



Жанар Ибраева
Саркыт Кудайбергенов
Есен Бектуров

Стабилизация наночастиц металлов гидрофильными полимерами

 **LAP**
LAMBERT
Academic Publishing

Impressum / Выходные данные

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek: Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Alle in diesem Buch genannten Marken und Produktnamen unterliegen warenzeichen-, marken- oder patentrechtlichem Schutz bzw. sind Warenzeichen oder eingetragene Warenzeichen der jeweiligen Inhaber. Die Wiedergabe von Marken, Produktnamen, Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen u.s.w. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutzgesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Библиографическая информация, изданная Немецкой Национальной Библиотекой. Немецкая Национальная Библиотека включает данную публикацию в Немецкий Книжный Каталог; с подробными библиографическими данными можно ознакомиться в Интернете по адресу <http://dnb.d-nb.de>.

Любые названия марок и брендов, упомянутые в этой книге, принадлежат торговой марке, бренду или запатентованы и являются брендами соответствующих правообладателей. Использование названий брендов, названий товаров, торговых марок, описаний товаров, общих имён, и т.д. даже без точного упоминания в этой работе не является основанием того, что данные названия можно считать незарегистрированными под каким-либо брендом и не защищены законом о брендах и их можно использовать всем без ограничений.

Coverbild / Изображение на обложке предоставлено: www.ingimage.com

Verlag / Издатель:

LAP LAMBERT Academic Publishing

ist ein Imprint der / является торговой маркой

OmniScriptum GmbH & Co. KG

Heinrich-Böcking-Str. 6-8, 66121 Saarbrücken, Deutschland / Германия

Email / электронная почта: info@lap-publishing.com

Herstellung: siehe letzte Seite /

Напечатано: см. последнюю страницу

ISBN: 978-3-659-47956-4

Copyright / АВТОРСКОЕ ПРАВО © 2013 OmniScriptum GmbH & Co. KG

Alle Rechte vorbehalten. / Все права защищены. Saarbrücken 2013

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Глава 1. Полимер-стабилизированные наночастицы серебра и золота	9
Литература к главе 1	78
Глава 2. Наночастицы металлов, стабилизированные водорастворимыми полимерами	98
2.1. Получение и свойства НЧ меди, никеля и кобальта	100
2.2. Стабилизация НЧ металлов гидрофильными полимерами, интерполимерными комплексами и комплексами полимер-ПАВ	118
Литература к главе 2	153
Глава 3. Би- и триметаллические кластеры наночастиц	166
Литература к главе 3	191
Глава 4. Полимер-протектированные и гель-иммобилизованные наночастицы металлов	200
4.1. Получение полимер-протектированных наночастиц металлов	202
4.2. Иммобилизация полимер-металлических комплексов и полимер-протектированных наночастиц металлов в матрицу гидрогелей	213
4.3. Нанесение полимер-протектированных частиц на неорганические и полимерные носители	218
4.4. Объемно-фазовые характеристики гидрогелей, в матрицу которых иммобилизованы линейные полимеры, полимер-металлические комплексы и полимер-протектированные наночастицы металлов	222
4.5. Каталитические свойства полимер-металлических комплексов и полимер-протектированных наночастиц металлов, иммобилизованных в матрицу гидрогелей	226
Литература к главе 4	248
Глава 5. Области практического применения наночастиц металлов, стабилизированных полимерами	269
5.1. Применение наночастиц металлов в медицине и биотехнологии	270
5.2. Каталитические свойства наночастиц металлов, протектированных полимерами	283
5.3. Оптические свойства НЧ металлов	297
5.4. Магнитные свойства наночастиц металлов	306
5.5. Нанокompозиты НЧ серебра и золота	311
Литература к главе 5	336
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	362

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы резко возрос интерес мировой науки, общественности и бизнеса к наноматериалам, нанотехнологии и в целом нанонауке. Под термином «нанотехнология» понимают создание и использование материалов, устройств и систем, структура которых регулируется в нанометровом масштабе, т. е. в диапазоне размеров атомов, молекул и надмолекулярных образований. Нанотехнология подразумевает умение работать с такими объектами и создавать из них более крупные структуры, обладающие принципиально новой молекулярной (точнее надмолекулярной) организацией. Такие наноструктуры, построенные «из первых принципов», с использованием атомно-молекулярных элементов, представляют собой мельчайшие объекты, которые могут быть созданы искусственным путем. Они характеризуются новыми физическими, химическими и биологическими свойствами и связанными с ними явлениями. В связи с этим возникли понятия нанонауки, нанотехнологии и наноинженерии (нанонаука занимается фундаментальными исследованиями свойств наноматериалов и явлений в нанометровом масштабе, нанотехнология — созданием наноструктур, наноинженерия — поиском эффективных методов их использования). Нанотехнология является своеобразным «мостом» между умением регулировать структуру на атомно-молекулярном уровне и микротехнологией. Расширение диапазона контролируемых масштабов открывает блестящие перспективы для материаловедения.

Нанотехнологии наряду с информационными и биотехнологиями, являются фундаментом научно-технической революции в XXI веке, одной из наиболее перспективных и востребованных направлений науки, технологий и промышленности в индустриально развитых странах. Нанотехнологии рассматриваются ведущими странами как рычаг для приобретения мирового экономического, финансового, политического и военного господства. Развивающиеся страны рассматривают государственную

поддержку развития нанотехнологий как наиболее эффективный способ подъема своего промышленного производства и вхождения в мировой рынок с конкурентоспособной продукцией широкого применения.

Уже сейчас очевидны некоторые будущие применения нанотехнологий – это новое поколение химических и биологических сенсоров с мономолекулярными покрытиями; наноразмерные переключатели, позволяющие увеличить память компьютеров в миллионы раз; миниатюрные медицинские зонды, не повреждающие ткани организма; принципиально новая система введения лекарств и даже генов в живые организмы; создание керамических, полимерных, металлических и других материалов с наноструктурой, значительно повышающие их механические характеристики; упрочнение полимеров наночастицами, что позволяет резко снизить вес изготавливаемых из них деталей; создание наноструктурных силикатов и полимеров, прекрасно абсорбирующих многие вещества, загрязняющие окружающую среду.

Одной из перспективных и развивающееся бурно направлений нанонауки является получение и изучение наночастиц металлов. Пионерские работы по синтезу наночастиц палладия, родия и платины, стабилизированных полимерами, и изучению их каталитических свойств были начаты нами четверть века тому назад. Однако по разным объективным причинам, по большей части из-за отсутствия тонких инструментов и методик, обеспечивающих наблюдение за их поведением и формирование нанообъектов, работы в этом направлении в те годы не получили широкого развития и временно были прекращены. Тем не менее, часть полученных ранее результатов увидели свет недавно (Zakarina N.A., Berturov E.A. Platinum Nanoparticles Stabilized by Polyvinylpyrrolidone for Hydrogenation//Chinese Journal of Catalysis . – 2008. –V. 29. – P. 1165-1168).

Со времени выхода в свет книги по наночастицам металлов, стабилизированных полимерами (Помогайло А. Д.,

Розенберг А. С., Уфлянд И. Е. Наночастицы металлов в полимерах. -Москва: Химия, 2000. - 672с.), прошло 10 лет. С тех пор число публикаций, посвященных полимер-протектированным наночастицам металлов, растет экспоненциально. Поэтому в настоящей книге преимущественное внимание уделено наночастицам серебра, золота, меди, никеля, кобальта и палладия. Наряду с обзором литературных данных в книге значительное место уделено собственным результатам авторов.

В первой главе приведен обзор исследований по наночастицам серебра и золота, полученным по методу «снизу вверх» и «сверху вниз», а также «сухим» и «влажным» способом. Подробно рассмотрены типы низко- и высокомолекулярных соединений различной природы и структуры, используемые в качестве восстановителей ионов серебра, на их редокс механизмы и средние размеры, формы (в виде сферы, куба, пирамиды, призмы, стержни, волокон, проволоки), дисперсность, агрегативное состояние и с учетом факторов, влияющих на их формирование. Приведены наиболее распространенные способы синтеза наночастиц серебра, золота и других металлов, такие как: химическое восстановление, синтез при помощи микроволнового излучения, фотовосстановление, электролиз и электроформование, биосинтез, механохимическая активация, радиолиз и ионная имплантация, испарение металла и термолиз, лазерная абляция. Вкратце затронуты вопросы специфического взаимодействия наночастиц серебра с электромагнитным излучением.

Вторая глава посвящена наночастицам переходных металлов – меди, никеля, кобальта, стабилизированных полимерами. Она состоит из следующих параграфов: 1. Введение, 2. Получение и свойства наночастиц меди, никеля и кобальта. 3. Стабилизация наночастиц металлов гидрофильными полимерами, интерполимерными комплексами и комплексами полимер-ПАВ. Такое расположение материала

позволяет проследить читателям за его логическим развитием и облегчает усвоение материала.

В третьей главе рассмотрены кластеры наночастиц металлов би- и триметаллической природы. Мультиметаллические наночастицы металлов, стабилизированные полимерами, можно отнести к относительно новому направлению получения наноструктур с уникальными свойствами. Роль полимеров в данном случае сводится к своего рода «нанореакторам», обеспечивающим одновременное или последовательное восстановление двух и более ионов металлов в присутствии защитного полимера. Рассмотрен механизм образования би- и триметаллических кластеров со структурой «ядро-оболочка», «кластер в кластере» и «наносплав». Особое внимание уделено дизайну биметаллических кластеров наночастиц металлов, играющих важную функцию в создании активных нанокатализаторов гидрирования.

Четвертая глава описывает полимер-протектированные и гель-иммобилизованные наночастицы металлов. В ней изложены способы получения полимер-протектированных наночастиц металлов, иммобилизации полимер-металлических комплексов и полимер-протектированных наночастиц металлов в матрицу гидрогелей, нанесения полимер-протектированных частиц на полимерные носители, объемно-фазовые свойства гидрогелей, в матрицу которых иммобилизованы линейные полимеры, полимер-металлические комплексы и полимер-протектированные наночастицы металлов, а также каталитические свойства полимер-металлических комплексов и полимер-протектированных наночастиц металлов, иммобилизованных в матрицу гидрогелей. В заключении подчеркивается роль стимулчувствительных гидрогелей в контроле морфологии и размеров пор пространственной сетки, приводящей в конечном итоге к целенаправленному управлению поведением наночастиц металлов и их каталитическими свойствами.

Логическим продолжением четвертой главы является пятая, в которой представлены работы, посвященные практическому применению как полимер-протектированных наночастиц металлов, так и материалов с их участием, например, в полиграфии для придания бумаге дополнительной степени защиты, в качестве нанокатализаторов, сенсорных систем, электропроводящих и магниточувствительных материалов, препаратов с высокой биологической и антибактериальной активностью и др.

Для удобства читателей литературные источники приведены к каждой главе и авторы не исключают элементы их дублирования. Все критические замечания и пожелания читателей будут приняты с благодарностью.

Книга предназначена для научных работников, преподавателей ВУЗов, докторантов, магистрантов, бакалавров и студентов, интересующихся нанонаукой.

Авторы

ГЛАВА 1. ПОЛИМЕР-СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА

В последние годы среди исследователей существенно возрос интерес к изучению наночастиц (НЧ) металлов, которые в объеме обладают постоянными физическими свойствами, не зависящими от размера. Наночастицы занимают промежуточное состояние между материалом в объеме и атомно-молекулярными структурами. В первую очередь это обусловлено тем, что ряд физических свойств, таких как оптические и магнитные, удельная теплоемкость, температура плавления и поверхностная активность зависят от размера частиц. Из-за большой значимости частиц металлов в науке и промышленности представляется существенным понимание изменения их свойств от малых кластеров до состояния в объеме.

Считается, что наночастицы открыты современной наукой, однако на самом деле история их использования в стеклянных и керамических изделиях уходит корнями в средние века. Первое научное описание оптических свойств наноразмерных частиц металлов принадлежит Майклу Фарадею, который сделал для коллоидного золота [1]. Дальнейшие исследования по получению золь металлов первой половины двадцатого века нашли отражение в работах Туркевича и сотр. [2]. Названный в его честь метод получения наночастиц золота заключается в восстановлении золотохлорводородной кислоты цитратом натрия при кипячении в водном растворе.

К настоящему времени в науке о нанотехнологиях и в коллоидной химии накоплен относительно большой объем информации по получению и свойствам наночастиц металлов. Частицы веществ классифицируют в соответствии с их размерами на: тонкодисперсные частицы, находящиеся в диапазоне размеров $50-10^3$ нм, ультрамелкие частицы (или наночастицы), которые лежат в интервале размеров 10-50 нм, а также на нанокластеры, имеющие размеры менее 10 нм, хотя

бы в одном из измерений [3]. Наноразмерные монокристаллы или одиночные домены часто называют нанокристаллами.

Существуют и более строгие определения нанообъектов. В работе [4], рассматривая достижения в области ионного сшивания кластеров и наночастиц золота, Schmid делает разграничение понятий "кластер" и "наночастица" и дает им свое определение. Так, кластеры – это частицы с четко определенной стехиометрией и одинаковым строением. Под наночастицами же следует понимать наноразмерные частицы, не одинаковые ни по размеру, ни по структуре.

Особый интерес представляют коллоидные растворы наночастиц металлов. Способы формирования металлических коллоидов и изучение их характеристик привлекают внимание исследователей благодаря перспективе их использования в оптоэлектронике, химии и биологии. Большой интерес вызывает явление оптической нелинейности, обусловленное ярко выраженным эффектом усиления поля непосредственно вблизи частиц за счет плазмонного резонанса (Рис.1.1).

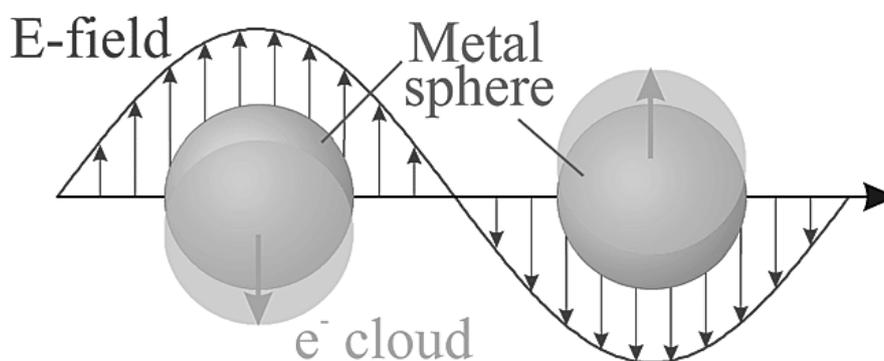


Рис.1.1 – Схема, объясняющая явление плазмонного резонанса

Хорошо известно явление поверхностного плазмонного резонанса, связанное с существованием поверхностных электромагнитных волн на границе металла и диэлектрика, которые экспоненциально затухают вглубь от границы в обе стороны, при этом волновой вектор зависит от диэлектрической проницаемости как металла, так и окружения в тонком

приграничном слое. На основе этого явления создаются эффективные датчики, регистрирующие изменение в поверхностном слое металла. В последнее время повышенное внимание уделяется исследованию поверхностного плазмонного резонанса в металлических частицах, размер которых меньше или сравним с глубиной проникновения электромагнитной волны в металл [5].

Сущность данного явления состоит в резонансе между внутренними коллективными колебаниями электронов в металле с колебаниями, генерируемыми распространяющейся электромагнитной волной. Одно из новых направлений исследований связано с изменением граничных условий, влияющих на характеристики спонтанного излучения. Первое наблюдение изменения скорости флуоресценции сложной молекулы красителя вблизи металлической или диэлектрической поверхности было проведено в работах [6, 7].

Граничные условия искажают спектральную структуру мод, в которые атом может спонтанно излучать, и это влияет на скорость спонтанного излучения. Такое влияние особенно существенным может быть вблизи наноструктур, искажающих распределение поля на расстояниях, меньше длины волны излучения или сравнимых с ней. Таким образом, значительный интерес представляет флуоресценция атомов и молекул вблизи нанообъектов.

Наночастицы благородных металлов обладают уникальными оптическими свойствами, связанными с наличием в спектрах рассеяния и поглощения одного или нескольких резонансных пиков в видимой и ближней ИК области. Эти пики обусловлены так называемыми локализованными плазмонными резонансами (ЛПР) металлических наночастиц [8], возбуждаемыми коллективными когерентными колебаниями свободных электронов в электрическом поле падающей световой волны. Такое поведение делает металлические наночастицы одним из важнейших объектов современной нанобиотехнологии [9-13], а зависимость плазмонного резонанса от ближайшего диэлектрического окружения [14,15]

используется для конструирования наносенсоров нового поколения, способных оптически детектировать взаимодействия биомакромолекул вблизи поверхности наночастиц. Таким образом, биоконъюгаты наночастиц, представляющие собой структуру, состоящую из металлического ядра и адсорбированных или химически прикрепленных биомакромолекул, могут применяться в качестве элементарных оптических биосенсоров [16]. Регистрация биоспецифического связывания узнающих молекул (адсорбированных на частицах) с молекулами-мишенями проводится по изменению величины [17] или положения [18] максимума экстинкции на длине волны резонанса, а также резонансного светорассеяния от ансамблей наночастиц в суспензии [19] или на диэлектрическом субстрате [20]. В последнем случае используются микроскопические системы с темнопольным освещением, скомбинированные с видеокамерами или микроспектрографами [11]. Были получены [21,22] рекордные показатели по чувствительности подобных сенсоров в цептомольном диапазоне и показана возможность детектирования спектров резонансного рассеяния от отдельных частиц. Это открывает путь к регистрации межмолекулярных взаимодействий на уровне отдельных молекул. [23]. В качестве детекторов биоспецифического распознавания удобно использовать различные оптические приспособления, основанные на методах светорассеяния и спектроскопии поглощения, поскольку они несут достаточную информативность при невозмущенном характере исследования [23].

Методы синтеза НЧ металлов делятся на две категории: "снизу вверх" и "сверху вниз". Суть метода "сверху вниз" заключается в измельчении блочного материала и последующей стабилизации конечных наноразмерных частиц металла путем добавления соответствующих реагентов. Другим способом получения НЧ металла в лабораторных условиях является его испарение. Однако использование данного метода является ограниченным из-за необходимости иметь

специальное оборудование и сложности в получении НЧ с узким распределением по размеру [24].

Наибольший интерес вызывает так называемый "влажный" способ синтеза НЧ, который заключается в восстановлении солей металлов и представляет собой подход "снизу вверх".

Восстановленные до нуль-валентного состояния атомы металла могут сталкиваться с ионами металла в растворе, а также с другими атомами металла или кластерами, что приводит к образованию частицы зародыша. Ее диаметр может быть меньше 1 нм в зависимости от редокс потенциала между солью металла и используемым восстановителем, а также от прочности связи металл-металл.

На коротком расстоянии две частицы могут притягиваться друг к другу ван-дер-ваальсовыми силами и, при отсутствии сил отталкивания, незащищенный золь может коагулировать. Противодействием этому может служить электростатическая, либо стерическая стабилизация. Электростатическая стабилизация может достигаться возникновением кулоновского отталкивания между частицами вследствие формирования двойного электрического слоя на поверхности частицы при адсорбции соответствующих ионов. Но повышение ионной силы раствора, либо адсорбция более нейтрального компонента с повышенным сродством к поверхности может привести к агрегации диспергированных частиц. Другим способом предотвращения агрегации коллоидных частиц является адсорбция молекул, таких как полимеры, поверхностно-активные вещества (ПАВ) или лиганды на поверхности частиц с образованием защитного слоя. В этом случае наночастицы физически изолированы друг от друга, что предотвращает их агрегацию. Основные классы защитных функциональных групп представлены полимерами [25-33] и блок сополимерами [34-40]; донорами P, N, S (например, фосфины, амины, тиоэфиры и тиолы) [41-44]; высокомолекулярными спиртами [45, 46]; ПАВ [47-59] и цитратом натрия [60-64]. В качестве наиболее важных синтетических стерических полимерных стабилизаторов

необходимо отметить поли-N-винил-2-пирролидон (ПВП) и поливиниловый спирт (ПВС) [65-71]. Однако, до недавнего времени предпочтение отдавалось природным полимерам [61, 72-74], таким как желатин и агар-агар, ацетат и нитрат целлюлозы, циклодекстрины и другие. Для описания меры способности полимера стабилизировать коллоидный металл предложено использовать *защитную эффективность*. Она равна весу полимера, способного стабилизировать 1 г стандартного красного золя золота, содержащего 50 мг/л золота, от коагулирующего эффекта 1% раствора хлорида натрия. На размер образующихся наночастиц влияет природа функциональных групп полимеров, молекулярная масса и в случае сополимеров – их состав и даже тип распределения в полимерной цепи (чередование, статистическое распределение, блок, прививка).

В общем случае, использование липофильных стабилизирующих реагентов приводит к образованию коллоидных частиц, растворимых в органической среде (органозоли), тогда как использование гидрофильных – в воде (гидрозоли).

Ниже приведены основные способы синтеза наночастиц металлов, наиболее часто встречающиеся в литературе:

1. Химическое восстановление
2. Синтез при помощи микроволнового излучения
3. Фотовосстановление
4. Электролиз и электроформование
5. Биосинтез
6. Механохимическая активация
7. Радиолиз и ионная имплантация
8. Испарение металла и термолиз
9. Лазерная абляция

Первые пять способов условно относят к так называемому "влажному" виду синтеза, а остальные – к "сухому". При влажном синтезе, в соответствии с названием, реакция восстановления ионов металла проводится в растворе.

Для получения наночастиц серебра, золота и других металлов в водных растворах широко используются методы химического восстановления.

Получены наночастицы золота при использовании в качестве восстановителей простых эфиров целлюлозы - метилгидроксиэтилцеллюлозы (МГЭЦ) и карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), которые также являются стабилизаторами наночастиц [75]. В зависимости от условий синтеза размер наночастиц изменяется от 20 до 100 нм. При использовании в качестве стабилизатора КМЦ формируется бимодальный ансамбль наночастиц с размерами 4-5 и 30-40 нм (рис.1.2)

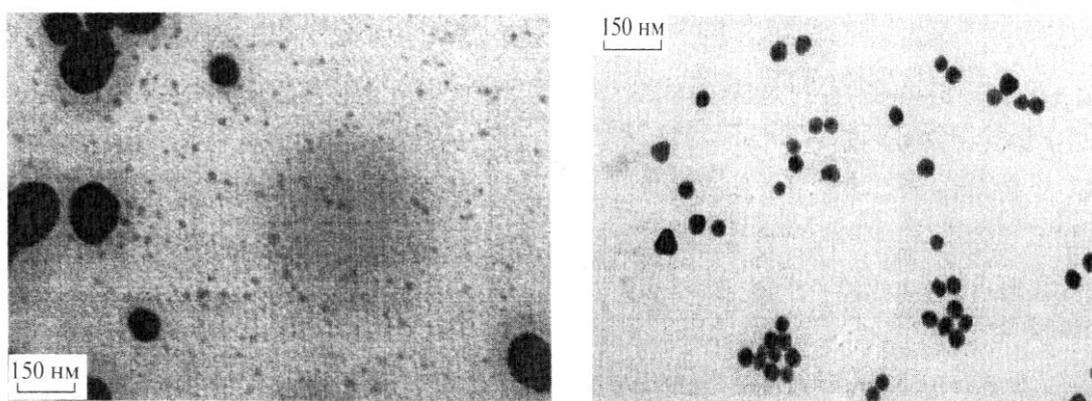


Рис. 1.2 – ПЭМ-изображения систем Au-КМЦ (слева) и Au-МГЭЦ (справа)

Спектральные исследования показали, что восстановление ионов металлов происходит за счет способных к окислению спиртовых групп производных целлюлозы. Однако стабилизация дисперсий НЧ в средах, содержащих МГЭЦ и КМЦ, идет по различным механизмам. В наносистеме Au-МГЭЦ образующиеся в результате реакции восстановления новые функциональные группы полимера формируют с поверхностью НЧ связи нескольких типов. Стабилизация в системе Au-КМЦ происходит в два этапа. На первом этапе НЧ золота стабилизируются посредством ионизированных карбоксильных групп полимера, которые образуют с поверхностью НЧ связи только одного типа. На втором этапе происходит перестройка стабилизирующего окружения НЧ с образованием новых, более

сложных связей полимера с поверхностью НЧ золота. Полученные коллоидные дисперсии НЧЗ сохраняют устойчивость в течение длительного времени.

Для наночастиц золота, как и серебра, характерно проявление плазмонного резонанса (ПР), возникающего при совпадении частоты падающего излучения с частотой коллективного колебания возбужденных электронов в металлических наночастицах. В результате в видимой области спектра появляется полоса поглощения, положение которой существенно зависит от свойств наночастиц (их размеров, формы и состояния поверхности), природы растворителя (в случае коллоидных растворов), а также от присутствия в растворе веществ-стабилизаторов и других соединений. Значительная устойчивость золота к окислению, высокая чувствительность пика ПР к состоянию поверхности наночастиц позволяют использовать их при создании сенсоров для селективного определения отдельных веществ, например, тяжелых металлов [76], озона [77], для решения широкого круга аналитических задач в биохимии [78]. Авторами работы [79] обнаружено обратимое смещение полосы ПР наночастиц золота размером 25 нм в длинноволновую область оптического спектра при насыщении коллоидного раствора Au низкоконцентрированной озono-кислородной смесью. В [80] проведено систематическое исследование влияния озона на оптические характеристики гидрозоля золота, полученного цитратным способом, содержащего частицы со средним диаметром ~14 нм, а также на его агрегативную устойчивость. Установлено, что даже при длительном озонировании окисления наночастиц золота не происходит. При малых временах озонирования наблюдаемые изменения в состоянии золя являются обратимыми. Тем не менее, окисление органических лигандов, обеспечивающих устойчивость гидрозоля, имеет место уже на этой стадии, а роль стабилизатора могут выполнять адсорбированные молекулы озона. При больших временах озонирования, когда процесс окисления присутствующих в системе органических соединений

практически завершен, коллоидный раствор теряет агрегативную устойчивость.

Взаимодействие озона с наночастицами серебра, стабилизированными полифосфатом натрия изучено в [81]. Процесс носит цепной характер, окисление одного атома серебра инициирует разложение трех молекул озона. В ходе озонолиза раствора коллоидного серебра, полученного восстановлением AgClO_4 молекулярным водородом в присутствии полифосфата натрия, наблюдалось однородное уменьшение оптической плотности в диапазоне от 350 до 800 нм, свидетельствующее о том, что скорость окисления наночастиц серебра не зависит от их размеров и формы, при этом происходило постепенное увеличение размеров наночастиц с 9 до 24 нм, что указывает на снижение их агрегативной устойчивости в процессе окисления. Потерю агрегативной устойчивости авторы связывают с окислением поверхности наночастиц серебра и снижением стабилизирующей роли полифосфата.

Исследовано получение наночастиц серебра в водных растворах, содержащих карбонат-ионы в качестве стабилизаторов [82]. Установлено, что карбонат-ионы являются эффективной стабилизирующей добавкой, обеспечивающей электростатический тип защиты наночастиц. По мнению авторов, преимущество данного способа стабилизации заключается в отсутствии загрязнения наночастиц органическими добавками, которые оказывают существенное влияние на свойства получаемых частиц. В результате адсорбции карбонат-ионов на поверхности наночастиц формируется двойной электрический слой, что приводит к снижению межфазного натяжения и появлению электрического потенциала на межфазной поверхности, повышающего, в свою очередь, агрегативную устойчивость коллоидного раствора металла (от одного месяца и более). Реализация электростатического механизма стабилизации дисперсий наночастиц важна в условиях, когда требуется получить наночастицы, не загрязненные высокомолекулярными

соединениями, к примеру, при приготовлении дезинфицирующих растворов, мазей и других медицинских изделий с коллоидным серебром.

Методом химического восстановления получены растворы НЧ золота в присутствии различных полимеров [83-85] (рис.1.3, 1.4). Характерные спектральные свойства коллоидного золота и красный цвет золь обусловлены поверхностным плазмонным резонансом золотых наночастиц вблизи длины волны 520 нм [5] (подробные расчеты спектров экстинкции и рассеяния, металлических и диэлектрических наночастиц приведены в работе [3]).



1 2 3 4 5 6 7

1 – ПДМДААХ - микрогель; 2- JR-400; 3 – желлан; 4 – ПВБТМАХ;
5 – ПАК; 6 – ПЭГ; 7 – ПВПД

Рис.1.3 - Растворы НЧ золота, полученные «мокрым» методом

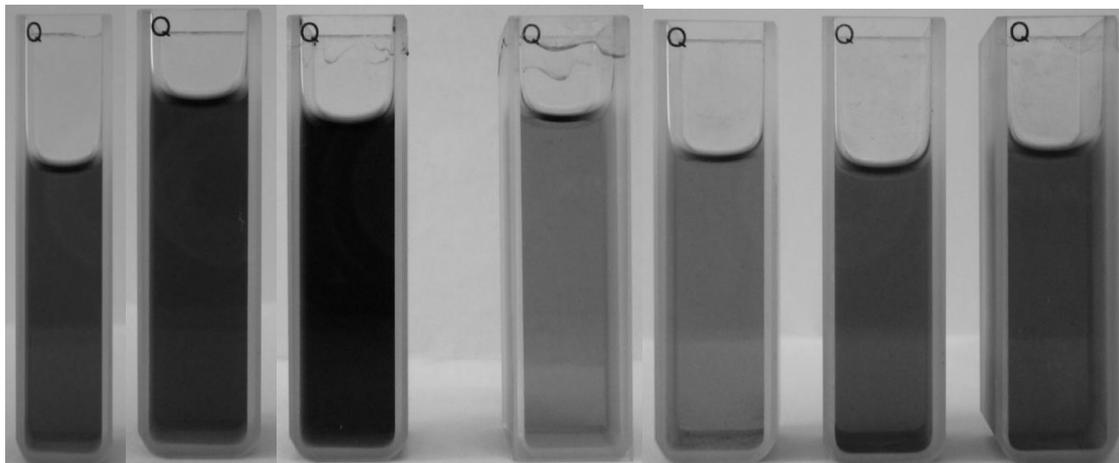
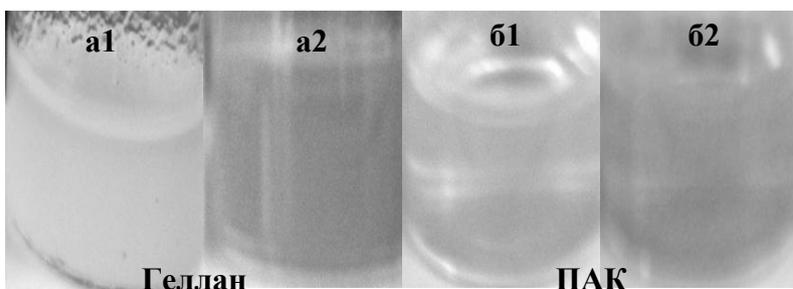


Рис. 1.4 – Стабилизированные различными полимерами растворы НЧ золота, полученные непосредственно в кювете спектрофотометра одностадийным способом

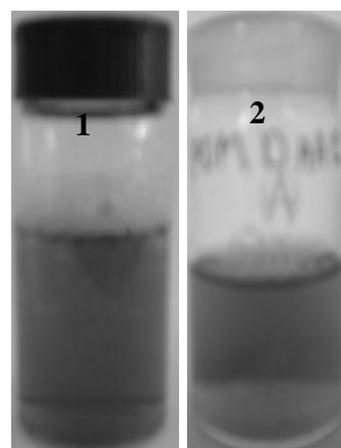
Видно, что практически все растворы представляют собой гомогенную жидкость, но различаются по цвету. Последнее

связано с различием в размерах частиц, проявляющихся в плазмонных спектрах. В ходе проведенных экспериментов обнаружено, что некоторые полимеры, такие как ПЭГ, ПАК не проявляют хороших стабилизирующих свойств [83]. НЧ золота, полученные в присутствии этих полимеров с течением времени (через 4-5 суток) выпадают в осадок (Рис.1.5).



а1, б1 – в момент приготовления;
а2, б2 – спустя 4 суток

Рис.1.5 – НЧ золота, полученные смешением рабочего раствора золота с гелланом (а1, а2) и ПАК (б1, б2)



1 – в момент приготовления;
2 – спустя 2 месяца

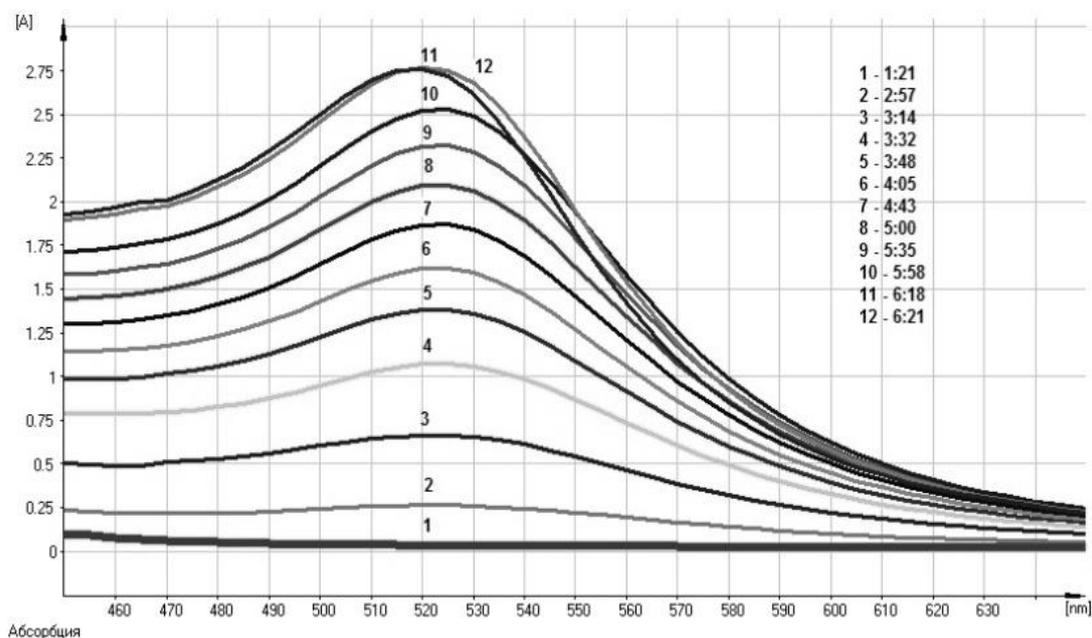
Рис.1.6 – ПДМДААХ-протектированные НЧ золота

Найдено, что хорошим стабилизирующим действием в отношении НЧ золота обладает геллан, т.к. цвет и однородность раствора не меняется в течение месяца, самым лучшим стабилизатором НЧ золота оказался ПДМДААХ, в растворе которого в течение двух месяцев не наблюдалось осаждения НЧ золота (Рис.1.6).

Важным понятием химической кинетики является скорость химической реакции. Эта величина определяет, как изменяется концентрация компонентов реакции с течением времени, в частности, концентрация НЧ золота.

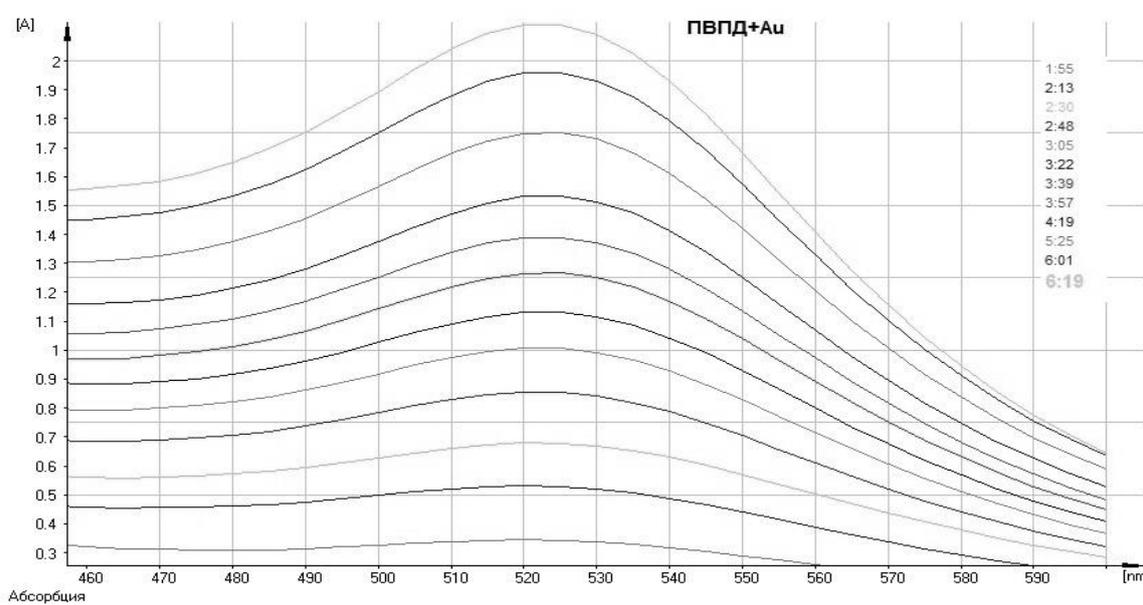
Исследована скорость образования НЧ золота в присутствии ПЭИ, ПДМДААХ и циклодекстрина [84]. На рисунках 1.7 – 1.9 приведены характерные зависимости кривых плазмонного поглощения от времени для водного раствора

золота, в котором происходит восстановление наночастиц металла.



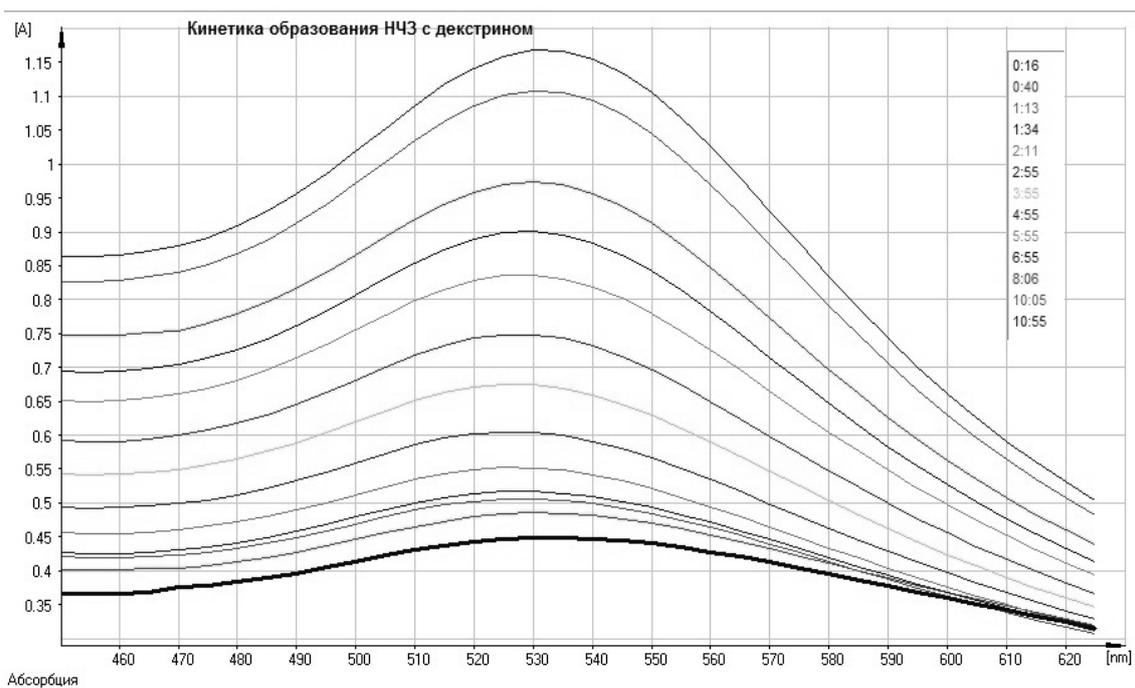
$[ПЭИ] = [KAuCl_4] = 1:1$ моль/моль

Рис. 1.7 – Видимые спектры поглощения наночастиц золота, стабилизированных ПЭИ, в зависимости от времени



$[ПВПД] = [KAuCl_4] = 1:1$ моль/моль

Рис.1.8 – Видимые спектры поглощения наночастиц золота, стабилизированных ПВПД, в зависимости от времени



$$[\text{ЦД}] = [\text{KAuCl}_4] = 1:1 \text{ моль/моль}$$

Рис.1.9 – Видимые спектры поглощения наночастиц золота, стабилизированных циклодекстрином, в зависимости от времени

В случае ПЭИ, наблюдаемый максимум в области 523 нм связан с наличием в растворе НЧ золота, содержание которого пропорционально возрастанию интенсивности полосы поглощения при $\lambda=523$ нм. Видно, что скорость образования НЧ золота завершается в течение 6-7 минут. Аналогичная картина наблюдается и для НЧ золота, стабилизированных ПВПД и ЦД с той лишь разницей, что максимумы полос поглощения несколько смещены в длинноволновую часть спектра и равны соответственно 525 и 530 нм.

Зная максимумы полос поглощения НЧ золота в присутствии различных полимеров, можно оценить кинетику их образования. На рисунке 1.10 представлена временная зависимость скорости накопления НЧ золота в присутствии ПВПД, ПЭИ, ПДМДААХ и JR-400. Наибольшую скорость образования НЧ золота проявляет ПДМДААХ, а наименьшую – JR-400. Промежуточный характер имеет место для ПВПД и ПЭИ. Скорость образования НЧ золота в присутствии

гидрофильных полимеров изменяется в следующей последовательности: ПДМДААХ > ПЭИ > ПВПД > JR-400.

Исследовано влияние концентрации полимеров (при постоянной концентрации KAuCl_4) и KAuCl_4 (при постоянной концентрации полимеров) на положение и интенсивность спектров поглощения НЧ золота (Рисунки 1.11 – 1.14).

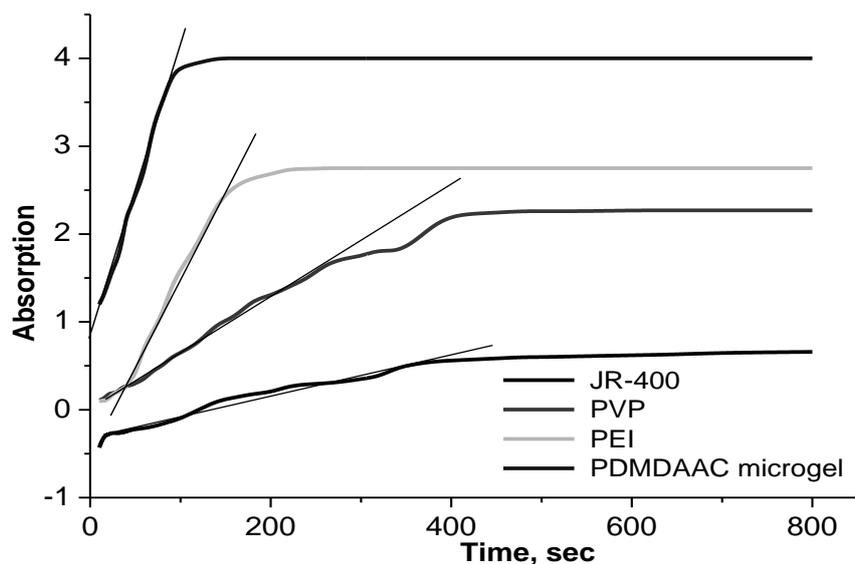


Рис.1.10 – Скорость образования НЧ золота, стабилизированных ПВПД, ПЭИ, ПДМДААХ и JR-400

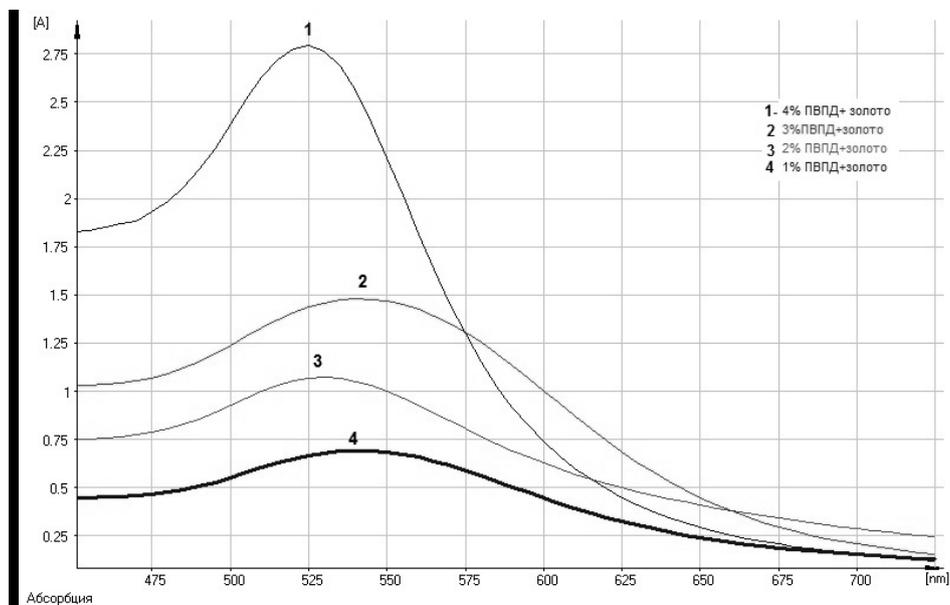


Рис. 1.11 – Спектры поглощения НЧ золота при различных концентрациях ПВПД и постоянной концентрации KAuCl_4 .
 $[\text{KAuCl}_4] = 50 \text{ мг/л}$

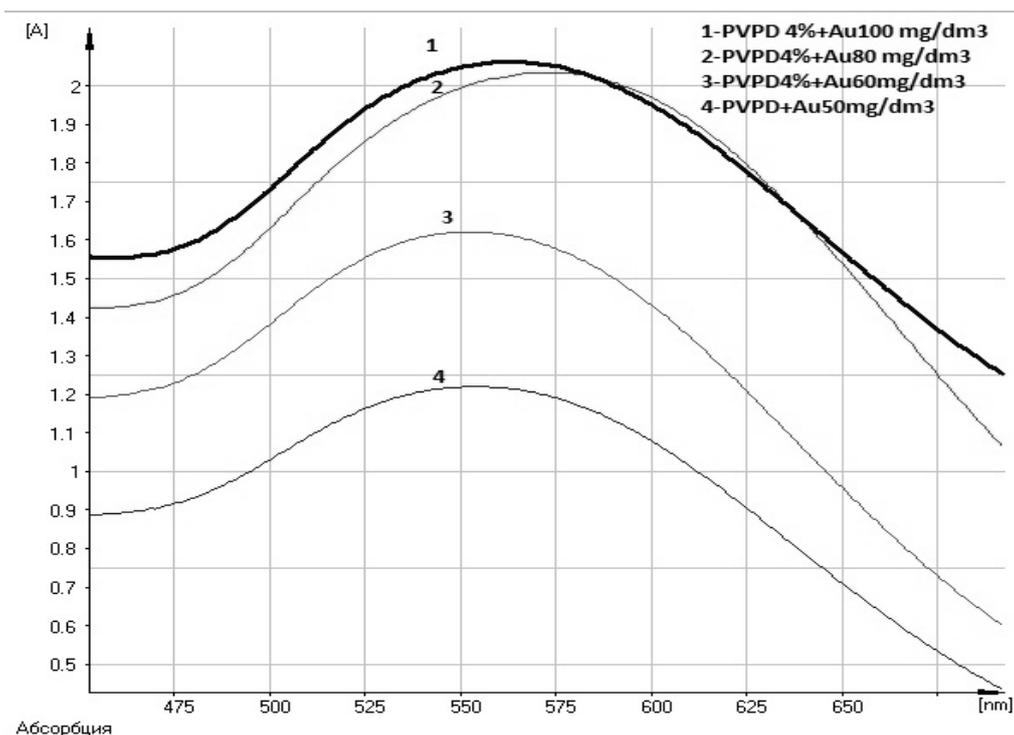


Рис.1.12 – Спектры поглощения НЧ золота при различных концентрациях KAuCl_4 и постоянной концентрации ПВПД.
 $[\text{ПВПД}] = 4\%$

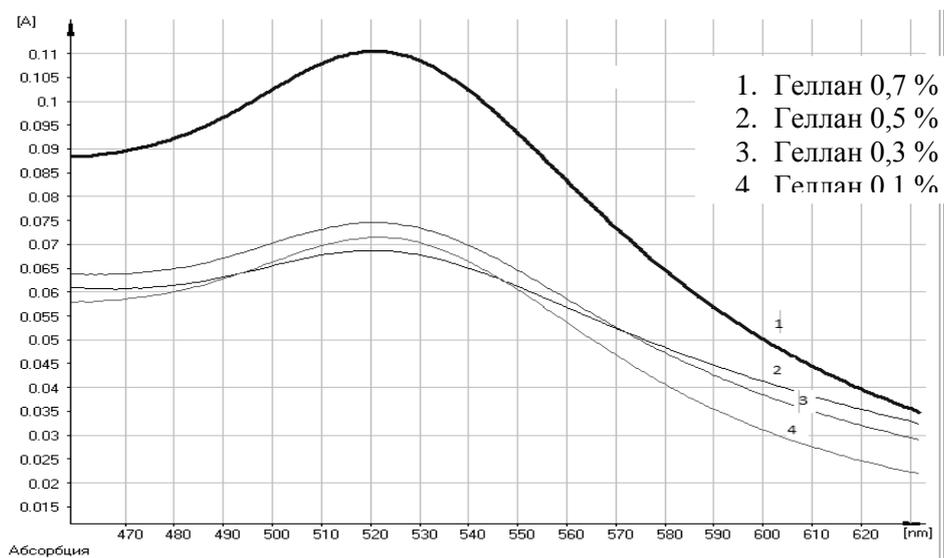


Рис.1.13 – Спектры поглощения НЧ золота при различных концентрациях геллана и постоянной концентрации KAuCl_4 .
 $[\text{KAuCl}_4] = 50 \text{ мг/л}$

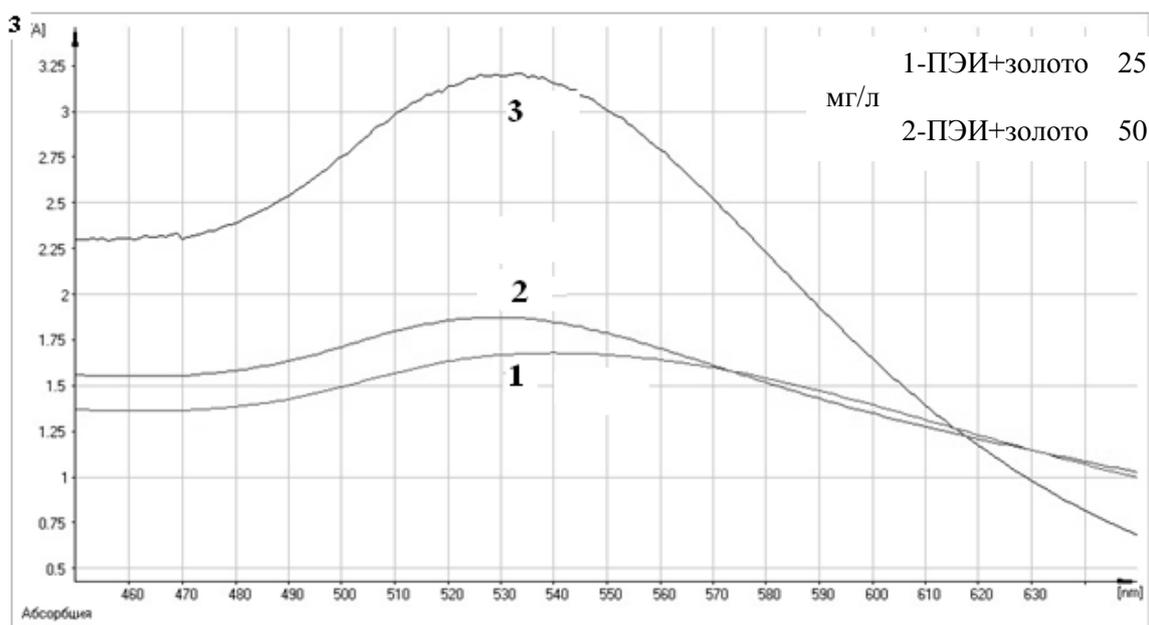


Рис.1.14 – Спектры поглощения НЧ золота при различных концентрациях KAuCl_4 и постоянной концентрации ПЭИ. $[\text{ПЭИ}] = 4\%$

Как видно из данных рисунков 1.11–1.14, концентрация НЧ золота возрастает с увеличением как концентрации KAuCl_4 , так и концентрации полимеров. При этом, однако, наблюдается изменение полос поглощения НЧ золота, что, по-видимому, связано с изменением размеров НЧ золота при изменении концентрации полимера (при постоянной концентрации KAuCl_4) и KAuCl_4 (при постоянной концентрации полимеров).

