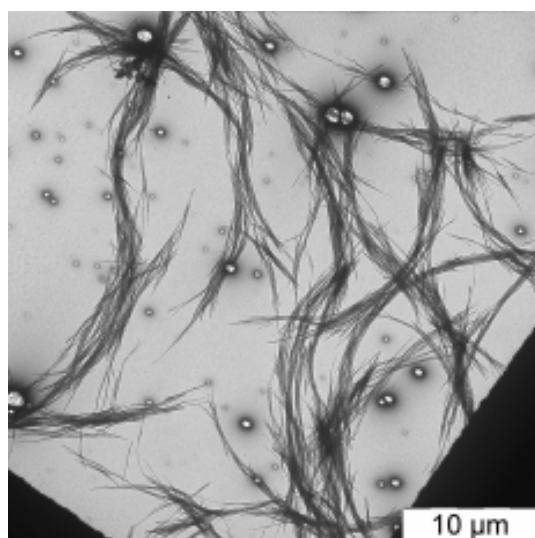


Рис. 4. Электронная микрофотография наноагрегатов серебра, стабилизированных тиохолестерином. Общий вид (образцы выдержаны 24 ч)

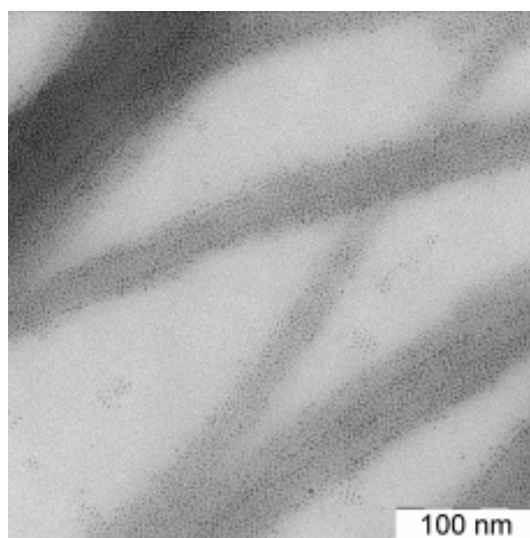


Рис. 5. Электронная микрофотография наноагрегатов серебра, стабилизированных тиохолестерином. Внутренняя структура (образцы выдержаны 24 ч)

серебро–тиохолестерин, выдержанных после удаления толуола в течение 24 ч. В случае додекантиола стабилизирующиеся частицы серебра, имеющие линейный размер $d = (6,0 \pm 1,5)$ нм, образуют на подложке двумерный слой с характерной гексагональной упорядоченностью. Ранее образование гексагонально упорядоченных двумерных наноструктур наблюдали для наночастиц золота в работах [13–15].

В случае системы серебро–тиохолестерин обнаружено формирование наноразмерных гибридных агрегатов, включающих мелкие частицы серебра с линейным размером $d = (2,5 \pm 0,5)$ нм, которые стабилизируются на тубулярных агрегатах холестерического лиганда. На рис. 5 хорошо видны частицы серебра, объединенные в упорядоченный ансамбль с цепочечным расположением отдельных частиц металла. Размер индивидуальных частиц в этом случае практически не меняется по сравнению с наночастицами серебра, осажденными из смешанного раствора тиохолестерин–толуол и составляет $d = (2,5 \pm 0,5)$ нм. Линейный размер агрегатов достигает более 10 мкм при толщине 20–30 нм, что практически совпадает с толщиной одной или нескольких молекулярных спиральных структур мезогенного лиганда, формируемых в холестерической мезофазе. В оптических спектрах образцов наряду с плазмонным поглощением наночастиц при $\lambda = 450$ нм появляется характерное для цепочечных агрегатов длинноволновое поглощение [16] (рис. 1, кривая 2).

Таким образом, в нашей работе получены гибридные тубулярные наноагрегаты серебро–тиохолестерин с линейным размером более 10 мкм, которые обладают оптическими свойствами, отличающимися от плазмонного поглощения индивидуальных наночастиц серебра. Такие системы могут представлять интерес при созда-

нии новых оптических и электрооптических устройств с регулируемым светопоглощением и отражением.

Авторы благодарят старшего научного сотрудника лаборатории жидких кристаллов Ивановского государственного университета О.Б. Акопову за синтез и исследование фазового состояния мезогенного лиганда.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 08-03-00798а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нанотехнологии в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / Под ред. М. Рокко, З. Уильямса, П. Аливисатоса. М., 2002.
2. Gleiter H. // Acta Mater. 2000. **48**. N 1. P. 1.
3. Nanoscale Materials in Chemistry / Ed. K.J. Klabunde. Wiley, N.Y., 2001. P. 292.
4. Андриевский Р.А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы // Рос. хим. жур. 2002. **46**. С. 50.
5. Сергеев Г.Б. // Нанохимия. М., 2003.
6. Гусев А.И. // Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М., 2005.
7. Суздальев И.П. // Нанотехнологии: Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М., 2006.
8. Klabunde K.J. // Free Atoms, Clusters and Nanoscale particles. San Diego, N.Y.; Boston; Sydney; Tokyo, 1994.
9. Ролдугин В.И. // Усп. хим. 2000. **69**. С. 899.
10. Brust M., Fink J., Bethell D., Shiffrin D.J., Kiely C. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1995. P. 1655.
11. Yee Ch.K., Jordan R., Ulman A., White H., King A., Rafailovich M., Sokolov J. // Langmuir. 1999. **15**. P. 3486.
12. Damos F.S., Luz R.C.S., Kubota L.T. // Langmuir. 2005. **21**. P. 602.
13. Stoeva S., Klabunde K.J., Sorensen Ch.M., Dragieva I. // J. Amer. Chem. Soc. 2002. **124**. N 10. P. 2305.
14. Klabunde K.J., Malukutla R.S. Nanoscale Materials in Chemistry / Ed. K.J. Klabunde. Wiley; N.Y., 2001. P. 292.
15. Wetten R.L., Price R.C. // Science. 2007. **318**. P. 407.
16. Карнов С.В., Слабко В.В. Оптические и фотофизические свойства фрактально-структурированных золей металлов. Новосибирск, 2003.

Поступила в редакцию 20.12.08

NANOSIZED SILVER/THIOCHOLESTEROL AGGREGATES

A.A. Belyaev, T.I. Shabatina, G.B. Sergeev

(Division of Chemical Kinetic)

New nanosized silver aggregates including particles of $d = 2,5 \pm 0,5$ nm in size have been obtained and stabilised by thiocholesterol ligand in mesophase forming by cooling from isotropic state. The microstructure and composition of the system was characterized by FTIR, UV-Vis spectroscopy and high resolution transmission electron microscopy (TEM).

Key words: silver nanoclusters, thiocholesterol, ordered assemblies, optical properties.

Сведения об авторах: Беляев Анатолий Анатольевич – мл. науч. сотр. химического факультета МГУ (495)939-5442; Шабатина Татьяна Игоревна – вед. науч. сотр. химического факультета МГУ, канд. хим. наук (tatyashabatina@yandex.ru); Сергеев Глеб Борисович – профессор химического факультета МГУ, докт. хим. наук (495)939-5442.