НЧ золота стабильны в течение нескольких суток (Рисунки 1.15 и 1.16). Это связано с тем, что макромолекулы полимеров хемосорбируются на поверхности наночастиц, компенсируют их свободную поверхностную энергию и тем самым препятствуют агрегации как показано на рисунке 1.17.

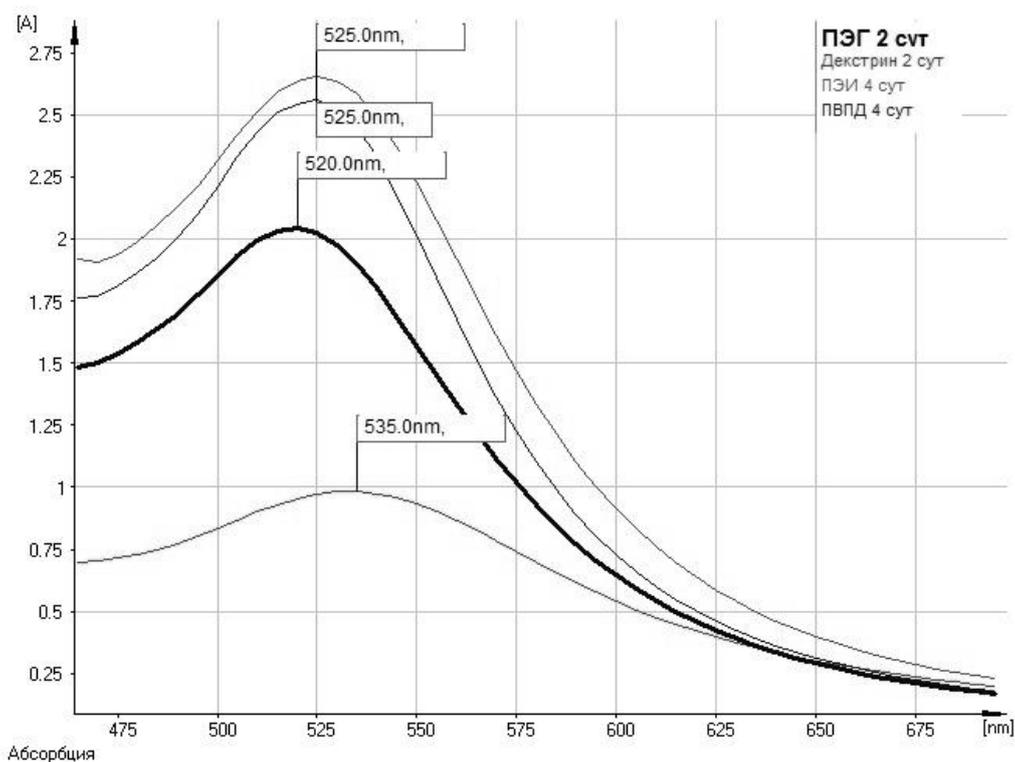


Рис.1.15 – Спектры поглощения НЧ золота в присутствии ПЭИ, ПВПД, ПЭГ и ЦД, снятые после 2-4 суток

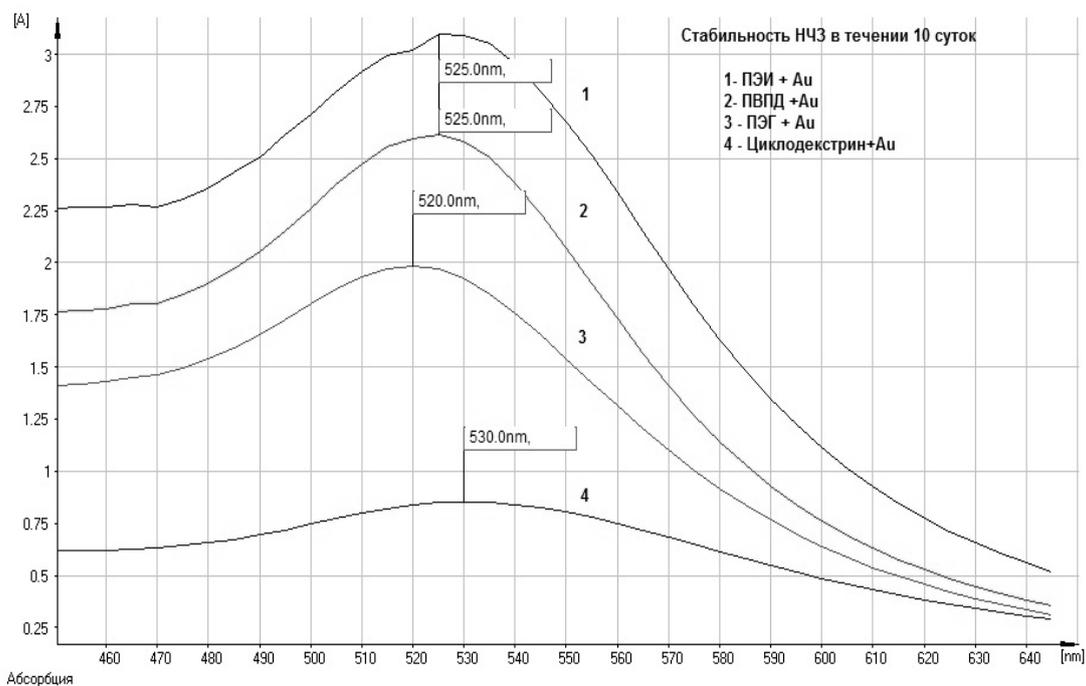


Рис.1.16 – Спектры поглощения НЧ золота в присутствии ПЭИ, ПВПД, ПЭГ и ЦД, снятые после 10 суток

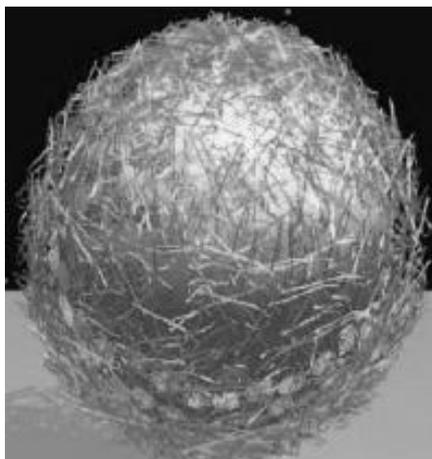


Рис.1.17 – Схематическое представление НЧ золота, стабилизированных ПЭГ

Исследовано влияние молекулярной массы полимеров на структуру и морфологию наночастиц золота. В таблице 1 представлены результаты измерения размеров НЧ золота, стабилизированных ПДМДААХ и ПВПД различной молекулярной массы методом ДЛС. Как видно из данных таблицы, с увеличением молекулярной массы полимеров размеры НЧ золота уменьшаются. В ряду исследованных полимеров размеры НЧ золота изменяются в следующем порядке: ПДМДААХ > ПВПД-30 000 > ПВПД-10 000 > ПВПД-3 500. Эти результаты находятся в удовлетворительном согласии с данными просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) и ДЛС (Рисунок 1.18). Размеры НЧ золота в присутствии ПДМДААХ и ПВПД лежат в пределах от 3 до 40 нм.

Таблица 1 – Изменение размеров НЧ золота в зависимости от молекулярной массы полимеров

Полимер	Молекулярная масса, $M_w \cdot 10^{-3}$, Дальтон	Размеры НЧ, нм
ПДМДААХ	200-300	3.0
ПВПД	30	3.3-4.4
	10	50.3-70.1
	3.5	28-100

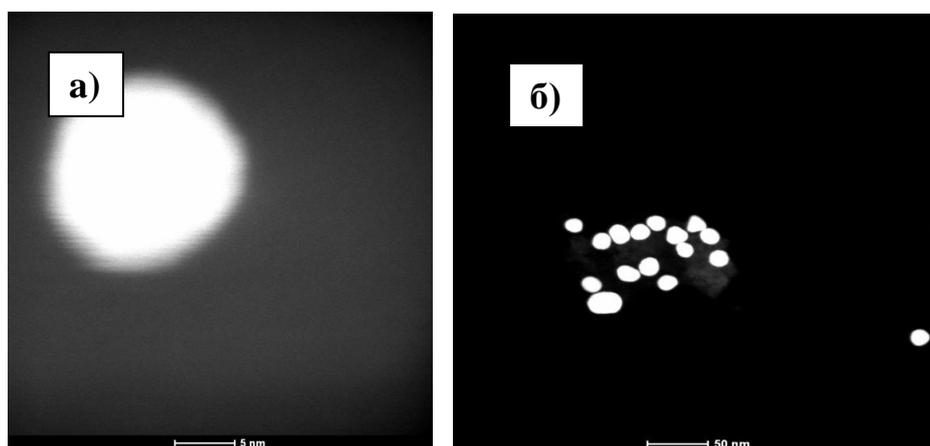


Рис.1.18 – Размеры НЧ золота в присутствии ПДМДААХ (а) и ПВПД (б), определенные методом ПЭМ

Метод восстановления солей имеет важное преимущество перед другими способами синтеза НЧ металлов – воспроизводимость результатов и возможность получать большие количества наночастиц с узким распределением по размеру. Тип восстановителя при этом оказывает существенное влияние на формирование НЧ металлов. В случае серебра экспериментально показано [86 -109], что более сильные восстановители приводят к образованию меньших ядер в зародышах. Во время так называемого процесса "созревания" эти ядра вырастают до наноразмеров в зависимости от условий. Считается, что механизм образования частиц заключается в агломерации нуль-валентных ядер в зародышах, или в столкновении сформировавшихся ядер, состоящих из восстановленных атомов металлов. Пошаговое изучение образования кластеров Ag^{3+} and Ag^{4+} показало, что восстановление серебра является автокаталитическим процессом, включающим в себя адсорбцию и дальнейшее восстановление ионов металла на поверхности нуль-валентных кластеров (рисунок 1.19).

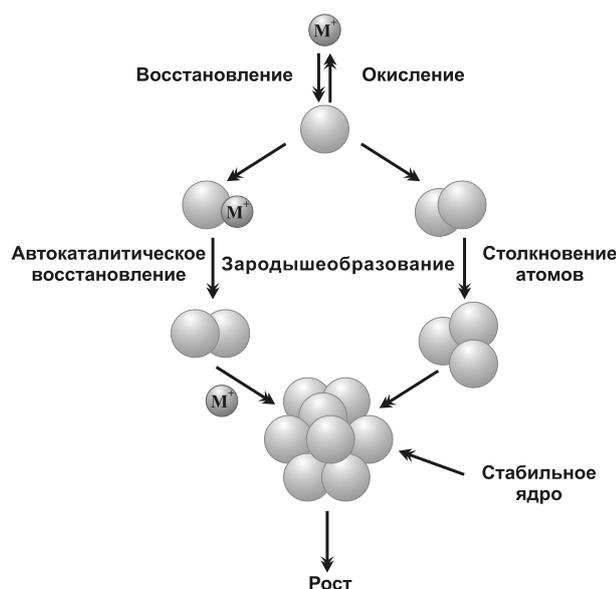


Рис 1.19 – Схема зародышеобразования и роста НЧ [24].

При восстановлении ионов металла в полимерной матрице кинетические закономерности этого процесса зависят от многих факторов: скорости диффузии ионов металла и восстановителя в полимере, скорости движения в порах (в случае пористых материалов, суспензий и др.), скорости процесса восстановления и скорости кристаллизации изолированного металла или его оксида.

К примеру, кинетическая кривая восстановления ионов серебра в водно-этанольной смеси в присутствии ПВП имеет индукционный период и эффект вторичного автокаталитического ускорения реакции [87]. Такое поведение можно объяснить каталитическим воздействием ПВП, который меняет сольватную оболочку ионов серебра и переводит комплекс в возбужденное состояние $(PVP \cdots Ag^0 \cdots Ag^+ \cdots HOC_2H_5)^*$. При этом ПВП может участвовать в реакции восстановления ионов серебра посредством концевых альдегидных групп.

На примере восстановления серебра гидрохиноном также было показано, что за периодом медленного зародышеобразования следовал бурный, автокаталитический рост частиц [88]. В этом случае для оценки размера и

распределения наночастиц использовалось соотношение рост-зародышеобразование.

В настоящее время для восстановления ионов металлов в растворах широко используются тетрагидридоборат (или боргидрид) натрия и гидразин из-за их относительно высокой реакционной способности и возможности проводить процесс восстановления в водных растворах при комнатной температуре.

Так, в работе [25] получены наночастицы серебра при комнатной температуре в результате восстановления нитрата серебра боргидридом натрия. В качестве стабилизирующего полимера использовался поли-N-изопропилакриламид (ПНИПАА), обладающий нижней критической температурой растворения. Zeng и соавт. [89] для стабилизации синтезированных в тех же условиях наночастиц серебра использовали природную матрицу с макропорами на основе риса. Такой подход к использованию весьма доступных побочных продуктов рисовой промышленности позволяет получать биосовместимые материалы, обладающие антибактериальной активностью.

В работе [47] получены НЧ серебра при восстановлении ионов Ag^+ боргидридом натрия в системе вода-толуол в присутствии стабилизирующего агента 1-гексантиола. При помощи УФ-спектроскопии было показано, что большие НЧ, сформировавшиеся в начале реакции, фрагментируются на более мелкие с течением времени. Показано, что на скорость реакции основное влияние оказывали начальная концентрация соли серебра и температура.

Коллоидные дисперсии наночастиц металлов могут быть получены методом восстановления в спиртах в присутствии стабилизаторов [47, 90-92]. При этом следует выделить интересную особенность – растворитель одновременно является восстановителем. Такой подход имеет свои преимущества – отсутствие в среде низкомолекулярного восстановителя, наличие (как у воды) водородных связей и достаточно высокая диэлектрическая постоянная, что

обеспечивает растворение ионных неорганических соединений до определенной степени.

Обычно процедура восстановления проводится следующим образом [93]: раствор соли металла в спиртово-водной смеси кипятится в течение нескольких часов в присутствии водорастворимого полимера, такого как ПВП или ПВС. При этом может использоваться как этанол, так и другой первичный или вторичный спирт, содержащий α -водородный атом. Концентрация ионов металла может меняться, однако чаще всего используют их количество, равное 0,66 ммоль/дм³. Кроме того, молекулярная масса используемого для стабилизации ПВП обычно составляет 40000, а молярное соотношение (R) его звеньев с металлом лежит в интервале 20-40. В случае, если $R < 1$, то образующаяся дисперсия нестабильна. В результате реакции происходит окисление спирта до соответствующего карбонильного соединения [93]:

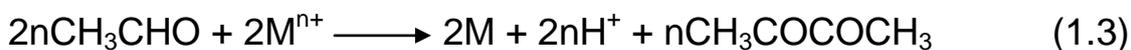
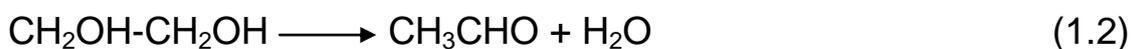


Так, в работах [90] получены НЧ серебра, меди, золота и палладия восстановлением в этаноле при кипячении. В случае Cu и Au было необходимо использование добавок металлического магния в качестве катализатора. Показано, что частицы меди подвержены существенной агломерации даже в присутствии ПВП. В работе [91] получены наночастицы серебра путем восстановления в этаноле в присутствии органоалкоксисиланов, которые использовались в качестве стабилизатора наночастиц от их агрегации. Авторы сообщают, что при использовании разработанного метода им удалось синтезировать НЧ со средним размером 2-3 нм.

Получение НЧ переходных металлов в присутствии высокомолекулярного спирта (полиольный синтез) является модификацией метода восстановления в спиртах и остается одним из интенсивно развивающихся направлений. Обычно в качестве растворителей используются α -диолы, такие как 1,2-этанediол (этиленгликоль, ЭГ) или 1,2-пропандиол

(пропиленгликоль), реже – их эфиры, как, например, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль и тетраэтиленгликоль [93]. При этом прекурсор металла может быть как хорошо растворим в жидком полиоле (нитраты, хлориды, ацетаты), так и плохо растворим (оксиды, гидроксиды). Преимуществом такого метода является то, что реакцию можно проводить в большом интервале температур (до 250 °С) на воздухе при атмосферном давлении.

Полиолы являются мягкими восстановителями, которые могут восстанавливать до нуль-валентного состояния ионы благородных металлов [94]. Реакция восстановления ионов металлов в ЭГ протекает следующим образом [27]:



Как следует из приведенной реакции, в полиольном синтезе ионы металлов восстанавливаются в основном в результате окислительно-восстановительной реакции между солью металла и растворителем. При этом восстановление металла определяется разностью потенциалов ΔE между окислительным потенциалом растворителя и восстановительным потенциалом металла при данной температуре [95]. Показано, что с повышением температуры этиленгликоль начинает окисляться при более низких значениях потенциала, в то время как металл восстанавливается при тех же потенциалах, независимо от температуры. В проведенном интервале температур от 25 до 60°C этиленгликоль окислялся при более положительных потенциалах, по сравнению с восстановительными потенциалами исследованных прекурсоров металлов. Это говорит о термодинамической невыгодности химического восстановления благородных металлов этиленгликолем при низких температурах. Однако, в полиольном процессе для преодоления такого энергетического барьера используется нагревание, при котором окислительный потенциал ЭГ снижается до значений потенциала восстановления металла.

Одной из особенностей данного метода является возможность контроля кинетики формирования НЧ металлов, а, следовательно, размера, формы и распределения, путем изменения условий синтеза – температуры, концентрации компонентов и их природы. Для получения частиц с определенной морфологией необходимо, чтобы происходило четкое разделение стадий зародышеобразования и роста. Рост частиц может происходить либо при постепенном присоединении атомов металла, либо при коалесценции первичных частиц, из которых формируются вторичные частицы большего размера. Во втором случае частицы обычно характеризуются полидисперсностью и различием форм [93].

Методами ДЛС, СЭМ, рентгенодифрактометрии, ДСК определены дзета-потенциал, размеры, структура и морфология полимер-стабилизированных наночастиц золота [96]. Поверхностный заряд НЧ золота, стабилизированных ПВП, отрицателен и составляет -2.03 мВ (Рисунок 1.20), тогда как поверхностные заряды НЧ золота, стабилизированных катионными полиэлектролитами – ПЭИ и JR-400 (Рисунки 1.21, 1.22) имеют положительные значения, соответственно +31.1 и +4.39 мВ. Эти результаты свидетельствуют о хемосорбции неионогенного и катионного макромолекул на поверхности отрицательно заряженных НЧ золота.

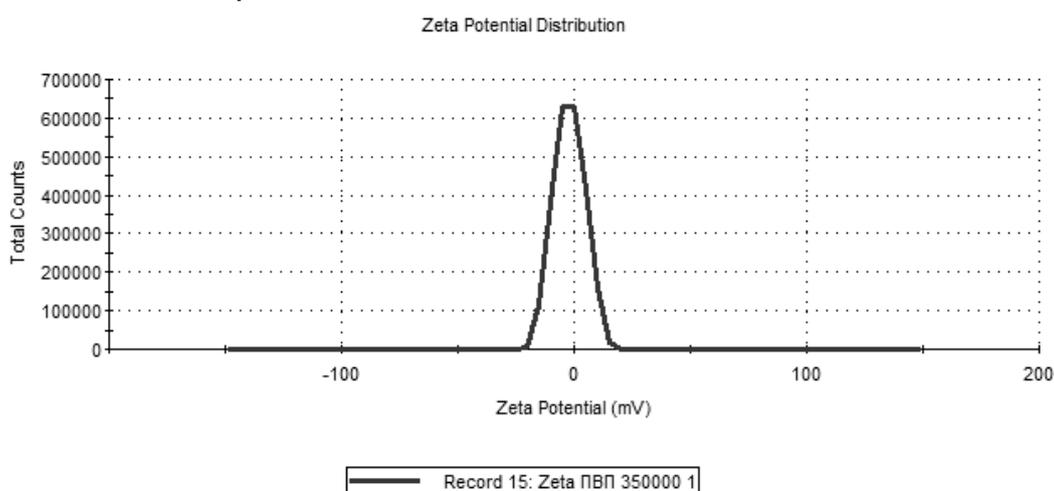


Рис.1.20 – Дзета-потенциал НЧ золота, стабилизированных ПВПД

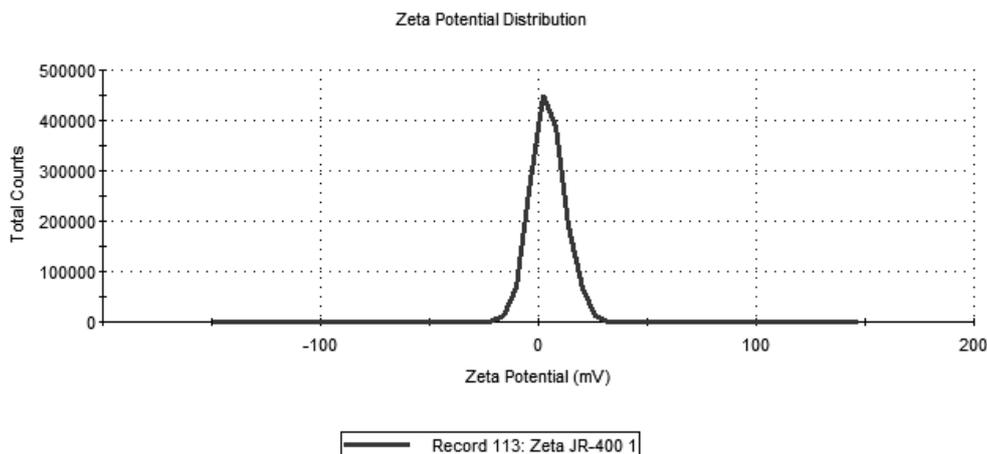


Рис.1.21 – Дзета-потенциал НЧ золота, стабилизированных JR-400

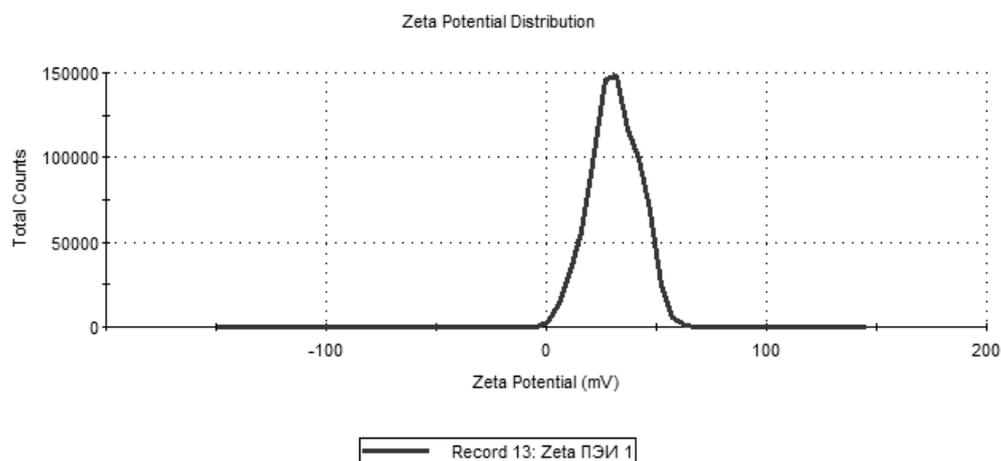


Рис.1.22 – Дзета-потенциал НЧ золота, стабилизированных ПЭИ

Распределение НЧ золота, стабилизированных ПВП, по размерам имеет бимодальный характер (Рисунок 1.23). Средние размеры НЧ золота в водном растворе соответственно равны 8 и 80 нм. Эти данные находятся в удовлетворительном согласии с результатами ПЭМ.

Высушенные при комнатной температуре растворы коллоидных золь золота представляли собой однородные сплошные пленки, пригодные для рентгено-дифрактометрических исследований.

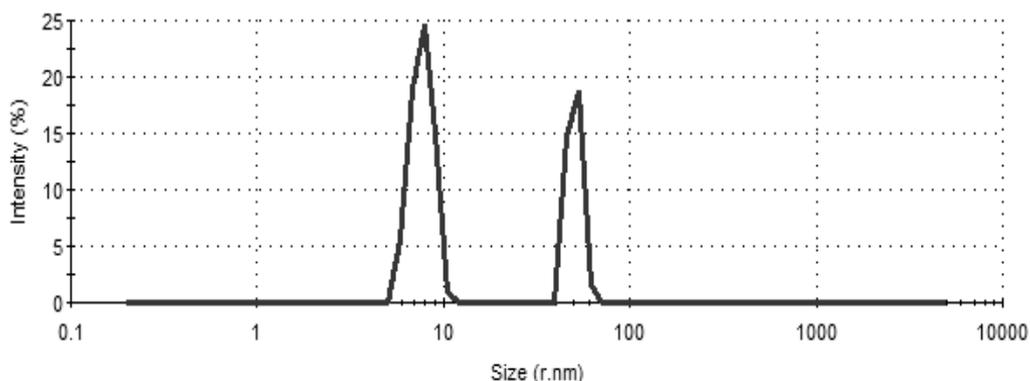


Рис. 1.23 – Распределение НЧ золота, стабилизированных ПЭИ

На рисунке 1.24 приведены дифрактограммы высушенных пленок Au-ПАК и Au-ПВБТМАХ, на которых видны линии НЧ золота. Оценка размеров кристаллитов, проведенная по формуле Дебая-Шеррера, дает величину 12 нм.

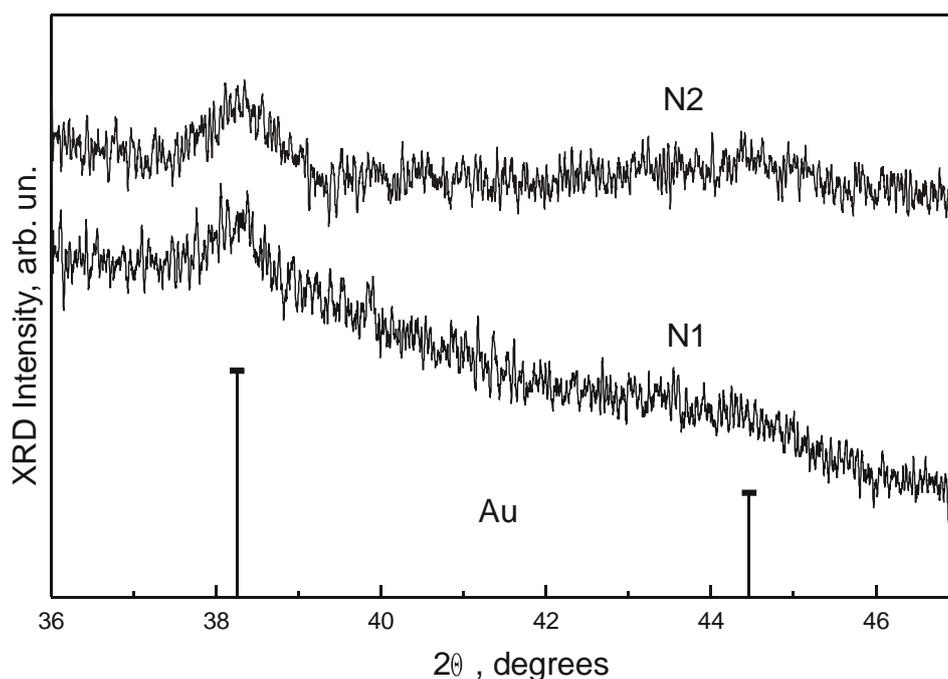


Рис. 1.24 – Рентгенограмма высушенных пленок Au-ПАК и Au-ПВБТМАХ

На рисунках 1.25–1.29 приведены микрофотографии СЭМ НЧ золота, стабилизированных ПВПД, ПЭИ, гелланом, ПАК и микрогелем ПДМДААХ. НЧ золота проявляются в виде сферических частиц (белые светящиеся точки) размерами меньше 100 нм, крупных агрегатов размерами порядка 10

микрон и в форме треугольников размерами порядка 1-2 микрона. В случае микрогеля ПДМДААХ на микрофотографии четко видна макропористая структура микрогеля, т.к. они покрыты НЧ золота, придающие электропроводность образцу. Последнее может служить приемлемой методикой определения размеров пор и морфологии нано- и микропористых структур.

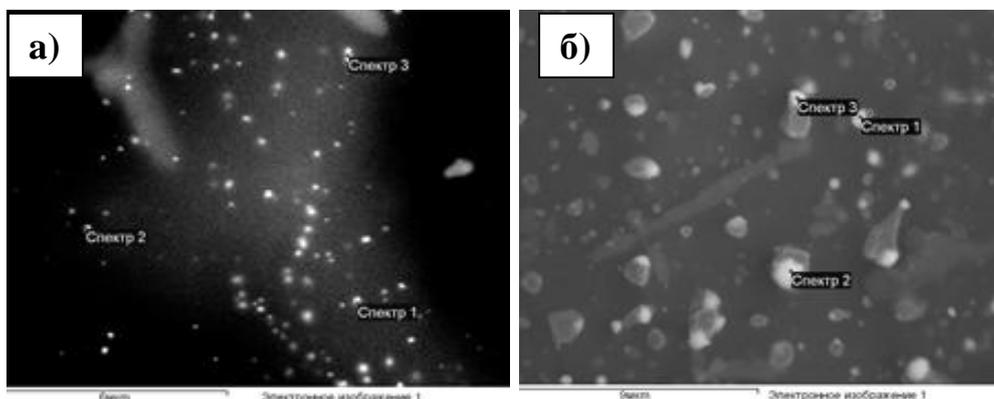


Рис. 1.25 – Микрофотографии СЭМ НЧ золота, стабилизированных ПВПД (а) и ПЭИ (б)

Энергодисперсионные спектры указывают на присутствие в образцах НЧ золота, стабилизированных ПВПД и ПЭИ (Рисунок 1.26).

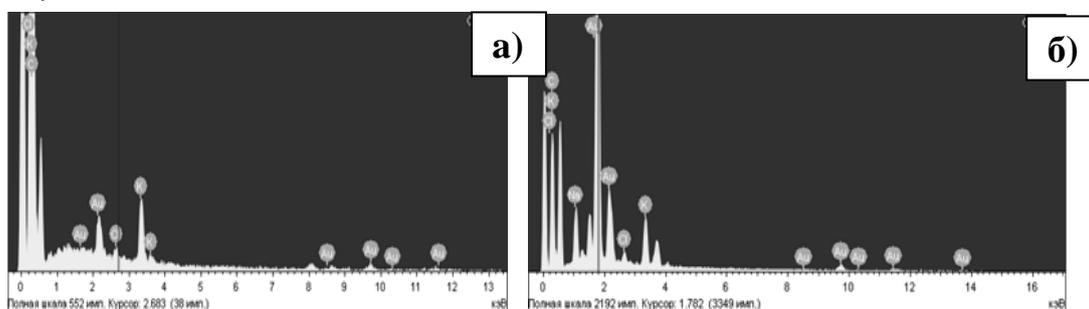


Рис. 1.26 – Энергодисперсионные спектры НЧ золота, стабилизированных ПВПД (а) и ПЭИ (б)

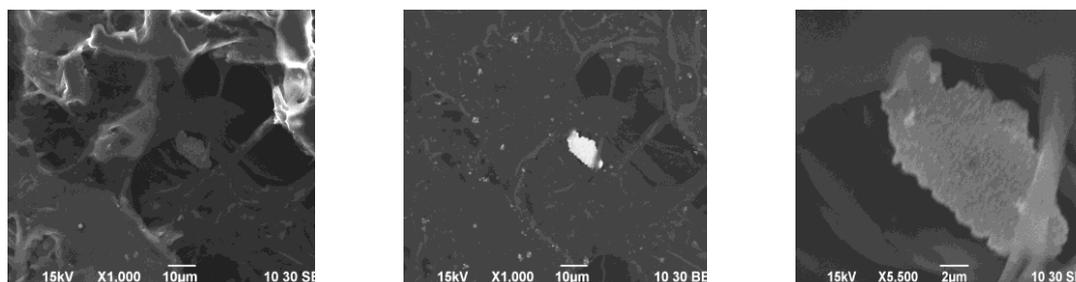


Рис. 1.27 – Микрофотографии СЭМ НЧ золота, стабилизированных гелланом

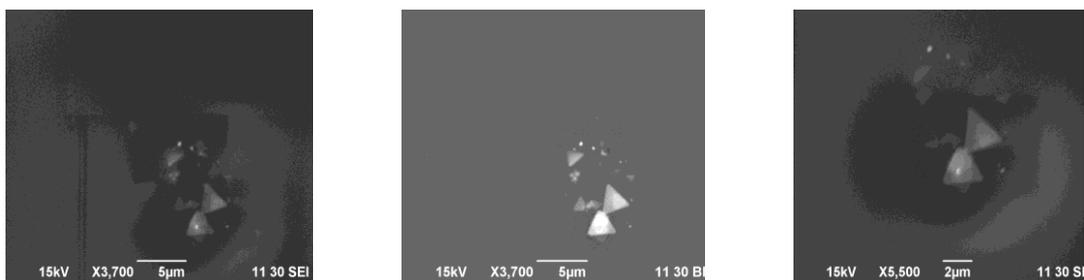


Рис. 1.28 – Микрофотографии СЭМ НЧ золота, стабилизированных ПАК

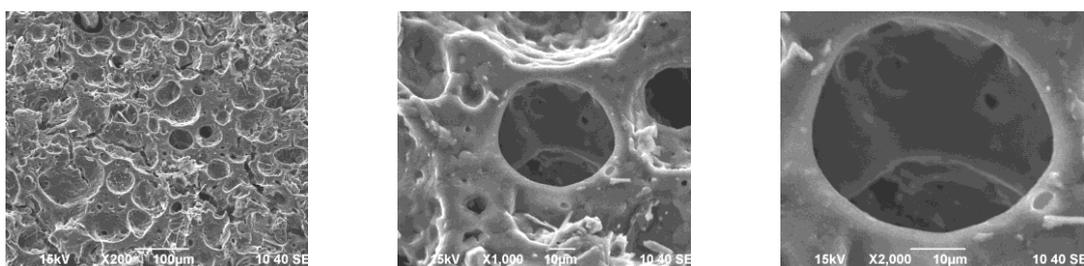


Рис.1.29 – Морфология микрогеля ПДМДААХ, содержащего НЧ золота

Используя в качестве стабилизирующего агента полимеры, можно не только увеличить стабильность НЧ, но и создать новый материал, свойства которого будут взаимодополняться его компонентами. В качестве примера представлены данные ДСК чистого ПЭИ и ПЭИ-стабилизированного НЧ золота (Рисунок 1.30). Температура фазового перехода чистого ПЭИ соответствует 62 °С, тогда как ПЭИ-Au⁰ как индивидуальное соединение имеет фазовый переход при 108 °С.

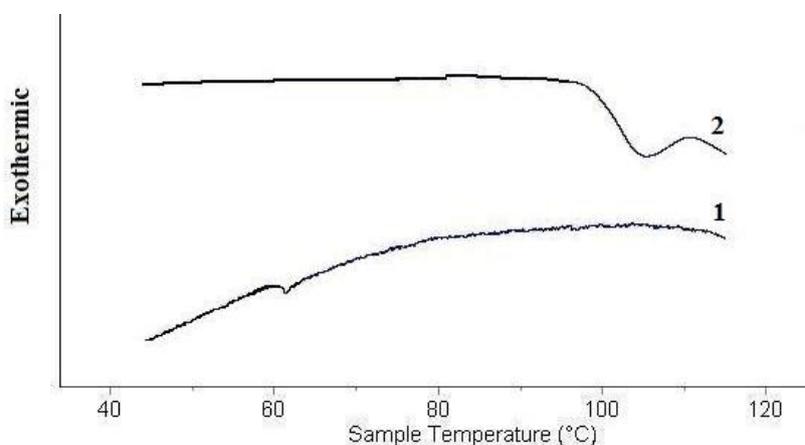
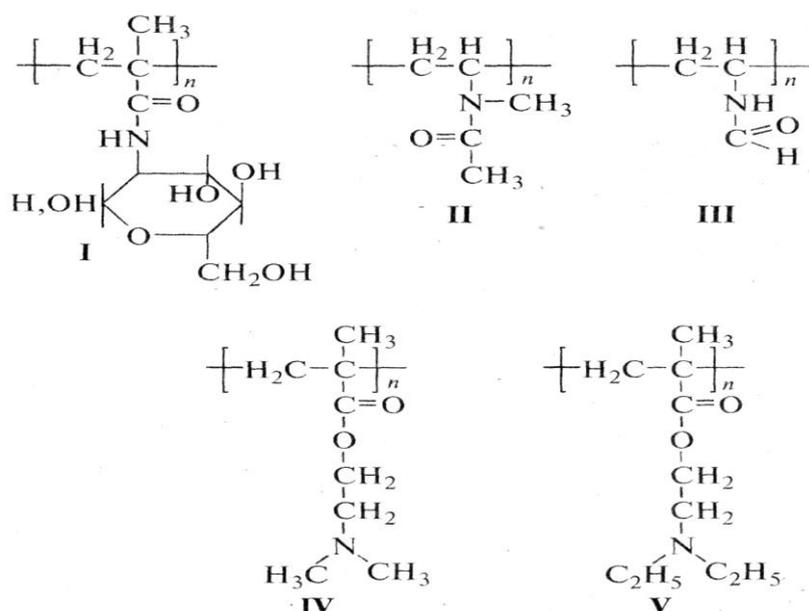


Рис.1.30 – Кривые ДСК чистого ПЭИ (1) и ПЭИ-Au⁰ (2)

В большинстве случаев при получении нанодисперсных композиций серебра полимер выполняет функцию стабилизатора, однако выявлены полимеры, проявляющие восстановительные свойства [97-99]. Авторами [100] синтезированы наночастицы Ag^0 с использованием водорастворимых гомо- и сополимеров на основе винилсахарида 2-деокси-2-метакриламида- *D*-глюкозы (МАГ, I), виниламидов – N-метил-N-винилацетамида (МВАА, II), N-винилформамида (ВФА, III), аминоакрилатов – 2,2-диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМ, IV), 2,2-диэтиламиноэтилметакрилата (ДЭАЭМ, V):



Результаты по восстановлению ионов серебра полимерами показали, что сополимеры МАГ-ДМАЭМ и МАГ-ДЭАЭМ способны восстанавливать ионы Ag^+ с большей скоростью, нежели соответствующие гомополимеры, что обусловлено не только протеканием процессов восстановления ионов Ag^+ звеньями МАГ и аминоакрилатов, но и оптимальными условиями протекания процесса, обеспеченными распределением звеньев по цепи сополимера. Агрегативная устойчивость образующихся наночастиц серебра, средний размер которых составляет 13 нм, сохраняется в течение нескольких месяцев.

В [101] представлена простая методика синтеза дендридных наноструктур серебра смешением водного раствора AgNO_3 и о-фенилендиамина (который являлся как стабилизатором, так и восстановителем) в присутствии раствора хлорида натрия при комнатной температуре. Обнаружено, что форма наноструктур серебра находится в зависимости от концентрации NaCl . На рисунке представлены микрофотографии полученных наночастиц серебра с использованием различных концентраций NaCl . В зависимости от их морфологии наночастицы серебра проявляют различные оптические свойства.

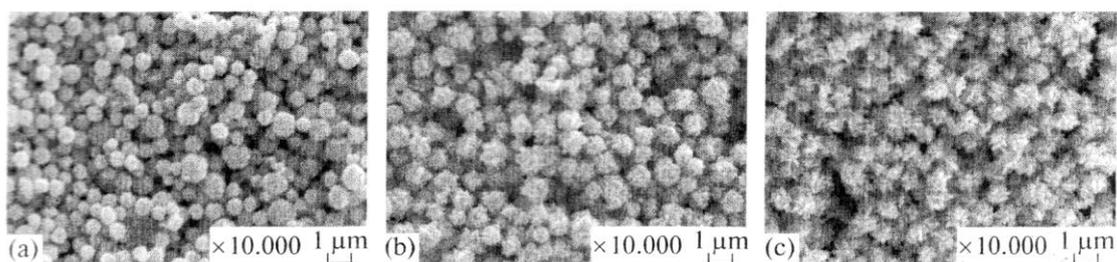


Рис. 1.31 – СЭМ-фотографии наночастиц серебра с использованием различных концентраций NaCl : (a) 0, (b) 0,5 и (c) 5 мМ/Л [101]

Silvert и др. получили коллоидные дисперсии серебра с узким распределением по размеру из растворов нитрата серебра в этиленгликоле в присутствии ПВП [102, 103]. Средний размер полученных частиц лежал в диапазоне 15-36 нм. Частицы имели правильную и полиэдрическую форму, что свидетельствует об изотропном росте. Количество, как прекурсора, так и полимера, а также температуры реакции определяло средний размер монодисперсных частиц серебра. Точный контроль концентрации ПВП позволил осуществить синтез монодисперсных частиц. Мониторинг реакции и влияния органической среды позволил охарактеризовать процесс зародышеобразования и роста, а также предложить механизм формирования частиц. Было показано, что частицы не агрегируют во время реакции, а гомогенизация и стабилизация

системы происходит за счет оствальдовского созревания. Однако изменение температуры во время реакции усложняет интерпретацию кинетических процессов и не способствует их механистическому пониманию.

Сообщается о получении наночастиц золота, протектированных поли(L-ментилметакрилатом) со средним диаметром 2-20 нм в зависимости от соотношения полимера и прекурсора HAuCl_4 [104].

Исследования влияния различных добавок на морфологию наночастиц металлов показали, что нитрат-анион оказывает замедляющее действие на реакцию восстановления ионов Pt в этиленгликоле [105]. При добавлении NaBr к раствору в процессе восстановления ионов серебра в этиленгликоле в присутствии ПВП получают бипирамиды [106]. При увеличении же концентрации бромида натрия получают "нанобруски" и "нанорис" [107]. В работах [108, 109] теми же авторами изучены некоторые аспекты синтеза нанопроволоки серебра в присутствии частиц палладия, как зародышеобразователей. Показано, что анизотропным ростом нанопроволока обязана присутствию в растворе ПВП, который селективно адсорбируется на грани {100}, оставляя грань {111} весьма реакционноспособной.

Другим способом контроля формы НЧ в рамках полиольного метода может служить варьирование соотношения (R) концентрации звеньев ПВП и ионов Ag^+ . Так, в работе [110] при изменении R авторы получили различные по форме наночастицы серебра. При соотношении $R > 15$ получают наночастицы, тогда как при меньших его значениях наблюдается формирование наностержней и нанопроволоки. В другой работе [74] группа авторов получила нанокубы серебра при восстановлении нитрата серебра в этиленгликоле в присутствии ПВП. Кубы представляли собой монокристаллы с округленными краями. Наличие ПВП и его соотношение по концентрации с нитратом серебра играло важную роль в определении геометрической формы и размера продукта.

Авторы работы [111] синтезировали нановолокно и наночастицы серебра при нагревании в растворе ЭГ. Предложен механизм их образования и роста с точки зрения взаимодействия с макромолекулами ПВП. Изучение взаимодействия нанопроволоки Ag и ПВП методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показало, что пик O_{1s} для ПВП, связанного с поверхностью серебра имеет положительное смещение на величину 1,8 эВ по сравнению с чистым ПВП. Это означает сильное взаимодействие между атомами Ag на поверхности нанопроволоки и O атомами ПВП, что приводит к уменьшению электронной плотности вокруг атомов кислорода карбонильных групп ПВП. На основании вышеизложенного авторы предполагают, что координационное взаимодействие ПВП с поверхностью граней $\{100\}$ Ag должно быть сильнее, чем с гранями $\{111\}$ на концах нанопроволоки. Это и объясняет анизотропный рост частиц вдоль плоскости $\{110\}$. Полученные в работе результаты хорошо согласуются с данными Wang и сотр. [112], которые наблюдали смещение пика O_{1s} для ПВП на 1,3 эВ в сторону большей энергии связи.

Представлены экспериментальные результаты по синтезу, оптическим и фототермическим свойствам серебряных нанокубиков и золотосеребряных наноструктур, получаемых на их основе [113]. Серебряные нанокубики получены полиольным синтезом путем восстановления нитрата серебра в этиленгликоле в присутствии индуктора (сульфида натрия) и поливинилпирролидона. Метод гальванического замещения использован для получения золотосеребряных наночастиц различной структуры, от сплавных золото-серебряных частиц до целевых золотых наноклеток. На рисунке представлена двухшаговая схема синтеза золотых наноклеток. На первом этапе получают серебряные наночастицы преимущественно кубической формы путем индуцированного сульфидом серебра полиольного синтеза, на втором этапе серебряные нанокубики используются в качестве шаблона для преобразования в золотые наноклетки методом реакции гальванического замещения серебра на золото.

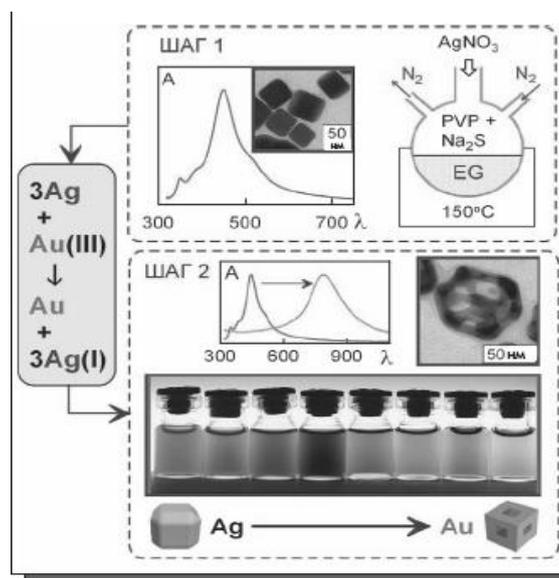


Рис. 1.32 – Схема синтеза золотых наноклеток [113]

Формирование серебряных кубиков и золотых наноклеток контролировалось смещением плазмонных резонансов экстинкции и дифференциального светорассеяния, данными просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, электронно-спектроскопического анализа, темнопольной микроскопии резонансного рассеяния и визуальным изменением цвета коллоидов. Представлены сравнительные данные по кинетике лазерного нагрева суспензий золотых наноболочек на ядрах из двуокиси кремния, золотых наностержней и золотых наноклеток. При равной оптической плотности на длине волны плазмонного резонанса и лазерного нагрева (около 800 нм) все три типа частиц суспензий показали близкие фототермические параметры, однако эффективность нагрева в расчете на единицу массы золота убывала в ряду наноклетки, наностержня и наноболочки. Для расчета спектров экстинкции и рассеяния предложен метод связанных дипольных сфер с аналитическим усреднением сечений экстинкции и поглощения наночастиц по их хаотическим ориентациям. Наночастицы моделировались ансамблем взаимодействующих металлических наносфер с небольшим самопересечением и поляризуемостью, вычисляемой из первого коэффициента Ми. Показано хорошее согласие измеренных и рассчитанных

спектров экстинкции серебряных нанокубиков и золотых наноклеток.

В работе [70] сравниваются два различных метода синтеза НЧ серебра с целью определения влияния условий реакции на размер и распределение частиц. В методе предварительного нагревания прекурсора, когда раствор с нитратом серебра нагревается до температуры реакции, определяющим параметром, влияющим на размер НЧ, была скорость нагревания. В методе введения прекурсора, когда водный раствор AgNO_3 вводился в горячий ЭГ, важную роль играла скорость введения и температура реакции.

Полиэтиленгликоль в полиольном синтезе может выступать в качестве восстановителя ионов металла и стабилизатора образующихся наночастиц одновременно. Luo и соавт. [46] синтезировали наночастицы серебра при $80\text{ }^\circ\text{C}$ в ПЭГ. Увеличение молекулярной массы ПЭГ приводит к существенному улучшению его восстанавливающей способности по отношению к ионам Ag^+ . Повышение температуры во время синтеза приводит к росту наночастиц с примерно 10 до 80 нм и изменению их сферической формы на полипризмы.

Авторами работы [45] получены наночастицы серебра в нанореакторах, образованных дифильным полиэфиром на основе ПЭГ, в толуоле и ацетоне при комнатной температуре. Показано, что размер образующихся НЧ серебра зависит от концентрации полимерного компонента и полярности растворителя.

В работе [115] получены наночастицы серебра с размером около 20 нм на керамической подложке. Авторы предполагают, что механизм осаждения НЧ серебра на подложку связан с локальным перегревом наночастиц и их последующим взаимодействием с поверхностью, в результате которого образуются связи Si-O-Ag . Это косвенно подтверждается преимуществом использования ПЭГ вместо ЭГ, что проявляется в лучшем покрытии поверхности подложки серебром.

В ряде случаев полиольный синтез использовался для получения биметаллических НЧ металлов. Так, Ferrer и соавт. [116], нагревая смесь водного раствора PdCl_2 и ЭГ в присутствии ПВП с последующим добавлением раствора HAuCl_4 , получили биметаллические трехслойные наночастицы золота и палладия. Биметаллические наночастицы железа и платины синтезированы путем восстановления соответствующих ацетилацетонатов в диоктиловом эфире [94]. Полученные наночастицы размером 2 нм обладали выраженной магнитной анизотропией. В работе [117] были получены двухслойные биметаллические наночастицы (ядро-золото, оболочка-серебро) при двухстадийном процессе полиольного восстановления в присутствии ПВП. Авторы пришли к выводу, что морфология образующихся НЧ объясняется изменением селективности адсорбции ПВП на кристаллографических гранях с $\{111\}$ у золота на $\{100\}$ у серебра.

Сольвотермальный или гидротермальный подход также используется для синтеза наночастиц переходных металлов и заключается в восстановлении солей соответствующих металлов в растворах при повышенных температуре и давлении. Для создания таких условий реакции обычно используют автоклав. В качестве растворителей при этом используются как органические растворители, преимущественно высококипящие, так и вода.

В работе [118] наночастицы серебра осаждены на поверхность \square -формы оксида алюминия из раствора при гидротермальном синтезе в условиях сверхкритического состояния воды. Такой подход ввиду высокого коэффициента диффузии позволяет осаждать НЧ металлов на поверхности пористых материалов.

В работе [47] прямая сольвотермальная обработка раствора нитрата серебра в этаноле в присутствии додекантиола сопровождалась образованием наночастиц серебра. Было показано, что размер образующихся НЧ серебра можно контролировать, изменяя такие параметры реакции, как время реакции, температура и соотношение исходных

компонентов. В работе показано одновременное протекание двух конкурентных процессов – оствальдовского созревания, приводящего к росту частиц, и травления тиолами. Соотношение скоростей этих процессов определяло морфологию образующихся НЧ.

В работе [51] гидротермальным методом при повышенном давлении были синтезированы нанопластины кобальта, никеля, меди и серебра из водных растворов их хлоридов в присутствии ПАВ додецилсульфата натрия (DDCNa). Найдено, что нанопластины кобальта и никеля обладают значительной магнитной анизотропией благодаря интересному сочетанию новых наноструктур. Анизотропные нанопластины меди и серебра проявляли выраженный поверхностный плазмонный резонанс (ППР). Авторы полагают, что эти металлические нанопластины привнесут новые возможности в исследования и внедрение в области магнитных накопительных устройств, в катализе и поверхностно-усиленном комбинационном рассеянии (SERS).

В работе [119] изучено формирование коллоидного золота при действии эпоксидного олигомера марки ЭД-20 на золотохлористоводородную кислоту ($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) при нагревании. Данными электронной спектроскопии и динамического рассеяния света подтвержден их наноразмерный характер, средний размер полученных наночастиц золота составил 80 нм.

В [120] сообщается о получении наночастиц серебра в водном растворе гелеобразного крахмала Линтнера и изучении кинетических закономерностей их образования. Скорость образования наночастиц серебра растет с повышением температуры (выше 50°C), энергия активации уменьшается со снижением концентрации соли в растворе. Ввиду того, что образование кластеров из атомов серебра в растворе крахмала протекает практически мгновенно, эта величина может быть связана с энергией активации процесса мутаротации концевых звеньев глюкозы макромолекул крахмала. Механизм образования ансамблей частиц серебра в водном растворе

глюкозы рассмотрен в [121]. Синтез частиц серебра представляет собой цепь последовательных стадий образования редуцирующего интермедиата вследствие мутаротации глюкозы, синтеза предшественника в реакции восстановления ионов Ag и формирования наночастиц Ag из его атомов с последующим их укрупнением.

Группа Pastoriza-Santos получала наночастицы серебра восстановлением ионов Ag^+ в ДМФА в присутствии 3-аминопропилтриметоксисилана (АПС) при комнатной температуре [122]. В отсутствие АПС наблюдалось осаждение серебра на стенках сосуда. При высоких температурах скорость реакции заметно возрастает, а наночастицы становятся более монодисперсными. Скорость восстановления и морфология коллоидных частиц также зависят от соотношения $\text{Ag}/\text{АПС}$. При избытке АПС наблюдается образование тонкой кремниевой пленки на поверхности наночастиц Ag .

Для выяснения влияния соотношения $\text{Ag}^+/\text{ПВП}$ (R) на скорость реакции в ДМФА в работе [123] были синтезированы НЧ серебра при трех R (1; 0,45 и 0,1). В случае, когда $R=1$, наблюдалось снижение интенсивности полосы поглощения НЧ серебра в УФ-спектре через две минуты после начала реакции вследствие агрегации образующихся частиц. При $R=0,45$ максимум полосы поглощения в начале реакции смещается в коротковолновую область из-за адсорбции ионов Ag^+ , что приводит к снижению электронной плотности на поверхности НЧ. Однако с продолжением реакции восстановления концентрация катионов в растворе падает, а оствальдовское созревание или агрегация НЧ смещают максимум поглощения в УФ-спектре в красную область. При соотношении $R = 0,1$ наблюдается только уширение полосы поглощения.

Также как и в водных растворах, в ДМФА применяют различные типы стабилизаторов, в том числе циклодекстрины. Так, в работе [72] изучен «макроциклический эффект» при стабилизации образующихся в ДМФА наночастиц серебра, который проявляется в увеличении термодинамической устойчивости комплекса между ионом металла и

мультидентатным макроциклическим лигандом по сравнению с комплексом ионов металла с лигандами нециклического строения.

При рассмотрении механизма восстановления ионов металлов в растворах, содержащих полимер, следует учитывать реакционную способность самого полимера. Для ее оценки в работе [124] осуществлен синтез наночастиц серебра и золота путем восстановления их солей водным раствором ПВП. Форма, размер и оптические свойства частиц меняются при изменении соотношения ПВП/металл. При увеличении этого соотношения наблюдается увеличение скорости реакции восстановления, которая выражена в повышении интенсивности плазмонного поглощения. Предложены два механизма для объяснения стадии восстановления: отщепление атомов водорода ионами металла, либо восстановление макрорадикалами при распаде полимера.

В работе [132] наночастицы серебра треугольной формы были получены при нагревании водных растворов AgNO_3 и ПВП при $60\text{ }^\circ\text{C}$ в течение нескольких часов. Концевые гидроксильные группы ПВП восстанавливают Ag^+ при достаточно низкой скорости, благодаря чему рост нанокристаллов серебра становится кинетически контролируемым. Такой кинетически контролируемый синтез позволяет получать нанопластины серебра с определенной длинной сторон при варьировании времени синтеза.

Другим перспективным направлением получения НЧ металлов является синтез под воздействием микроволнового излучения. По сравнению с традиционным нагреванием микроволновое диэлектрическое нагревание происходит из-за биполярной поляризации вследствие диполь-дипольных взаимодействий между полярными молекулами и электромагнитным полем. Этот метод стал довольно популярным среди исследователей из-за особенностей нагревания, которое в отличие от традиционного способа происходит более равномерно благодаря рассеиванию энергии внутри обрабатываемого материала.

Основными преимуществами микроволнового излучения являются: (1) равномерное нагревание раствора, благодаря чему достигается гомогенное зародышеобразование, а время кристаллизации уменьшается; (2) очень короткий период термической индукции, что позволяет экономить энергию; (3) локализованное повышение температуры в реакционных центрах, которое ускоряет восстановление ионов металла; (4) селективное формирование определенной морфологии НЧ; (5) перегрев растворителей выше их температуры кипения [126].

В работе [127] получены полихромные наночастицы серебра микроволновым облучением и химическим восстановлением ионов серебра в различных растворителях в присутствии ПВП. Показано, что диэлектрические свойства и температура кипения растворителей оказывают влияние на кристалличность наночастиц серебра. Более высококипящие растворители способствуют высокой кристалличности наночастиц серебра. Наночастицы серебра, приготовленные в разных растворителях, имеют различную морфологию и размеры, что было показано с помощью ПЭМ и УФ-спектроскопии. В пиридине образовывались сферические наночастицы со средним размером 8 нм, которые окрашивали раствор в желтый цвет, а в УФ-спектре наблюдалась одна узкая полоса при 403 нм. В этаноле большинство образовавшихся частиц имели размер 32 нм и были сферическими, но при этом на изображениях ПЭМ наблюдалось небольшое количество многогранных и трехгранных частиц. При этом раствор имел светло-коричневую окраску и пик поглощения при 420 нм. Нанопризмы с двумя отчетливыми квадрупольными плазмонными резонансами в УФ-спектре наблюдались в случае использования ДМФА в качестве растворителя, а раствор имел розовато-лиловый оттенок и некоторую опалесценцию. N-метил-2-пирролидон образовывал темно-коричневый раствор с тремя полосами в УФ и видимой области и содержал менее правильные нанопризмы. Точный механизм образования НЧ серебра различной формы и морфологии можно объяснить двумя причинами: (1) скорости роста отличаются для разных

плоскостей частицы и (2) рост частицы конкурирует с координационным действием стабилизаторов. В системе ПВП–AgNO₃ полимер может кинетически контролировать скорости роста различных плоскостей при взаимодействии с ними посредством адсорбции и десорбции. Более того, в разных растворителях ПВП находится в различных состояниях. Все эти факторы могут кинетически контролировать рост частиц серебра и способствовать образованию той или иной формы, размера и морфологии.

Интерес вызывает метод лазероиндуцированного восстановления серебра из молекул прекурсора в матрицах полимеров, поскольку он позволяет создавать НЧ в материале и даже локально формировать структуры (в т.ч. периодические) в объеме материала. В работе [128] методами абсорбционной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии проведены исследования процессов лазероиндуцированного формирования наночастиц серебра в пленках фторакрилатных полимеров (ФАП), импрегнированных молекулами Ag(hfac)COD в среде сверхкритического CO₂. Наблюдение за поведением полос плазмонного резонанса (ПР) в импрегнированных образцах ФАП показало наличие нескольких особенностей в формировании НЧС при воздействии непрерывного лазерного излучения в видимом диапазоне спектра. Во-первых, образование НЧС зависит от свойств самой матрицы (степени полимеризации), мощности и дозы лазерного облучения и отличается по своему характеру от термохимического механизма. Во-вторых, только в этом случае с помощью ПЭМ был обнаружен эффект образования слоистых периодических структур из слоев наночастиц, расположенных внутри пленки перпендикулярно направлению излучения. Кроме того, при регистрации спектров поглощения в течение длительного времени (несколько суток) после лазерного воздействия обнаружен эффект пострадиационного роста полос ПР в образцах, хранившихся в темноте при комнатной температуре.

Другим достаточно эффективным способом синтеза НЧ металлов является радиолитический метод, заключающийся в

воздействии на образец γ -излучения [129] или ускоренных электронов [86, 130]. Одним из его преимуществ, наряду с отсутствием необходимости в использовании традиционных восстановителей, является возможность плавного изменения интенсивности излучения, а также дозы и времени облучения. Это позволяет контролировать параметры образующихся наночастиц.

Для создания благоприятных условий для восстановления ионов металлов, в случае восстановления в воде, к ней добавляют органические соединения (спирты или соли органических кислот), которые являются эффективными акцепторами радикалов ОН, образующихся при ионизирующем облучении. Их взаимодействие обеспечивает трансформацию сильного окислителя – радикала ОН в органический радикал, обладающий свойствами восстановителя [22].

Shin и сотр. [131] описали механизм образования и роста наночастиц серебра, синтезированных при γ -облучении в присутствии ПВП в качестве стабилизатора. Авторы установили, что на средний размер частиц оказывает влияние концентрация и молекулярная масса полимера. С повышением концентрации полимера средний размер наночастиц уменьшается, однако, с повышением его молекулярной массы размер наночастиц растет. При разбавлении и обработке ультразвуком полученные НЧ серебра расщепляются на более мелкие. Этот факт говорит о том, что ионы серебра, взаимодействующие с ПВП, восстанавливаются до атомарного состояния с дальнейшей агрегацией. Образовавшиеся таким образом первичные НЧ при столкновении формируют непрочные вторичные структуры, которые способны распадаться при ультразвуковой обработке.

В работе [132] был использован γ -радиолиз для получения наночастиц серебра, стабилизированных ПВС при варьировании различных условий, таких как концентрация ионов металла и молекулярная масса полимера. В отличие от результатов работы [131], размер НЧ уменьшается с увеличением молекулярной массы полимера.

В работе [133] при варьировании энергии электронов в диапазоне 5-15 кэВ в тонких пленках ПВС на кварцевой подложке получены наночастицы серебра и золота различного размера – от 40 до 150 нм и от 50 до 130 нм, соответственно. Такой метод получения НЧ, по мнению авторов, можно применить при изготовлении металлических дорожек в изолирующих материалах для микроэлектроники.

При фотовосстановлении, также как и в случае радиолитических методов, в процессе восстановления металлов участвуют радикалы, образующиеся при возбуждении УФ- и видимым светом молекул растворителя или мономера. Mallick и соавт. [31] получили наночастицы серебра при восстановлении катионов Ag^+ свободными радикалами, образующимися при УФ-облучении метоксиполиэтиленгликоля. В [134] проводился направленный рост наночастиц серебра при использовании ориентированного в пространстве метоксиполиэтиленгликоля (МПЭГ). При УФ облучении МПЭГ генерирует свободные радикалы, которые служат в качестве восстановителя для ионов серебра.

Фотохимическое осаждение НЧ серебра на поверхности кварцевых микросфер было проведено в работе [135] при УФ-облучении раствора $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ на воздухе при комнатной температуре. Размер и плотность осаждения НЧ серебра контролировали временем экспозиции. УФ-индуцированное восстановление $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, по мнению авторов, может быть инициировано переносом заряда от NH_3 к иону серебра с образованием радикала NH_2 и атома Ag . Последующая же агрегация атомов серебра приводит к формированию наночастиц.

Наночастицы со структурой ядро–оболочка (Ag –полипиррол) диаметром менее 60 нм получают при фотополимеризации пиррола в присутствии водных растворов нитрата серебра и ПВП [136]. Реакция протекает при длине волны УФ-лампы 254 нм. Изменение спектрального состава облучающего света позволяет осуществлять конкурентное фотовосстановление ионов Ag^+ полиакрилат-анионами в

объеме водного раствора и на поверхности наночастиц серебра, которое сопровождается их коалесценцией [137].

В работе [138] изучен процесс фотовосстановления наночастиц серебра из коллоидных растворов в среде 2-гидроксиэтилметакрилата с последующей его фотополимеризацией на стеклянной подложке. Применение фотолиза позволяет получить наночастицы высокой степени чистоты с размером от 5 до 25 нм. Методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеновского фазового анализа установлено равномерное распределение частиц серебра по поверхности нанокomпозиционного покрытия, характеризующееся механической и оптической однородностью. Полученные материалы могут найти применение для просветления лазеров и фотоэлементов.

Авторами [139] показано, что в гидрозолях серебра, полученных боргидридным восстановлением катионов металла и не содержащих добавок, способных выступать в качестве доноров электрона, при pH 9,0 происходит фотовосстановление ионов Ag^+ , а при pH 4,0 – фотоокисление наночастиц. Влияние ионного состава золя на направление фотоиндуцированного процесса позволяет предположить, что восстановителем катионов серебра на поверхности наночастиц-зародышей является анион OH^- , способный протонироваться при переходе от щелочной среды к кислой. С фотовосстановлением катионов серебра конкурирует фотоокисление наночастиц, обусловленное захватом фотовозбужденных электронов присутствующими в системе акцепторами, например, кислородом. В отсутствие или при низких концентрациях восстановителей этот процесс становится доминирующим.

Авторами [140] получены дисперсии золота с узким и регулируемым распределением по размерам наночастиц при УФ-индуцированном восстановлении Au^{3+} золотохлористоводородной кислоты в растворах хитозана изменением конформации макромолекул полисахарида.

Переход от статистического клубка к конформации спирали позволяет сформировать систему наночастиц золота с более

узким распределением по размерам, максимум которого смещен в сторону меньших размеров. Наблюдаемый экспериментально эффект, авторы объясняют тем, что при формировании наночастиц в растворах хитозана со спиральной конформацией большая часть наночастиц образуется внутри спиралей, витки которых, независимо от молекулярной массы полисахарида, имеют одинаковые размеры. В силу полидисперсности хитозана по молекулярной массе различные статистические клубки имеют различное распределение по плотности звеньев, что, соответственно, приводит к большей полидисперсности системы наночастиц (рис.1.33). Стабилизация наночастиц в обоих случаях обусловлена как образованием комплексов полимер – частица [141], так и за счет непротонированных аминогрупп хитозана, не исключено участие и гидроксильных групп полисахарида

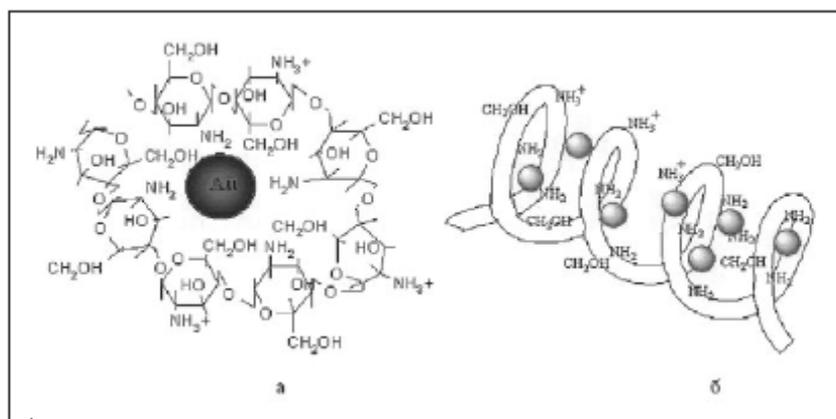


Рис. 1.33 – Схема стабилизации наночастиц золота макромолекулами хитозана в его растворе для различных конформаций цепей: а – фрагмент цепи статистического клубка; б – фрагмент цепи спиральной конформации

В растворах со спиральной конформацией макромолекул хитозана формируются наночастицы золота меньших средних размеров $\bar{r} = 2$ нм и более узким распределением от 1 до 7 нм по сравнению с конформацией статистического клубка $\bar{r} = 5$ нм и от 2 до 14 нм, соответственно. В обоих случаях форма частиц близка к сферической. Нанодисперсии агрегативно устойчивы не менее 160 дней.

Одним из преимуществ фотолитического восстановления серебра является относительная простота создания полимерных пленочных композиционных материалов [35,142, 143]. Так в работе [67] получены гибкие пленки толщиной 50 нм из полимеров на основе ПВХ. В пленку внедрены ионы серебра путем ионообменных процессов с последующим облучением в ближнем УФ диапазоне при 350 нм. Комбинированное восстановление в УФ свете и в матрице ПВХ приводит к формированию тонких водонерастворимых пленок ПВХ/ПАК, содержащих нанокристаллы серебра размером 5 нм [65].

Синтезированы [62] треугольные наночастицы серебра при облучении раствора сферических наночастиц серебра видимым светом (589 нм). В качестве восстановителя выступал цитрат натрия, повышение концентрации которого способствует образованию самосборных структур (так называемые self-assembled structures).

В некоторых случаях для получения НЧ металлов использован электролитический подход [144]. Так, НЧ сплава Ag-Au различного соотношения были синтезированы в водных растворах одновременным электрохимическим восстановлением ионов серебра и золота в присутствии ПВП [145].

Наночастицы серебра получены при электролизе серебряного электрода в диметилсульфоксид (ДМСО) [146]. Методами ИК и флуоресцентной спектроскопии, а также термоанализа подтверждено образование комплекса Ag(I)-ДМСО на поверхности частиц, что и объясняет их устойчивость без стабилизатора. По мнению авторов, преимуществами их метода является высокая чистота золь монодисперсных НЧ серебра и возможность увеличения масштаба производства НЧ таким методом.

Методом электрохимического осаждения получены [147] алмазоподобные углеродные пленки, содержащие наночастицы меди на силиконовой подложке. В качестве источника углерода выбран ДМСО. Результаты исследований показали, что частицы меди внедрены в аморфную углеродную пленку, а

скорость соосаждения углерода и кластеров меди была относительно высокой.

Электроформование – это метод, позволяющий получать ультратонкие пленки материалов (преимущественно полимерных) из их растворов [148]. Так, получены слои наночастиц серебра при электроформовании и быстрой термообработке тонких пленок композита ПВП/Ag на стеклянной подложке. Разложение полимера при 420 °C приводит к спонтанной агрегации наночастиц серебра, сопровождающейся сдвигом полосы поверхностного плазмонного резонанса в длинноволновую область спектра. Авторы исследовали зависимость формы и размера наночастиц, а также их спектров поглощения от скорости электроформования и условий термообработки.

В работе [149] получены нановолокна композита серебро-ПВП при нагревании после электроформования. Показано, что механизм образования НЧ серебра включает в себя окисление нитратом серебра функциональных групп ПВП при одновременном восстановлении серебра до нуль-валентного состояния. При большом соотношении AgNO_3 :ПВП в исходной смеси концентрация образующихся НЧ серебра была очень высока, что привело к формированию серебряных волокон. Такие волокна с паутинообразной структурой обладают хорошей электропроводимостью.

В обзоре [150] обобщены теоретические и экспериментальные данные в области синтеза наночастиц путем конденсации продуктов химических реакций в обратных эмульсиях. Главным недостатком метода синтеза наночастиц в обратных эмульсиях, по мнению авторов, является малая концентрация синтезируемых наночастиц. Основные закономерности синтеза наночастиц в обратных микроэмульсиях объясняются следующим образом. Малый размер синтезируемых частиц и их устойчивость к коагуляции обусловлены высокой концентрацией ПАВ в расчете на псевдофазу, в которой происходит реакция. Более узкое распределение по размерам по сравнению с традиционными

методами обусловлено лучшим перемешиванием реагентов, поскольку скорость образования и роста частиц в обратных микроэмульсиях меньше, чем в водных растворах, а несферичность синтезируемых частиц объясняется влиянием адсорбции на скорость роста их разных граней.

Изучен процесс формирования наночастиц и кластеров золота в растворах обратных мицелл на основе Тритонов ТХ-45, ТХ-114 и ТХ-100 (октилфениловые эфиры полиэтиленоксида с $n = 5,7-8$ и $9-10$ соответственно) в присутствии сульфита натрия [151]. Показано, что устойчивость этих частиц зависит от длины оксиэтильной цепи молекулы ПАВ, чем длиннее оксиэтильная цепь (в случае ТХ-100), тем быстрее образуются НЧЗ. На образование кластеров золота влияет количество воды в обратных мицеллах. Вода присутствует не только в пулах, но в мицеллярной оболочке, что позволяет гидрофильным молекулам и ионам перемещаться между оксиэтильными группами молекул ПАВ, по мере уменьшения воды межмицеллярный обмен замедляется, в результате чего в мицеллярных оболочках стабилизируются частицы меньшего размера. Установлено, что L-аскорбиновая кислота, введенная в мицеллярный раствор на основе ТХ-45, не только служит дополнительным восстанавливающим агентом HAuCl_4 , но и оказывает влияние на стабильность кластеров и наночастиц золота.

Используя глюкозу в качестве восстановителя, получены нанодисперсии металлического серебра по реакции серебряного зеркала (с реактивом Толленса) в обратных мицеллах, стабилизированных АОТ (ди-2-этилгексилсульфосукцинатом натрия) [152]. Возможность восстановления металлического серебра в обратных микроэмульсиях и, соответственно, получения наночастиц с размером, ограниченным размерами капель микроэмульсии, определяется областями существования исходных микроэмульсий, выход за пределы которых приводит либо к фазовому расслоению, либо образованию вязкой бинепрерывной структуры, что делает невозможным

протекание реакции восстановления ионов серебра до металла. Авторами установлено, что средний размер капель конечной микроэмульсии, полученной при смешении исходных микроэмульсий в объемной соотношении 1:1 и содержащей металлическое серебро, лежит в интервале 15-20 нм, при этом увеличение содержания как аммиака, так и глюкозы, приводит к укрупнению частиц металлического серебра и разрушению микроэмульсии. Синтезированные нанодисперсии устойчивы в течение полугода.

В работе [153] сообщается о получении наночастиц серебра методом биохимического синтеза, основанном на восстановлении ионов металлов в обратных мицеллах биологически активными веществами из группы флаваноидов, со средним размером 4,6-10,5 нм и малой степенью полидисперсности (от $\pm 1,13$ до $\pm 2,5$ нм). Изменение размеров частиц достигалось путем варьирования параметров обратно-мицеллярной системы, в которой проводился синтез – концентрации АОТ (анионного ПАВ), концентрации ионов серебра и степени гидратации.

Механохимический метод является сравнительно новым, простым и доступным методом получения наночастиц металлов [154]. Его суть заключается в образовании НЧ металлов за счет активации механической смеси полимера и соли металла на шаровой мельнице. Недавно [155] сообщалось о механохимическом синтезе НЧ серебра, стабилизированных ПВП. Методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что размеры НЧС в зависимости от количества соли серебра колеблются в пределах 4.5 ± 1 нм. По методике, описанной авторами [155], нам также удалось получить НЧ серебра [156]. Образование наночастиц серебра в системе ПВП- AgNO_3 доказано методами спектрофотометрии в видимой области и рентгеновской дифракции. Рентгенографическое исследование исходной смеси ПВП и AgNO_3 демонстрирует наличие узких рефлексов соли серебра AgNO_3 на фоне аморфного гало ПВП. Полученные после механохимической обработки дифрактограммы показаны на рис. 1.34.

Дифрактограммы смеси ПВП (с молекулярными массами 24000 и 30000) и AgNO_3 после механохимической обработки представлены отражениями только от кристаллографических плоскостей кубической гранецентрированной (fcc) решетки серебра. Это свидетельствует о полноте реакции восстановления серебра из соли AgNO_3 . Средние размеры частиц НЧ серебра, определенные по данным рентгеноструктурного анализа составляют 14-20 нм.

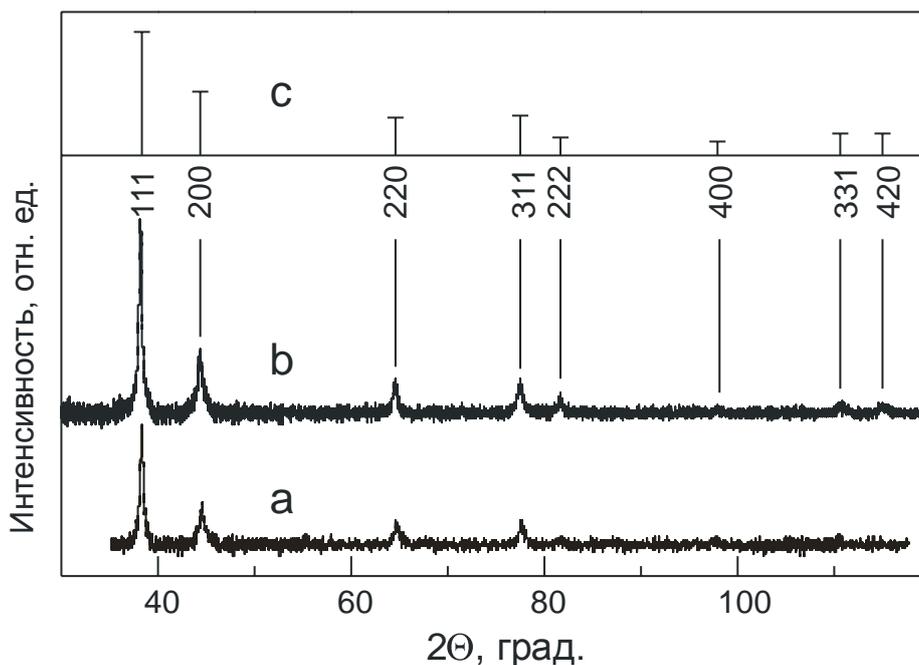
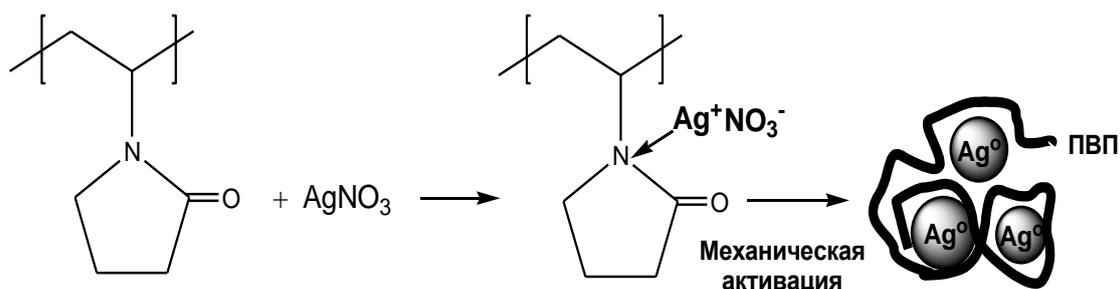


Рис. 1.34 – Рентгенодифрактограммы смеси ПВП ($M=40000$)- Ag^0 (a) и ПВП ($M=24000$)- Ag^0 (b) после проведения механохимического синтеза в течение 20 мин. при комнатной температуре. На линии (c) показана эталонная дифрактограмма кубически центрированной (fcc) кристаллической решетки серебра.

Образование наночастиц серебра приводит к появлению в наших исследованиях полосы поглощения с максимумом при $\lambda=434$ нм. Частота указанной полосы находится в удовлетворительном согласии с многочисленными работами по исследованию плазмонного поглощения в нанокластерах серебра

Спекулятивный механизм образования НЧС можно представить в виде схемы:



Можно предположить, что при механическом воздействии на смесь ПВП и AgNO_3 ионы серебра взаимодействуют с третичным атомом азота пирролидонового кольца с образованием донорно-акцепторной связи. Об этом свидетельствует сдвиг полосы поглощения C-N связи от 1018 до 1034 см^{-1} [155]. Тогда как полоса поглощения C=O связи при 1667 см^{-1} не изменяется. Роль ПВП помимо восстанавливающего действия состоит в стабилизации НЧ серебра и предотвращении их от дальнейшего агрегирования.

С недавнего времени для получения наночастиц широко используются экологически чистые биологические процессы [157, 158]. Чаще всего для получения наночастиц серебра используются штаммы бактерий, грибы и растения. В одной из ранних работ [159] сообщается о проведении биосинтеза нанокристаллов серебра с помощью штамма бактерий *Pseudomonas stutzeri* AG259. Рост клеток в присутствии ионов серебра в периплазматическом пространстве способствует образованию наночастиц треугольной и гексагональной формы с размером до 200 нм . Предполагается, что в процессе восстановления задействованы белки, обладающие сродством к серебру, отдельные участки которых могут выступать центрами нуклеации. К таковым относятся ДНК и серосодержащие белки.

Для синтеза наночастиц серебра использованы [160] нитчатые цианобактерии *Plectonema boryanum* в интервале температур $25\text{-}100 \text{ }^\circ\text{C}$. При $25 \text{ }^\circ\text{C}$ механизм восстановления включает стадию метаболизма нитрата, а при более высоких

температурах этот процесс поддерживается выделением органических веществ из неживых бактерий.

Коммерчески доступный штамм грибов *Trichoderma Asperellum* использован [161] для биосинтеза наночастиц серебра. Нитевидные грибы позволяют проводить синтез в межклеточном пространстве, что облегчает извлечение НЧ серебра из биомассы. Balaji и сотр. для биосинтеза НЧ серебра использовали грибы *S. Cladosporioides* [162]. Реакция восстановления протекала в межклеточном пространстве. Авторы полагают, что белки, органические кислоты и полисахариды, высвобождающиеся из грибов, контролируют рост сферических нанокристаллов.

В работе [163] синтезированы наночастицы серебра восстановлением ионов Ag^+ аскорбиновой кислотой в присутствии биоподложки – внутренней кожуры репчатого лука. Согласно полученным данным, этим методом удастся получить наночастицы металла в диапазоне 4,6 – 7,9 нм.

Взаимодействие мощного лазерного излучения с поглощающими средами приводит к абляции последних и распылению их материала в окружающую среду [164]. При больших коэффициентах поглощения толщина удаляемого слоя весьма мала и составляет от единиц до нескольких десятков нанометров. Вне мишени удаляемый материал организуется в кластеры наночастиц. Наночастицы меди, получаемые абляцией массивной мишени в жидкостях, таких как вода или этанол, также легко окисляются кислородом воздуха. Наблюдаемая в процессе абляции красноватая окраска жидкости, которая обусловлена плазмонным резонансом меди, исчезает за 10–20 мин. Получаемый коллоидный раствор имеет серый цвет и не имеет каких-либо пиков поглощения в видимой области спектра. Оставшиеся в жидкости наночастицы представляют собой оксид меди.

Получены [165] наночастицы Ag при лазерной абляции цельного серебра в органических растворителях – ацетонитриле, тетрагидрофуране, ДМФА и ДМСО в отсутствие

стабилизирующих реагентов. При этом в ТГФ и ДМСО вокруг наночастиц формировался углеродный слой.

Вакуумное напыление атомов серебра на эпоксидную смолу в вязко-текучем состоянии в широком интервале вязкости описано в работе [37]. Показано, что при низких значениях вязкости смолы происходит образование распределенных сферических наночастиц серебра в более глубоких слоях, тогда как при повышении вязкости образуется монослой более крупных частиц.

Исследование микроструктурных изменений в тонких пленках полимера с внедренными наночастицами серебра и индия при облучении электронным пучком проводятся в работе [30]. Пленки получены одновременной плазма-полимеризацией стирола и вакуумном испарении металла. Показано, что при облучении пленок пучком электронов происходит увеличение наночастиц серебра, в то время как наночастицы индия окисляются до более мелких кристаллов In_2O_3 .

В работе [166] получены тонкие пленки нейлона–11, содержащие наночастицы серебра различного размера при помощи техники терморелаксации. При этом наночастицы образовывались при нанесении серебра вакуумным напылением на тонкие пленки нейлона.

Биметаллические наночастицы серебра и меди образуются в процессе конденсации паров металлов в инертном газе [167]. Рентгенофазовый анализ показал фазовое разделение металлов в НЧ с незначительным внедрением Cu в матрицу Ag . Найдено, что температура испарения не оказывает влияния на размер образующихся НЧ.

Yliniemi и др. [168] предложили 3-х стадийный метод создания ультратонких пленок, содержащих наночастицы Ag , на поверхности стекла и нержавеющей стали. Синтез, включающий адсорбцию слоя N -(2-аминоэтил)-3-аминопропил-триметоксисилана, погружение в раствор AgNO_3 в метаноле и последующий отжиг при 120°C на воздухе приводит к получению таких ультратонких пленок, в которых кластеры серебра преобразуются в наночастицы во время стадии отжига.

Эти наночастицы имеют гомогенное распределение и прочно закреплены на поверхности.

Описан прямой синтез наночастиц серебра с узким распределением путем термического распада трифлуороацетата серебра в изоамиловом эфире в присутствии олеиновой кислоты [169]. Диаметр полученных частиц варьировался в пределах 7-11 нм в зависимости от соотношения компонентов в исходной смеси.

Методом рентгеновской дифракции *in situ* [170] исследовано термическое расширение наночастиц серебра на воздухе и в вакууме в диапазоне температур 25-700 °С. Авторы показали, что в вакууме коэффициент расширения наноразмерных частиц в четыре раза меньше, чем для цельного металла, тогда как на воздухе эти коэффициенты сопоставимы.

В работе [171] описана новая стратегия изготовления плазмонных нанопорошков (высушенных золотых или композитных наночастиц) с использованием жидкофазного химического синтеза наночастиц, функционализации ПЭГ-тиолом и лиофилизации замороженного осадка частиц (технология freeze-drying). Данная стратегия представлена для четырех видов плазмонных нанопорошков, включая золотые наностержни, золотые нанозвезды, золотосеребряные наноклетки и золотые наносферы. Высушенные наночастицы хранятся в течение длительного времени в обычных условиях, а для приготовления коллоида заданной концентрации легко ресуспендируются в воде без нагревания, интенсивной обработки кльтразвуком и т.п. МТТ-тест с клетками SPEV-2 показал, что ресуспендированные золотые наностержни не токсичны при концентрациях до 100 мг/л, сохраняют плазмонные свойства исходных препаратов и не образуют агрегатов, благодаря чему могут использоваться в различных биомедицинских приложениях.

Состояние и активность наночастиц металлов чувствительны к низким и сверхнизким температурам. В процессе низкотемпературной соконденсации в условиях

кинетического контроля возможно образование метастабильных пористых кристаллов, в которые могут включаться другие вещества определенного размера и формы [172]. Осуществление химических реакций в подобных системах открывает новые возможности для управления реакционной способностью. Низкотемпературная обработка (НТО) стабильных гидрозолей металлов приводит к изменению размера и дефектности частиц [173]. В случае серебра установлено, что после НТО при 77 К уменьшается объемная доля Ag-частиц с максимумом поглощения $\lambda_{\max}=416$ нм и появляется поглощение при $\lambda_{\max}\sim 550$ нм вследствие их агрегации [174]. Эффект криоагрегации Ag частиц при температурах 77-230 К связан с ростом числа поверхностных дефектов, что отражает увеличение коэффициента затухания колебаний электронной плазмы наночастиц. Температурные зависимости коэффициента объяснены с учетом вклада туннельного механизма при взаимодействии малоатомных подвижных аква-комплексов $X^{\pm}(H_2O)_n$ ($n = 1-100$, $X^{\pm} = H^+$, OH^- , O^-) с поверхностью серебряных частиц, существование которых при низких температурах показано в [175]. Изучение кинетики криообработки гидрозоля Au показало уменьшение эффективной концентрации свободных электронов и увеличение дефектности частиц, из которых в зависимости от длительности образуются малые ансамбли (флокулы) или агрегаты. После низкотемпературных обработок в интервале 77-217 К с различной длительностью размер сферических частиц золота не изменяется, но происходит «криоагрегация» частиц. При малых экспозициях образуется флокулированное золото, а при высоких агрегированное золото. Низкая энергия активации криоагрегации частиц обусловлена туннельным механизмом образования «криодефектов» из положительно заряженных поверхностных комплексов $X^{\pm}(H_2O)_n-Au$ (или Ag), например $H^+(H_2O)_n$ и $Au^{+\delta}(H_2O)_n$ ($n = 1-100$), сечение рассеяния электронов на этих дефектах увеличивается с понижением температуры криообработки [176].

В литературе описаны нетрадиционные подходы синтеза НЧ металлов. Например, используемый для получения металлических НЧ сонохимический синтез основан на разложении прекурсора металла (обычно карбонильного комплекса), растворенного в высококипящей жидкости, при облучении высокоинтенсивным ультразвуком [86]. Ультразвуковая обработка инициирует акустическую кавитацию, т.е. образование, рост и схлопывание пузырьков в жидкости. Их схлопывание приводит к локальному перегреву жидкости и быстрому разложению органических соединений с образованием атомов металла. В присутствии стабилизаторов из них формируются НЧ металлов.

Kumar и соотр. сонохимическим методом получили композиционные материалы, содержащие в полианилиновой матрице аморфные наночастицы меди и нанокристаллический Cu_2O [177]. Композиционные материалы получали ультразвуковой обработкой ацетата меди (II) в растворе анилина или смеси анилин-вода. Были исследованы физические и термальные свойства свежеприготовленных композиционных материалов.

НЧ меди синтезированы [178] при помощи наносферной литографии. Исследование локализованного поверхностного плазмонного резонанса при помощи УФ-спектроскопии и теории электродинамики показало, что на ППР наночастиц меди, полученных данным методом, оказывает влияние присутствие оксидов меди. При удалении оксидов с поверхности НЧ наблюдаемый узкий и интенсивный пик ППР был сравним с плазмонным поглощением серебра и золота. Сюда же следует отнести и редко встречающийся метод ионной имплантации. Так, наночастицы серебра были синтезированы в полиметилметакрилате ионной имплантацией Ag^+ при 30 кэВ с дозами от $3,1 \times 10^{15}$ до $7,5 \times 10^{16}$ ион/см² [28]. Для описания оптических свойств полученных пленок использовалась теория Ми.

Проблема расширения функциональности полимерных композиционных материалов остается главной причиной

особого интереса исследователей к поиску новых наноматериалов. Модификация полимеров наночастицами металлов приводит к созданию композитов с ценными свойствами.

Среди всех металлов серебро в наноразмерном состоянии обладает самым широким спектром уникальных свойств: нелинейные оптические характеристики, антибактериальные свойства, каталитические свойства и способность усиливать сигнал SERS.

Среди всех существующих способов получения металлсодержащих полимерных композиций синтез в растворе является наиболее распространенным. При этом необходимо использовать стабилизатор растущих НЧ, предотвращающих их агрегацию. Некоторые полимеры, как линейного строения, так и в шитом состоянии могут выступать в качестве стабилизатора. Поли-*N*-винил-2-пирролидон (ПВП) – наиболее широко используемый полимерный защитный реагент при синтезе НЧ серебра и других металлов.

Наличие атомов азота и кислорода в структуре функциональной группы ПВП обуславливает образование комплекса с ионом серебра. В результате макромолекулы ПВП специфически адсорбируются на поверхности наночастиц серебра, преимущественно на кристаллографической грани {111}, тем самым обеспечивая стерическую стабилизацию растущих частиц. Кроме того, ПВП способствует зародышеобразованию, активно участвуя в формировании первичных кластеров металла.

Помимо стабилизации ПВП может принимать участие и в восстановлении катионов металла концевыми гидроксильными группами [124]. Восстановительными и стабилизирующими свойствами обладает и полиэтиленгликоль (ПЭГ), который также использовался в данной работе.

Размер и форма НЧ, а также их распределение по размеру являются определяющими факторами при использовании в различных областях. Эти параметры НЧ металлов при синтезе в растворе обычно контролируют

изменением условий синтеза – температуры, соотношения стабилизатора и НЧ, добавки электролитов.

Исследовано влияние природы и молекулярной массы полимера-стабилизатора, природы соли и растворителя, а также продолжительности реакции на формирование НЧ серебра, которые синтезированы в этаноле, ДМФА, ДМСО, этиленгликоле (ЭГ) и ПЭГ [179-183]. Метод восстановления серебра в спиртах обладает такими важными преимуществами, как нетоксичность и быстрое испарение растворителя после реакции. В результате использования данного метода можно легко получать полимерные пленки.

По мере образования и роста НЧ серебра растворы независимо от природы выбранного растворителя окрашиваются в коричневый и темно-коричневый цвет. Интенсивность окраски зависит от концентрации и размера НЧ металлов и усиливается с течением времени.

Изменение условий синтеза, таких как молекулярная масса полимера, его концентрация, изменение температуры и времени синтеза, приводит к изменению, как размера частиц, так и их распределения [180, 181]. При увеличении времени синтеза до 2 ч получают частицы серебра размером 20-90 нм, которые образовались благодаря агрегации меньших по размерам наночастиц, а также в результате оствальдовского созревания, в процессе которого образовавшиеся нанокристаллы укрупняются (рисунок 1.35).

Это можно объяснить более низкой стабилизирующей способностью ПВП с более низкой молекулярной массой. Кроме того, для предотвращения агрегации в этом случае необходимо большее число макромолекул. С другой стороны, использование полимера с более низкой молекулярной массой с тем же молярным отношением его звеньев к концентрации катионов Ag приводит к снижению вязкости раствора и повышению скорости диффузии как ионов к центрам роста, так и самих НЧ. Повышение молекулярной массы ПВП приводит к формированию НЧ серебра меньшего диаметра с более узким распределением по размеру.

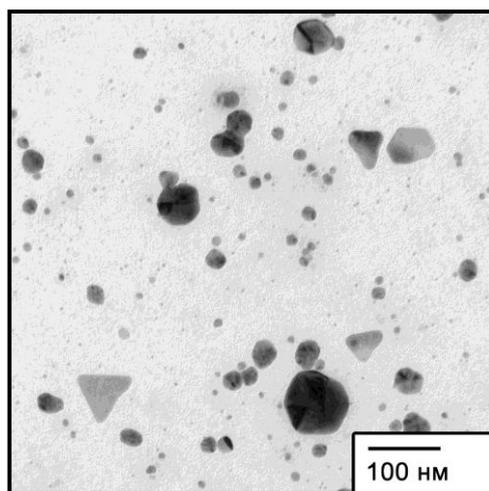


Рис. 1.35. ПЭМ снимок наночастиц серебра в этаноле при увеличении 75000х, полученных из AgNO_3 . M_w (ПВП) = 40000.

Влияние природы растворителей (ДМФА, ДМСО, ЭГ и низкомолекулярный ПЭГ) изучено в работе [183]. В ЭГ и ПЭГ реакция восстановления протекает только при повышенной температуре. Одной из особенностей ПЭГ является то, что он сочетает в себе одновременно три функции: растворителя, восстановителя и стабилизатора. Однако следует отметить, что ПЭГ, в интервале молекулярных масс 400-1000 проявляет существенно меньшую стабилизирующую способность по сравнению с ПВП, что приводит к агрегации НЧ и выпадению черного осадка через 24 ч после восстановления. Кроме того, стабилизирующая способность ПВП в ЭГ, по сравнению с другими исследованными в работе растворителями с той же концентрацией, также снижается, что, вероятно, обусловлено взаимодействием функциональных групп полимера с молекулами растворителя.

Изменение молекулярной массы полимера и соотношения R, как и при восстановлении в этаноле, приводит к формированию наночастиц серебра с разным распределением по размеру и форме (рисунки 1.36–1.38). Однако средний размер НЧ в ДМФА и ДМСО гораздо меньше, а их распределение уже, чем в спирте. В случае соотношения компонентов $R = 80$ в исходной смеси в ДМФА происходит формирование НЧ серебра преимущественно сферической

формы (рисунок 1.37б), тогда как при $R = 40$ наблюдается рост нанокристаллов серебра различной формы – пятиугольников (рисунок 1.37а), треугольников (рисунок 1.37б), стержней (рисунок 1.37в) и др.

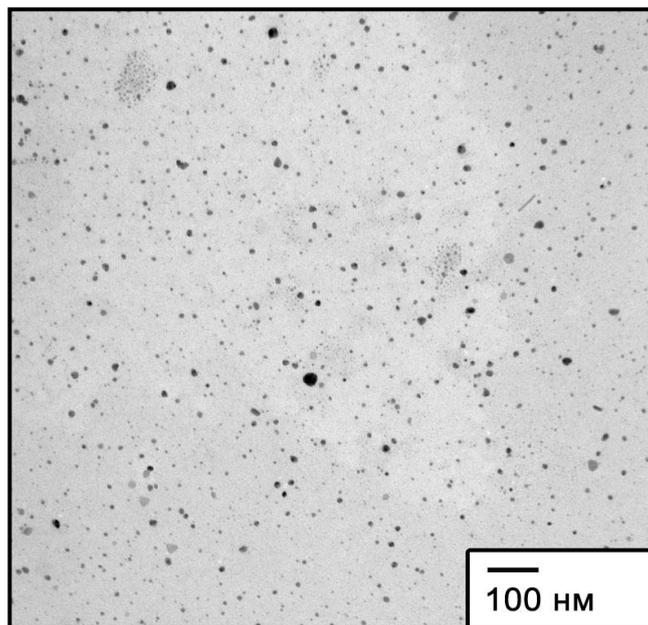


Рис. 1.36 – ПЭМ микроснимок наночастиц серебра в ДМФА при увеличении 40000х, полученных из AgAc; M_w (ПВП) = 40000; $R = 80$.

В трехмерном пространстве пятиугольники и треугольники представляют собой соответственно декаэдры и призмы. Расчеты межплоскостных расстояний в кристаллической решетке из дифрактограмм на рисунке 1.37 для соответствующих нанокристаллов подтверждают их металлическую природу. В ДМСО серебряные НЧ сферической формы с узким распределением образуются при $R = 40$ (рисунок 1.38а). С уменьшением этого соотношения стабилизация ослабевает, что приводит к агрегации НЧ и росту нанокристаллов (рисунок 1.38б).

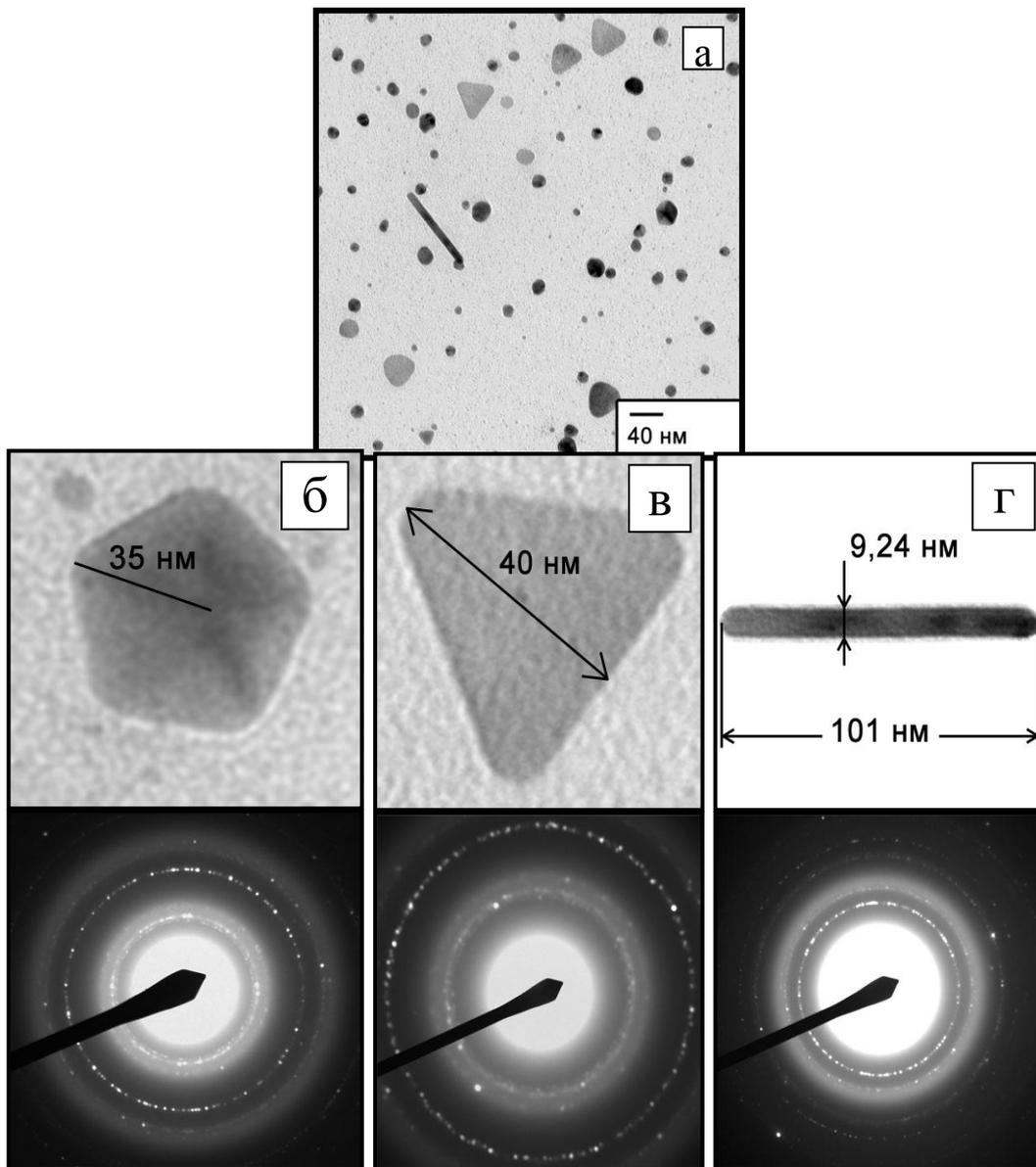


Рис. 1.37 – ПЭМ снимок наночастиц серебра в ДМФА при увеличении 100000х, полученных из AgAc (а). Различные формы нанокристаллов и соответствующие дифрактограммы (б,в,г). M_w (ПВП) = 40000; $R=40$.

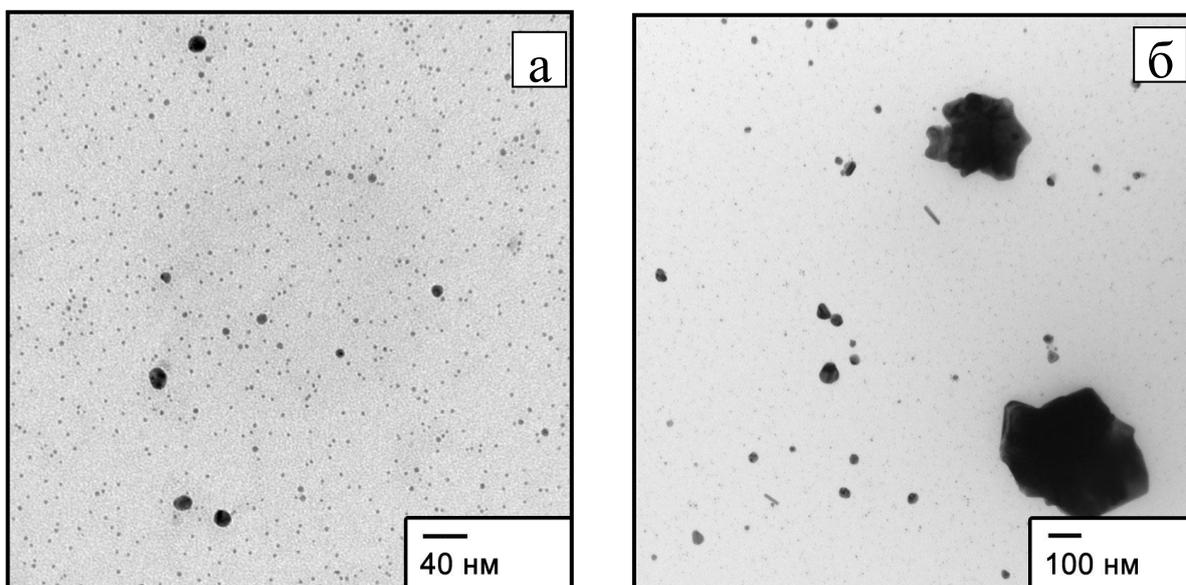
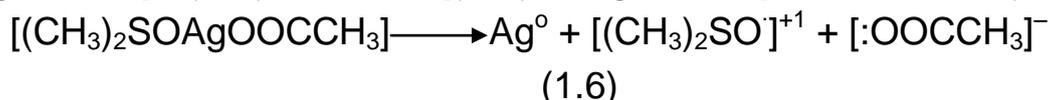
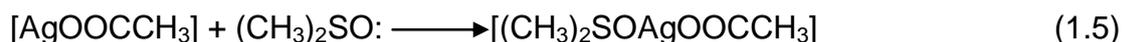


Рис. 1.38 - ПЭМ микроснимки наночастиц серебра в ДМСО. M_w (ПВП) = 40000; Время синтеза – 4300 мин; увеличение 100000x (а) и 30000x (б); $R = 40$ (а) и 10(б).

Так как окисление ДМСО предполагает образование диметилсульфона, процесс восстановления серебра можно представить следующим образом [184]:



Опираясь на известный механизм комплексообразования ДМСО с ионами металлов [104], можно полагать, что в результате переноса электрона в реакции (8) образуется радикал катиона $[(\text{CH}_3)_2\text{SO}]^{+1}$ (1.6).



Далее, вероятно, происходит перенос второго электрона (1.7) с последующей реакцией с молекулой воды и

образованием диметилсульфона (1.8). По такому же механизму происходит взаимодействие ДМСО с Ce^{4+} [184].

Как отмечалось ранее, синтез в этаноле дает возможность получения сухих полимерных пленок, содержащих НЧ серебра. Среди исследованных полимеров линейного строения наилучшие пленкообразующие свойства проявляет ПВС. Однако синтез в этаноле и дальнейшее получение пленок при использовании ПВС невозможно в виду плохой растворимости в нем полимера. Эту задачу решает использование ПВП, пленкообразующие свойства которого улучшаются с повышением молекулярной массы полимера.

Исследование поверхности высушенных пленок образцов с помощью атомно-силовой спектроскопии подтвердил наличие кластеров наночастиц серебра на поверхности с тем же средним диаметром, что и распределенных в объеме (рисунок 1.39).

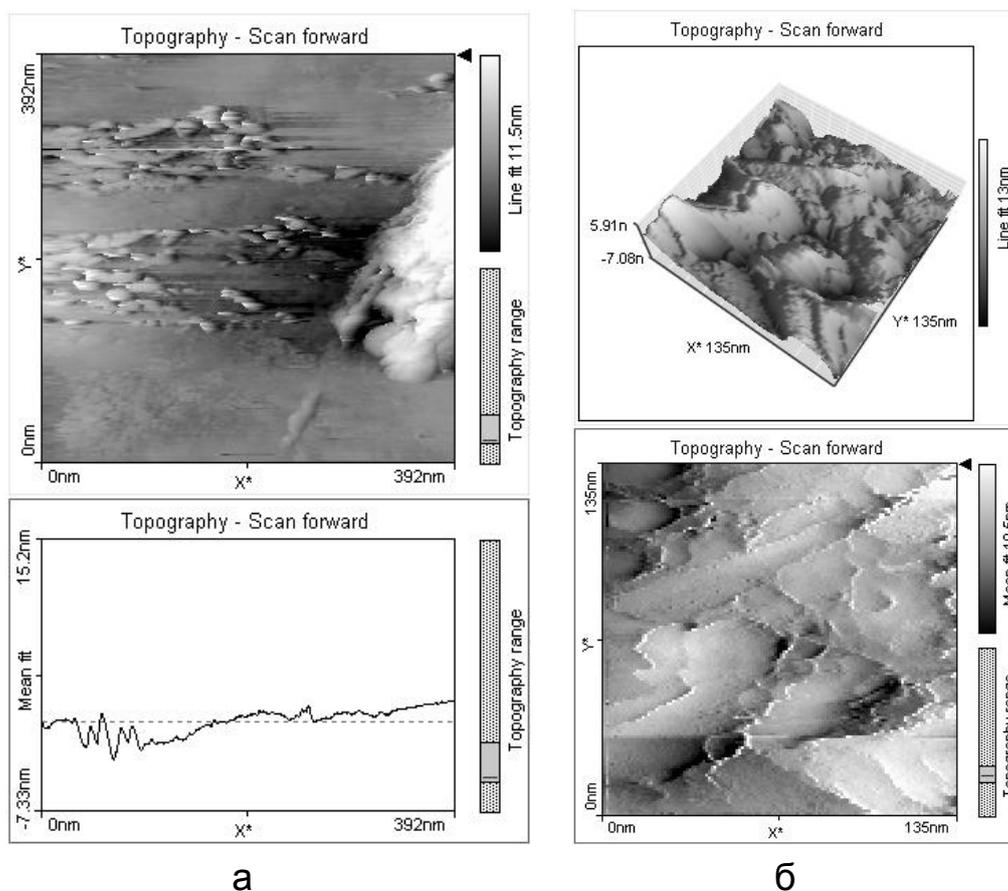
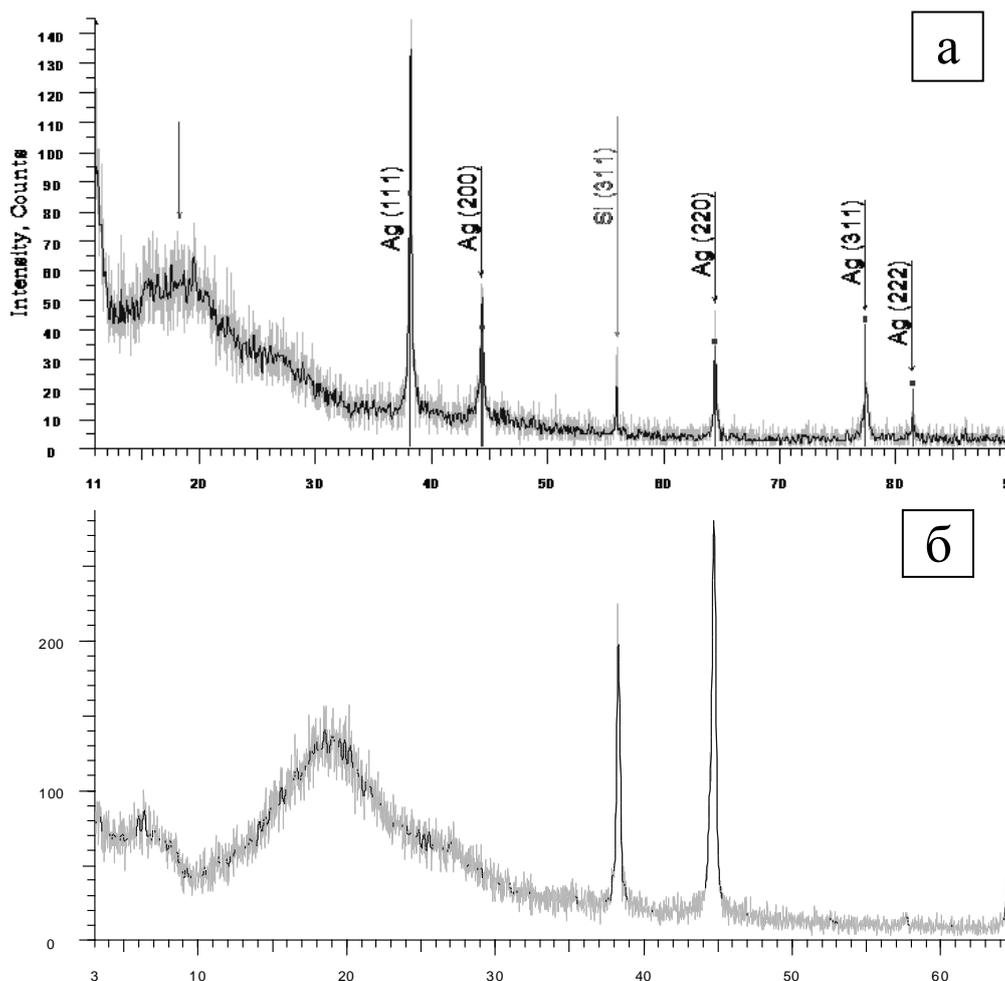


Рис. 1.39 – Двух- (а) и трехмерные (б) изображения поверхности пленок композиций на основе ПВП и наночастиц серебра. M_w (ПВП) = 40000.

Структура полученных наночастиц серебра изучена с помощью рентгеновской дифрактометрии пленок образцов [185]. Типичные рентгенограммы образцов, приготовленных с использованием AgNO_3 , представлены на рисунке 1.40. Дифрактограмма пленки композиции на основе ПВП и наночастиц серебра снята по схеме скользящего пучка при угле скольжения 2° (а и б) и для сравнения на кремниевом держателе в конфигурации по Брэггу-Брентано (в). Как видно из рисунка, рентгеновский спектр характеризуется наличием пяти полос, наблюдаемых при $2\theta = 38,1^\circ, 44,3^\circ, 64,4^\circ, 77,3^\circ$ и $81,5^\circ$, относящихся соответственно к $\{111\}$, $\{200\}$, $\{220\}$, $\{311\}$ и $\{222\}$ плоскостям кубической решетки Ag (JCPDS cards 4-0783). Природа этих полос говорит о наличии наноразмерных частиц в образце.



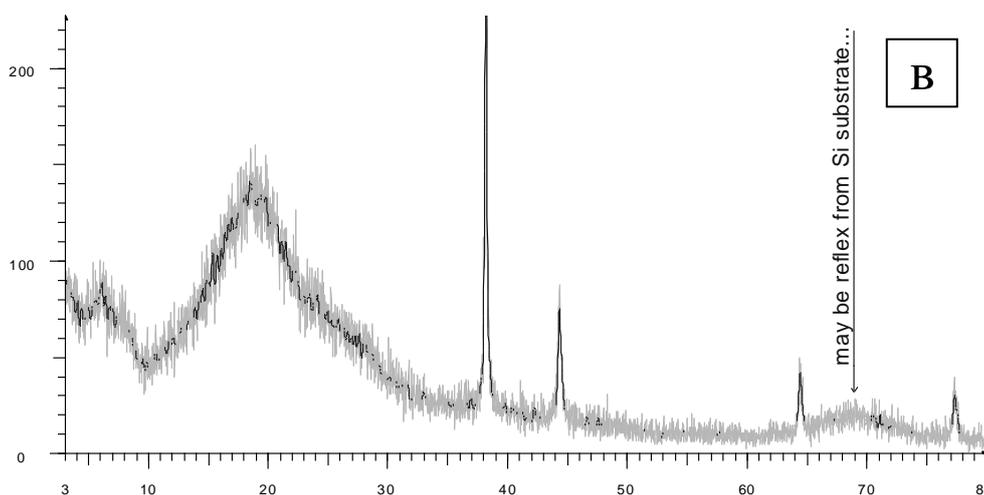


Рис. 1.40 – Дифрактограмма пленки композиции ПВП и наночастиц Ag

Сравнение дифрактограмм (а) и (б) образцов пленок, приготовленных при использовании ПВП с молекулярными массами 40000 и 860000, соответственно, показывает существенное увеличение интенсивности полосы при $2\theta = 44,3^\circ$, относящейся к плоскости {200}. Это говорит о влиянии молекулярной массы полимера не только на размер и форму образующихся нанокристаллов, но и на их структуру.

Как уже упоминалось ранее, наночастицы серебра характеризуются наличием плазмонного поглощения, проявляющегося в резонансном поглощении поверхностными электронами наночастиц видимого света в определенном его диапазоне. На рисунке 1.41 приведены характерные зависимости кривых плазмонного поглощения от времени для спиртового раствора ацетата серебра, в котором происходит восстановление наночастиц металла. Видно, что рост наночастиц сопровождается увеличением интенсивности полосы поглощения. Кроме того, наблюдается некоторое расширение пика на полувысоте, что может свидетельствовать о расширении распределения НЧ серебра по размеру.

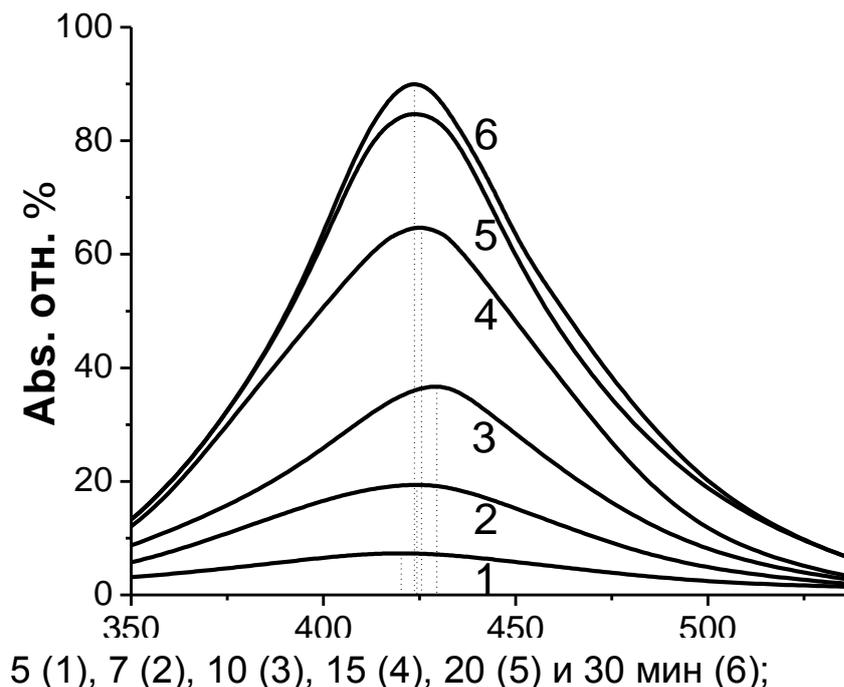


Рис. 1.41 – УФ-видимые спектры раствора AgAc в этаноле во время синтеза наночастиц серебра

По мере восстановления серебра в растворе увеличение интенсивности его окраски, а также интенсивности полосы ППР доходит до определенного максимального значения, после которого не изменяется ни окраска, ни интенсивность поглощения. Время, за которое происходит полное прекращение изменения интенсивности поглощения, зависит от концентрации соли серебра в растворе. Это дает основание предположить об окончании реакции восстановления и провести полуколичественное сравнение кинетики этого процесса в этаноле и ДМФА.

На рисунке 1.42 представлены результаты относительного роста НЧ серебра от времени для растворов в этаноле и ДМФА.

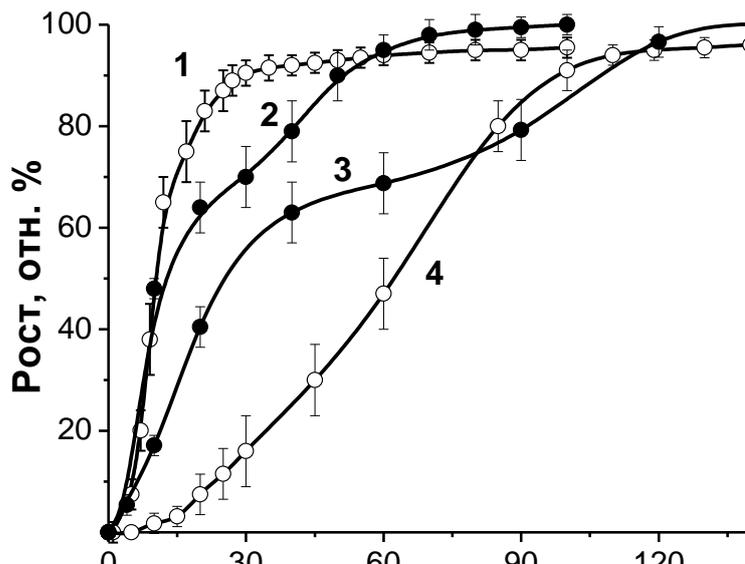


Рис. 1.42 – Относительное поглощение растворов AgAc (1,2) и AgNO₃ (3,4) в ДМФА (○) и этаноле (●); R=40, M_w(ПВП) = 40000.

Полученные данные свидетельствуют об едином механизме образования и роста наночастиц серебра независимо от природы используемой соли. Однако кинетика этого процесса существенно зависит от типа используемой соли серебра. Основной этап формирования и агломерации НЧ Ag из ацетата серебра при T = 20 °C завершается в течение 30 мин, тогда как этот процесс из нитрата занимает до 100 - 120 мин. Иными словами, в случае использования AgAc скорость образования и роста наночастиц серебра значительно выше в обоих растворителях, чем в случае использования AgNO₃. На процесс восстановления и роста НЧ серебра в значительной степени влияет также и растворитель. Несмотря на то, что ДМФА является апротонным растворителем, скорость реакции в нем выше, чем в этаноле. Это, вероятно связано с большей сольватацией ацетата серебра в ДМФА. Интенсивнее происходит также процесс фазового разделения органической части от металлического серебра из органических солей.

В случае синтеза НЧ в этаноле влияние молекулярной массы полимера нивелируется за счет увеличения скорости диффузии при повышении температуры среды. Это проявляется в

появлении только одного минимума на кривой сдвига полосы ППР (рисунок 1.43б).

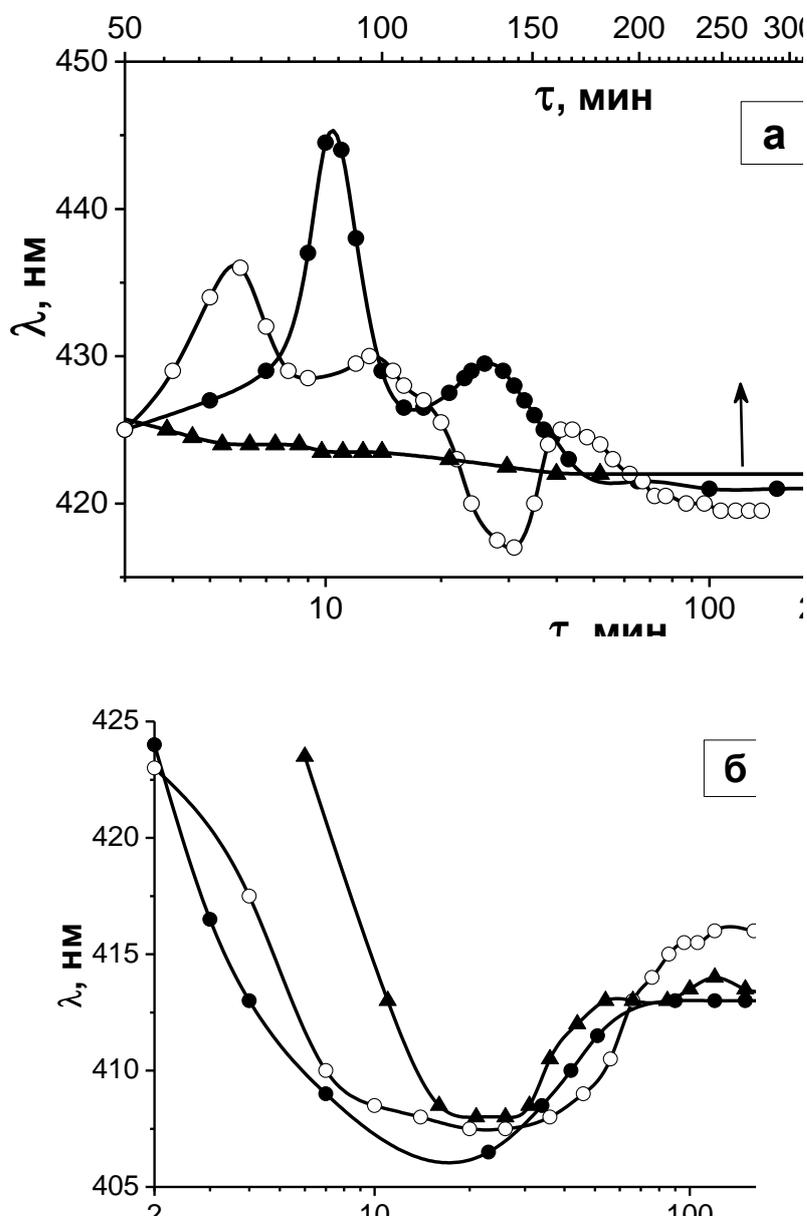


Рис. 1.43 – Сдвиг максимума поглощения Ag для растворов AgAc в ДМФА (а) и этаноле (б). M_w (PVP) = 12000(○), 40000(●) и 360000 (▲). $T = 20$ °C (а) и 76 °C (б); $R=80$.

Возможная перекристаллизация образовавшихся на ранних этапах восстановления нанокристаллов серебра ведет к сдвигу полосы поглощения в синюю область, однако через 20 мин после начала реакции возникает равновесие между скоростью этого процесса и скоростью роста НЧ. Далее наблюдается сдвиг

полосы в красную область, что обусловлено ростом и изменением формы НЧ.

Исследовано влияние молекулярной массы полимера на формирование наночастиц в растворах [186-190]. С этой целью проведены УФ-спектроскопические измерения для растворов AgAc в ДМФА (а) и этаноле (б) при разной вязкости раствора, т.е. при разной концентрации ПВП и сохранении одинакового соотношения $R = [\text{ПВП}]:[\text{Ag}]$ в исходной смеси. Результаты, приведенные на рисунке 1.43, свидетельствуют о существенном влиянии вязкости на процесс образования nanoагрегатов серебра. На ранних этапах реакции при повышенной вязкости (0,87сР), в отличие от менее вязких растворов, не наблюдается красного сдвига максимума полосы ППР, а сама кривая имеет лишь один широкий минимум (рисунок 1.43а). В этаноле, как и на рисунке 1.43б при кипячении скорость диффузии катионов Ag и НЧ возрастает и изменение вязкости среды не оказывает существенного влияния на ход кривых сдвига. При этом в этаноле максимальная амплитуда смещения по сравнению с ДМФА уменьшается с 28 до 10 нм.

Влияние условий синтеза на положение и форму полосы ППР наглядно демонстрируется на рисунке 1.44. Видно, что при одинаковых условиях интенсивность полосы ППР выше в случае использования AgAc. Среди исследованных в работе растворителей ДМФА способствует образованию коллоидных растворов серебра с наибольшей интенсивностью полосы поглощения. Кроме того, судя по положению максимума и форме полосы ППР, в случае восстановления нитрата серебра НЧ металла имеют несколько меньший диаметр, но более широкое распределение.

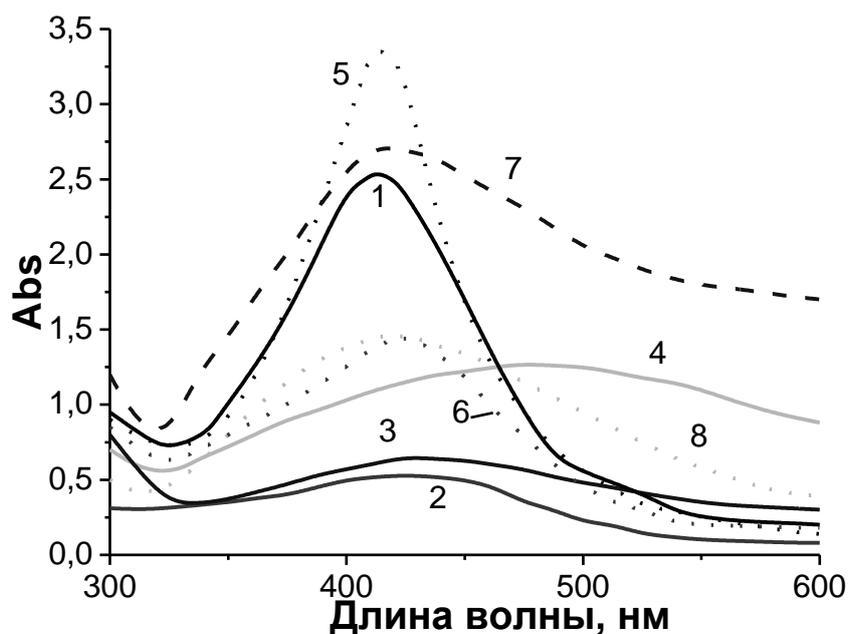


Рис. 1.44 – Влияние различных условий синтеза НЧ серебра на УФ-видимые спектры растворов. M_w (ПВП) = 40000 (1,2,4-6); $R=80$; $AgNO_3$ + этанол (1), $AgNO_3$ + ДМФА (2), $AgNO_3$ + ПЭГ-600 (3), $AgAc$ + ДМСО (4), $AgAc$ + этанол (5), $AgAc$ + ДМФА (6), $AgAc$ + ПЭГ-600 (7), $AgAc$ + ПЭГ-40000 (8).

Таким образом, проведенный анализ литературы наглядно показывает, что в последние годы существенно возрос интерес к изучению наночастиц металлов, которые в объеме обладают постоянными физическими свойствами, не зависящими от размера. Наночастицы занимают промежуточное состояние между материалом в объеме и атомно-молекулярными структурами. В первую очередь это обусловлено тем, что ряд физических свойств, таких как оптические и магнитные, удельная теплоемкость, температура плавления и поверхностная активность зависят от размера частиц. Из-за большой значимости частиц металлов в науке и промышленности представляется существенным понимание изменения их свойств от малых кластеров до состояния в объеме.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 1

1. Faraday M. The Bakerian Lecture: experimental relations of gold (and other metals) to light // Philos. Trans. R. Soc. London. - 1857. - Vol. 147. - P.145-181.
2. Turkevich J., Stevenson P. C., Hillier J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold // Discuss. Faraday Soc. - 1951. - Vol. 11. - P.55-75.
3. Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е. Наночастицы металлов в полимерах. -Москва:Химия, 2000. - 672с.
4. Schmid G. Ionically cross-linked gold clusters and gold nanoparticles // Angew. Chem. Int. Ed. - 2008. - Vol. 47. - P.3496-3498.
5. Дыкман Л.А., Богатырев В.А., Щёголев С.Ю., Хлебцов Н.Г. Золотые наночастицы: синтез, свойства, биомедицинское применение.- М.: Наука, 2008. – 180с.
6. Цыганова Н.А, Рыжова М.В., Хайруллин Р.М, Хлебцов Б.Н., Дыкман Л.А., Богатырёв В.А., Суетенков Д.Е., Максимова И.Л., Терентюк Г.С., Хлебцов Н.Г. Исследование потенциальной токсичности золотых наночастиц при парентеральном введении // Российский биотерапевтический журнал.- 2010.- Том 9.- № 3.- С. 26–27;
7. Цыганова Н.А., Рыжова М.В., Терентюк Г.С., Хлебцов Б.Н., Хайруллин Р.М., Хлебцов Н.Г. Методы контроля тканевой динамики наночастиц в опухолевых тканях при лазерной гипертермии // Российский биотерапевтический журнал.- 2011.- Том 10.- № 2.- С. 66.
8. Chow P.E. (ed.) Gold Nanoparticles: Properties, Characterization and Fabrication.- N.-Y.: Nova Science Publisher, 2010. –250p
9. Edgar J.A., Cortie M.B. Nanotechnological application of gold // In: Gold: Science and Applications / C. Corti, R. Holliday (Eds.).- Boca Raton: CRC Press, 2010.- P. 369-397

10. Евдокимов Ю.М., Саянов В.И., Скуридин С.Г. Наноструктуры и наноконструкции на основе ДНК. Под ред. Евдокимова Ю.М. М.: Сайнс_Пресс, 2010г. – 256 с.;
11. Лысцов В.Н., Мурзин Н.В. Проблемы безопасности нанотехнологий. М.: МИФИ, 2007г. – 70 с.;
12. Евдокимов Ю.М. Несколько замечаний по поводу нанотехнологий // Экономические стратегии. – 2008. – № 7. – С. 56–61.
13. Daniel M.C., Astruc D. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum_size_related properties and applications towards biology, catalysis and nanotechnology // Chem. Rev. - 2004. - V. 104. – P. 293–346.
14. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия. – 2000г. - 672 с.;
15. Смирнов В.В., Тюрина Л.А. Кластеры металлов IIa и IIIa групп: получение и реакционная способность // Усп. хим. - 1994. -№ 63. - С. 55
16. Mirkin Ch. Programming the assembly of two- and three-dimensional architectures with DNA and nanoscale inorganic building blocks // Inorg. Chem. -2000. -V. 39. - P. 2258-2272
17. Nakamura K., Kawabata T., Mori Ya. Size distribution analysis of colloidal gold by small angle X-ray scattering and light absorbance // Powder Technol. -2003.-V. 131. -P. 120-128
18. Frens G. Controlled nucleation for the particle size in monodisperse gold suspensions // Nature Phys. Sci. - 1973. - V. 241. - P. 20-22
19. Creighton J. A., Eadon D. G. Ultraviolet-visible absorption spectra of the colloidal metallic elements // J. Chem. Soc. Faraday Trans. -1991. - V. 87. - № 24.-P. 3881.
20. Roth J., Bulloc Ed. G.R, Persusz P. The colloidal gold marker system for light and electron microscopy cytochemistry // Techniques in immunocytochemistry // L/: Acad. Press. - 1983. - V. 2. - P. 217-284.
21. T.-lenglein A. Radiolytic Preparation of Ultrafine Colloidal Gold Particles in Aqueous Solution: Optical Spectrum, Controlled

Growth, and Some Chemical Reactions // Langmuir. -1999. - V. 15. - P. 6738-6744;

22. Ершов Б.Г. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные оптические и каталитические // Рос. хим. журн. - 2001. - Т. XLV. - № 3. - С. 20-30.

23. Левченко Л.А., Карцев В.Г., Садков А.П., Шестаков А.Ф., Шилова А.К., Шилов А.Е. Биомиметические модели Р1ЛД1Т зависимого окисления метана золотом в комплекс с биофлаваноидами // Доклады Академии наук. -2007. - Т. 412. - № 4. - С. 500-502

24. Kumar C. S. S. R., Hormes J., Leuschner C. Nanofabrication towards biomedical applications: techniques, tools, applications, and impact. - Weinheim: Wiley -VCH Verlag GmbH & Co, 2006. - 442p.

25. Morones J. R., Frey W. Environmentally sensitive silver nanoparticles of controlled size synthesized with PNIPAM as a nucleating and capping agent // Langmuir. - 2007. - Vol. 23. - P.8180-8186.

26. Mohan Y. M., Premkumar T., Lee K., Geckeler K. E. Fabrication of silver nanoparticles in hydrogel networks // Macromol. Rapid Commun. - 2006. - Vol. 27. - P.1346-1354.

27. Zhu J. F., Zhu Y. J. Microwave-assisted one-step synthesis of polyacrylamide-metal (M = Ag, Pt, Cu) nanocomposites in ethylene glycol // J. Phys. Chem. B. - 2006. - Vol. 110. - P.8593-8597.

28. Stepanov A. L., Popok V. N., Khaibullin I. B., Kreibig U. Optical properties of polymethylmethacrylate with implanted silver nanoparticles // Nucl. Instrum. Meth. B. - 2002. - Vol. 191. - P.473-477.

29. Wada Y., Kobayashi T., Yamasaki H., Sakata T., Hasegawa N., Mori H., Tsukahara Y. Nanohybrid polymer prepared by successive polymerization of methacrylate monomer containing silver nanoparticles in situ prepared under microwave irradiation // Polymer. - 2007. - Vol. 48, № 6. - P.1441-1444.

30. Heilmann A., Muller A. D., Werner J., Muller F. Electron beam initiated oxidation and coalescence of metal particles

embedded in a plasma-polymer thin film matrix // *Thin Solid Films*. - 1995. - Vol. 270. - P.351-355.

31. Mallick K., Witcomb M. J., Scurrall M. S. Polymer stabilized silver nanoparticles: A photochemical synthesis route // *J. Mater. Sci.* - 2004. - Vol. 39, № 14. - P.4459-4463.

32. Sergeev B. M., Sergeev G. B. Photoreduction of Ag⁺ ions and coalescence of silver nanoparticles in aqueous polyacrylate solutions // *Colloid J.* - 2007. - Vol. 69, № 5. - P.639-642.

33. Mallick K., Witcomb M. J., Scurrall M. S. Preparation and characterization of a conjugated polymer and copper nanoparticle composite material: A chemical synthesis route // *Mat. Sci. Eng. B-Solid*. - 2005. - Vol. 123. - P.181-186.

34. Ho C. H., Tobis J., Sprich C., Thomann R., Tiller J. C. Nanoseparated polymeric networks with multiple antimicrobial properties // *Adv. Mater.* - 2004. - Vol. 16, № 12. - P.957-961.

35. Chen C.-Y., Chen C.-Y. Formation of silver nanoparticles on a chelating copolymer film containing iminodiacetic acid // *Thin Solid Films*. - 2005. - Vol. 484. - P.68-72.

36. Lopes W. A., Jaeger H. M. Hierarchical self-assembly of metal nanostructures on diblock copolymer scaffolds // *Nature*. - 2001. - Vol. 414. - P.735-738.

37. Abdullin S. N., Stepanov A. L., Osin Y. N., Khaibullin I. B. Kinetics of silver nanoparticle formation in a viscous-flow polymer // *Surf. Sci.* - 1998. - Vol. 395. - P.L242-L245.

38. Quaroni L., Chumanov G. Preparation of polymer-coated functionalized silver nanoparticles // *J. Am. Chem. Soc.* - 1999. - Vol. 121. - P.10642-10643.

39. Yoo S. I., Kwon J. H., Sohn B. H. Single layers of diblock copolymer micelles for the fabrication of arrays of nanoparticles // *J. Mater. Chem.* - 2007. - Vol. 17. - P.2969-2975.

40. Lei Z., Wei X., Zhang L., Bi S. Amphiphilic core-shell particles as carrier systems for metallic nanoparticles // *Colloid. Surface. A*. - 2008. - Vol. 317. - P.705-710.

41. Cai M., Chen J., Zhou J. Reduction and morphology of silver nanoparticles via liquid-liquid method // *Appl. Surf. Sci.* - 2004. - Vol. 226. - P.422-426.

42. Brust M., Kiely C. J. Some recent advances in nanostructure preparation from gold and silver particles: a short topical review // *Colloid. Surface. A.* - 2002. - Vol. 202. - P.175-186.

43. Rao C. N. R., Kulkarni G. U., Govindaraj A., Satishkumar B. C., Thomas P. J. Metal nanoparticles, nanowires, and carbon nanotubes // *Pure Appl. Chem.* - 2000. - Vol. 72, № 1-2. - P.21-33.

44. Rao C. N. R., Kulkarni G. U., Thomas P. J., Edwards P. P. Metal nanoparticles and their assemblies // *Chem. Soc. Rev.* - 2000. - Vol. 29. - P.27-35.

45. Voronov A., Kohut A., Peukert W. Synthesis of amphiphilic silver nanoparticles in nanoreactors from invertible polyester // *Langmuir.* - 2007. - Vol. 23. - P.360-363.

46. Luo C., Zhang Y., Zeng X., Zeng Y., Wang Y. The role of poly(ethylene glycol) in the formation of silver nanoparticles // *J. Colloid. Interf. Sci.* - 2005. - Vol. 288. - P.444-448.

47. Tian C., Mao B., Wang E., Kang Z., Song Y., Wang C., Li S., Xu L. One-step, size-controllable synthesis of stable Ag nanoparticles // *Nanotechnology.* - 2007. - Vol. 18. - P.285607.

48. Zeng Q., Jiang X., Yu A., Lu G. M. Growth mechanisms of silver nanoparticles: a molecular dynamics study // *Nanotechnology.* - 2007. - Vol. 18, № 3. - P.035708.

49. Liu H. G., Xiao F., Wang C. W., Lee Y. I., Xue Q., Chen X., Qian D. J., Hao J., Jiang J. One-step synthesis of silver nanoparticles at the air-water interface using different methods // *Nanotechnology.* - 2008. - Vol. 19, № 5. - P.055603.

50. Komarneni S., Katsuki H., Li D., Bhalla A. S. Microwave - polyol process for metal nanophases // *J. Phys-Condens. Mat.* - 2004. - Vol. 16. - P.S1305-S1312.

51. Xu R., Xie T., Zhao Y., Li Y. Single-crystal metal nanoplatelets: cobalt, nickel, copper, and silver // *Cryst. Growth Des.* - 2007. - Vol. 7, № 9. - P.1904-1911.

52. Sondi I., Goia D. V., Matijevic E. Preparation of highly concentrated stable dispersions of uniform silver nanoparticles // *J. Colloid. Interf. Sci.* - 2003. - Vol. 260. - P.75-81.

53. Suber L., Sondi I., Matijevic E., Goia D. V. Preparation and the mechanisms of formation of silver particles of different

morphologies in homogeneous solutions // *J. Colloid. Interf. Sci.* - 2005. - Vol. 288. - P.489-495.

54. Sondi I., Salopek-Sondi B. Silver nanoparticles as antimicrobial agent - a case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria // *J. Colloid. Interf. Sci.* - 2004. - Vol. 275. - P.177-182.

55. Pileni M. P. Fabrication and physical properties of self-organized silver nanocrystals // *Pure Appl. Chem.* - 2000. - Vol. 72, № 1-2. - P.53-65.

56. Puntès V. F., Krishnan K. M., Alivisatos A. P. Colloidal nanocrystal shape and size control: The case of cobalt // *Science.* - 2001. - Vol. 291. - P.2115-2117.

57. Cao Z., Fu H., Kang L., Huang L., Zhai T., Ma Y., Yao J. Rapid room-temperature synthesis of silver nanoplates with tunable in-plane surface plasmon resonance from visible to near-IR // *J. Mater. Chem.* - 2008. - Vol. 18. - P.2673-2678.

58. Liz-Marzán L. M., Lado-Tourino I. Reduction and stabilization of silver nanoparticles in ethanol by nonionic surfactants // *Langmuir.* - 1996. - Vol. 12. - P.3585-3589.

59. Zhang W., Qiao X., Chen J., Chen Q. Self-assembly and controlled synthesis of silver nanoparticles in SDS quaternary microemulsion // *Mater. Lett.* - 2008. - Vol. 62. - P.1689-1692.

60. Jain P., Pradeep T. Potential of silver nanoparticle-coated polyurethane foam as an antibacterial water filter // *Biotechnol. Bioeng.* - 2006. - Vol. 90, № 1. - P.59-63.

61. Tian X., Wang W., Cao G. A facile aqueous-phase route for the synthesis of silver nanoplates // *Mater. Lett.* - 2007. - Vol. 61. - P.130-133.

62. Jia H., Xu W., An J., Li D., Zhao B. A simple method to synthesize triangular silver nanoparticles by light irradiation // *Spectrochim. Acta. A.* - 2006. - Vol. 64. - P.956-960.

63. Jin R., Cao Y., Mirkin C. A., Kelly K. L., Schatz G. C., Zheng J. G. Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms // *Science.* - 2001. - Vol. 294. - P.1901-1903.

64. Bakshi M. S., Possmayer F., Petersen N. O. Role of different phospholipids in the synthesis of pearl-necklace-type gold-

silver bimetallic nanoparticles as bioconjugate materials // J. Phys. Chem. C. - 2007. - Vol. 111. - P.14113-14124.

65. Gaddy G. A., Korchev A. S., McLain J. L., Slaten B. L., Steigerwalt E. S., Mills G. Light-induced formation of silver particles and clusters in crosslinked PVA/PAA films // J. Phys. Chem. B. - 2004. - Vol. 108. - P.14850-14857.

66. Porel S., Singh S., Harsha S. S., Rao D. N., Radhakrishnan T. P. Nanoparticle-embedded polymer: in situ synthesis, free-standing films with highly monodisperse silver nanoparticles and optical limiting // Chem. Mater. - 2005. - Vol. 17. - P.9-12.

67. Korchev A. S., Bozack M. J., Slaten B. L., Mills G. Polymer-initiated photogeneration of silver nanoparticles in SPEEK/PVA films: direct metal photopatterning // J. Am. Chem. Soc. - 2004. - Vol. 126. - P.10-11.

68. Badr Y., Mahmoud M. A. Enhancement of the optical properties of poly vinyl alcohol by doping with silver nanoparticles // J. Appl. Polym. Sci. - 2006. - Vol. 99. - P.3608-3614.

69. Krkljes A. N., Marinovic-Cincovic M. T., Kacarevic-Popovic Z. M., Nedeljkovic J. M. Radiolytic synthesis and characterization of Ag-PVA nanocomposites // Eur. Polym. J. - 2007. - Vol. 43. - P.2171-2176.

70. Patakfalvi R., Viranyi Z., Dekany I. Kinetics of silver nanoparticle growth in aqueous polymer solutions // Colloid. Polym. Sci. - 2004. - Vol. 283. - P.299-305.

71. Patakfalvi R., Papp S., Dekany I. The kinetics of homogeneous nucleation of silver nanoparticles stabilized by polymers // J. Nanopart. Res. - 2007. - Vol. 9. - P.353-364.

72. Liu J., Ong W., Kaifer A. E. A "Macrocyclic effect" on the formation of capped silver nanoparticles in DMF // Langmuir. - 2002. - Vol. 18. - P.5981-5983.

73. Patakfalvi R., Diaz D., Velasco-Arias D., Rodriguez-Gattorno G., Santiago-Jacinto P. Synthesis and direct interactions of silver colloidal nanoparticles with pollutant gases // Colloid. Polym. Sci. - 2008. - Vol. 286. - P.67-77.

74. Murugadoss A., Chattopadhyay A. A 'green' chitosan-silver nanoparticle composite as a heterogeneous as well as micro-heterogeneous catalyst // Nanotechnology. - 2008. - Vol. 19, № 1. - P.015603.

75. Урюпина О.Я., Высоцкий В.В., Матвеев В.В., Гусельников А.В., Ролдугин В.И. Получение наночастиц золота в водных растворах производных целлюлозы //Коллоидный журнал. - 2011. - Т.73. - №4. - С.540-546

76. Shaw S.P., Fernig D.G., Lévy R. Gold nanoparticles as advanced building blocks for nanoscale self-assembled systems //J. Mater. Chem. – 2011. V.21. – P. 12181-12187

77. Puckett S.D., Heuser J.A., Keith J.D., Spindel W.U., Pacey G.E.// Talanta. – 2005. – V.66. – P.1242

78 .Hutter E., Fendler J.H.//Adv.Mater.- 2004. – V.16. – P.1685

79. Puckett S.D., Heuser J.A., Keith J.D., Spindel W.U., Pacey G.E.// Talanta. – 2005. – V.66. – P.1242

80. Морозов П.А., Ершов Б.Г., Абхалимов Е.В., Дементьева О.В., Румянцева Т.Б., Рудой В.М., Ролдугин В.И. Агрегативная устойчивость «цитратного» гидрозоль золота: влияние озона//Коллоидный журнал. – 2011. – Т.73. - №5. – С.664-671

81. Морозов П.А., Абхалимов Е.В., Чалых А.Е., Писарев С.А., Ершов Б.Г. Взаимодействие наночастиц серебра с озоном в водном растворе//Коллоидный журнал. – 2011. – Т.73. - №2. – С.239-243

82. Абхалимов Е.В., Парсаев А.А., Ершов Б.Г. Получение наночастиц серебра в водных растворах в присутствии стабилизирующих карбонат-ионов// Коллоидный журнал. – 2011. – Т.73. - №1. – С.3-8

83. S.Kudaibergenov, E. Baigazieva, G.Tatykhanova, Zh. Ibraeva, M. Yashkarova. Synthesis and characterization of gold nanoparticles stabilized by anionic, cationic and amphoteric polyelectrolytes. Materials of the 9th International Symposium on Polyelectrolytes, July 9-12, 2012, Lausanne, Switzerland. S13-4.

84. S. Kudaibergenov, G. Tatykhanova, E. Baigaziyeva Synthesis, Characterization and Application of polymer-protected

gold nanoparticles// Региональный вестник Востока. – 2012. - №2. 54. - С. 21-24;

85. S. Kudaibergenov, E. Baigaziyeva, K. Schuette, G. Tatykhanova, C. Janiak Preparation, characterization and catalytic activity of gold nanoparticles stabilized by poly(N-vinylpyrrolidone) and poly(N,N-dimethyl-N,N-diallylammonium chloride)// Materials of 1st International scientific-practical conference “Modern problems of biomaterials, Nanomaterials and nanomedicine”, April 17-19, 2012, P. 19-27

86. Schmid G. Nanoparticles: From theory to application. - Weinheim: Wiley -VCH Verlag GmbH & Co, 2004. - 444p.

87. Pomogailo A. D., Kestelman V. N. Metallopolymer nanocomposites. - Heidelberg: Springer, 2005. - 563p.

88. Papp S., Patakfalvi R., Dekany I. Formation and stabilization of noble metal nanoparticles // Croat. Chem. Acta. - 2007. - Vol. 80, № 3-4. - P.493-502.

89. Zeng F., Hou C., Wu S., Liu X., Tong Z., Yu S. Silver nanoparticles directly formed on natural macroporous matrix and their anti-microbial activities // Nanotechnology. - 2007. - Vol. 18, № 5. - P.055605.

90. Ayyappan S., Gopalan R. S., Subbanna G. N., Rao C. N. R. Nanoparticles of Ag, Au, Pd, and Cu produced by alcohol reduction of the salts // J. Mater. Res. - 1997. - Vol. 12, № 2. - P.398-401.

91. Hah H. J., Koo S. M., Lee S. H. Preparation of silver nanoparticles through alcohol reduction with organoalkoxysilanes // J. Sol-Gel Sci. Techn. - 2003. - Vol. 26, № 1-3. - P.467-471.

92. Jiang G. H., Wang L., Chen T., Yu H. J., Wang J. J. Preparation and characterization of dendritic silver nanoparticles // J. Mater. Sci. - 2005. - Vol. 40, № 7. - P.1681-1683.

93. Toshima N. in Sugimoto T. (Ed.) Fine particles: synthesis, characterization, and mechanisms of growth. Surfactant science series, Vol. 92. - New York: Marcel Dekker, 2000. - 738p.

94. Elkins K. E., Vedantam T. S., Liu J. P., Zeng H., Sun S., Ding Y., Wang Z. L. Ultrafine FePt nanoparticles prepared by the

chemical reduction method // Nano Lett. - 2003. - Vol. 3, № 12. - P.1647-1649.

95. Bonet F., Guery C., Guyomard D., Herrera Urbina R., Tekaia-Elhsissen K., Tarascon J. M. Electrochemical reduction of noble metal compounds in ethylene glycol // Int. Inorg. Mater. - 1999. - Vol. 1. - P.47-51.

96. Zh. Ibrayeva, E. Baigazyeva, N. Yessmurzyeva, G. Tatykhanova, S. Kudaiberegnoy, M. Yashkarova. Poly(*n*-vinylpyrrolidone) protected gold and silver nanoparticles: synthesis, characterization and catalytic properties // Materials of the 15th IUPAC International Symposium on MacroMolecular Complexes - MMC-15, August 13-16, 2013, Greenville, USA

97. Esumi K., Suzuki A., Yamahira A., Torigoe K.//Langmuir. – 2000. – V.16. - №6. – P.2604-2608;

98. Voronov A., Kohut A., Vasylyev S.W., Peukert W. // Langmuir. – 2008. – V.24. - № 21. – P.12587-12594;

99. Sun H., Gao Z., Yang L., et al.//Colloid Polym.Sci. – 2010. – V288. - № 18. – P.1713-1722.

100. Некрасова Т.Н., Золотова Ю.И., Назарова О.В., Левит М.Л., Суворова Е.И., Сироткин А.К., Баклагина Ю.Г. Диденко Е.В., Паутов В.Д., Панарин Е.Ф. Нанокмозиты серебра на основе (со)полимеров 2-деокси-2-метакриламидо-*D*-глюкозы, *N*-виниламидов и аминокрилатов//Доклады Академии Наук. – 2012. – Т.446. - №5. – С.527-529

101. Liao F., Wang Zh. Hu X. Shape-controllable synthesis of dendritic silver nanostructures at room temperature//Коллоидный журнал. – 2011. – Т.73. - №4. – С.492-496

102. Silvert P.-Y., Herrera-Urbina R., Duvauchelle N., Vijayakrishnan V., Tekaia-Elhsissen K. Preparation of colloidal silver dispersions by the polyol process. Part 1 - Synthesis and characterization // J. Mater. Chem. - 1996. - Vol. 6, № 4. - P.573-577.

103. Silvert P.-Y., Herrera-Urbina R., Tekaia-Elhsissen K. Preparation of colloidal silver dispersions by the polyol process. Part 2 - Mechanism of particle formation // J. Mater. Chem. - 1997. - Vol. 7, № 2. - P.293-299.

104. Gries K., Bubel K., Wohlfahrt M., Agarwal S., Koert U., Greiner A. Preparation of Gold Nanoparticle– Poly(L-menthyl methacrylate) Conjugates via ATRP Polymerization// *Macromol. Chem.Phys.* 2011. – V. 212(23).- P.2551–2557
105. Herricks T., Chen J., Xia Y. Polyol synthesis of platinum nanoparticles: control of morphology with sodium nitrate // *Nano Lett.* - 2004. - Vol. 4, № 12. - P.2367-2371.
106. Wiley B., Xiong Y., Li Z.-Y., Yin Y., Xia Y. Right bipyramids of silver: a new shape derived from single twinned seeds // *Nano Lett.* - 2006. - Vol. 6, № 4. - P.765-768.
107. Wiley B., Chen Y., McLellan J. M., Xiong Y., Li Z.-Y., Ginger D., Xia Y. Synthesis and optical properties of silver nanobars and nanorice // *Nano Lett.* - 2007. - Vol. 7, № 4. - P.1032-1036.
108. Sun Y., Gates B., Mayers B., Xia Y. Crystalline silver nanowires by soft solution processing // *Nano Lett.* - 2002. - Vol. 2, № 2. - P.165-168.
109. Sun Y., Mayers B., Herricks T., Xia Y. Polyol synthesis of uniform silver nanowires: a plausible growth mechanism and the supporting evidence // *Nano Lett.* - 2003. - Vol. 3, № 7. - P.955-960.
110. Kan C. X., Zhu J. J., Zhu X. G. Silver nanostructures with well-controlled shapes: synthesis, characterization and growth mechanisms // *J. Phys. D. Appl. Phys.* - 2008. - Vol. 41. - P.155304.
111. Sun Y., Xia Y. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles // *Science.* - 2002. - Vol. 298, № 5601. - P.2176-2179.
112. Wang Y., Li Y., Yang S., Zhang G., An D., Wang C., Yang Q., Chen X., Jing X., Wei Y. A convenient route to polyvinyl pyrrolidone/silver nanocomposite by electrospinning // *Nanotechnology.* - 2006. - Vol. 17. - P.3304-3307.
113. Хлебцов Б.Н., Ханадеев В.А., Максимова И.Л., Терентюк Г.С., Хлебцов Н.Г. Серебряные нанокубики и золотые наноклетки: синтез, оптические и фототермические свойства// *Российские нанотехнологии.* – 2010. –Т.5. - №7-8. – С.54-62
114. Kim D., Jeong S., Moon J. Synthesis of silver nanoparticles using the polyol process and the influence of

precursor injection // *Nanotechnology*. - 2006. - Vol. 17. - P.4019-4024.

115. Tuval T., Gedanken A. A microwave-assisted polyol method for the deposition of silver nanoparticles on silica spheres // *Nanotechnology*. - 2007. - Vol. 18, № 25. - P.255601.

116. Ferrer D., Torres-Castro A., Gao X., Sepulveda-Guzman S., Ortiz-Mendez U., Jose-Yacaman M. Three-layer core/shell structure in Au-Pd bimetallic nanoparticles // *Nano Lett.* - 2007. - Vol. 7, № 6. - P.1701-1705.

117. Tsuji M., Miyamae N., Lim S., Kimura K., Zhang X., Hikino S., Nishio M. Crystal structures and growth mechanisms of Au@Ag core-shell nanoparticles prepared by the microwave-polyol method // *Cryst. Growth Des.* - 2006. - Vol. 6, № 8. - P.1801-1807.

118. Sawai O., Oshima Y. Mechanism of silver nano-particles formation on α -alumina using supercritical water // *J. Mater. Sci.* - 2008. - Vol. 43. - P.2293-2299.

119. Венедиктов Е.А., Рожкова Е.П. Образование наночастиц золота в системе золотохлористоводородная кислота-эпоксидный олигомер ЭД-20//Журнал прикладной химии. – 2012. – Т.85, вып.9. – С.1388-1390

120. Венедиктов Е.А., Ганиев Р.Ф., Падохин В.А. Получение и стабилизация наночастиц серебра в жидкофазной матрице водорастворимого крахмала//Доклады Академии наук. – 2010. – Т.431. - №3. – С.344-346

121. Венедиктов Е.А., Ганиев Р.Ф., Падохин В.А. О механизме образования ансамблей частиц серебра в водном растворе глюкозы //Доклады Академии наук. – 2012. – Т.442. - №5. – С.628-630

122. Pastoriza-Santos I., Liz-Marzan L. M. Formation and stabilization of silver nanoparticles through reduction by N,N-dimethylformamide // *Langmuir*. - 1999. - Vol. 15. - P.948-951.

123. Pastoriza-Santos I., Liz-Marzan L. M. Formation of PVP-protected metal nanoparticles in DMF // *Langmuir*. - 2002. - Vol. 18. - P.2888-2894.

124. Hoppe C. E., Lazzari M., Pardinas-Blanco I., Lopez-Quintela M. A. One-step synthesis of gold and silver hydrosols using

poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) as a reducing agent // *Langmuir*. - 2006. - Vol. 22. - P.7027-7034.

125. Washio I., Xiong Y., Yin Y., Xia Y. Reduction by the end groups of poly(vinyl pyrrolidone): a new and versatile route to the kinetically controlled synthesis of Ag triangular nanoplates // *Adv. Mater.* - 2006. - Vol. 18. - P.1745-1749.

126. Tsuji M., Hashimoto M., Nishizawa Y., Kubokawa M., Tsuji T. Microwave-assisted synthesis of metallic nanostructures in solution // *Chem. Eur. J.* - 2005. - Vol. 11. - P.440-452.

127. He R., Qian X., Yin J., Zhu Z. Preparation of polychrome silver nanoparticles in different solvents // *J. Mater. Chem.* - 2002. - Vol. 12. - P.3783-3786.

128. Рыбалтовский А.О., Герасимова В.И., Минаев Н.В., Соколов В.И., Тимашев П.С., Троицкая Е.А., Фирсов В.В., Юсупов В.И., Баграташвили В.Н. Лазерное формирование структур из наночастиц серебра в импрегнированных молекулами Ag(hfac)COD фторакрилатных пленках//*Российские нанотехнологии*. – 2010. –Т.5. - №7-8. – С.41-48

129. Choi S. H., Zhang Y. P., Gopalan A., Lee K. P., Kang H. D. Preparation of catalytically efficient precious metallic colloids by g-irradiation and characterization // *Colloid. Surface. A.* - 2005. - Vol. 256. - P.165-170.

130. Bogle K. A., Dhole S. D., Bhoraskar V. N. Silver nanoparticles - synthesis and size control by electron irradiation // *Nanotechnology*. - 2006. - Vol. 17. - P.3204-3208.

131. Shin H. S., Yang H. J., Kim S. B., Leeb M. S. Mechanism of growth of colloidal silver nanoparticles stabilized by polyvinyl pyrrolidone in g-irradiated silver nitrate solution // *J. Colloid. Interf. Sci.* - 2004. - Vol. 274. - P.89-94.

132. Temgire M. K., Joshi S. S. Optical and structural studies of silver nanoparticles // *Radiat. Phys. Chem.* - 2004. - Vol. 71. - P.1039-1044.

133. Mahapatra S. K., Bogle K. A., Dhole S. D., Bhoraskar V. N. Synthesis of gold and silver nanoparticles by electron irradiation at 5-15 keV energy // *Nanotechnology*. - 2007. - Vol. 18, № 13. - P.135602.

134. Mallick K., Witcomb M. J., Scurrall M. S. Self-assembly of silver nanoparticles in a polymer solvent: formation of a nanochain through nanoscale soldering // Mater. Chem. Phys. - 2005. - Vol. 90. - P.221-224.

135. Luo N., Mao L., Jiang L., Zhan J., Wu Z., Wu D. Directly ultraviolet photochemical deposition of silver nanoparticles on silica spheres: Preparation and characterization // Mater. Lett. - 2009. - Vol. 63. - P.154-156.

136. Yang X., Lu Y. Preparation of polypyrrole-coated silver nanoparticles by one-step UV-induced polymerization // Mater. Lett. - 2005. - Vol. 59. - P.2484-2487.

137. Сергеев Б. М., Сергеев Г. Б. Фотовосстановление ионов Ag^+ и коалесценция наночастиц серебра в водных растворах полиакрилата // Коллоид. журн. - 2007. - Т.69, № 5. - С.680-683.

138. Музалев П.А., Кособудский И.Д., Кульбацкий Д.М., Ушаков Н.М., Подвигалкин В.Я. Синтез, строение и свойства серебряных нанокomпозиционных материалов с матрицей полигидроксиэтилметакрилата // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т.84. – вып.4. – С.629-632

139. Сергеев Б.М., Сергеев Г.Б., Индуцированное видимым светом восстановление катионов Ag^+ в гидрозолях серебра//Коллоидный журнал. – 2010. – Т.72. - №1. – С.133-136

140. Смирнова Л.А., Грачева Т.А., Мочалова А.Е., Кузьмичева Т.А., Федосеева Е.Н. Особенности формирования наночастиц золота в растворах хитозана, допированных $HAuCl_4$ // Российские нанотехнологии. – 2010. –Т.5. - №1-2. – С.79-82

141. Литманович О.Е., Мармузов Г.В., Литманович А.А., Паписов И.М.//Избирательность взаимодействий наночастиц меди с макромолекулами полиэлектролита и неионогенного полимера. Высокомолек. соед. Сер. А. 2003. Т. 45. № 9. С. 1533–1543

142. Jiang J., Winther-Jensen B., Kjar E. M. Characterization of plasma-polymerized 4-vinyl pyridine with silver nanoparticles on

poly(ethylene terephthalate) film for anti-microbial properties // Macromol. Symp. - 2006. - Vol. 239. - P.84-90.

143. Son W. K., Youk J. H., Lee T. S., Park W. H. Preparation of antimicrobial ultrafine cellulose acetate fibers with silver nanoparticles // Macromol. Rapid Commun. - 2004. - Vol. 25. - P.1632-1637.

144. Feldheim D. L., Foss C. A. Metal nanoparticles: Synthesis, characterization and applications. - New York: Marcel Dekker, 2002. - 360p.

145. Zhou M., Chen S., Zhao S., Ma H. One-step synthesis of Au–Ag alloy nanoparticles by a convenient electrochemical method // Physica E. - 2006. - Vol. 33. - P.28-34.

146. Wadkar M. M., Chaudhari V. R., Haram S. K. Synthesis and characterization of stable organosols of silver nanoparticles by electrochemical dissolution of silver in DMSO // J. Phys. Chem. B. - 2006. - Vol. 110. - P.20889-20894.

147. Huang L., Jiang H., Zhang J., Zhang Z., Zhang P. Synthesis of copper nanoparticles containing diamond-like carbon films by electrochemical method // Electrochem. Commun. - 2006. - Vol. 8. - P.262-266.

148. Rast L., Stanishevsky A. Aggregated nanoparticle structures prepared by thermal decomposition of poly(vinyl)-N-pyrrolidone/Ag nanoparticle composite films // Appl. Phys. Lett. - 2005. - Vol. 87. - P.223118.

149. Jin M., Zhang X., Nishimoto S., Liu Z., Tryk D. A., Murakami T., Fujishima A. Large-scale fabrication of Ag nanoparticles in PVP nanofibres and net-like silver nanofibre films by electrospinning // Nanotechnology. - 2007. - Vol. 18. - P.075605.

150. Товстун С.А., Разумов В.Ф. Получение наночастиц в обратных микроэмульсиях//Успехи химии. – 2010. – Т.80(10). – С.996-1011

151. Спирин М.Г., Бричкин С.Б., Разумов В.Ф. Кластеры и наночастицы золота в обратных мицеллах на основе Тритонов Х-100, Х-114 и Х-45//Коллоидный журнал. - 2011. - Т.73. -№3. - С.381-386

152. Киенская К.И., Сигал К.Ю., Ильюшенко Е.В., Кузовкова А.А., Яровая О.В., Назаров В.В. Синтез нанодисперсий металлического серебра с использованием реактива Толленса//Коллоидный журнал. - 2011. - Т.73. - №2. - С.286-288
153. Сосенкова Л.С., Егорова Е.М. Наночастицы серебра малого размера для исследований биологических эффектов//Журнал физической химии. – 2011. – Т.85. - №2. – С.317-326
154. Ю.А. Крутков, А.А. Кудринский, А.Ю. Оленин, Г.В. Лисичкин. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы. Успехи химии 2008, Т.77, С.242-269.
155. D. Debnath, C. Kim, S.H. Kim, K.E. Geckeler. Solid-state synthesis of silver nanoparticles at room temperature: Poly(vinylpyrrolidone) as a tool. *Macromo. Rapid. Commun.* 2010, V.31, P.549-553.
156. Садакбаева Ж.К., Ибраева Ж.Е., Ермолаев В.Н., Абдуллин Х.А., Кудайбергенов С.Е. Механохимический синтез наночастиц серебра //Вестник КазНТУ. - 2010. - №4. - С.263-266.
157. Murugadoss A., Chattopadhyay A. A 'green' chitosan-silver nanoparticle composite as a heterogeneous as well as micro-heterogeneous catalyst // *Nanotechnology.* - 2008. - Vol. 19, № 1. - P.015603.
158. Sharma V. K., Yngard R. A., Lin Y. Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities // *Adv. Colloid Interface Sci.* - 2009. - Vol. 145. - P.83-96.
159. Klaus T., Joerger R., Olsson E., Granqvist C.-G. Silver-based crystalline nanoparticles, microbially fabricated // *Proc. Natl. Acad. Sci.* - 1999. - Vol. 96, № 24. - P.13611-13614.
160. Lengke M. F., Fleet M. E., Southam G. Biosynthesis of silver nanoparticles by filamentous cyanobacteria from a silver(I) nitrate complex // *Langmuir.* - 2007. - Vol. 23. - P.2694-2699.
161. Mukherjee P., Roy M., Mandal B. P., Dey G. K., Mukherjee P. K., Ghatak J., Tyagi A. K., Kale S. P. Green synthesis of highly stabilized nanocrystalline silver particles by a non-

pathogenic and agriculturally important fungus *T. asperellum* // Nanotechnology. - 2008. - Vol. 19. - P.075103.

162. Balaji D. S., Basavaraja S., Deshpande R., Bedre Mahesh D., Prabhakar B. K., Venkataraman A. Extracellular biosynthesis of functionalized silver nanoparticles by strains of *Cladosporium cladosporioides* fungus // Colloid. Surface. B. - 2009. - Vol. 68. - P.88-92.

163. Chen P., Wu Q.-S., Ding Y.-P. Facile synthesis of monodisperse silver nanoparticles by bio-template of squama inner coat of onion // J. Nanopart. Res. - 2008. - Vol. 10. - P.207-213.

164. Симакин А. В., Воронов В. В., Шафеев Г. А. Образование наночастиц при лазерной абляции твердых тел в жидкостях // Труды ин-та общ. физ. - 2004. - Т.60. - С.83-107.

165. Amendola V., Polizzi S., Meneghetti M. Free silver nanoparticles synthesized by laser ablation in organic solvents and their easy functionalization // Langmuir. - 2007. - Vol. 23. - P.6766-6770.

166. Akamatsu K., Takei S., Mizuhata M., Kajinami A., Deki S., Takeoka S., Fujii M., Hayashi S., Yamamoto K. Preparation and characterization of polymer thin films containing silver and silver sulfide nanoparticles // Thin Solid Films. - 2000. - Vol. 359. - P.55-60.

167. Ceylan A., Jastrzembski K., Shah S. I. Enhanced solubility Ag-Cu nanoparticles and their thermal transport properties // Metall. Mater. Trans. A. - 2006. - Vol. 37, № 7. - P.2033-2038.

168. Yliniemi K., Vahvaselka M., Van Ingelgem Y., Baert K., Wilson B. P., Terrync H., Kontturi K. The formation and characterisation of ultra-thin films containing Ag nanoparticles // J. Mater. Chem. - 2008. - Vol. 18. - P.199-206.

169. Lin X. Z., Teng X., Yang H. Direct synthesis of narrowly dispersed silver nanoparticles using a single-source precursor // Langmuir. - 2003. - Vol. 19. - P.10081-10085.

170. Hu J., Cai W., Li C., Gan Y., Chen L. In situ x-ray diffraction study of the thermal expansion of silver nanoparticles in ambient air and vacuum // Appl. Phys. Lett. - 2005. - Vol. 86. - P.151915.

171. Хлебцов Б.Н., Ханадеев В.А., Панфилова Е.В., Пылаев Т.Е., Бибилова О.А., Староверов С.А., Богатырев В.А., Дыкман Л.А., Хлебцов Н. Г. Новые типы наноматериалов: порошки золотых наносфер, наностержней, нанозвезд и золотосеребряных наноклеток//Российские нанотехнологии. – 2012. –Т.7. - №11-12. – С.87-94
172. Сергеев Г.Б. //Вестник МГУ. – Сер.2. – Химия. – 1999. – Т.40. - №5. – С. 312
173. Азиз И., Михаленко И.И., Ягодновский В.Д.//Коллоидный журнал. – 2002.-Т.64.-№2. – С.280.; Кононова Е.А., Михаленко И.И., Ягодновский В.Д.//Журнал физ.химии. – 2008.-Т.82.-№4.-С.774
174. Азиз И., Михаленко И.И., Ягодновский В.Д.//Коллоидный журнал. – 2002.-Т.64.-№2. – С.280.
175. Schindler T., Berg Ch., Schatterberg G.N., Bondebey V.E. // J. Phys.Chem. 1996. – V.104. - №11. – P.3998
176. Кононова Е.А., Михаленко И.И., Ягодновский В.Д. Влияние криообработки на состояние частиц гидрозоля золота//Журнал физ.химии. – 2010. – Т.84. - №6. – С.1168-1173
177. Kumar R. V., Mastai Y., Diamanta Y., Gedanken A. Sonochemical synthesis of amorphous Cu and nanocrystalline Cu₂O embedded in a polyaniline matrix // J. Mater. Chem. - 2001. - Vol. 11. - P.1209-1213.
178. Chan G. H., Zhao J., Hicks E. M., Schatz G. C., Van Duyn R. P. Plasmonic properties of copper nanoparticles fabricated by nanosphere lithography // Nano Lett. - 2007. - Vol. 7, № 7. - P.1947-1952.
179. Бектуров Е.А., Шмаков С.Н., Искаков Р.М.Влияние молекулярной массы и времени синтеза на размер наночастиц серебра//Изв.НТО КАХАК. - 2010. - №5(30). - С.24-26
180. Бектуров Е.А. Влияние условий синтеза на размеры наночастиц металлов//Матер. Междунар. научно-практ. конфер. "Нефтехимия и химические технологии". - Алматы, 2012. - С.18-20
181. Бектуров Е.А. Синтез и свойства наночастиц металлов в растворах полимеров// Междунар. научно-практ.

конфер."Инновационные достижения в химической науке и химической технологии", Павлодар. - 2011. - С.8-12

182. Shmakov S. N., Yagovkina T. A., Iskakov R. M., Zhubanov B. A., Bekturov E. A. Synthesis and properties of silver nanoparticles stabilized by polymers // Abstr. III Int. Workshop "Specialty polymers for environment protection, bio-, nanotechnology and medicine". - Almaty, 2008. - P. 14.

183. Шмаков С. Н., Яговкина Т. А., Искаков Р. М., Жубанов Б. А., Бектуров Е. А. Влияние растворителей на формирование наночастиц серебра в композиционных материалах на основе поливинилпирролидона // Вестник КазНУ, Сер. хим. - 2008. - № 2. - С.253-257.

184. Patai S., Rappoport Z., Stirling C. The Chemistry of Sulphones and Sulphoxides (Chemistry of Functional Groups). - Weinheim: Wiley –VCH Verlag GmbH & Co, 1988. - 1226p.

185. Шмаков С. Н., Искаков Р. М., Жубанов Б. А., Бектуров Е. А. Влияние природы соли на свойства композиционных материалов на основе поливинилпирролидона и наночастиц серебра // Изв. НАН РК, Сер. хим. - 2008. - № 4. - С.54-58.

186. Шмаков С. Н., Искаков Р. М., Жубанов Б. А., Бектуров Е. А. Образование и свойства наночастиц серебра, меди и кобальта в растворах поливинилпирролидона // Химич. Журн. Каз. - 2008. - № 21. - С.190-197.

187. Шмаков С. Н., Искаков Р. М., Жубанов Б. А., Бектуров Е. А. Синтез наночастиц меди, кобальта и никеля в растворах поливинилпирролидона // Материалы 5-го Межд. Симп. "Физика и химия углеродных материалов/Наноинженерия". - Алматы, 2008. - С.75-77.

188. Шмаков С. Н., Искаков Р. М., Жубанов Б. А., Бектуров Е. А. Образование и свойства наночастиц серебра и некоторых переходных металлов в растворах полимеров // Труды VI Межд. Беремжановского съезда по хим. и хим. техн. - Караганда, 2008. - С.25-30.

189. Shmakov S. N., Iskakov R. M., Bekturov E. A., Zhubanov B. A. Preparation of poly(vinylpyrrolidone)-based composites

containing silver nanoparticles // Abstr. int. conf. "Macromolecular Complexes-12". - Fukuoka, Japan, 2007. - abstr. 2Pa07.

190. Iskakov R. M., Shmakov S. N., Bekturov E. A. New polymeric composites containing silver nanoparticles: syntheses and thermal properties // Abstr. 8th Int. Symp. on polyimides & high performance materials. - Montpellier, France, 2008. - abst. C29-P.56.

Глава 2. НАНОЧАСТИЦЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ВОДОРАСТВОРИМЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

Повышенный интерес исследователей к наночастицам металлов, стабилизированных водорастворимыми полимерами, обусловлен возможностью контролирования кинетикой роста, распределением, размерами, стабильностью наночастиц, что в конечном итоге определяет их каталитические, магнитные, электрические, оптические, оптоэлектронные, медико-биологические и др. свойства. В зарубежной и отечественной литературе имеются многочисленные обзорные статьи и публикации теоретического и экспериментального характера, посвященные данной проблематике. Успехи, достигнутые в этой области, сводятся к следующему: во-первых, удалось разработать методы направленного регулирования размеров наночастиц, во-вторых, открылись новые возможности экспериментального изучения их строения, электронных и оптических характеристик, в-третьих, разработаны различные методики стабилизации как отдельных наночастиц или их ансамблей вместе с изучением физико-химических свойств [1,2]. Лавинообразный поток информации в области наночастиц металлов требует выработки системного подхода, позволяющего систематизировать их по методам получения, по типу металлов, по структуре и природе макромолекул, оказывающих стабилизирующее, экранирующее или протектирующее действие и т.д. В последнее время функциональным макромолекулам часто отводится роль так называемого «нанореактора». Термин «нанореактор» можно расширенно толковать как область наноразмерного пространства, в которой могут осуществляться синтез наночастиц или реакция между ними (рис. 2.1).

Применение полимеров синтетического и природного происхождения в качестве стабилизаторов наночастиц металлов сводится не только к необходимости повышения их

устойчивости, но и контроля над размерами и поиску путей управления их морфологией, структурой и архитектурой.

Все способы получения систем, содержащих наноразмерные частицы, можно разделить на две группы: методы диспергирования и методы агрегации. Суть первого подхода заключается в раздроблении крупных частиц материала тем или иным способом до наноразмеров, затратив при этом значительное количество энергии на резкое увеличение поверхности раздела фаз «твердое тело-твердое тело», «твердое тело-жидкость» и «твердое тело-газ».

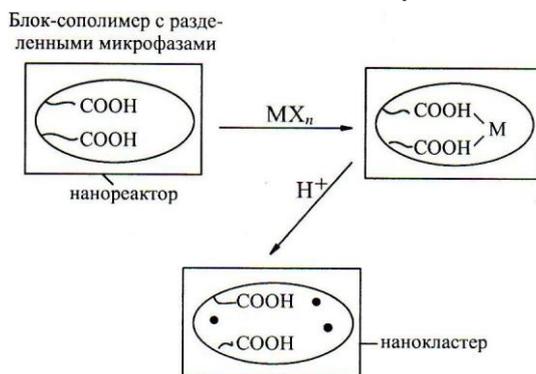


Рис.2.1 - Схема формирования наночастиц металлов в «нанореакторе» блоксополимера.

Во втором способе наночастицы образуются в результате химического превращения соединения – предшественника (прекурсора) с последующей агрегацией молекул или атомов продукта реакции. Общепризнанные способы получения наночастиц металлов включают: метод испарения-конденсации, восстановления в растворах, мицеллах, микроэмульсиях и дендримерах, радиационно-химического восстановления и др. [3]. Среди этих методов преобладает восстановление ионов металлов в присутствии высокомолекулярных соединений и поверхностно-активных веществ (ПАВ) в качестве стабилизаторов.

В настоящей главе первостепенное внимание уделено получению устойчивых растворов наночастиц 3d-металлов, в частности, никеля, кобальта и меди, и результатам их

исследования физико-химических, электронных и оптических свойств.

2.1 Получение и свойства наночастиц меди, никеля и кобальта

Микроэмульсии типа «вода в масле» (или обратные мицеллы, представляющие собой сферические микрокапли воды (пулы), стабилизированные ПАВ в органическом растворителе) все больше привлекают внимание исследователей как микрореакционные среды для синтеза наночастиц металлов [1,3]. Уникальные возможности микроэмульсий регулировать формы и размеры наночастиц, т.е. получать наночастицы заданных размеров, были продемонстрированы в работах [4-9]. Для получения наночастиц меди авторы использовали бис-(2-этилгексил)сульфосукцинат меди $\text{Cu}(\text{AOT})_2$, который играет двойную роль: с одной стороны он служит стабилизатором микроэмульсии, с другой – источником ионов меди. Для получения наночастиц микроэмульсии, стабилизированные $\text{Cu}(\text{AOT})_2$ и $\text{Na}(\text{AOT})$ в изооктане, смешивали с микроэмульсией борогидрида натрия, стабилизированной $\text{Na}(\text{AOT})$. При смешении двух таких растворов происходит межмицеллярный обмен, в результате чего можно получить микроэмульсию с наночастицами меди (Рис. 2.2).

Частица металла формируется в пуле мицеллы, который ограничивает ее размер. Изменяя диаметр пула или концентрации исходных реагентов, можно управлять размером растущей частицы. Размеры и форма частиц определяется отношением $v = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}]$ в микроэмульсиях. При восстановлении ионов меди в условиях, когда $v < 4$ в микроэмульсии формируются только сферические наночастицы диаметром от 1 до 12 нм. При $4 < v < 5.5$ формы микрокапель становятся сфероидальными и соответственно при восстановлении меди образуются наночастицы сферической формы с диаметрами 8.2 и 12 нм и частицы в форме цилиндра

с диаметром 12 нм и длиной 18.5 нм. При $5.5 < v < 11$ в микроэмульсии формируются наночастицы-сферы с диаметром 6.7 и 9.5 нм и наночастицы-стержни длиной 22.6 нм и диаметром 9.5 нм. Дальнейшее повышение содержания воды ($v > 11$) ведет к превращению микроэмульсии в ламеллярную структуру, в которой формируются только стержни длиной от 300 до 1500 нм и диаметром от 10 до 30 нм.

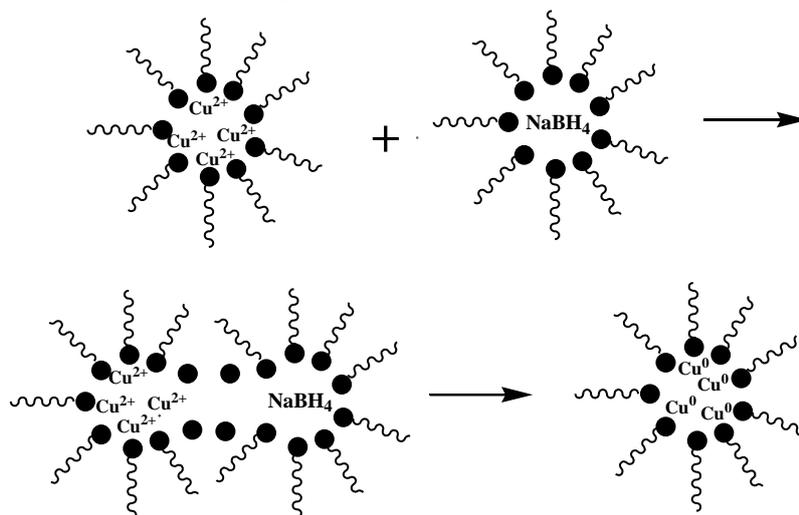


Рис.2.2 - Схема синтеза наночастиц меди в обратных мицеллах.

В обзоре [10] проанализированы и систематизированы результаты исследований в области химического синтеза и биосинтеза металлических наночастиц в конденсированных средах, опубликованные за последние более чем десять лет. Рассмотрены процессы роста и трансформации металлического остова наночастиц, состав и структура поверхностного слоя; обсуждено влияние этих характеристик на размер и форму наночастиц.

Авторы [11,12] разработали новый способ получения стабильных металлических наночастиц – метод биохимического синтеза в обратных мицеллах. Главное отличие метода биохимического синтеза состоит в том, что в нем в качестве восстановителей используются не химические реагенты типа гидразина, борогидрида натрия, молекулярного водорода или сольватированные электроны как в случае радиационно-

химического синтеза, а природные биологические активные соединения – растительные пигменты из группы флаваноидов. Стабильные на воздухе наночастицы меди получены восстановлением ионов меди кварцетином в обратных мицеллах – в системе вода АОТ-алкан [13]. Для получения обратных мицелл использовали ПАВ – АОТ (бис-(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия), в качестве растворителя – предельные углеводороды (хроматографически чистые октан, изооктан), в качестве восстановителя – кварцетин (92,5,7, 3'4'-пентагидроксифлавоон). Вначале готовили мицеллярный раствор кварцетина (система кварцетин-АОТ-углеводород), затем в него вводили водный раствор аммиаката меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$. Начало формирования наночастиц меди происходило через 1-2 мин. Сначала мицеллярный раствор окрашивался в ярко-желтый цвет, затем раствор быстро темнел и приобретал интенсивную желтовато-коричневую окраску. В течение первых суток максимум полосы поглощения регистрировался при 542-545 нм; через 2-3 дня увеличение интенсивности полосы прекращалось, раствор становился темно-зеленым и он практически не изменялся в течение нескольких месяцев. Из мицеллярного раствора наночастицы меди осаждали на оксиды алюминия и кремния и в дальнейшем использовали для каталитической изомеризации 3,4-дихлорбутена-1.

Коллоидные дисперсии наночастиц металлов могут быть получены методом восстановления в спиртах в присутствии стабилизаторов [14], причем интересной особенностью такого подхода является то, что растворитель одновременно является восстановителем, а преимуществами – отсутствие в среде низкомолекулярного восстановителя, наличие (как у воды) водородных связей и достаточно высокая диэлектрическая постоянная, что обеспечивает растворение до определенной степени ионных неорганических соединений.

Процедура восстановления проводится следующим образом: раствор соли металла в водно-спиртовой смеси кипятится в течение нескольких часов в присутствии

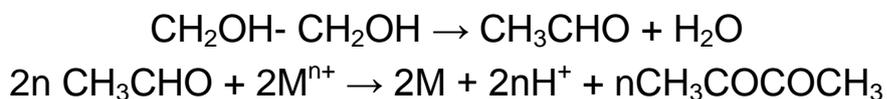
водорастворимого полимера (ПВП или ПВС), при этом может использоваться как этанол, так и другой первичный или вторичный спирт, содержащий α -водородный атом. Молекулярная масса используемого для стабилизации полимера обычно составляет 40000, а молярное соотношение (R) его звеньев с металлом лежит в интервале 20-40. Если $R < 1$, то образующаяся дисперсия нестабильна. В результате реакции происходит окисление спирта до соответствующего карбонильного соединения [15]:



Так, авторами [14] получены наночастицы меди восстановлением в этаноле при кипячении, однако для предотвращения их агломерации даже в присутствии ПВП использовался металлический магний в качестве катализатора.

Получение наночастиц переходных металлов в присутствии многоатомного спирта (полиольный синтез) является модификацией описанного выше метода восстановления в спиртах и остается одним из интенсивно развивающихся направлений. В качестве растворителей обычно используют α -диолы, такие как 1,2-этанediол (этиленгликоль, ЭГ) или 1,2-пропандиол (пропиленгликоль), реже – их эфиры (диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, тетраэтиленгликоль) [16]. Прекурсор металла может быть как хорошо растворим в жидком полиоле (нитраты, хлориды, ацетаты), так и плохо растворим (оксиды, гидроксиды). Реакцию можно проводить в большом интервале температур (до 250 °C) на воздухе при атмосферном давлении, что является преимуществом данного метода.

Полиолы являются мягкими восстановителями, которые могут восстанавливать до нуль-валентного состояния ионы меди [16], кобальта и никеля [17]. Реакция восстановления в этиленгликоле протекает следующим образом [18]:



Как следует из приведенной реакции, в полиольном синтезе ионы металлов восстанавливаются в основном в результате окислительно-восстановительной реакции между солью металла и растворителем. При этом восстановление металла определяется разностью потенциалов ΔE между окислительным потенциалом растворителя и восстановительным потенциалом металла при данной температуре [19]. С повышением температуры этиленгликоль начинает окисляться при более низких значениях потенциала, в то время как металл восстанавливается при тех же потенциалах, независимо от температуры. В исследованном интервале температур от 25 до 60 °С этиленгликоль окислялся при более положительных потенциалах, по сравнению с восстановительными потенциалами прекурсоров металлов, что говорит о термодинамической невыгодности химического восстановления этиленгликолем при низких температурах. В полиольном процессе для преодоления такого энергетического барьера используется нагревание, при котором окислительный потенциал этиленгликоля снижается до значений потенциала восстановления металла.

Одной из особенностей данного метода является возможность контроля кинетики формирования наночастиц металлов, а, следовательно, размера, формы и распределения, путем изменения условий синтеза – температуры, концентрации компонентов и их природы. Для получения частиц с определенной морфологией необходимо, чтобы происходило четкое разделение стадий зародышеобразования и роста. Рост частиц может происходить либо при постепенном присоединении атомов металла, либо при коалесценции первичных частиц, из которых формируются вторичные частицы большего размера. В последнем случае частицы обычно характеризуются полидисперсностью и различием форм [16].

Методом просвечивающей электронной микроскопии изучены наночастицы меди, кобальта и никеля, полученные из ацетатов металлов, в растворах ПВПД в диметилформамиде и

диметилсульфоксиде без применения сильных восстановителей [20-22].

Методом термолиза CO_2 (CO)₈ в дихлорбензоле при 120° С получены наночастицы кобальта в присутствии ПС–COOH [23], синтезированы наночастицы кобальта палочкообразной формы длиной около 20 нм и диаметром 5-7 нм и изучены их ферромагнитные свойства [24]. Биметаллический кластер наночастиц Au/Co со структурой ядро-оболочка диаметром около 25 нм получен из наночастиц золота при 160-175° С в присутствии ПС – NH₂ и CO_2 (CO)₈ [25].

В работе [26] получены анизотропные нанопластины никеля шести- и треугольной формы путем восстановления хлорида никеля этиленгликолем в щелочной среде без стабилизаторов. Обнаружено, что концентрация щелочи (NaOH) играет ключевую роль в формировании анизотропных нанопластин никеля определенной формы. При концентрации щелочи ниже 0,05 М образуются флоккулы гидроксида никеля зеленого цвета, выше 0,15 М – сферические частицы. Полученные образцы металлического никеля проявляли ярко выраженные ферромагнитные свойства. Ху R. с соавторами [27] описали гидротермальный метод синтеза нанопластин кобальта, никеля и меди из водных растворов их хлоридов в присутствии додецилсульфата натрия при повышенном давлении. Обнаружено, что нанопластины кобальта и никеля обладают значительной магнитной анизотропией благодаря интересному сочетанию новых наноструктур, анизотропные нанопластины меди проявляли выраженный поверхностный плазмонный резонанс. Авторы полагают, что эти металлические нанопластины будут незаменимы в исследованиях в области магнитных накопительных устройств, катализе и др.

Взаимодействие мощного лазерного излучения с поглощающими средами приводит к абляции последних и распылению их материала в окружающую среду [28]. При больших коэффициентах поглощения толщина удаляемого слоя весьма мала и составляет от единицы до нескольких десятков

нанометров. Вне мишени удаляемый материал организуется в кластеры нанометровых размеров – наночастицы. Наночастицы меди, получаемые абляцией массивной мишени в жидкостях, таких как вода или этанол, также легко окисляются кислородом воздуха. Наблюдаемая в процессе абляции красноватая окраска жидкости, исчезающая через 10-20 мин, обусловлена плазмонным резонансом меди. Получаемый коллоидный раствор серого цвета не имеет никаких пиков поглощения в видимой области спектра. Оставшиеся в жидкости наночастицы представляют собой оксид меди CuO .

Методом лазерного электродиспергирования (ЛЭД) получены наночастицы меди и никеля, нанесенные на твердые подложки [29]. Микрофотографии наночастиц меди и никеля, осажденных на поверхность термически окисленного кремния показывают, что средний размер наночастиц металлов колеблется от 2.5 до 5 нм, а относительный разброс размеров не превышает 10-20%. Если наночастицы меди объединяются в изолированные острова, состоящие из 3-6 частиц, то наночастицы никеля выстраиваются в нити длиной до 15-20 частиц. Более того, иногда цепочки собираются в двойные спирали, длина которых равна 300-500 нм, а толщина 8.5 нм. (рис. 2.3). Существенные отличия структур меди и никеля обнаружены и при исследовании особенностей толстых пленок, т.е. пленок, состоящих из нескольких слоев наногранул. Зависимость толщины пленки никеля от времени нанесения носит ступенчатый характер, при этом высота ступени соответствует толщине пленки, состоящей из четырех слоев плотно упакованных гранул никеля. Схематически двухэтапный процесс роста Ni пленок показан на рис. 2.4. Ступенчатый характер роста пленок Ni возможен только при наличии сильного взаимодействия между наночастицами, приводящего к минимуму энергии у четырехслойных покрытий.

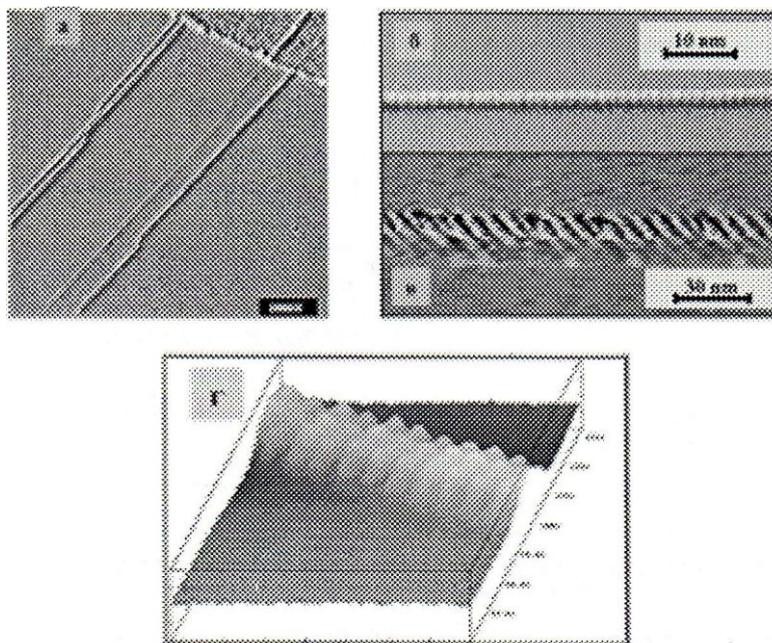


Рис. 2.3 - Различные типы самоорганизации наночастиц никеля, нанесенных на твердые подложки. Линейная и двойная цепи (а и б), двойная спираль (в), нанотрубка (г).

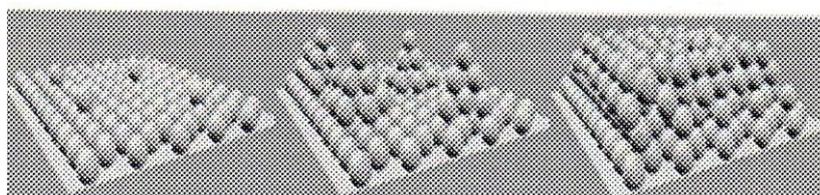


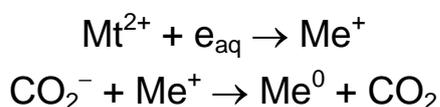
Рис.2.4 - Схема двухэтапного процесса роста пленок Ni.

Радиационно-химическое восстановление многих ионов металлов в водных растворах в присутствии высоко- и низкомолекулярных стабилизаторов приводит к образованию зольей металла [3]. Этот способ имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами. К числу достоинств метода можно отнести следующее: 1) вводимые в исходный раствор добавки не загрязняют образующиеся металлические золи, что неизбежно при использовании восстанавливающих агентов типа NaBH_4 , LiBH_4 , LiAlH_4 ; 2) при облучении радикалы-восстановители генерируются равномерно по объему раствора, что позволяет избежать локальных пересыщений; 3) отличается простотой проведения эксперимента – восстановительный

процесс можно прерывать в любой момент, т.е. удалением источника излучения; 4) приготовленные растворы практически прозрачны даже в глубоком УФ свете, что позволяет успешно применять методы электронной спектроскопии.

При γ -облучении деаэрированных растворов перхлоратных солей кобальта и никеля с концентрацией $2 \cdot 10^{-4}$ - $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, содержащих 10^{-3} - 10^{-1} моль/л формиата натрия, происходит восстановление ионов металлов с образованием частиц металла с широким распределением по размерам – от 6 до 30 нм. Однако с течением времени металл осаждается на стенки и дно сосуда. Добавка разбавленных растворов (10^{-4} - 10^{-3} моль/л) полиэтиленмина (ПЭИ), поливинилового спирта (ПВС), полиакрилата или поливинилсульфата натрия обеспечивает коллоидным растворам никеля и кобальта устойчивость. При этом формируются сферические частицы с узким распределением и со средним диаметром 2-4 нм.

Механизм восстановления ионов кобальта и никеля в водном растворе включает следующие ключевые стадии:



На первой стадии гидратированный электрон восстанавливает двухвалентный ион металла до одновалентного. Далее в присутствии HCOO^- имеет место восстановление Me^+ до нульвалентного состояния. Последовательное укрупнение кластеров металлов, предшествующих наночастицам, сопровождается снижением их химического потенциала, что делает процесс нуклеации термодинамически выгодным.

Спектр поглощения наночастиц никеля [30] имеет максимум при 215 ± 5 нм и слабо выраженное плечо приблизительно при 350 нм. Спектр золей кобальта [31,32] представляет собой монотонно спадающее в длинноволновую область поглощение без наличия максимума. Оптические спектры золей никеля и кобальта обусловлены межзонными

электронными переходами и резонансным поглощением плазмонов. Оптические характеристики наночастиц некоторых металлов в воде представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Оптические спектры поглощения наночастиц некоторых металлов

Металл	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	ε , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	Ссылка
Кадмий	280	$2.0 \cdot 10^4$	A. Henglein, M. Gutierrez, E. Janata, B.G. Ershov. J.Phys.Chem. B.G. Ershov. J.Phys.Chem.1992, V.96, No.11, P.4598-4602
Медь	565 рост в УФ области	$2.5 \cdot 10^3$	Б.Г. Ершов. Изв. АН, Сер. Хим. 1994, № 1, С.25-29 T. Sosebee, M. Giersig, A. Holzwarth, P. Mulvaney. Ber. Bunsenges. Phys.Chem. 1995, V.99, No.1. P.40-49.
Никель	215 плечо - 350	$4.7 \cdot 10^3$	Б.Г. Ершов. Изв. АН, Сер. Хим. 2000, № 10, С.1733-1739
Кобальт	< 200	$1.3 \cdot 10^4$	B.G. Ershov, N.L. Sukhov, E. Janata. J.Phys.Chem. B. 2000, V.104, No.26, P.6138-6142.

При радиационно-химическом восстановлении ионов Ni^{2+} в водных растворах $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$, содержащих изопропиловый спирт, в присутствии натриевых солей полиакриловой и поливинилсульфоновой кислот образуются сферические частицы диаметром 2-4 нм [33]. Наночастицы никеля легко окисляются кислородом и перекисью водорода и при взаимодействии с ионами серебра образуют довольно устойчивые наносистемы Ni-Ag. Соединения никеля $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (где COD – циклоокта-1,5-диен) использовали для определения роли остатка гликолевой кислоты (восстановительной или стабилизирующей) в процессе восстановления [34].

Реакция проходила по схеме:



Так как никель в $\text{Ni}(\text{COD})_2$ находится в нульвалентном состоянии, то гликолят может действовать только как стабилизатор. Методом электронной микроскопии установлено, что в результате реакции образуются кристаллические частицы никеля со средним размером 4,5 нм преимущественно треугольной формы. В контрольных опытах при использовании $(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_4\text{N}^+ \text{Br}^-$ или $(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_4\text{N}^+ \text{NO}_3^-$ как стабилизаторов формировались сферические наночастицы. Механизм влияния гликолята на морфологию получаемых частиц, вероятно, связан с селективной адсорбцией анионов на растущем нанокристалле.

Реакция $\text{Ni}(\text{COD})_2$ с H_2 в CH_2Cl_2 в присутствии поли-N-винилпирролидона (ПВПД) при комнатной температуре приводит к быстрому изменению цвета от желтого к черному [35]. Испарение растворителя позволяет получить черный блестящий порошок, который можно перерастворить в CH_2Cl_2 или щелочи. Рентгеновский анализ порошка показал на присутствие частиц с параметрами решетки никеля на протяжении больше чем 3 нм. Методом высокоразрешающей электронной микроскопии обнаружено присутствие агломератов никеля размером 20-30 нм, которые образуют монослои на решетке углеродной подложки. Полученный коллоидный материал состоит из индивидуальных сфер регулярных размеров, растворимых в органических растворителях и проявляющих ферромагнитные свойства в зависимости от молекулярной массы ПВПД.

В работе [36] описан метод введения наночастиц Co в ПВПД. Источником кобальта служит металлоорганическое соединение $\text{Co}(\text{z}^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\text{z}^4\text{C}_8\text{H}_{12})$; его разложение ведут в присутствии полимера в растворе тетрагидрофурана (ТГФ) при 60°C в токе водорода в течение 10 часов. Осаждающийся чёрный порошок очищают переосаждением из ТГФ или CH_2Cl_2 . Аналогичным методом, исходя из соответствующих металлоорганических соединений в работе [37] получены достаточно мелкие (2 нм) гетерометаллические наночастицы состава CoRh и CoRu в ПВПД. На первый взгляд, в работе [38]

для получения наночастиц оксида кобальта использован более простой метод: хорошо растворимый полимер – поливинилпиридин, который легко координирует ионы металлов из водно-спиртовых растворов, насыщали ионами Co. Приготовленные таким образом комплексы обрабатывались щёлочью. Однако, полученный материал содержал достаточно крупные наночастицы (50 нм), содержавшие наряду с оксидом Co и хлорид.

В работах [39, 40] рассматриваются проблемы и перспективы создания нанореакторов для синтеза наночастиц в углеродных оболочках. В качестве источников углерода предложены ароматические соединения, например, нафталин, антрацен или фенантрен, и функциональные полимеры, например, ПВС. В качестве матрицы, где протекает образование наночастиц, выбраны эвтектические расплавы хлоридов 3d-металлов, гели ПВС или поливанадиевой кислоты. Для синтеза наночастиц и нанопроволок из растворов солей металлов и ПВС водные растворы смешивают в определенном соотношении. В результате добавления ПВС к порошкам хлоридов металлов происходит изменение цвета смеси: смесь с хлоридом меди приобрела темно-зеленую окраску, с хлоридом кобальта – голубую, хлоридом никеля – бледно-зеленую. Это связано с образованием комплексных соединений ионов металлов с гидроксильными группами ПВС. После подсушивания полученные смеси образовывали цветную пленку. После нагрева до 400 °С пленки приобретали черную окраску, а выделяемый нанопродукт по данным РФЭС соответствовал в основном тубуленам. При нагревании образцов ПВС-металл происходит дегидратация и дегидрирование с последующей карбонизацией и образованием металлсодержащих нанотрубок. Нанопроволока в углеродной оболочке, полученная в нанореакторе геля ПВС при «нагрузке» в него ионов меди из раствора хлорида меди имеет диаметр 40 нм, толщина углеродной оболочки равна 5 нм.

В работе [41] получены алмазоподобные углеродные пленки, содержащие наночастицы меди на силиконовой

подложке методом электрохимического осаждения. В качестве источника углерода использован растворитель ДМСО. Результаты исследований полученных пленок различными методами показали, что частицы меди внедрены в аморфную углеродную пленку, а скорость соосаждения углерода и кластеров меди была относительно высокой.

К числу перспективных нанореакторов относится природный полимер – целлюлоза благодаря доступности, высокой пористости и удельной поверхности [42, 43]. Интеркалирование наночастиц никеля в матрицу целлюлозы посвящено ограниченное количество публикаций [44-46]. В работе [44] описано получение высокодисперсных наночастиц никеля и его оксида размером 5-21 нм в гелевой мембране ацетата целлюлозы путем термического разложения мембраны после интеркалирования ионов никеля. Матрица микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) использована в качестве нанореактора при восстановлении ионов никеля дигидрохлоридом гидразина [47]. Получены порошкообразные целлюлозные материалы с максимальным содержанием интеркалированного никеля 10 мас.%. Средние размеры кристаллитов МКЦ и наночастиц никеля, определенные методом рентгенофазового анализа, представлены в табл. 2.2.

Образование наночастиц никеля в целлюлозной матрице не оказывает существенного влияния на кристаллическую структуру МКЦ. Электронные микрофотографии наночастиц Ni(0) и его оксидов на поверхности образцов МКЦ представлены на рис. 2.5.

Таблица 2.2. Содержание и размеры кристаллитов никеля в объеме и на поверхности образцов МКЦ, определенные методами РФА и РФЭС

Содержание никеля, мас.%		Размер кристаллитов (РФА), нм	
в объеме	на поверхности (РФЭС)	МКЦ	Ni(0)
6.9	31.5	7.5 ± 0.3	10.8 ± 1.0
7.4	17.4	7.5 ± 0.3	12.3 ± 1.0
10.0	18.7	7.4 ± 0.3	13.5 ± 1.0

Наночастицы никеля и его оксидов в большинстве случаев имеют глобулярную форму и в основном неравномерно распределены на поверхности. В ряде случаев они образуют агломераты больших размеров в пределах 160-280 нм.

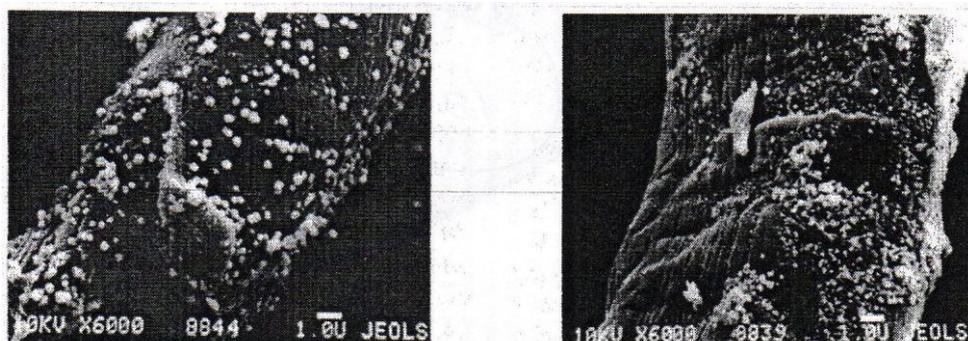


Рис. 2.5 - Электронные микрофотографии образцов микрокристаллической целлюлозы, в матрицу которой интеркалированы наночастицы никеля.

В работе [46] описаны оптимальные способы восстановления ионов никеля в целлюлозной матрице, исследована структура образующихся нанокомпозитов целлюлозы и никеля. Показано, что на содержание никеля в микрокристаллической целлюлозе существенное влияние оказывают вид восстановителя, температура диффузии ионов Ni^{2+} в целлюлозную матрицу и реакционная среда, причем последняя влияет и на размеры и распределение частиц никеля. Так, нанокомпозитные образцы, полученные с использованием гипофосфита калия KH_2PO_2 в аммиачной среде, имеют широкое унимодальное распределение частиц по размерам, причем размер более 80% частиц лежит в диапазоне 185-380 нм и имеют сферическую форму. Сравнение размеров частиц Ni в объеме и на поверхности волокон нанокомпозитов показало, что наличие пор в целлюлозной матрице способствует образованию и росту отдельных частиц в объеме волокон, препятствуя их агрегации. На поверхности волокон, наоборот, ввиду отсутствия таких препятствий частицы образуют агломераты и имеют микрометровые размеры, в 10-20 раз превышающие размеры наночастиц в объеме матрицы.

Авторами [48] детально изучены и разработаны оптимальные условия восстановления ионов меди в целлюлозной матрице и получены целлюлозные материалы в виде порошков и пленок, содержащие нанокластеры меди в степени окисления +1 или нульвалентной меди, стабилизированные в матрице. Установлен механизм восстановления ионов меди, состоящий из нескольких стадий: образования комплексов ионов меди и растворителей и последующего их восстановления, как с использованием редуцирующих свойств самой целлюлозы, так и различных восстановителей (борогидрид натрия, гидразин). Показано, что процесс восстановления и размер частиц восстановленной меди зависит от вида восстановителя.

В обзорной статье [49] описаны возможности использования метода полимеризации из газовой фазы на поверхности для синтеза нанокompозитов поли-*n*-ксилилен-металл, на примере поли-*n*-ксилилена и наночастиц меди [50]. Суть метода заключается в совместном осаждении паров мономера (*n*-ксилилена или его производных) и паров металлов (полупроводников) на подложку с последующей полимеризацией соконденсата. Рассмотрен механизм формирования нанокompозитов. Методами атомно-силовой микроскопии и рентгеновского рассеяния в больших и малых углах дифракции определена структура синтезированных нанокompозитов. Такие материалы проявляют необычные электрофизические, магнитные, каталитические и др. свойства. В частности, нанокompозит на основе поли-*n*-ксилилена и наночастиц меди использован в качестве сенсоров газов и паров воды [51].

Исследованы состав и структура медьсодержащих наночастиц, стабилизированных в полиэтиленовой матрице [52]. Структура ближайшего окружения атома меди в наночастицах размером около 15 нм аналогична строению металлической меди. Установлено, что в отличие от наночастиц железа наночастицы меди в полиэтиленовой матрице не окисляются при хранении на воздухе. Разработан метод

получения материалов с внедренными наноразмерными частицами металлов, с узким распределением по размерам, в полимерных матрицах типа полиэтилен и тефлон [53]. Комплекс физико-химических и структурных исследований позволяет считать, что металлические кластеры располагаются в естественных пустотах полимерной матрицы и сильно взаимодействуют с матрицей. Свойства материала и его физико-химические характеристики (магнитные, электрические и т. п.) не позволяют обнаружить в нем характерных свойств фазы металла. Сильное взаимодействие между наноразмерными частицами (кластерами) и полимерной молекулой приводит к тому, что и полимерная матрица становится псевдокристаллической. Таким образом, в определенном интервале концентраций металла полученные материалы являются однофазными металлополимерами. В материалах сохраняются обменные и другие коллективные взаимодействия между металлическими кластерами. При этом диэлектрическая насыщенная полимерная матрица оказывает сильное влияние на характер и особенности такого взаимодействия. Непрерывные Ni наноболочки толщиной 1,2 нм успешно наносили на полимерные микросферы в простом одноступенчатом процессе, используя в качестве растворителя этиленгликоль и подбирая подходящую температуру нанесения [54].

В обзоре [55] систематизированы результаты экспериментальных работ последнего десятилетия, посвященные получению и исследованию свойств материалов, содержащих наночастицы на основе кобальта. Основное внимание уделено синтезу наночастиц кобальта в «жестких» матрицах (в полимерах, металлах и на поверхности твердых тел). Наиболее подробно рассмотрены статические магнитные свойства, важные для технических приложений. Сделан вывод о существенной роли поверхности частиц в формировании их магнитных характеристик.

В работе [56] описан метод введения наночастиц Co в поли-N-винилпирролидон (ПВПД). Источником кобальта

служило металлоорганическое соединение и его разложение проводили в присутствии ПВПД в растворе ТГФ при 60 °С в токе водорода в течение 10 ч. Для получения наночастиц оксида кобальта поливинилпиридин, который координирует с ионами металлов из водно-спиртовых растворов, насыщали ионами Со [57]. Полученные таким образом комплексы обрабатывались раствором щелочи. Полученный материал состоял из достаточно крупных наночастиц (50 нм), наряду с оксидом Со и хлорид. Магнитное поведение образцов, содержащих наночастицы Со в полистироле, описано в работе [58].

В [59] получены серии кобальтосодержащих нанокompозитных полимерных материалов на основе сополимеров этилметакрилата (ЭМА) и акриловой кислоты (АК) в соотношении мономеров 100:1 и 10:1, соответственно. Установлено, что полученные материалы обладают ферромагнитными свойствами при концентрации наночастиц кобальта (средний размер которых составляет 5-9 нм) более 30 мас%, причем содержание карбоксильных групп в цепи полимера влияет на магнитные свойства полученных кобальтосодержащих полимерных материалов.

Авторами [60] исследованы закономерности процессов низкотемпературного волнового беспламенного превращения (горения) энергетических систем, балластированного прекурсорами d-переходных металлов (кобальта и никеля), показана возможность получения в ходе этих процессов высокопористых композиций, содержащих наноразмерные частицы никеля и кобальта. Установлено, что наличие полимерной матрицы и температура оказывают определяющее влияние на размер формирующихся частиц. Увеличение размеров частиц металла при снижении полимера авторы связывают с ростом вероятности агрегации формирующихся наноразмерных продуктов превращения никельсодержащего прекурсора в зоне реакции на фоне растущей температуры. При отсутствии полимерного окружения средний размер образующихся частиц металла возрастает в десятки раз и достигает примерно 400 нм. Оценки каталитических свойств

сформированных пористых никельсодержащих систем показали, что они проявляют достаточно высокую эффективность в реакциях гидрирования ненасыщенных соединений, например, при селективном гидрировании на таких катализаторах ацетилена до этилена в этан-этиленовой смеси, степень превращения по ацетилену достигала 90%, а при гидрировании винилацетилена до бутадиена-1,3 в смеси бутадиенов степень превращения по целевому продукту составляла 80-85% при минимальных потерях бутадиена-1,3. Таким образом, по активности получаемые наноразмерные никельсодержащие каталитические системы могут приближаться к отдельным промышленным палладиевым катализаторам.

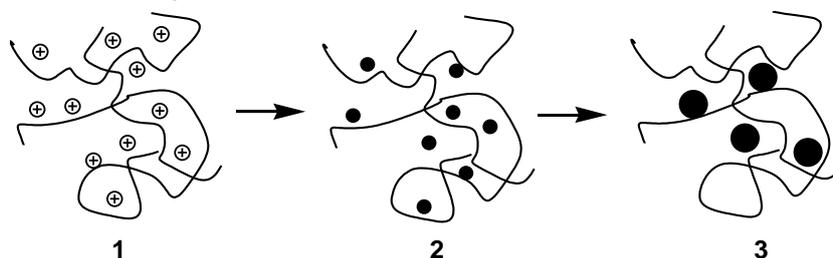
Получены наночастицы меди размером 10-12 нм восстановлением гидразином и осаждением в сульфокатионообменную матрицу КУ-23, описаны условия формирования наноразмерных кластеров меди в ионообменной матрице [61].

Кроме традиционных способов синтеза наночастиц металлов, в литературе встречаются данные о нетрадиционных подходах их получения. Например, сонохимический синтез основан на разложении прекурсора металла (обычно карбонильного комплекса), растворенного в высококипящей жидкости, при облучении высокоинтенсивным ультразвуком [62]. Ультразвуковая обработка инициирует акустическую кавитацию, т.е. образование, рост и схлопывание пузырьков в жидкости. Их схлопывание приводит к локальному перегреву жидкости и быстрому разложению органических соединений с образованием атомов металла. В присутствии стабилизаторов из них формируются наночастицы металлов. Так, Kumar и сотрудники сонохимическим методом получили композиционные материалы, содержащие в полианилиновой матрице аморфные частицы меди и нанокристаллический Cu_2O [63]. Композиционные материалы получали ультразвуковой обработкой ацетата меди (II) в растворе анилина или смеси анилин-вода. В [64] синтезированы наночастицы меди с

помощью наносферной литографии. Исследование локализованного поверхностного плазмонного резонанса при помощи УФ-спектроскопии и теории электродинамики показало, что на поверхностный плазмонный резонанс наночастиц меди, полученных данным методом, оказывает влияние присутствие оксидов меди. При их удалении с поверхности наночастиц наблюдается узкий и интенсивный пик поверхностного плазмонного резонанса сравним с плазмонным поглощением серебра и золота.

2.2 Стабилизация наночастиц металлов гидрофильными полимерами, интерполимерными комплексами и комплексами полимер-ПАВ

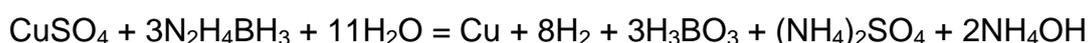
Процесс восстановления соединений переходных металлов в растворах полимеров с целью получения нанокомпозитов представляет собой сложный многоступенчатый процесс и включает следующие стадии: 1) смешение компонентов с образованием полимерметаллических комплексов; 2) формирование пленки из металлополимерного раствора; 3) восстановление фиксированных в полимерной матрице ионов металлов до металлического состояния одним из общеизвестных методов [65]. Основные стадии формирования наночастиц в растворах полимеров можно представить следующей схемой:



При этом формирующиеся наночастицы в первоначальный момент времени могут быть стабилизированы за счет хемосорбции и матричной изоляции. Средний диаметр частиц зависит от условия получения и, например, для частиц Pd составляет 1-3 нм (порядка от 36 до 960 атомов. В

последующем возникают благоприятные условия для одновременного появления большого числа зародышей и агрегатов наночастиц. Продукты восстановления неблагородных металлов устойчивы при хранении в сухом воздухе и быстро превращаются в оксиды при контакте с влагой.

Исследовано влияние молекулярной массы полимера на размер частиц меди и никеля, образующихся в процессах восстановления ионов соответствующих металлов в водных растворах полиэтиленгликоля (ПЭГ) и поли-N-винилпирролидона [66]. В качестве модели использовали процессы восстановления меди гидразинбораном, а никеля боргидридом натрия в водных растворах ПЭГ и ПВПД при 20 °С. Суммарное уравнение реакции восстановления ионов меди гидразинбораном записывается в следующей форме:



В таблице 2.3 представлены результаты влияния молекулярной массы полимеров на фазовые характеристики наночастиц никеля и меди.

В случае никеля образуются дисперсии с диаметром частиц 4-7 нм (ПВПД) и от 10 до 15 нм (ПЭГ), стабильные в течение 1-2 ч. Наночастицы никеля в подобных дисперсиях устойчивы к окислению в течение 1-2 недель. Частицы объединены в сферические флокулы диаметром 50 нм (ПВПД) и более 70 нм (ПЭГ). При восстановлении ионов меди в растворах ПВПД с $M \geq 8000$ образуются частицы металла с диаметром от 3 до 7 нм. Флокуляция этих частиц отсутствует, размер остается неизменным в течение нескольких суток.

Из данных таблицы 2.3 следует, что в области образования устойчивых дисперсий (т.е. при относительно высоких молекулярных массах полимеров) средний размер частиц металла, образующихся в растворе данного полимера, практически не зависит от длины макромолекул. Образование малых частиц при восстановлении металлов в полимерных

растворах авторы связывают с экранированием поверхности частиц в результате их нековалентного взаимодействия с макромолекулами по схеме: макромолекула + частица \leftrightarrow комплекс. Обнаружено, что при малой длине цепей макромолекулы не способны взаимодействовать с растущими частицами и не влияют на их размер и способность к окислению.

Таблица 2.3. Характеристики новой фазы, формирующейся при восстановлении ионов металлов в водных растворах полимеров при 20 °С.

Металл	Полимер	М·10 ⁻³	Характер новой фазы	
			d, нм	хлопьевидные осадки*
Ni	ПЭГ	2	-	+
		4	-	+
		6	-	+
		12	-	+
		15	10-15	+
		20	10-15	-
		40	10-15	-
Ni	ПВПД	2	-	+
		8	4-7	+
		20	4-7	-
Cu	ПВПД	1.7	-	+
		2	5-50	+
		5.7	5-30	+
		8	3-7	-
		20	3-7	-
		360	3-7	-

* плюс – осадок образуется, минус – осадок отсутствует.

Теория псевдоматричных процессов базируется на модели адсорбции малых частиц на гибкой одномерной поверхности за счет кооперативного нековалентного взаимодействия поверхности частицы с макромолекулой [67]. Теорию можно использовать только в том случае, если длина

цепи псевдоматрицы достаточно велика для экранирования всей поверхности частицы. Псевдоматричный эффект ограничения размеров формирующихся частиц металла в присутствии полимера, сопровождающийся экранированием поверхности образующихся наночастиц макромолекулами и повышением устойчивости этих частиц к окислению, наблюдается только при использовании полимера с молекулярной массой больше некоторой определенной величины. Длина полимерных цепей, начиная с которой обнаруживается псевдоматричный эффект, зависит от природы как полимера, так и металла. Результаты проанализированы в рамках теории псевдоматричных процессов; показано хорошее соответствие экспериментальных данных выводам теории.

Исследована зависимость размера наночастиц меди от температурного режима восстановления ионов двухвалентной меди гидразинбораном в водных растворах поли-N-винилпирролидона [68]. Показано, что размер частиц меди растет с увеличением температуры восстановления. По средним размерам частиц, полученных при разных температурах, рассчитаны величины свободной энергии, энтальпии и энтропии взаимодействия поверхности частиц меди с полимером. Предсказана и экспериментально изучена температурная устойчивость полученных коллоидов с бимодальным распределением частиц по размерам и проверена возможность его получения в исследованной системе.

Исследовано влияние молекулярной массы ПВПД, концентрации компонентов на размеры и распределение наночастиц никеля и меди [69-71]

Исследована реакция гидролиза лактамных циклов в золях меди, стабилизированных поли-N-винилпирролидоном и поли-N-капролактамом (ПВК) [72, 73]. Установлено, что при экспозиции в слабокислой среде (рН 4.5-5.8) при низких температурах коллоидных дисперсий нанокомпозитов ПВПД-Cu(0) ПВК-Cu(0) (со среднеквадратичным диаметром частиц металла в интервале 5,5-10,5 нм), полученных

восстановлением ионов двухвалентной меди в водных растворах соответствующих полимеров, самопроизвольно идет реакция гидролиза, степень которой достигает до 90%. О факте протекания реакции гидролиза свидетельствует появление в ИК-спектрах полимеров полос поглощения карбоксилат-аниона (при $1600-1570\text{ см}^{-1}$) и аминогруппы (при 3200 см^{-1}). Изучено влияние различных факторов (длины полимерных цепей, температуры, размера наночастиц меди) на предельную конверсию и зависимость выхода аминокислотных групп в мономерных звеньях полимера от времени. Предложен механизм последовательного «протаскивания» модифицируемых полимерных цепей через контакты с поверхностью наночастиц меди, обеспечивающий высокий выход аминокислотных звеньев в условиях, когда в дисперсионной среде имеется большой избыток свободных цепей экранирующего полимера. Разработана методика количественного определения конверсии в исследуемых системах.

Лилово-красные золи меди, образующиеся при восстановлении ионов Cu^{2+} в растворе положительно заряженных макромолекул поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата (ПДМВПМС) в отсутствие посторонних низкомолекулярных солей, отличаются высокой устойчивостью к агрегации и окислению [74]. Видимые признаки окисления таких зольей появляются спустя почти 50 суток при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Однако они весьма чувствительны к концентрации соли (NaCl), добавленной после завершения процесса восстановления и формирования золя. Сильная зависимость устойчивости от концентрации NaCl типична для комплексов между противоположно заряженными полиэлектролитами. Наличие отрицательного заряда на металлических частицах в золе позволяет предполагать существование полиэлектролитного комплекса (ПЭК) наночастиц меди с макромолекулами катионного полиэлектролита. Если защитный полимерный экран на поверхности заряженной растущей наночастицы металла образуется за счет кулоновских

взаимодействий с противоположно заряженной полимерной цепью, то, согласно концепции псевдоароматического синтеза, введение низкомолекулярной соли в реакцию систему при восстановлении должно привести к увеличению размера частиц золя из-за уменьшения устойчивости ПЭК макромолекула-частица. Как видно из представленных ниже значений среднеквадратичного диаметра наночастиц металла $(D^2)^{1/2}$ в золях, полученных при 20 °С в растворах ПДМВПМС и ПВПД с разной концентрацией NaCl, в самом деле наблюдается на опыте (Таблица 2.4).

Таблица 2.4. Влияние концентрации NaCl на формирование наночастиц меди

NaCl, моль/л	0	0.02	0.10	1.0
Значение среднеквадратичного диаметра наночастиц металла $(D^2)^{1/2}$, нм				
Cu-ПДМВПМС	7.1	8.4	11.9	17.4
Cu-ПВПД	7.6	7.9	9.6	-

Показано, что при изменении температуры и концентрации низкомолекулярной соли (NaCl) изменяются характер распределения по размерам, устойчивость к агрегации и окислению частиц зольей меди, формирующихся при восстановлении ионов Cu^{2+} в водных растворах поликатиона (поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметил-сульфат). Эти изменения интерпретированы в рамках представлений о том, что, в зависимости от условий синтеза и последующего экспонирования, изменяются вклады различных типов взаимодействий (кулоновских и гидрофобных) в стабилизацию полимер-металлических нанокомпозитов. Доказана обратимость нековалентных взаимодействий макромолекул и наночастиц металла и подтверждена справедливость основных положений концепции псевдоматричного синтеза зольей в полимерных растворах нанокомпозитов. Экспериментально показано, что в стабилизации комплексов макромолекул и наночастиц металла в водных средах могут играть

определяющую роль как гидрофобные (система медь - поли-N-винилкапролактан), так и кулоновские взаимодействия (система медь - поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфат). Обнаружена избирательность взаимодействий наночастиц металла (меди) с макромолекулами в отношении химического строения полимерных цепей. Избирательность проявляется либо в псевдоматричных процессах (избирательное связывание растущих наночастиц металла с цепями одного из двух полимерных комплексообразователей, присутствующих в реакционной системе), либо в замещении макромолекул, образующих защитный экран наночастиц, на макромолекулы другого строения. Показано, что направленность избирательности и ее степень зависят от условий (температура, концентрация низкомолекулярного электролита), в которых реализуется конкуренция макромолекул за связывание с наночастицами. На основе рассчитанных из экспериментальных данных термодинамических параметров комплексообразования медных наночастиц с разными полимерами, проведен теоретический расчет степени избирательности (соотношения чисел частиц, связанных с каждым из полимерных конкурентов) для изученных систем и продемонстрировано соответствие результатов расчетов экспериментальным данным. Предложен подход к контролю размеров медных наночастиц в процессах псевдоматричного синтеза золей в растворах полимеров и разработан принцип стабилизации металлических золей за счет обратимости избирательных взаимодействий полимер-наночастица.

Влияние концентрации катионного полиэлектролита ПДМВПМС на средний размер наночастиц меди, образующихся при восстановлении ионов меди в водном растворе, а также на состав комплексов макромолекула-частица и поведение золей нанокомпозитов полимер-металл при фазовом разделении исследовано в работе [75]. Снижение концентрации полимера в реакционной среде способствует менее равномерному распределению наночастиц металла между поликатионами. На ранней стадии фазового расслоения такого золя наночастицы

металла перераспределяются практически равномерно по макромолекулам. Однако снижение концентрации свободных макромолекул в дисперсионной среде до определенного уровня приводит к диспропорционированию в распределении наночастиц между поликатионами и формированию флокул. По мнению авторов, строение и поведение комплексов наночастиц меди с поликатионами аналогично растворимым нестехиометричным полиэлектролитным комплексам (НПЭК), при этом роль второго короткоцепного компонента в НПЭК, играет отрицательно заряженная поверхность металлической наночастицы.

Устойчивость зольей меди, полученных восстановлением ионов Cu^{2+} в растворах поли-N-винилпиролидона или поли-N-винилкапролактама, при последующем варьировании температуры существенно увеличивается, если к золю, образованному в присутствии одного из этих полимеров, добавить другой полимер. На основе представлений об избирательности взаимодействий макромолекул с наночастицами дано теоретическое обоснование стабилизации золя парой полимеров, способных конкурировать за связывание с наночастицей [76].

Изучено влияние полиэтиленгликоля и его амфифильных полимеров на продукты восстановления ионов меди в водных растворах [77]. В то время как в растворах полиэтиленгликоля образуются грубые дисперсии металла, в присутствии полиэтиленгликольмонолаурата и полиэтиленгликольмоностеарата получены устойчивые золи с диаметром наночастиц металла от 2 нм и более. Блок-сополимер полиэтиленгликоль-полипропиленгликоль (плюроник) также стабилизирует наночастицы меди, однако продукт взаимодействия этого сополимера с наночастицами выпадает в осадок. По данным электронно-микроскопического исследования, частицы зольей представляют собой мицеллы полимеров с включенными в них наночастицами меди (Рис.2.6).

Изучены причины достижения высокой общей конверсии и S-образного характера зависимостей конверсии от времени при

катализе золями меди реакции гидролиза лактамных циклов поли-N-винилпирролидона [78, 79]. Высокая конверсия достигается благодаря замещению модифицированных макромолекул в экранах частиц катализатора на наименее модифицированные макромолекулы из дисперсионной среды золя по ходу реакции из-за снижения устойчивости комплекса наночастиц меди с макромолекулами по мере роста степени превращения.

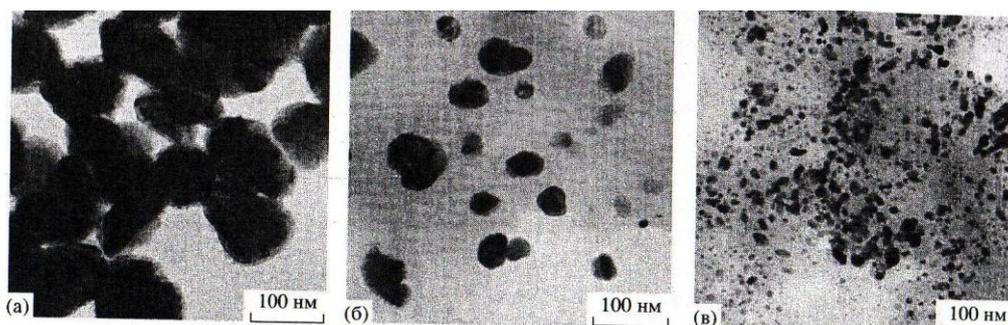


Рис.2.6 - Электронные микрофотографии золей меди, полученных в водных растворах ПАК (а), в растворе смеси ПАК и плуроника L64 (б) и ПАК и плуроника F68 (в).

Понижение устойчивости комплекса приводит к увеличению лабильности связи экранирующих полимерных цепей с поверхностью катализатора, повышению скорости перегруппировок и общей скорости реакции после индукционного периода. Это же является причиной укрупнения частиц наноразмерного катализатора в процессе реакции и разрушения золя после достижения предельной конверсии звеньев около 40-50%.

Обнаружено [80], что при восстановлении ионов меди в водных растворах поли-N-виниллактамов в присутствии поли-N-винилпирролидона устойчивые золи меди не могут быть получены в области 50-70°C, а в присутствии поли-N-винилкапролактама – ниже $\approx 12^\circ\text{C}$. Это связано с термодинамической неустойчивостью комплексов, образующихся за счет нековалентных взаимодействий наночастиц металла с макромолекулами полимеров, в соответствующих температурных областях. Устойчивые золи,

синтезированные в присутствии данных полимеров при других температурах, в указанных температурных интервалах быстро теряют устойчивость, что сопровождается агрегацией металлических частиц. Полученные результаты свидетельствуют о связи устойчивости комплексов макромолекул с наночастицами металла с термодинамическим качеством растворителя.

Методами электрофореза и электронной микроскопии изучена конкуренция за связывание с наночастицами меди макромолекул поликатиона-поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметил сульфата и мицелл амфифильных полимеров, включающих гидрофильные и гидрофобные блоки (полиэтиленгликоль-600-монолаурат и поли-N-винилпирролидон-моностеарат) [81]. Показано, что независимо от способа получения в растворах смесей поликатиона и полиэтиленгликоль-600-монолаурата практически все наночастицы меди связаны с поликатионом, а в смеси поликатиона и поли-N-винилпирролидон-моностеарата они распределены между тем и другим полимерами. Сделан вывод о том, что устойчивость комплекса наночастиц меди с поликатионом выше, чем с полиэтиленгликоль-600-монолауратом, и сопоставима с устойчивостью комплекса с поли-N-винилпирролидон-моностеаратом.

Исследовано [82] влияние концентрации добавок низкомолекулярной соли в реакционной среде на размерные характеристики наночастиц меди в золях, образующихся при восстановлении ионов Cu^{2+} в присутствии катионного полиэлектролита и неионогенных полимеров с гидрофильной (полиэтиленоксид) и гидрофобной (поли-N-винилпирролидон) основной цепью. Из данных таблицы 2.5 видно, что если золь меди формируется в бессолевых и солевых водных растворах катионного полиэлектролита ПДМВПМС и неионогенного полимера ПВПД при 20 °С, то по окончании реакции распределение наночастиц меди по размерам во всех золях является достаточно узким.

По мере повышения концентрации соли в реакционной среде среднеквадратичный диаметр частиц $D_{\text{ср}}$ в золях ПДМВПМС увеличивается. В случае ПВПД наблюдается экстремальный характер зависимости $D_{\text{ср}}$ от концентрации соли. Это обусловлено изменением энтальпийного характера стабилизации комплекса макромолекул ПВПД на энтропийный по мере увеличения концентрации соли. Можно полагать, что замена водной среды на водно-солевую должна приводить к расширению области доминирования гидрофобных взаимодействий в стабилизации комплекса макромолекул ПВПД с наночастицами металла в сторону более низких температур, что и обуславливает экстремальный характер зависимости $D_{\text{ср}}$ наночастиц меди, полученных при 20 °С, от концентрации соли в реакционной среде.

Таблица 2.5. Влияние концентрации NaCl на средние размеры наночастиц меди

NaCl, моль/л	ΔD , нм	$D_{\text{ср}}$, нм	ΔD , нм	$D_{\text{ср}}$, нм
	ПДМВПМС		ПВПД	
0	3-15	7.1	3-14	7.4
0.02	4-20	8.5	3-14	7.8
0.05	5-16	9.5	4-14	8.2
0.10	5-20	11.9	5-20	9.6
0.15	7-23	13.0	5-20	9.8
0.30	8-25	14.0	-	-
0.40	-	-	3-18	7.3
0.70	-	-	3-20	7.8
1.00	9-25	17.4	-	-

Образование золя с узким распределением наночастиц металла по размерам (диаметрам) указывает на псевдоматричный характер процесса формирования металлической фазы в исследованных условиях. Особенности влияния присутствия нейтральной соли и ее концентрации в реакционной среде при синтезе золя меди на средний размер наночастиц металла обусловлены изменением природы либо характера (в случае) нековалентных взаимодействий,

стабилизирующих комплекс макромолекула-наночастица, при переходе от бессолевой водной среды к водно-солевой с достаточно большой концентрацией нейтральной соли.

Обнаружено [83], что восстановление ионов меди (II) в растворе смеси полиакриловой кислоты и плуроника – триблок сополимера полиэтилен- и полипропиленоксидов приводит к формированию устойчивого золя металлической меди с размером частиц менее 10 нм, тогда как в присутствии одной полиакриловой кислоты формируется менее устойчивый золь с крупными агрегатами частиц, а в присутствии только плуроника – нерастворимый комплекс этого полимера с наночастицами меди. Высокое стабилизирующее действие смеси двух полимеров объясняется тем, что они образуют интерполимерные комплексы, стабилизированные водородными связями, которые в дальнейшем взаимодействуют с медными наночастицами, формируя на их поверхности защитные экраны. Добавление полиакриловой кислоты к комплексу вызывает переход некоторой доли наночастиц из осадка в золь. В растворах смесей полиакриловой кислоты и плуроника образования более или менее устойчивого поликомплекса не обнаружено. Высказано предположение о том, что в присутствии наночастиц меди такой поликомплекс стабилизируется. Благодаря своей амфифильной природе он образует на поверхности наночастиц устойчивые защитные экраны, а за устойчивость золя ответственны свободные фрагменты полиакриловой кислоты.

В работе [84] показано усиление комплексообразующих свойств компонентов в тройных системах полиакриловая кислота-полиэтиленгликоль-наночастицы меди.

Исследовано влияние длины цепей полимера, в растворе которого образуется золь металла, соотношение концентрации макромолекул и наночастиц, гидрофильно-гидрофобный баланс цепей полимера при синтезе золь в водной среде [85, 86]. На примере восстановления ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} в водных растворах поли-N-винилпирролидона и ионов Ni^{2+} в растворах ПЭО с разной молекулярной массой установлено, что слишком

короткие макромолекулы, чья ММ меньше некоторой минимальной, не влияют на формирование металлической фазы: как и в отсутствие полимера в реакционной среде происходит агрегация и образование осадка, практически не содержащего полимер. При промежуточной длине цепей полимера ($M_{\min} < M < M_{\text{cr}}$) образуются неустойчивые дисперсии металла, причем с повышением ММ в этом интервале увеличивается доля наночастиц диаметром 3-15 нм при уменьшении содержания осадка и крупных частиц в конечном продукте реакции. Контролировать формирование металлической фазы и ограничивать размер частиц в процессе синтеза золя способны достаточно длинные макромолекулы, контурная длина которых в три и более раз превышает охват по диаметру самых крупных частиц в золе [87].

Если длина цепей полимера значительно выше критической и достаточно для эффективного экранирования поверхности частицы металла одной макромолекулой, но избыток макромолекул по отношению к частицам не очень велик, образуются частицы золя со средним составом $\phi > 1$ (где ϕ – число наночастиц металла, связанных с одной макромолекулой в дисперсной фазе золя), т.е. одна макромолекула может стабилизировать несколько (две-семь) наночастиц металла. При значительном избытке длинных макромолекул по отношению к частицам средний состав полимер-коллоидной частицы стремится к единице. Различие в составе частиц золя при одинаковых внешних условиях ее формирования (температура, природа среды) показывает, что чем меньше избыток макромолекул по отношению к частицам, тем сильнее выражено диспропорционирование в распределении наночастиц между длинными макромолекулами.

Проанализированы и обобщены результаты экспериментального и теоретического исследования механизма влияния макромолекул на формирование металлической фазы в процессе восстановления ионов металла в растворе полимера и на агрегативную устойчивость полученных зольей с узким распределением по размерам наночастиц металла и

малым средним размером [88]. Показано, что в силу кооперативности, обратимости и избирательности нековалентных взаимодействий достаточно длинных макромолекул с наночастицами дисперсную фазу таких золей можно рассматривать как комплекс макромолекула–наночастица, который образуется при достижении определенного размера частицы и в котором ее рост прекращается, а сам процесс синтеза золя – как псевдоматричный. Теоретическая модель псевдоматричного процесса формирования металлической фазы в растворе полимера, адекватная экспериментальным данным, позволяет предложить пути направленного регулирования условий синтеза золей полимер-металлических нанокомпозитов с заданными размерными характеристиками наночастиц и управления агрегативной устойчивостью золей.

Сформулирован ряд общих принципов, руководствуясь которыми можно варьировать устойчивость нанокомпозита полимер - металл и подбирать условия проведения псевдоматричного процесса с целью получения золя металла с заданными структурными характеристиками [89]. Эти принципы опираются на установленный факт обратимости кооперативных нековалентных взаимодействий макромолекула - наночастица и, как следствие, на возможность определения термодинамических параметров комплексообразования макромолекул данного строения с наночастицами данного металла. Мерой термодинамической устойчивости комплекса может служить вероятность взаимного узнавания (комплексообразования) макромолекула - наночастица. Аналитическая форма зависимости этой вероятности от размера частиц, концентрации полимера и температуры позволяет на количественном уровне предсказывать поведение нанокомпозитов при варьировании тех же параметров, предельную температуру существования комплекса, а также размер частиц, формирующихся в псевдоматричном процессе восстановления ионов металла в полимерном растворе известной концентрации. В случае комплексов полимер-

частица, стабилизированных кулоновскими взаимодействиями, на качественном уровне может быть предсказано их поведение при варьировании ионной силы, рН среды и концентрации потенциалобразующих ионов. В рамках известных предположений может быть оценена минимальная ("критическая") длина макромолекул, необходимая для устойчивости нанокомпозита в заданных условиях. Для получения заданного распределения по размерам (например, бимодального) с помощью тех же уравнений можно подобрать режим восстановления, например, способ и момент изменения температуры. Теоретически предсказана и экспериментально установлена высокая избирательность взаимодействий металлических наночастиц с макромолекулами в отношении химического строения последних.

Обычно наночастицы меди, кобальта и никеля получают при больших температурах с использованием сильных восстановителей, таких как NaBH_4 . Это обусловлено более электроотрицательными значениями окислительно-восстановительных потенциалов данных металлов по сравнению с благородными металлами. Более того, синтез должен проводиться в деаэрированных условиях, чтобы замедлить процесс окисления образующихся металлических наночастиц кислородом воздуха.

Растворы НЧ меди окрашены в оранжево-красный цвет благодаря ППР (рисунок 2.7). При нагревании раствора ацетата меди выше $100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 15 минут наблюдается постепенное обесцвечивание светло-голубого раствора соли и последующее постепенное окрашивание в светло-коричневый цвет. Раствор при этом остается прозрачным. Согласно литературным данным [55a], на этом этапе в зависимости от условий процесса образуется Cu_2O , либо наночастицы меди, покрытые тонким слоем этого оксида. Дальнейшее нагревание раствора при температуре кипения растворителя (примерно $150\text{ }^\circ\text{C}$) в течение 30-45 мин вновь через обесцвечивание приводит к изменению окраски. При этом образуется непрозрачный раствор оранжево-красного цвета.

Добавление ПЭГ с молекулярной массой 400-600 позволяет сократить время восстановления меди до нульвалентного состояния. Вероятно, это связано со способностью концевых групп ПЭГ восстанавливать ионы металла по аналогии с восстановлением серебра. Кроме того, на воздухе при такой температуре (150 °С) гидроксильные группы ПЭГ окисляются до альдегидных, что также способствует увеличению скорости восстановления [90]. При этом нужно отметить, что вышеописанным методом удастся получать НЧ Cu только в случае использования ацетата меди. Использование других солей (например, CuCl_2) не приводило к образованию красно-оранжевой окраски раствора в ДМФА и ДМСО.



Рис. 2.7 - Изменение цвета раствора соли меди в ДМФА в процессе синтеза (слева направо): начальный раствор, через 15 и 30 мин соответственно.

Как известно, факторами, определяющими возможность получения золя металла с узким распределением наночастиц по размерам и их длительной устойчивостью к агрегации и окислению металла, помимо всего прочего, являются длина цепей полимерного стабилизатора, соотношение концентрации макромолекул и наночастиц, гидрофильно-гидрофобный баланс цепей полимера при синтезе и термодинамическое качество растворителя по отношению к полимеру [91, 92].

В отсутствие полимера-стабилизатора в системе при нагревании наблюдается агрегация наночастиц меди в большие частицы (рисунок 2.8) размером 300-400 нм, вплоть до появления бурых хлопьев и выпадения осадка. При использовании ПВП с $M_w = 10000$ наночастицы имеют

тенденцию к незначительной агломерации (рисунок 2.8), которая, однако, не приводит к образованию крупных частиц.

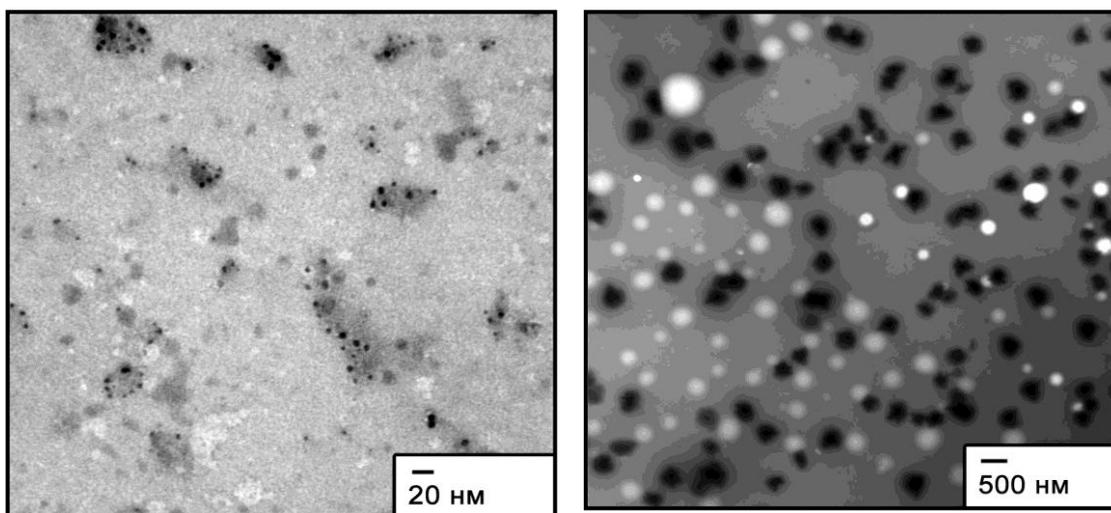


Рис. 2.8 - ПЭМ снимок наночастиц меди в ДМФА при увеличении 5000х. M_w (ПВП) = 40000 (слева); в ДМСО при увеличении 100000х. M_w (ПВП) = 10000 (справа)

На рисунках 2.9а и 2.10а приведены ПЭМ снимки свежеполученных НЧ меди в ДМФА и ДМСО, соответственно.

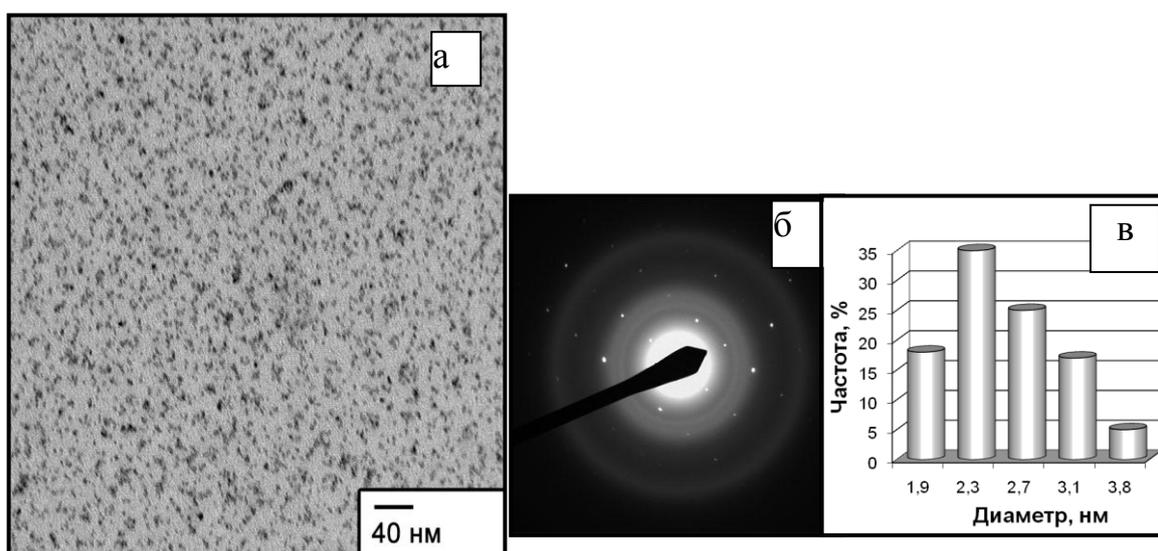


Рис. 2.9 - ПЭМ снимок наночастиц меди в ДМСО при увеличении 100000х (а), дифракционная картина (б) и распределение по размеру (в). M_w (ПВП) = 40000; σ = 22,5%.

Дифракционная картина этих частиц (рисунки 2.9б и 2.10б) представлена диффузными кольцами, соответствующими Cu (JCPDS cards, 4-836), что говорит об их металлической природе

Средний размер наночастиц по данным расчета лежит в пределах 2-3 нм. Такой малый диаметр и узкое распределение НЧ по размерам по сравнению с НЧ серебра, возможно, связаны с повышением устойчивости комплекса НЧ–ПВП при увеличении температуры синтеза, так как стабилизация такого комплекса имеет энтропийный характер [93, 94]. Основную роль в его стабилизации играют гидрофобные взаимодействия, которые усиливаются при повышении температуры.

Сравнение стандартного отклонения (σ) среднего диаметра наночастиц показывает, что при синтезе НЧ Cu в ДМФА распределение гораздо уже, чем в ДМСО – 12,8% против 22,5%, соответственно. Это, возможно, объясняется образованием более прочного комплекса НЧ–макромолекула при нагревании в ДМФА.

Изучение УФ-видимых спектров раствора во время синтеза НЧ меди выявило зависимость интенсивности и положения полосы ППР от времени (рисунок 2.11). Появление красно-оранжевой окраски раствора сопровождается появлением пика при 580 нм. С увеличением продолжительности стадии нагревания происходит повышение интенсивности поглощения раствора и смещение полосы в коротковолновую область спектра. Это вероятнее всего связано с формированием большого количества НЧ с меньшим средним диаметром [95].

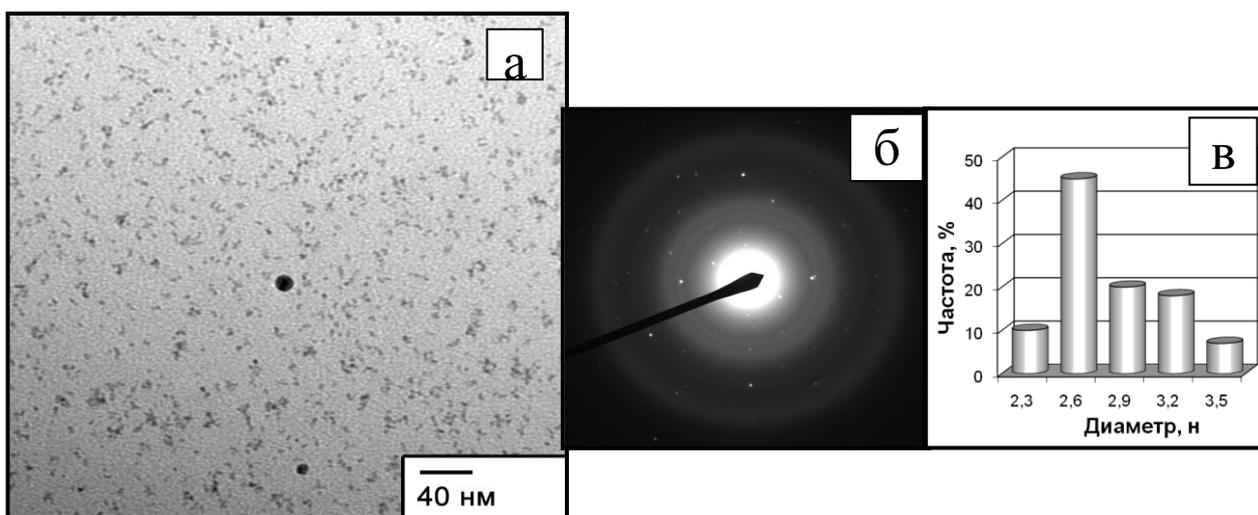


Рис. 2.10 - ПЭМ снимок наночастиц меди в ДМФА (а) при увеличении 120000х, дифракционная картина (б) и распределение по размеру (в). M_w (ПВП) = 40000; σ = 12,8%.

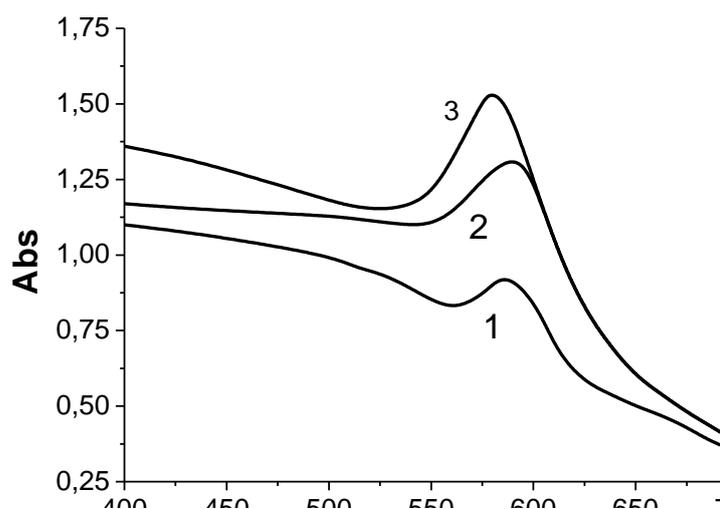


Рис. 2.11 - УФ-видимый спектры полимерного раствора, содержащего наночастицы меди во время синтеза 5 (1) 10 (2) и 20 мин (3).

Устойчивость образовавшихся НЧ меди зависит от наличия кислорода в растворе. Установлено, что в случае проведения синтеза на воздухе НЧ меди окисляются до соответствующего оксида за 10-15 мин, что визуально сопровождается изменением окраски раствора до прозрачного

светло-коричневого цвета. При этом наблюдается полное исчезновение полосы ППР в УФ-спектре. При синтезе в деаэрированных условиях в плотно закрытом сосуде золь меди не меняет окраску в течение нескольких суток.

Синтез НЧ кобальта проводили при температурах 110-120 °С. При нагревании в течение 30-40 мин начальная окраска раствора через обесцвечивание меняется с голубого на светло-коричневый цвет. Из-за отсутствия плазмонного поглощения в УФ-спектре не наблюдается появления полосы ППР.

На рисунках 2.12 (а) и 2.13 (а) приведены ПЭМ снимки НЧ кобальта, полученных в ДМФА и ДМСО, соответственно. Дифракционная картина этих частиц, как следует из рисунков 2.12 (б) и 2.13 (б), представлена диффузными кольцами, соответствующими Со (JCPDS cards, 15-806). В отличие от наночастиц меди, склонных к некоторой агрегации даже в присутствии ПВП, наночастицы кобальта, полученные в ДМФА и ДМСО, равномерно распределены по всему объему образца, а их средний диаметр лежит в пределах 2-3 нм (рисунки 2.12в и 2.13в). Причем молекулярная масса ПВП практически не оказывала влияние ни на размер НЧ металла, ни на агрегативную устойчивость растворов.

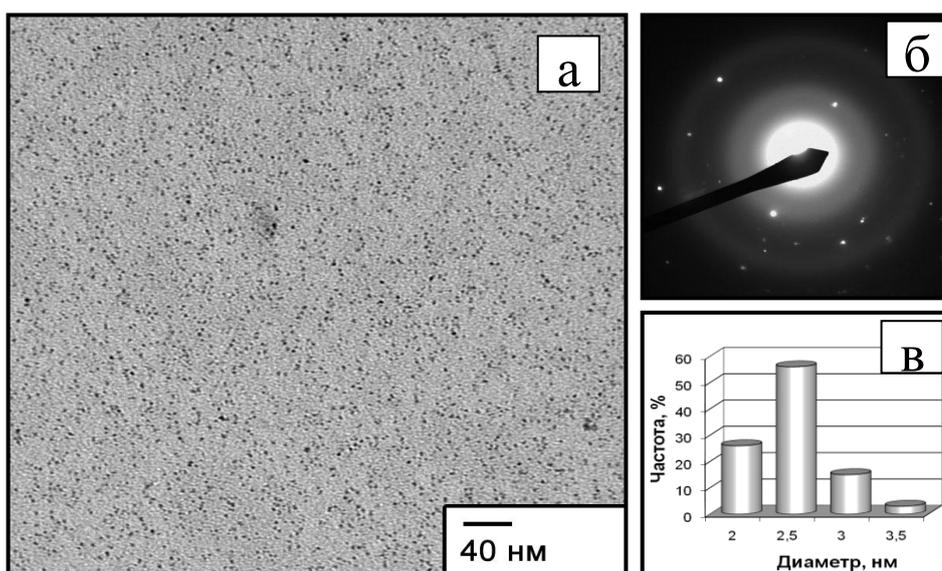


Рис. 2.12 - ПЭМ микроснимок наночастиц кобальта в ДМФА (а) при увеличении 100000х, дифракционная картина (б) и распределение по размеру (в). M_w (ПВП) = 40000; σ = 9,6%.

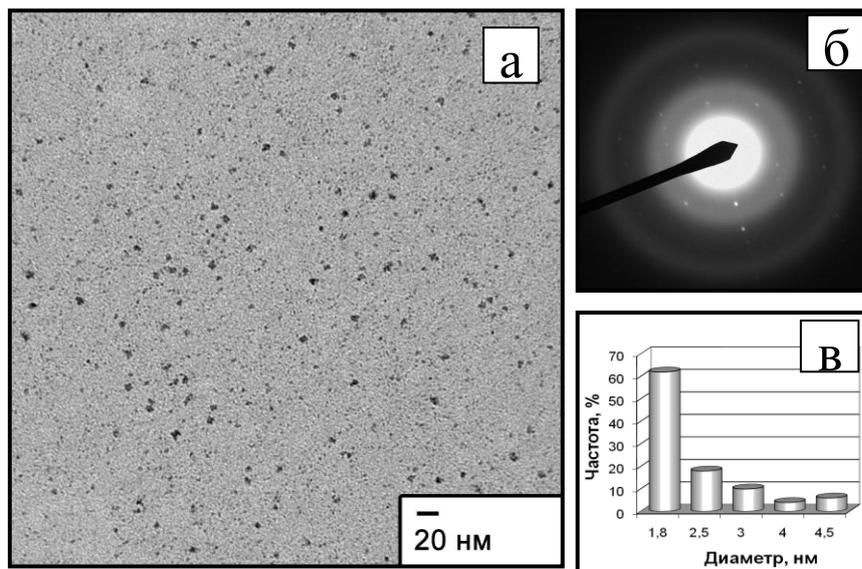


Рис. 2.13 - ПЭМ снимок наночастиц кобальта в ДМСО (а) при увеличении 100000х, дифракционная картина (б) и распределение по размеру (в); M_w (ПВП) = 40000; σ = 32%.

По аналогии с НЧ меди в данном случае также наблюдается значительная разница рассчитанного стандартного отклонения от среднего диаметра. Так, значения стандартного отклонения размера НЧ Со, синтезированных в ДМФА, не превышают 9,6%, тогда как в ДМСО – 32% [20].

Синтез НЧ никеля в работе проводили в ДМФА при температурах, близких к 150 °С. При нагревании в течение 30-40 мин начальная окраска раствора, также как и в случае с кобальтом, через обесцвечивание меняется с голубого на светло-коричневый цвет. Однако в отличие от меди и кобальта не удается получить НЧ никеля в ДМСО в тех же условиях. По причине отсутствия плазмонного поглощения в УФ-спектре также не наблюдается появления полосы ППР. Полученный золь металла достаточно устойчив как к агрегации, так и к окислению, которые не происходят в течение нескольких недель.

На рисунке 2.14 (а) приведены ПЭМ снимки НЧ никеля, полученных в ДМФА. Дифракционная картина этих частиц (рисунок 2.14б) представлена диффузными кольцами, соответствующими Ni (JCPDS cards, 4-850). Как видно из

рисунка 2.14 (в), НЧ никеля также имеют средний размер 2-3 нм и достаточно узкое распределение ($\sigma = 16\%$).

В соответствии с ранее описанной классификацией, наночастицы, стандартное отклонение которых не превышает десяти процентов, можно считать монодисперсными [96]. Таким образом, наночастицы Cu, Co и Ni, полученные в ДМФА имеют более узкое распределение по размеру, по сравнению с полученными в ДМСО. При этом НЧ кобальта с $\sigma=9,6\%$ можно считать монодисперсными.

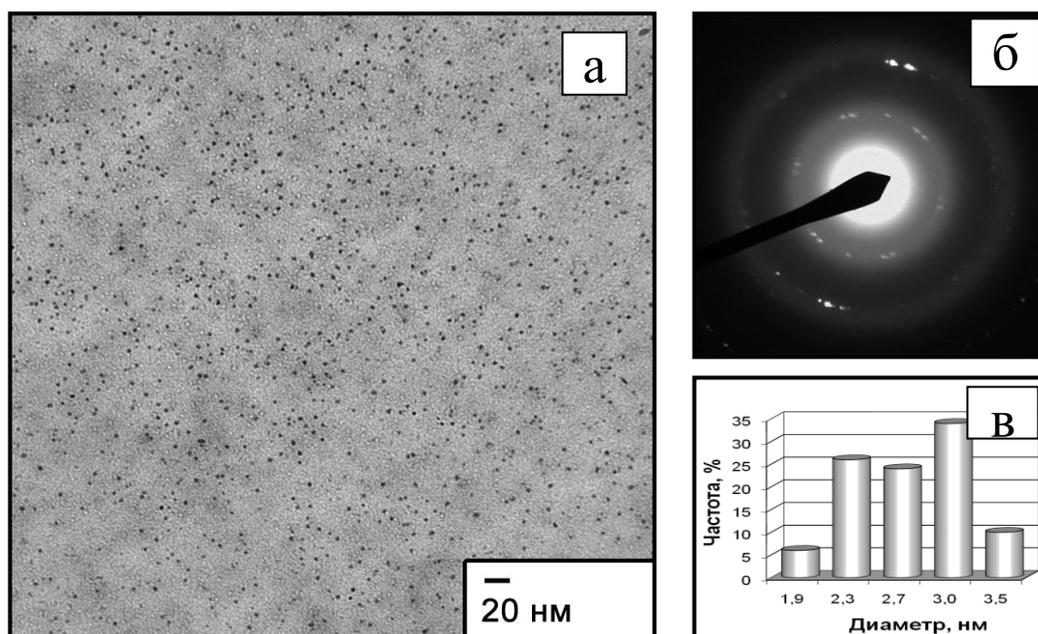


Рис. 2.14 - ПЭМ микроснимок наночастиц никеля в ДМФА (а) при увеличении 100000х, дифракционная картина (б) и распределение по размеру (в); M_w (ПВП) = 40000; $\sigma = 16\%$.

Наночастицы меди, никеля и железа, приготовленные сольвотермическим восстановлением в присутствии полимеров в мягких условиях, охарактеризованы методами рентгеновской спектроскопии, просвечивающего электронного микроскопа, ИК и РФЭС [97,98]. Нанокристаллы никеля имеют средний размер порядка 15 нм. Магнитные измерения показывают, что нанокристаллы никеля проявляют суперпарамагнитные свойства.

В работе [99] описан метод защиты наночастиц меди полипирролом в водном растворе. В качестве

восстанавливающего и стабилизирующего ионов меди агентов использовали гидразин и цетилтриметиламмоний бромид. Полипиррол наносили на поверхность металла путем полимеризации пиррола в коллоидном растворе наночастиц меди. Таким путем получены стабильные на воздухе наночастицы меди со средним размером 27.6 ± 11.1 нм, покрытые полипирролом (рис.2.15).

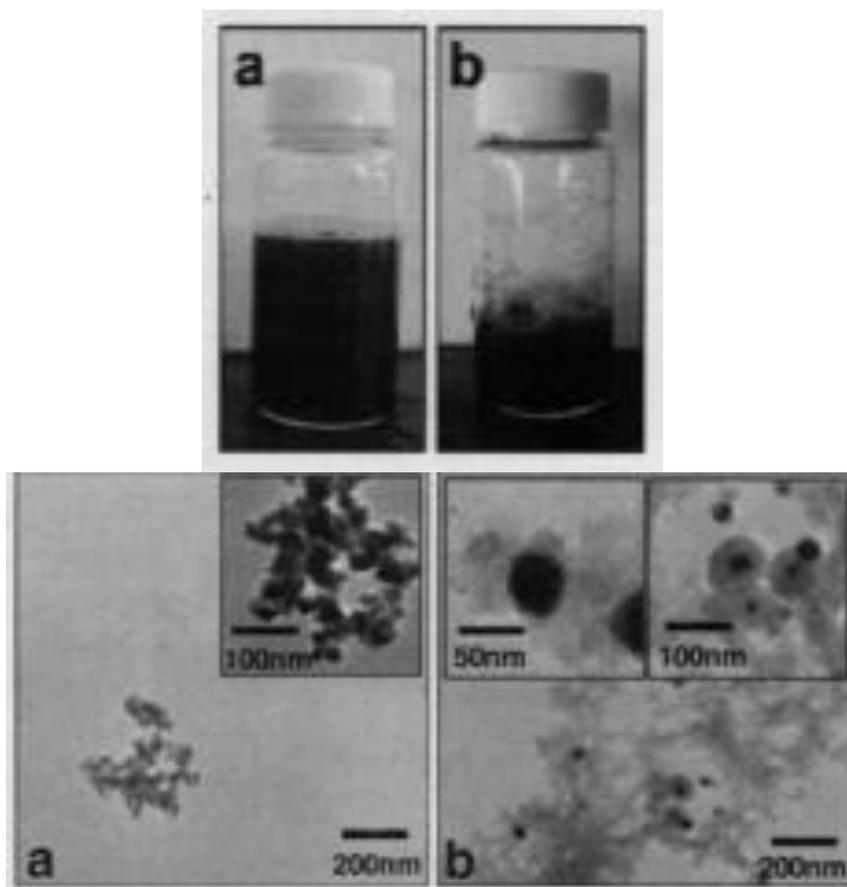


Рис.2.15 - Коллоидные растворы наночастиц меди, покрытые полипирролом (сверху) и микрофотографии просвечивающего электронного микроскопа (снизу)

Результаты просвечивающего электронного микроскопа показывают образование агрегатов наночастиц меди субмикронного размера нерегулярной формы. Образование агрегатов подтверждается появлением полосы поглощения при 600 нм (рис. 2.16). На рентгенодифрактограмме появляются интенсивные пики при $2\theta = 43.3; 50.5$ и 74.1 , которые приписываются металлической меди, а пики при $2\theta = 36.7; 42.4$ и 61.4 соответствуют окиси меди (рис.2.17).

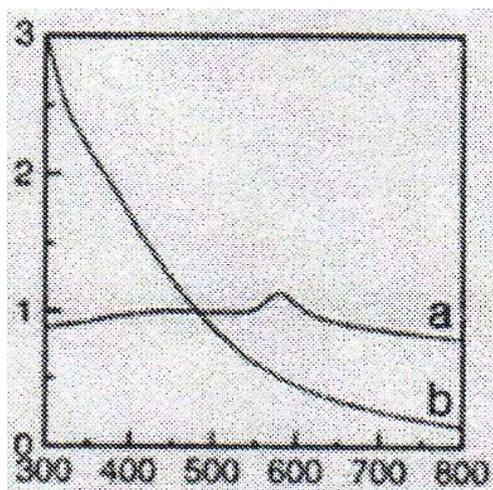


Рис.2.16 - Спектры поглощения коллоидных растворов наночастиц меди (а) и полипиррол-медь (б).

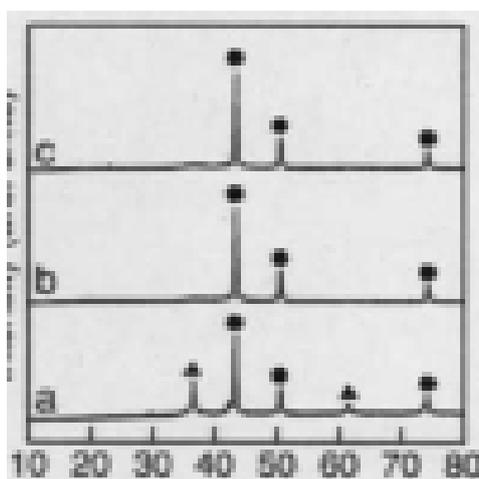


Рис. 2.17 - Рентгенодифрактограмма наночастиц меди (а), полипиррол-медь (б) и полипиррол-медь (с) после выдержки в течение 50 дней.

Путем использования микроволновой энергии получены 5, 8 и 10 нанометровые монодисперсные наночастицы металлического никеля, стабилизированные ПВПД ($M = 40 \cdot 10^3$) и определена их температура перехода из суперпарамагнитного состояния в ферромагнитное, которая составила 100 К [100]. В отсутствие микроволнового воздействия, кипячение хлорида никеля в спиртовом растворе ПВПД приводит к получению

нановолокон NiO диаметром от 40 до 100 нм и различной длины, демонстрирующих фотолюминесцентные свойства [101].

Полимерные системы, содержащие наночастицы металлов, являются современными перспективными материалами с уникальными каталитическими и электрофизическими свойствами [102]. Процесс получения нанокомпозитов на основе тройных полимерметаллических комплексов включает синтез и приготовление пленок (толщина которых варьируется в широких пределах от миллиметров до долей микрометра) интерполиэлектrolитных комплексов; включение в такие ИПЭК ионов переходных металлов с образованием тройных полиэлектролит-металлических комплексов (ТПМК) и восстановление ионов металлов в ТМПК с образованием наночастиц металлов в матрице ИПЭК. Пленки ИПЭК получали смешиванием эквимольных растворов ПАК и полиэтиленimina (ПЭИ) в 50%-ном растворе муравьиной кислоты по реакции (Схема 2.1):

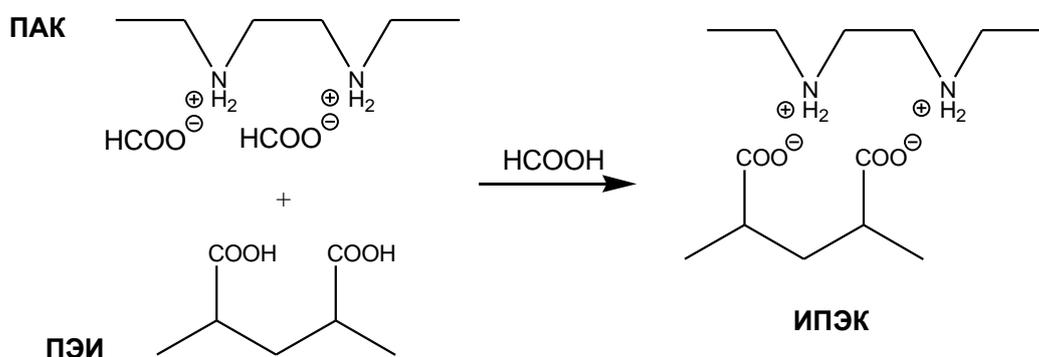


Схема 2.1 - Образование ИПЭК между ПАК и ПЭИ.

Вулканизация пленок ИПЭК достигается путем превращения части интерполимерных солевых связей в ковалентные амидные, которые возникают при прогреве сухих пленок ИПЭК при температуре выше 150 °С (Схема 2.2).

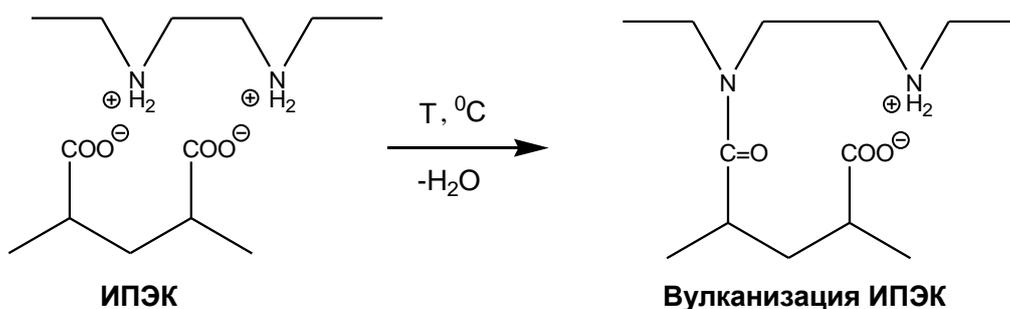


Схема 2.2 - Вулканизация пленок ИПЭК.

Следует отметить, что при температурах свыше 200 °С подавляющая часть солевых связей (порядка 80%) ИПЭК может быть превращена в амидные, что свидетельствует о высокой упорядоченности ИПЭК.

Пленки ТПМК получали путем сорбции ионов переходных металлов из водных растворов их солей пленками ИПЭК. Взаимодействие ИПЭК с ионами металлов на примере ионов меди происходит путем внедрения последних между звеньями ПАК и ПЭИ (Схема 2.3).

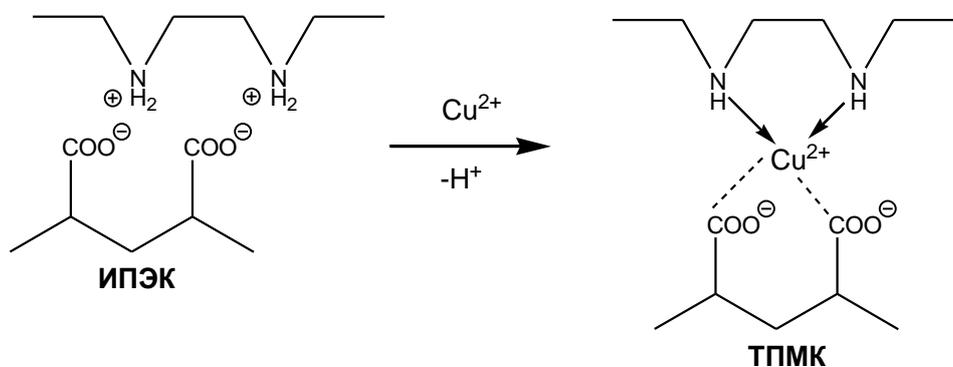
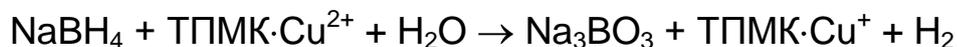


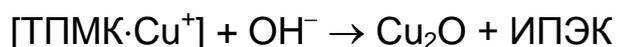
Схема 2.3 - Образование тройного полимер-металлического комплекса с участием ИПЭК и ионов меди.

Координационная сфера металла, как следует из схемы 2.3 для ионов меди, включает функциональные группы обеих комплементарных макромолекул. Экспериментально пленки ТПМК приготавливали погружением пленок ИПЭК в водные растворы, содержащие соли меди, никеля, кобальта, железа и др. Восстановление ионов переходных металлов в пленках

ТПМК проводили двумя путями: химическим восстановлением борогидридом натрия и радиационно-химическим восстановлением. Реакция восстановления ионов меди в составе ТПМК представлена ниже:

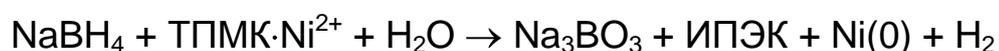


В щелочной среде происходит замещение ТПМК-лигандов на ОН группы с образованием закиси меди Cu_2O .



В результате образуется ИПЭК, наполненный частицами закиси меди. После химического восстановления изначально синие пленки комплексов $\text{ТПМК} \cdot \text{Cu}^{2+}$ приобретают коричневую окраску, характерную для нанодисперсных систем. Пленка ИПЭК, наполненная Cu_2O содержит частицы размером порядка 10 нм.

Иная картина наблюдается при восстановлении борогидридом натрия в водной среде ионов Ni^{2+} , включенных в $\text{ТПМК} \cdot \text{Ni}^{2+}$. Пленки $\text{ТПМК} \cdot \text{Ni}^{2+}$ светло-желтого цвета после восстановления приобретали темно-коричневую окраску и в высушенном состоянии – металлический блеск. Это означает, что реакция восстановления $\text{ТПМК} \cdot \text{Ni}^{2+}$ в составе ТПМК завершается до образования нульвалентного металла $\text{Ni}(0)$:



На тонких срезах восстановленных пленок в просвечивающем электронном микроскопе обнаруживаются более или менее однородно распределенные наночастицы металлического никеля, имеющие средний размер около 3 нм.

Таким образом, в результате химического восстановления Ni^{2+} , включенного в $\text{ТПМК} \cdot \text{Ni}^{2+}$, получается нанокompозит, наполненный наночастицами металлического никеля. Этот

наноккомпозит, как следует из данных таблицы 2.6, обладает сравнительно высокой электропроводностью, равной $3.3 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Таблица 2.6. Электропроводность пленок ТПМК до и после химического восстановления.

Образец	Пленка ИПЭК	Пленка ТПМК·Cu ²⁺ (до восст.)	Пленка ТПМК·Cu ²⁺ (после восст.)	Пленка ТПМК·Ni ²⁺ (после восст.)
Удельная электропроводность, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$6 \cdot 10^{-10}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-5}$	3.3

При радиационно-химическом восстановлении ТПМК·Cu²⁺ образуется наноккомпозит ИПЭК·Cu(0), который состоит из матрицы ИПЭК, наполненной наночастицами металлической меди. В результате восстановления, пленка ТПМК·Cu²⁺, имеющая синюю окраску, превращается в пленку коричневого цвета с металлическим блеском. Методом радиационно-химического восстановления синтезированы также наноккомпозиты ИПЭК·Ni(0). С точки зрения структуры, образующиеся наноккомпозиты ИПЭК·Ni(0) не отличаются от композитов, синтезированных путем химического восстановления. Они также содержат аморфные наночастицы металлического никеля с размерами порядка 3 нм. Разработанные приемы достаточно просты, могут быть проведены в одну стадию и обеспечивают получение материала в виде пленок, волокон, покрытий на подложках различной природы.

В работе [103] описаны методы синтеза и исследования полимер-металлических наночастиц на матрицах линейного полиэтиленоксида. Показано влияние ММ полимера на структуру полимерного комплекса: с ростом длины цепи полимера число кристаллических рефлексов отражения уменьшается. В [104] исследовано влияние концентрации

компонентов на размер и распределение наночастиц никеля в полимерной матрице.

Один из широко распространенных методов получения наночастиц основан на способности ионообменных смол поглощать значительные количества ионов металлов. Дальнейшее восстановление или, реже, окисление приводило к образованию внутри матрицы наночастиц нужного состава. Так, обработкой избытком борогидрида натрия смолы, предварительно насыщенной ионами кобальта, были получены кобальтсодержащие наночастицы с широким распределением по размерам 3-30 нм [105].

В последние годы интенсивно исследуются новые типы нанокompозитов с необычной архитектурой на основе сильно разветвленных полимеров, в частности, дендримеров – регулярных полимеров, которые характеризуются исходящей из одного центра древовидной структурой, большим числом центров ветвления и отсутствием замкнутых циклов [106]. Наиболее часто в качестве дендримеров используют полиамидамин и полипропиленимин с диаминобутановым ядром. Особая роль в таких образованиях отводится концевым фрагментам, число которых экспоненциально возрастает с номером генерации.

На примере полиамидамина четвертой генерации образование дендримера по расходящему типу и медьсодержащего нанокompозита на его основе представлено на рис. 2.18. На первой стадии Cu^{2+} образует макрокомплекс с полиамидамином, а при восстановлении с 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 полипропиленамина (ППА) с диаминобутановым ядром (ДАБ) как функция генерации исследовалась различными физико-химическими методами [107]. На первой стадии формируется комплекс $\text{ДАБ-(ППА)}_n\text{-(Cu}^{2+})_x$ ($n = 4, 8, 16, 32, 64$; $x = n/2$). При

восстановлении макрокомплекса с помощью NaBH_4 образуется кластер $\text{ДАБ-(ППА)}_n\text{-(Cu}^0)_x$, причем наблюдается систематическое уменьшение размеров формирующихся кластеров с повышением генерации дендримера, а размер кластеров является функцией отношения n/x . Кластеры такого типа монодисперсны с размерами 0.80 ± 0.16 нм (например, при $n = 64$ и $x = 16$).

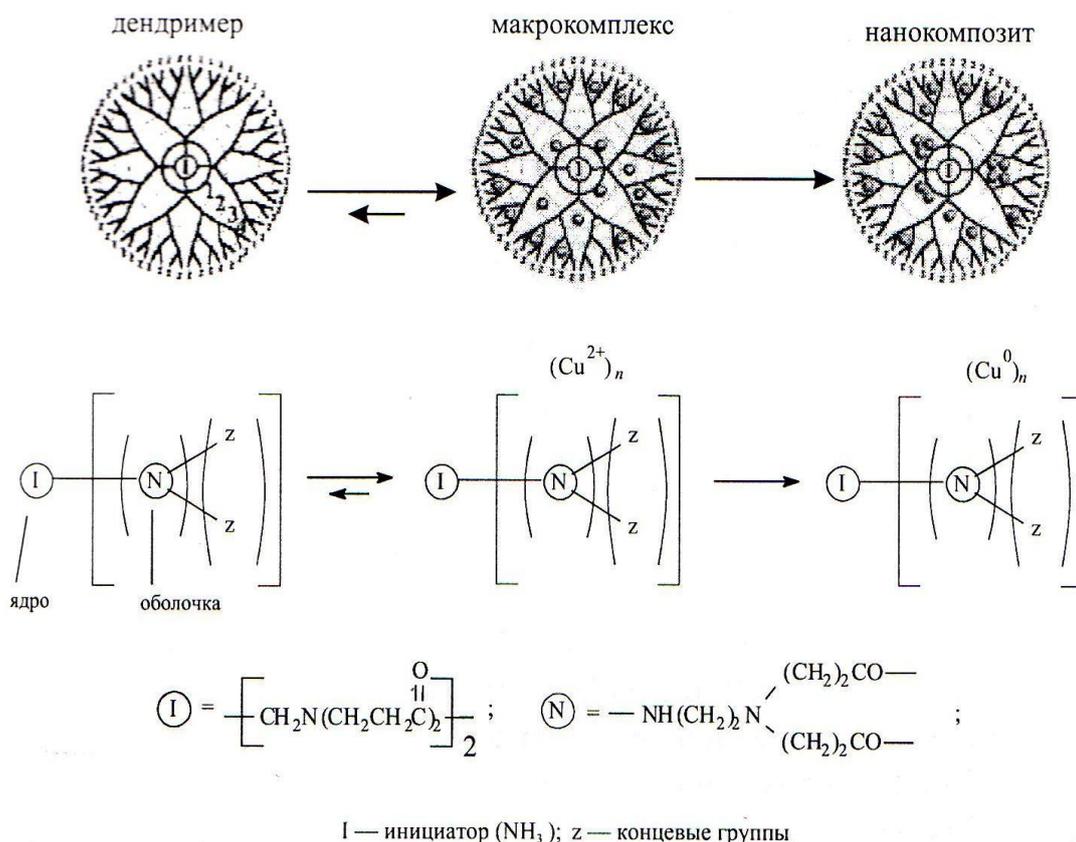


Рис.2.18 - Стадии формирования дендримерного наноккомпозита на основе полиамидамина и ионов меди

Коллоидный раствор наночастиц Cu^0 в воде получен восстановлением комплекса Cu^{2+} с полиэтиленминированным полиоксипропилендиамином (D400(EI)_x) борогидридом натрия [108]. Медный кластер, полученный в присутствии D400(EI)_x при соотношении $[\text{EI}]/[\text{Cu}^{2+}] = 3$ не осаждается и стабилен в течение 1 мес. Протектирующий эффект D400(EI)_x и размер частиц меди зависит от содержания этиленмина (ЭИ), привитого к основной цепи, и соотношения $[\text{EI}]/[\text{Cu}^{2+}]$. Найдено, что чем больше ЭИ групп, тем меньше размер коллоидных частиц $\text{Cu}(0)$; средний

размер частиц составляет 5.07 ± 0.86 нм. С увеличением концентрации полимера средний размер наночастиц практически не изменяется, но дисперсность постепенно снижается.

Нанопроволока медь/поливиниловый спирт $\text{Cu}(0)/\text{PVC}$ получен by electrospinning из раствора PVC протектированных наночастиц меди [109]. Средний диаметр медного «ядра», окруженного «опушкой» PVC соответственно около 100 и 400 нм. Структура нанопроволоки охарактеризована методами сканирующей (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Наночастицы металлической меди со средним размером частиц 15 нм [110] и кобальта со средним размером частиц от 35 до 200 нм [111] получены путем облучения смеси ПВПД и соли меди кварцевой лампой при $\lambda = 253.7$ нм. Размеры частиц контролируются путем изменения концентрации ПВПД. Изучена роль бензофенона в качестве photo-sensitizer. Размер, структура и магнитные свойства наночастиц кобальта изучены методами рентгеновской дифракции, малоугловым светорассеянием, ТЭМ и магнитометрии.

В работе [112] описан синтез наночастиц меди в присутствии ПВПД. Средний диаметр монодисперсных сферических наночастиц меди составлял 45 ± 8 нм (Рис. 2.19).

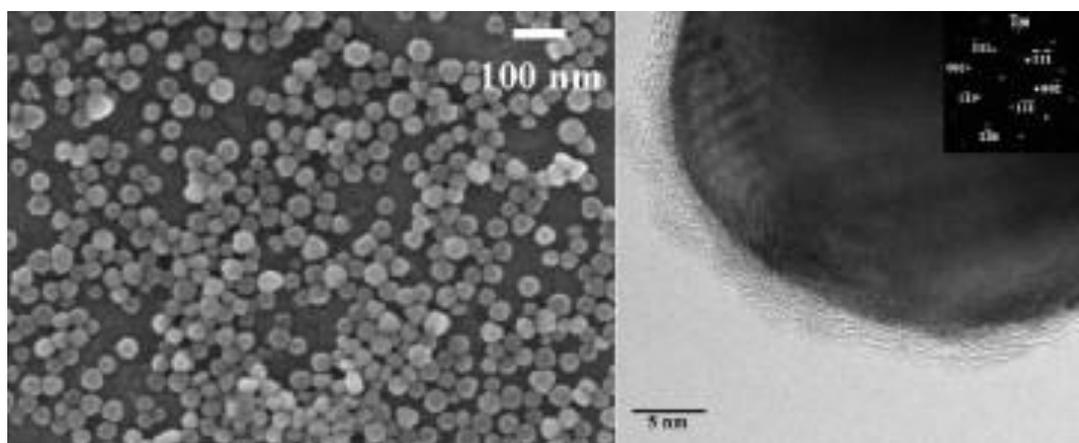


Рис.2.19 - Монодисперсные сферические наночастицы меди

Показано, что размер частиц и их распределение контролируется путем изменения условий синтеза, а именно, концентрации восстанавливающего агента, температуры реакции и скорости внесения прекурсора. Результаты рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и высокоразрешающей ТЕМ свидетельствуют о том, что поверхность меди окружена оксидом меди CuO и цепи ПВПД хемосорбированы на поверхности меди.

Наночастицы никеля Ni (8 нм) и кобальта Co (22 нм), а также их сплавы в виде $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}$, получены лазерным облучением при 532 нм солей никеля и кобальта в растворе этиленгликоля в присутствии ПВПД в качестве протектирующего агента [113]. Поверхностный плазменный резонанс наночастиц никеля и кобальта в растворе этиленгликоля проявляется при 355 и 510 нм. Предложенный метод выгодно отличается от существующих простотой, одностадийностью и отсутствием каких-либо катализаторов, загрязняющих наночастицы.

Монодисперсные наночастицы никеля получены восстановлением $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ гидразингидратом в этиленгликоле в присутствии ПВПД ($M=30 \cdot 10^3$) [114]. Средний размер сферических частиц никеля контролируется массовым соотношением ПВПД и $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и колеблется от 103 до 46 нм. Предложен механизм образования наночастиц никеля.

Сообщается [115] о гиперполяризуемости наночастиц меди в органической среде в присутствии и отсутствие стабилизатора, роль которого играет ПВПД. Наночастицы меди (~9 нм) были синтезированы лазерной абляцией соли меди в изопропанол.

Наноразмерные частицы Fe и Ni приготовлены в мягких условиях сольвотермического восстановления в присутствии полимеров [97]. Нанокристаллы металлов были охарактеризованы методами рентгеновской дифрактометрии, ПЭМ, ИК и РФЭС. Методы рентгеновской дифрактометрии и ПЭМ показывают, что нанокристаллы Fe и Ni имеют средние размеры приблизительно 65 и 15 нм. Полимеры на поверхности

нанокристаллов предотвращают процесс окисления наночастиц металлов на воздухе. Магнитные измерения показывают, что нанокристаллы железа проявляют ферромагнитные, а никеля – суперпарамагнитные свойства.

Полученные наночастицы металлов характеризуются узким распределением по размерам. Стандартное отклонение в ДМФА составляет $\delta = 10-16\%$, в ДМСО $\delta = 22-32\%$. Дифракционная картина указывает на их металлическую природу.

Восстановлением FeCl_2 в водном растворе полиакриловой кислоты с использованием борогидрида натрия получены наночастицы железа диаметром 6 и 50 нм в присутствии небольшого количества ионов Pd (II) [116].

Отличительной особенностью амфифильных блоксополимеров является их способность к формированию мицеллярных структур в разбавленных растворах в селективных растворителях [117]. Для синтеза наночастиц необходимо, чтобы один из блоков ди- или триблочного сополимера содержал функциональные группы, способные реагировать с соединениями металлов [118]. В ряде случаев соединение металла, введенное в полимерную матрицу, способно ее наноструктурировать. Данное явление наблюдается для блоксополимеров, близких по гидрофильности, но один из блоков содержит функциональные группы, способные к комплексообразованию, а другой – является инертным по отношению к соединениям металлов [119]. При добавлении в раствор такого блок-сополимера солей металлов образуются мицеллы за счет координации металла с одним из блоков (рис.2.20).

Блок-сополимер полиэтиленоксид-полиэтиленимин (ПЭО-ПЭИ) предложен для синтеза наночастиц переходных металлов в водных средах, т.к. блок ПЭИ легко взаимодействует с ионами этих металлов с образованием координационных соединений. Блоки ПЭИ агрегируются между собой и формируют ядро мицеллы, а блоки ПЭО образуют корону.

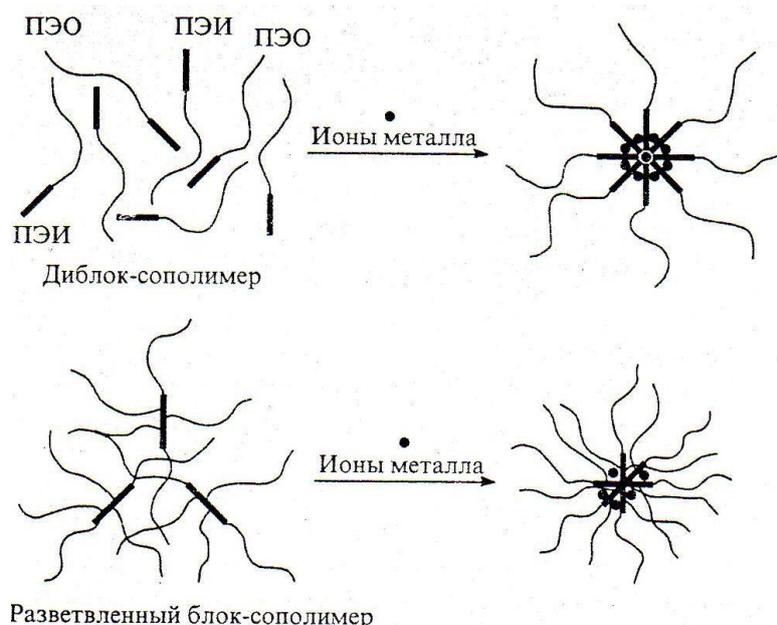


Рис.2.20 - Схема мицеллообразования в блок-сополимере ПЭО-ПЭИ за счет взаимодействия с ионами металла в водном растворе.

Данные мицеллярные образования способны контролировать зарождение и рост наночастиц. Восстановление ионов металла сопровождается формированием наночастиц, при этом мицеллы ПЭО-ПЭИ не разрушаются, а лишь меняют свои гидродинамические характеристики. Регулировать морфологию удастся с помощью подбора типа восстанавливающего агента, концентрации соединения металла и рН среды.

С использованием микроволновой энергии в присутствии поливинилпирролидона получены наночастицы никеля размером 5-10 нм и определена температура перехода из суперпарамагнитного в ферромагнитное состояние [120].

Для синтеза наночастиц кобальта высокой степени монодисперсности с контролируемой морфологией авторы [121] использовали мицеллы блок-сополимера полистирол-поли4-винилпиридин (ПС-П4ВП) в органических растворителях. Частицы металлического кобальта получали двумя способами: химическим восстановлением CoCl_2 и термическим разложением $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Варьирование концентрации исходного

соединения металла при одинаковом содержании блок-сополимера позволило получать немагнитные, суперпарамагнитные и 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 наночастиц.

Кубические наночастицы кобальта размером 25 нм получены нагреванием ацетата кобальта в смеси триоктиламин – олеиламин в присутствии поливинилпирролидона при 260° С в атмосфере азота [122].

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 2

1. В.И. Ролдугин. Квантоворазмерные металлические коллоидные системы// Успехи химии, 2000, Т.69, № 10, С.899-923
2. Ж.Е.Ибраева, С.Е.Кудайбергенов, Е.А.Бектуров. Наночастицы меди, кобальта, никеля, стабилизированные гидрофильными полимерами//Известия НТО КАХАК. – 2012. – С.18-27
3. Б.Г. Ершов. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства //Рос. Хим. Ж. 2001, Т. 45, №3, С. 20-30
4. М.Г. Спирин, С.Б. Бричкин, В.Ф. Разумов. Использование обратных мицелл для получения наночастиц золота ультрамалого размера// Российские нанотехнологии, 2006, Т.1, № 1-2, С.121-126
5. H. Herrig, R. Hempelmann // Mater. Lett. 1996, V.27, P. 287;
6. V. Cabra, V. Pillat, B.K. Makra// Langmuir 1995, V. 11, P. 3307;
7. I. Limeki, M.P. Pierri// J. Am. Chem. Soc. 1993, V. 115, P.3887;
8. I. Limeki, M.P. Pierri // J. Phys.Chem. 1995, V.99, P.5077;
9. M.P. Pierri // Langmuir, 1997, V.13, P.3266
10. Оленин А.Ю. , Лисичкин Г.В. Получение, динамика структуры объема и поверхности металлических наночастиц в конденсированных средах // Успехи химии. – 2011. – Т. 80. – С. 635-662
11. E.M. Egorova, A.A. Revina // Colloids and Surfaces. Ser. A. 2000, V.168, P. 87
12. Способ получения наноструктурных металлических частиц. Патент РФ № 2147487 (1999)
13. Е.М. Егорова, А.А. Ревина, Т.Н. Ростовщикова, О.И. Киселева. Бактерицидные и каталитические свойства стабильных металлических наночастиц в обратных мицеллах // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. Хим. 2001, Т.42, С.332-338

14. S.Ayyappan, R.S.Gopalan, G.N.Subbanna, C.N.R. Rao. Nanoparticles of Ag, Au, Pd, and Cu produced by alcohol reduction of the salts // J.Mater.Res. – 1991. – Vol.12, №2. – P.398-401
15. G. Schmid. Nanoparticles: From theory to application. – Weinheim:Wiley –VCH Verlag GmbH&Co, 2004.-444p.
16. N. Toshima in T. Sugimoto (Ed.) Fine particles: synthesis, characterization, and mechanisms of growth// Surfactant science series, Vol.92.- New York: Marcel Dekker, 2000. – 738p.
17. S. Komarneni, H. Katsuki, D. Li, A.S. Bhalla. Microwave-polyol process for metal nanophases // J.Phys-Condens.Mat.- 2004. – Vol.16. – P.S1305-S1312
18. J.F.Zhu, Y.J. Zhu. Microwave-assisted one-step synthesis of polyacrylamide-metal (M=Ag, Pt, Cu) nanocomposites in ethylene glycol // J.Phys.Chem.D. – 2006. - Vol.110. – P.8593-8591
19. F. Bonet, C. Guery, D. Guyomard, R.Herrera Urbina, K. Tekaia-Elhsissen, J.M. Tarascon. Electrochemical reduction of noble metal compounds in ethylene glycol // Int.Inorg.Mater. – 1999. – Vol.1. – P.47-51
20. Bekturov E.A., Iskakov R.M., Shmakov C.Y. Investigation of copper, cobalt and nickel nanoparticles by electron transmission spectroscopy //Science of Central Asia, 2010. - №2.
21. Bekturov E.A., Iskakov R.M., Shmakov C.Y. Investigation of copper, cobalt and nickel nanoparticles by electron transmission spectroscopy //Science of Central Asia, 2010. - №2-3.- C.34-37.
22. Бектуров Е.А., Искаков Р.М., Шмаков С.Н. Образование и свойства наночастиц серебра, меди, кобальта и никеля в растворах поливинилпирролидона // Известия НАН КР. – 2010. - № 4. – С.116.
23. M.M.Bull, W.J.Chang, S.R. Anderson. et al. Synthesis of ferromagnetic polymer coated Co-nanoparticles on multigram scale with tunable particle size // J.Mater.Chem. – 2010. – 2010. – V.20. – P.6023.
24. L. Zadoina L., Soulantica K., Ferrere S. et al. In situ synthesis of cobalt nanoparticles in functionalized liquid crystalline polymer // J. Mater.Chem. – 2011. – V.21. – P.6988.

25. B.Y.Kim, S.-H.Yu, H.S.Kim et al. Morphological conversion of dipolar core-shell Au-Co nanoparticles into beaded Au-Co₃O₄ nanowires // J. Mater.Chem. – 2011. – V.21. – P.14163.
26. D. Li, X. Ni, H. Zheng, and B. Qi. A simple ethylene glycol reduction route to the fabrication of metallic nickel nanoplatelets with hexagonal and triangular shapes // Chemistry letters. – Vol.37. – 2008. - №2. – P.148-149
27. R. Xu, T. Xie, Y. Zhao, Y. Li Single-crystal metal nanoplatelets: cobalt, nickel, copper, and silver // Cryst.Growth Des. – 2007. – Vol. 7, № 9. – P.1904-1911
28. А.В. Симакин, В.В. Воронов, Г.А. Шафеев Образование наночастиц при лазерной абляции твердых тел в жидкостях // Труды ин-та общ.физ. – 2004. – Т.60. – С. 83-107
29. Т.Н. Ростовщикова, В.В. Смирнов, В.М. Кожевин, Д.А. Явсин, С.А. Гуревич. Межкластерные взаимодействия в катализе наноразмерными частицами металлов // Российские нанотехнологии. 2007, №1-2, С. 47-60
30. Б.Г. Ершов // Изв. АН, Сер. Хим. 2000, № 10, С. 1733-1739
31. Б.Г. Ершов // Изв. АН, Сер. Хим. 2000, № 10, С. 1959-1964
32. B.G. Ershov, N.L. Sukhov, E. Janata // J.Phys.Chem. B, 2000, V.104, No.26, P.5138-6142
33. Г.Б. Сергеев. Нанохимия металлов // Успехи химии, 2001, Т.70, №10, С.915-932
34. J.S. Bradly, B. Tesche, W. Busser, M. Maase, M.T. Reetz // J. Amer. Chem. Soc. 2000, V.122, P.4631
35. Ely Teyeb Ould, Amiens Catherine, Respaud Marc, Broto Jean-Marc, Chaudret Bruno, Snoeck Etienne, Verelst Marc. Synthesis of nickel nanoparticles. Influence of aggregation induced by modification of poly(vinylpyrrolidone) chain length on their magnetic properties // Chem. Mater. 1999, V.11, P.526-529
36. M.Respaud, J.M.Broto, H.Rakoto, et al. // Phys. Rev. B, 1998, V.57, P. 2925

37. D.Zitoun, C.Amiens, B.Chaudret, M.-C.Fromen, P.Lecante, M.-J.Casanove, M.Respaud // J. Phys. Chem. B, 2003, V.107, P. 6997
38. J.Ramos, A.Millan, F.Palacio // Polymer, 2000, V. 41, P.8461
39. В.И. Кодолов, Н.В. Хохряков, А.П. Кузнецов, Н.В. Семакина. Проблемы и перспективы развития химии в нанореакторах полимерных матриц // Межд. Научн. Ж. «Альтернативная энергетика и экология», 2006, №7, С.77-78
40. А.М. Липанов, В.И. Кодолов, Н.В. Хохряков, А.А. Дидик, В.В. Кодолова, Н.В. Семакина. Проблемы создания нанореакторов для синтеза металлических наночастиц в углеродных оболочках // Межд. Научн. Ж. «Альтернативная энергетика и экология», 2005, №2, С.58-63
41. L. Huang, H. Jiang, J. Zhang, Z. Zhang, P. Zhang. Synthesis of copper nanoparticles containing diamond-like carbon films by electrochemical method // Electrochem.Commun. – 2006. – Vol.8. – P.262-266
42. N.E. Kotelnikova, T. Paakkari, R. Serimaa // Macromol. Symp. 1999. V.138, P.175-180
43. Н.Е. Котельникова, Г. Вегнер, Т. Пааккари // ЖОХ, 2003, Т.73, №3, С.447-464
44. J.I. Ishiyama, T. Shirakawa, Y. Kurokawa, S. Imaizumi. Angew. Makromol. Chem. 1988, V.156, P. 179-185.
45. J. He, T. Kunitake, A. Nakao // Chem. Mater. 2003, No.15, P.4401-4406
46. Н.Е.Котельникова, Е.Л.Лысенко, R.Serimaa, K.Pirkkalainen, U.Vainio, В.К.Лаврентьев, Д.А.Медведев, А.Л.Шахмин, Н.Н.Сапрыкина, Н.П.Новоселов. Целлюлоза как нанореактор для получения наночастиц никеля // Высокомолекулярные соединения, серия А, 2008, т.50 №1, с.63-70
47. Н.Е. Котельникова, Е.Л. Лысенко, Р. Серима и др. Исследование матрицы целлюлозы в качестве нанореактора для получения наночастиц никеля и его оксидов с применением

восстановителя дигидрохлорида гидразина // Ж. прикл. хим. 2006, Т.79, С.1924-1928

48. Котельникова Н.Е., Котельников В.П., Никонорова Н.И., Сериман Е. Получение и свойства нанокластеров соединений меди в целлюлозе // Материалы международной конференции «Нанохимия: новые подходы к созданию полимерных систем со специфическими свойствами. Ташкент.2003. С. 51-52

49. Е.И. Григорьев, С.А. Завьялов, С.Н. Чвалун. ГПП синтез поли-*n*-ксилилен-металл (полупроводник) нанокпозиционных материалов для химических сенсоров // Российские нанотехнологии, 2006, Т.1, № 1-2, С. 58-70

50. А.Ю. Хныков, С.А. Завьялов, Е.И. Григорьев, С.Н. Чвалун. Электрофизические свойства наноккомпозитов на основе поли-*n*-ксилилена с наночастицами меди // Высокомогл. Соед. Сер.А. 2006, Т.48, №11, С.1968-1975

51. Е.И. Григорьев, П.С. Воронцов, С.А. Завьялов, С.Н. Чвалун. Влияние адсорбции на проводимость самоорганизованных металл-полипараксилилен наноккомпозитов // Письма в ЖТФ, 2002, Т.28, Вып. 20, С. 15-21

52. Г.Ю. Юрков, А.В. Козинкин, Т.И. Недосейкина и др. Наночастицы меди в полиэтиленовой матрице // Неорганич. Матер. 2001, Т.37, №10, С.1175-1179

53. Кособудский И. Д., Юрков Г. Ю. Наноразмерные металлические частицы в полимерных матрицах: II. Синтез, физико-химические свойства. Применение. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. N 5, 2000, т.43, стр.3-19, 159

54. Chen Dong-Hwang, Lin Jia-Peng, Wu Szu-Han, Wang Chun-Ting. A simple route for formation of continuous Ni nanoshells on polymer microspheres // Chem. Lett. 2003, V.32, № 7, P.662-663

55. С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров. Получение, строение и свойства магнитных материалов на основе кобальтсодержащих наночастиц // Неорганич. матер. 2002, Т.38, №11, С.1287-1304

56. M. Respaud, J.M. Broto, H. Rakoto et al. Surface effects on the magnetic properties of ultrafine cobalt particles // Phys.Rev. B. 1998, V.57, No.5, P.2925-2935

57. J.Ramos, A. Millan, F. Palacio. Production of magnetic nanoparticles in a polyvinylpyridine matrix // Polymer, 2000, V.41, P.8461-8464

58. D.L. Leslie-Pelecky, X.Q. Zhang, R.D. Rieke. Self-stabilized magnetic colloids: Ultrafine Co particles in polymers // J.Appl.Phys. 1996, V.79, P.5312-5314

59. Войциховская С. А., Соколов М. Е., Панюшкин В. Т.. Новые магнитные кобальтсодержащие нанокompозитные полимерные материалы / // Журнал прикладной химии. - 2012. - Т. 85, вып. 7. - С. 1186-1188

60. Михайлов Ю.М., Алешин В.В. Низкотемпературные волновые превращения в балластированных энергетических системах и получение наноразмерных частиц металлов и их соединений//Доклады Академии наук. – 2012. –Т.442. - №2. – С.206-210.

61. Чайка М.Ю., Кравченко Т.А., Булавина Е.В. и др. Пространственная локализация электродной реакции в нанокompозитах медь-ионообменник // Журн.физ.хим. – 2011. – Т.85. – С.1166; Кравченко Т.А., Чайка М.Ю., Булавина Е.В. и др. Формирование наноразмерных кластеров меди в ионообменной матрице // Доклады Академии Наук. – 2011. – Т.433. – С.55.

62. Schmid G. Nanoparticles: From theory to application. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH&Co, 2004. – 444 p.

63. Kumar R.V., Mastai Y., Diamanta Y., Gedanken A. Sonochemical synthesis of amorphous Cu and nanocrystalline Cu₂O embedded in a polyaniline matrix //J. Mater.Chem. – 2001. – Vol. 11. – P.1209-1213.

64. Chan G.H., Zhao J., Hicks E.M., Schatz G.C., Van Duyne R.P. Plasmonic properties of copper nanoparticles fabricated by nanosphere lithography // Nano Lett. – 2007. – Vol 7, № 7. – P. 1947-1952

65. А.Д. Помогайло. Металлополимерные нанокompозиты с контролируемой молекулярной архитектурой // Рос.Хим.Ж., 2002, Т.46, №5, С.64-73

66. О.Е. Литманович, И.М. Паписов. Влияние длины макромолекул на размер частиц металла, восстановленного в

полимерном растворе // Высокомолекулярные соединения, сер А, 1999, Т 41, № 11. с. 1824 – 1830

67. H. Hirai, N. Yakura, Y. Setu, S. Hodoshima. Reactive and Functional Polymers. 1998, V. 37, P. 121

68. О.Е. Литманович, А.А. Литманович, И.М. Паписов. Температурная устойчивость макромолекулярных экранов, стабилизирующих наночастицы металла, сформированные в растворе полимера // Высокомолекулярные соединения, сер А, 2000, Т 42, № 4. с. 670-675.

69. Джумадилов Т.К., Торебеков О.Т., Бектуров Е.А. Получение и распределение микро- и наночастиц никеля // Химический журнал Казахстана. – 2011. - № 1. – С.137.

70. Джумадилов Т.К., Торебеков О.Т., Бектуров Е.А. Влияние молекулярной массы ПВПД на размеры микро- и наночастиц меди // Химический журнал Казахстана. – 2010. - № 2. – С.168.

71. Торебеков О.Т., Джумадилов Т.К., Бектуров Е.А. Влияние концентрации компонентов на размеры наночастиц никеля // Труды 5 междун.симп. «Горение и плазмохимия»/ Наноинженерия, Алматы. – 2009. – С.164

72. О.Е. Литманович, А.А. Литманович, И.М. Паписов. Гидролиз поли-N-лактамов в их нанокompозитах с металлической медью // Высокомолекулярные соединения, сер. Б. 2000, Т.426, №9, С.1602-1603

73. О.Е. Литманович, Г.В. Мармузов, Е.А. Елисеева, А.А. Литманович, А.Г. Богданов, И.М. Паписов. Каталитическая модификация полимерных цепей в золях меди, стабилизированных поли-N-винилпирролидоном // Высокомолекулярные соединения, сер. А, 2003, Т. 45, № 3. с. 476–485

74. О.Е. Литманович, Г.В. Мармузов, Е.А. Елисеева, А.А. Литманович, И.М. Паписов. Влияние природы взаимодействий макромолекул полиэлектролита с наночастицами металла на процесс формирования и свойства золь полимер-металлического нанокompозита // Высокомолекулярные соединения, сер. А, 2002, Т 44, № 6. с. 980 – 986

75. О.Е. Литманович, Г.В. Мармузов, А.А. Литманович, И.М. Паписов. Концентрационные эффекты в псевдоматричном синтезе и фазовом разделении золь нанокмполитов катионный полиэлектролит-медь // Высокомолек. Соедин. Сер. А. 2004, Т.46, №8, С.1374-1382

76. О.Е. Литманович, Е.А. Елисеева, А.Г. Богданов, И.М. Паписов. Дополнительная стабилизация золь меди смесью поли-N-виниллактамов // Высокомолекулярные соединения, сер Б, 2003, Т 45, № 3. с. 507 – 510

77. Г.Ю. Остаева, А.Г. Богданов, И.М. Паписов. Амфифильные полимеры как псевдоматрицы при синтезе металлических золь // Высокомолекулярные соединения, сер Б, 2006, Т 48, № 4. с. 720 – 722

78. О.Е. Литманович, И.М. Паписов, Е.А. Елисеева. Влияние устойчивости комплекса наноразмерного катализатора с полимерным субстратом на гидролиз поли-N-винилпирролидона в золь меди // Высокомолекулярные соединения, сер А, 2007, Т 49, № 10, С. 1783 – 1789

79. О.Е. Литманович, Е.А. Елисеева, И.М. Паписов. Влияние молекулярной массы поли-N-винилпирролидона на гидролиз лактамных групп, катализируемый наночастицами меди // Высокомол.соед., сер.Б., 2004, Т.46, №4, С.749-752

80. О.Е. Литманович, А.А. Литманович, И.М. Паписов. Предельные температуры устойчивости золь меди, стабилизированных поли-N-виниллактамами // Высокомолекулярные соединения, сер А, 2007, Т 49, № 4. с. 684–690

81. Г.Ю. Остаева, Е.Д. Селищева, И.М. Паписов. Конкуренция макромолекул полиэлектролита и мицелл амфифильного полимера при взаимодействии с наночастицами меди // Высокомолекулярные соединения, сер Б, 2007, Т 49, № 1, С. 130–135

82. О.Е. Литманович, А.А. Литманович. Взаимодействие макромолекул с наночастицами металла в водно-солевых средах // Высокомолекулярные соединения, сер. А, 2007, Т 49, № 4, С. 674-683

83. Г. Ю. Остаева, Е.Д. Селищева, В.Д. Паутов, И.М. Паписов. Псевдоматричный синтез наночастиц меди в растворе смеси полиакриловой кислоты и плуроника // Высокомолекулярные соединения, сер. Б, 2008, Т 50, № 6. С. 1102 – 1106

84. О.Е. Литманович. Закономерности взаимодействий макромолекул с наночастицами металлов и псевдоматричный синтез золь полимер-металлических нанокомпозитов // Высокомолекулярные соединения. 2008, Т.50, №7, С. 1370-1396

85. О.Е. Литманович, А.Г. Богданов, И.М. Паписов // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2001. Т.43. №1.- С.135

86. О.Е.Литманович, И.М. Паписов // Высокомолекулярные соединения. Серия А.1999. Т.41. №11.- С.1824

87. О.Е. Литманович, А.А. Литманович, И.М. Паписов. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2007. Т.49. №4.- С. 684

88. И. М. Паписов. Обратимость взаимодействий между макромолекулами и металлическими наночастицами и управление структурными характеристиками и устойчивостью нанокомпозитов полимер-металл // Материалы 3 Международной конференции "Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии", 2001.

89. Kim M. H., Lim B., Lee E. P., Xia Y. Polyol synthesis of Cu₂O nanoparticles: use of chloride to promote the formation of a cubic morphology // J. Mater. Chem. - 2008. - Vol. 18. - P.4069-4073

90. Skrabalak S. E., Wiley B., Kim M., Formo E. V., Xia Y. On the polyol synthesis of silver nanostructures: glycolaldehyde as a reducing agent // Nano Lett. - 2008. - Vol. 8, № 7. - P.2077-2081

91. Литманович О. Е., Литманович А. А. Взаимодействие макромолекул с наночастицами металла в водно-солевых средах // Высокомол. соед. серия А. - 2007. - Т.49, № 4. - С.674-683.55г.

92. Литманович О. Е. Закономерности взаимодействий макромолекул с наночастицами металлов и псевдоматричный

синтез золь полимер-металлических нанокомпозитов // Высокомол. соед. Серия С. - 2008. - Т.50, № 7. - С.1370-1396

93. Литманович О. Е., Литманович А. А. Взаимодействие макромолекул с наночастицами металла в водно-солевых средах // Высокомол. соед. серия А. - 2007. - Т.49, № 4. - С.674-683

94. Литманович О. Е. Закономерности взаимодействий макромолекул с наночастицами металлов и псевдоматричный синтез золь полимер-металлических нанокомпозитов // Высокомол. соед. Серия С. - 2008. - Т.50, № 7. - С.1370-1396

95. Ren X., Chen D., Tang F. Shape-controlled synthesis of copper colloids with a simple chemical route // J. Phys. Chem. B. - 2005. - Vol. 109. - P.15803-15807

96. N.Toshima in Sugimoto T. (Ed.) Fine particles: synthesis, characterization, and mechanisms of growth. Surfactant science series, Vol. 92. - New York: Marcel Dekker, 2000. - 738p

97. Y.-L. Hou, S. Gao. Solvothermal reduction synthesis and magnetic properties of polymer protected iron and nickel nanocrystals. Journal of Alloys and Compounds, 2004, V. 365, Issues 1-2, P. 112-116

98. Y. Kobayashi, S. Ishida, K. Ihara, Y. Yasuda, T. Morita, S. Yamada. Synthesis of metallic copper nanoparticles coated with polypyrrole// Colloid. Polym. Sci. 2009, V.287, P.877-880

99. X. Liu, K. Huang, S. Zhou et al. Phase transition from ferromagnetic to superparamagnetic with a loop shift in 5 nm nickel particles// JMMM, 2006, V.305, P.504-508.

100. Z.Y. Wu, C.M. Liu, L. Guo et al. Structural characterization of nickel oxide nanowires by X-ray absorption near-edge structure spectroscopy//J.Phys.Chem. B. 2005, V.109, P.2512-2515

101. А.Б. Зезин, В.Б. Рогачева, С.П. Валуева, Н.И. Никонорова, М.Ф. Зансохова, А.А. Зезин. От тройных интерполиэлектролит-металлических комплексов к нанокомпозитам полимер-металл// Российские нанотехнологии, 2006, Т.1, № 1-2, С.191-200

102. T.Ji, H.Shi, J.Zhao, Y.Zhao// J.Magn.Magn.Mater. 2000, V.212, P. 189

103. А.О. Жапекова, И.С. Сапарбекова, Е.А. Бектуров, Т.К. Джумадилов. Синтез полимер-металлических наночастиц на матрице полиэтиленоксида// Материалы республиканской научно-технической конференции «Получение нанокомпозитов, их структура и свойства». Ташкент. 2007. С.70-71

104. Е.А.Бектуров, О.Т.Торебеков, Т.К.Джумадилов. Влияние концентрации компонентов на размер и распределения наночастиц никеля в полимерной матрице // Труды III межд.науч.конф. «Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур». Харьков, 2009. Т.2, - С.431-432

105. D.A. Tomalia, P.R. Dvornic In: The Polymeric Materials Encyclopedia. Ed. J.C. Salamone. Boca Raton: CRC Press, 1996, V.3, P.1814-1830

106. P.N. Floriano, C.O. Noble et al.// Chem. Rev. 2001, V.123, P.10545

107. P.-L. Kuo, W.-J. Liang, Fu-Yu Wang. Hyperbranch-polyethyleniminated functional polymers II: effect of polyethyleniminated polyoxypropylenediamines on copper nanoparticle formation in aqueous solution//Colloid & Polymer Science.- 2006. - V. 284. - No. 4

108. Zhenyu Li, Huimin Huang, Ce Wang. Electrostatic Forces Induce Poly(vinyl alcohol)-Protected Copper Nanoparticles to Form Copper[Poly(vinyl alcohol) Nanocables via Electrospinning// Macromolecular Rapid Communications, 2006, V. 27, Issue 2, P. 152 – 155

109. Sudhir Kapoor, Tulsi Mukherjee, Photochemical formation of copper nanoparticles in poly(*N*-vinylpyrrolidone)// Chemical Physics Letters, 2003, V. 370, Issues 1-2, P. 83-87

110. S.S. Kalyan Kamal, P.K. Sahoo, M. Premkumar, N.V. Rama Rao, T. Jagadeesh Kumar, B. Sreedhar, A.K. Singh, S. Ram and K. Chandra Sekhar. Synthesis of cobalt nanoparticles by a modified polyol process using cobalt hydrazine complex// Journal of Alloys and Compounds, 2009, V. 474, Issues 1-2, P. 214-218

111. Bong Kyun Park, Sunho Jeong, Dongjo Kim, Jooho Moon, Soonkwon Lim and Jang Sub Kim. Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method// Journal of Colloid and Interface Science, 2007, V. 311, Issue 2, P. 417-424

112. Jin Zhang, Christopher Q. Lan. Nickel and cobalt nanoparticles produced by laser ablation of solids in organic solution// Materials Letters, 2008. - V. 62, Issues 10-11, P. 1521-1524

113. Xiaodan Liua, Min Guo, Mei Zhang, Xidong Wang, Xiao Guo and Kuochih Chou. Effects of PVP on the preparation and growth mechanism of monodispersed Ni nanoparticles// Rare Metals, 2008, V. 27, Issue 6, P. 642-647

114. Manabendra Chandra, S.S. Indi and Puspendu K. Das. First hyperpolarizabilities of unprotected and polymer protected copper nanoparticles prepared by laser ablation// Chemical Physics Letters, 2006, V. 422, Issues 1-3, P. 262-266

115. Yang-Long Hou and Song Gao. Solvothermal reduction synthesis and magnetic properties of polymer protected iron and nickel nanocrystals// Journal of Alloys and Compounds, 2004, V. 365, Issues 1-2, P. 112-116

116. K.C.Huang, S.H.Ehrmann. Synthesis of iron nanoparticles via chemical reduction with palladium ion seeds. Langmuir, 2007, V.23, P.1419

117. Л.М. Бронштейн, С.Н. Сидоров, П.М. Валецкий. Наноструктурированные полимерные системы как нанореакторы для формирования наночастиц// Успехи химии. 2004, Т.73, №5, С.542-557

118. S.N. Sidorov, L.M. Brostein, P.M. Valetsky, J. Hartmann, H. Colfen, H. Schnablegger, M. Antonietti// J.Colloid.Interface Sci. 1999, V.212, P.197

119. O.A. Platonova, L.M. Bronstein, S.P. Solodovnikov, I.M. Yanovskaya, E.S. Obolonkova, P.M. Valetsky, E. Wenz, M. Antonietti// Colloid. Polym. Sci. 1997, V.275, P.426

120.X.Liu, K.Huang, S.Zhou et al. Phase transition from the ferromagnetic to superparamagnetic with loop shift in 5-nm nickel nanoparticles// JMMM, 2006, V.305, P.504-508

121. С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков. Магнитные наночастицы: методы получения, строение свойства// Успехи химии. 2005, Т.74, С.539-574

122. H.Shao, Y.Huang. H.S.Lee et al. Effect of surfactants on the size and shape of cobalt nanoparticles synthesized by thermal decomposition// J.Appl.Phys., 2006,V.99, P.08N702

ГЛАВА 3. БИ- И ТРИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРЫ НАНОЧАСТИЦ

В последнее время большое внимание привлекают би- (БМК) и триметаллические (ТМК) кластеры наночастиц. Получены и исследованы биметаллические кластеры наночастиц главным образом благородных металлов [1]. Часто используется восстановление в спиртовых растворах методом рефлюкса [2,3] в присутствии стабилизирующих полимеров, в качестве которых в основном используются поливинилпирролидон и поливиниловый спирт [4, 5].

Большой интерес вызывают биметаллические кластеры наночастиц различной структуры: ядро-оболочка, кластер в кластере, сплавы из-за возможности их использования в катализе, оптоэлектронике, для создания биосенсоров и др. [6,7].

Их строение зависит от многих факторов, таких как природа металлов, условия приготовления, кинетика восстановления ионов металлов. Разница в скорости восстановления ионов металлов может быть определяющей в том, какой из металлов будет образовывать ядро, а какой-оболочку. Способность к образованию ядра уменьшается в ряду: $Au > Pt > Pd > Rh$, что объясняется различием в окислительно-восстановительных потенциалах ионов металлов и способности к образованию координационных связей полимер-ион металла. В [8] сделан обзор получения и применения би- и триметаллических кластеров наночастиц металлов в катализе и информационных технологиях. Исследованы наноструктуры и функции полимер-протектированных би- и триметаллических кластеров [9].

Биметаллические системы наночастиц, стабилизированные полимерами, могут быть приготовлены двумя способами: одновременным или последовательным восстановлением ионов металлов двух типов в присутствии защитного полимера [6].

Схема последовательного восстановления выглядит следующим образом (Рис. 3.1) [10]:

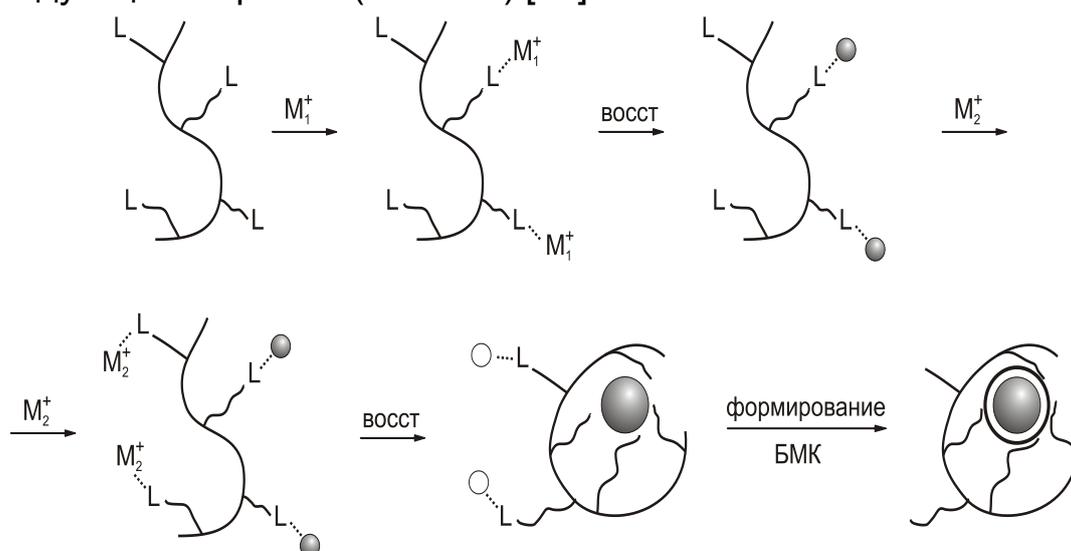


Рис. 3.1 - Схема получения БМК методом последовательного восстановления [10]

Каждая частица биметаллического кластера включает наночастицы обоих металлов. Первичные частицы металлических кластеров, так называемые элементарные кластеры, при последующей агрегации собираются в фундаментальные кластеры, и формируют суперструктуры [11].

В зависимости от условий приготовления биметаллические кластеры наночастиц могут иметь различную структуру: ядро-оболочка, кластер в кластере и статистический сплав. Во время получения наночастиц полимер играет важную роль в контроле размера и структуры особенно в биметаллических системах [4].

Наночастицы металлов, стабилизированные макромолекулами можно рассматривать как своего рода полимерные комплексы. Они, например, получают из комплексов макромолекула-ион металла при восстановлении. Такие полимер-протектированные наночастицы металлов предлагают назвать полимер-металлическими кластерными комплексами или комплексами полимер-кластер металла [12,13].

При одновременном восстановлении в мягких условиях в спиртах в присутствии поливинилпирролидона (ПВПД) смесей ионов двух благородных металлов Pt и Pd получены биметаллические кластеры со структурой ядро-оболочка Pd [14].

Предлагается следующая схема процесса (Рис. 3.2) [15]:

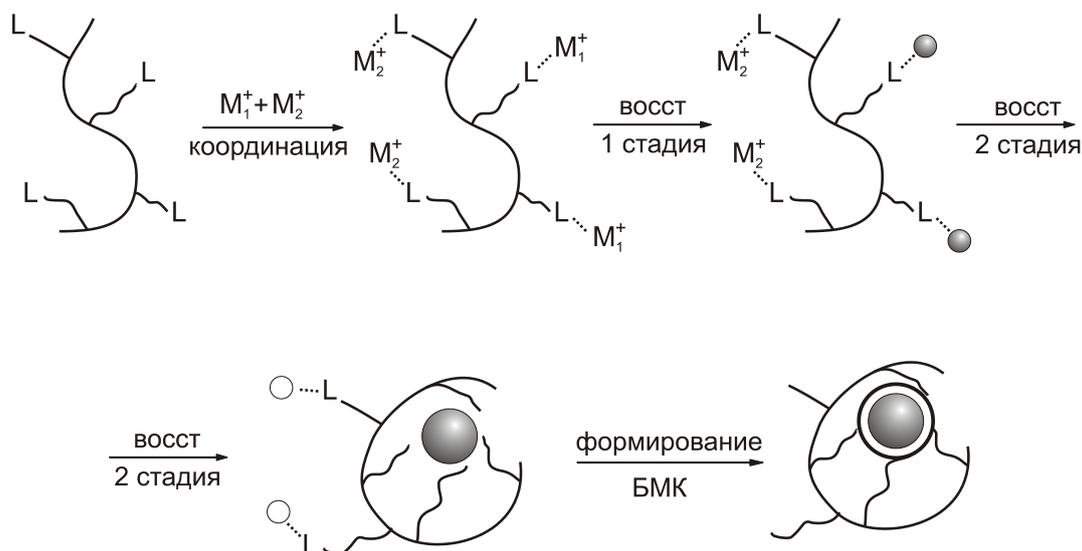


Рис. 3.2 - Схема получения БМК методом одновременного восстановления $M_1=Pt$, $M_2=Pd$

Механизм образования биметаллических кластеров со структурой ядро-оболочка состоит из нескольких стадий [8]:

1. Формирование координационных связей ионов металлов различной природы с функциональными группами полимеров;

2. Восстановление координированных ионов до нульвалентного состояния с образованием ядра из быстро восстанавливающихся ионов одного металла с агрегацией и образованием ядра;

3. Восстановление ионов второго металла с формированием оболочки.

Поливинилпирролидон, как полагают авторы, координирует как ионы металлов, так и их атомы. Движущей силой контроля структуры ядро-оболочка является разница в координирующей способности и окислительно-восстановительных потенциалов металлов. Показано, что

полимер, добавленный к раствору ионов металлов до образования наночастиц металла, сильнее координирует наночастицы, чем если полимер добавлен после формирования наночастиц [16].

Иногда нужно получить инвертированные БМК. Инвертированные биметаллические кластеры платины и палладия типа ядро-оболочка получены с использованием в качестве восстановителя боргидрида натрия. Атомы второго металла восстанавливаются на поверхности кластера наночастиц первого металла [17].

В этом случае процесс можно представить себе следующим образом (Рис. 3.3) [17].

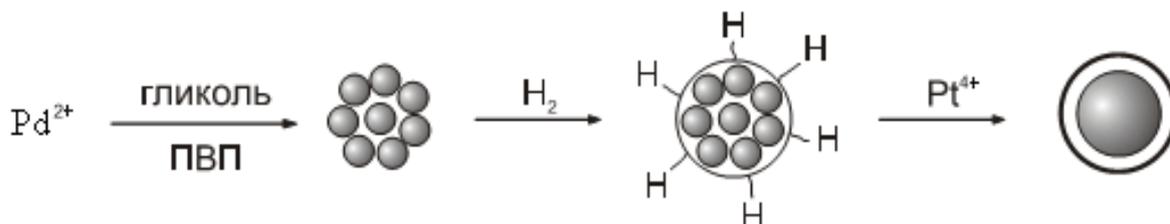


Рис. 3.3 - Схема получения инвертированного БМК восстановлением связанным водородом [17]

Восстановлением ацетатов палладия и меди методом рефлюкса в растворе поливинилпирролидона в 2-этоксиэтаноле получен биметаллический кластер палладий/медь с размером наночастиц 4,5 нм. [18, 19].

Наночастицы теллурида висмута (Bi_2Te_3) получены одновременным восстановлением $BiCl_3$ и этиоксида теллура боргидридом натрия в спирте в присутствии ПВПД (40 000), как стабилизатора. Получены композиты темного цвета наночастиц Bi_2Te_3 среднего размера 6,9 нм, определенного методом просвечивающей электронной микроскопии. После тепловой обработки происходит агрегация с образованием кристаллических кластеров размера 18,4 нм. [8, 20]. Отношение $Bi:Te=2:3$ в частицах ромбоэдрической структуры, определенной методом рентгеновской дифракции [8].

Методом инфракрасной спектроскопии изучена адсорбция монооксида углерода на биметаллических кластерах

наночастиц палладия и меди при комнатной температуре и сделан вывод о том, что на поверхности кластера преимущественно располагаются атомы палладия [21, 22]. Показано, что адсорбат влияет на соотношение атомов металлов на поверхности кластера. Биметаллические кластеры Pd/Ag, Pd/Cu, Pd/Co, синтезированные в присутствии поливинилпирролидона, имеют размеры 1-3 нм, а кластер Pd/Pb меньше 1 нм [23].

Спектры изменяются в течение нескольких дней, указывая на перестройку атомных слоев на поверхности кластеров с обогащением поверхности атомами палладия.

Сообщалось о контролируемой структуре ядро/оболочка биметаллических кластеров Pd/Au путем использования боргидрида натрия, где связанный водород адсорбированный на поверхности наночастиц металла в ядре действует как восстановитель ионов второго металла для получения оболочки. Схема образования биметаллических кластеров структуры Pd(ядро)/Au(оболочка) аналогична представленной выше (Рис. 3.3) [17].

Коллоидно - дисперсные биметаллические кластеры готовили смешением двух типов наночастиц металлов в спиртовых растворах поливинилпирролидона. Получены БМК с различной структурой, охарактеризованной методами видимой спектроскопии и рентгеновской дифракции. Способность к образованию ядра убывает в ряду: Au>Pt>Pd>Rd [24].

Получены БМК платины и палладия одновременным восстановлением в спирте H_2PtCl_6 и хлористого палладия в присутствии поливинилпирролидона. Структура ядро-оболочка этих биметаллических кластеров подтверждена методом EXAFS [17, 25, 26].

Было обнаружено, что физическая смесь двух видов наночастиц металлов в дисперсии может спонтанно образовать биметаллический кластер со структурой ядро-оболочка [27].

Наночастицы никеля с размером 2-4 нм получены радиационно-химическим восстановлением перхлората никеля в смесях воды с изопропиловым спиртом в присутствии

полиакрилата натрия и поливинилсульфата. Нестабильные наночастицы Ni, легко окисляются кислородом, перекисью водорода, при взаимодействии с ионами серебра образуют устойчивые биметаллические кластеры серебро/никель [28, 29, 30].

Предложен метод синтеза пленок полиамидоимидов, содержащих моно-(Pd,Ag) и биметаллические (Pd/Ag, Pd/Pb, Pd/Cu, Pd/Co) кластеры. Восстановителем служил боргидрид натрия. Результаты изучения этих пленок методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции показали, что наночастицы имеют размер 1-3 нм с узким распределением [31-33]. В пленках полиэлектролитных комплексов получены биметаллические кластеры наночастиц [34].

Полимерные пленки рекомендуются для использования в мембранном катализе. В таблице приведен состав биметаллических кластеров в зависимости от условий приготовления.

Таблица 3.1 Зависимость состава БМК от условий приготовления, полиамидоимид, растворитель – N-винилпирролидон

№	Биметаллические кластеры	Состав кластеров	Исходные соли металлов	Время перемешивания, час
1	Pd/Ag	1:9	PdAc ₂ , AgBF ₄	2
2	Pd/Ag	3:1	PdAc ₂ , AgBF ₄	3
3	Pd/Ag	3:1	PdAc ₂ , AgAc	4
4	Pd/Pb	1:1	PdAc ₂ , PbAc ₂ ·3H ₂ O	16
5	Pd/Pb	9:1	PdAc ₂ , PbAc ₂ ·3H ₂ O	2
6	Pd/Cu	1:1	PdAc ₂ , CuCl ₂ ·2H ₂ O	4
7	Pd/Cu	1:1	PdAc ₂ , CuCl ₂ ·2H ₂ O	16
8	Pd/Cu	3:1	PdAc ₂ , CuCl ₂ ·2H ₂ O	16
9	Pd/Cu	9:1	PdAc ₂ , CuCl ₂ ·2H ₂ O	2
10	Pd/Cu	9:1	PdAc ₂ , CuCl ₂ ·2H ₂ O	16
11	Pd/Co	9:1	PdAc ₂ , CoCl ₂ ·6H ₂ O	2

Предлагается механизм образования пленок, включающих биметаллические кластеры наночастиц [31]: После смешения солей в растворе полимера возникает гомогенное распределение ионов металлов с образованием хелатов. Затем раствор выливается на стеклянную пластину и растворитель испаряется в течении 10-15 часов, давая метастабильную пленку, из которой при погружении в метанол или воду в течении нескольких часов полностью вымываются соли с растворением пленки. При погружении же пленки в метанольный раствор боргидрида натрия через несколько секунд цвет пленки сильно изменяется, например из коричневого в черный цвет для ацетата палладия.

Пленки, приготовленные на основе наночастиц палладия в различных растворителях, отличаются: в N-метилпирролидоне получают черные, а в тетрагидрофуране серебристые пленки. Образующиеся кластеры прочно хемосорбированы на полимере.

Легко обрабатываемый гибридный термоэлектрический материал был получен одновременным восстановлением хлористого висмута и этоксида теллура боргидридом в этаноле при 0 °С в присутствии поливинилпирролидона. Синтезированные биметаллические наночастицы имели средний диаметр 6,9 нм, причем они были низкокristаллическими и неустойчивыми на воздухе. Размер наночастиц растет при кипячении в этаноле до 18,4 нм. [8, 20].

Для увеличения размера исходных наночастиц, их устойчивости на воздухе и кристалличности они были подвергнуты тепловой обработке в различных спиртах при температурах кипения, причем, чем выше температура рефлюкса, тем больше размер наночастиц. Так в этиленгликоле при 198 °С диаметр частиц равен 60 нм по сравнению с этиловым спиртом, где размер частиц равен 14 нм. Таким образом можно контролировать размер и кристалличность (рентгеновская дифракция) наночастиц Bi_2Te_3 подбором времени тепловой обработки и температуры рефлюкса. Процесс формирования биметаллических кластеров

наночастиц Bi и Te методом одновременного восстановления с последующей тепловой обработкой можно представить следующим образом (Рис. 3.4):

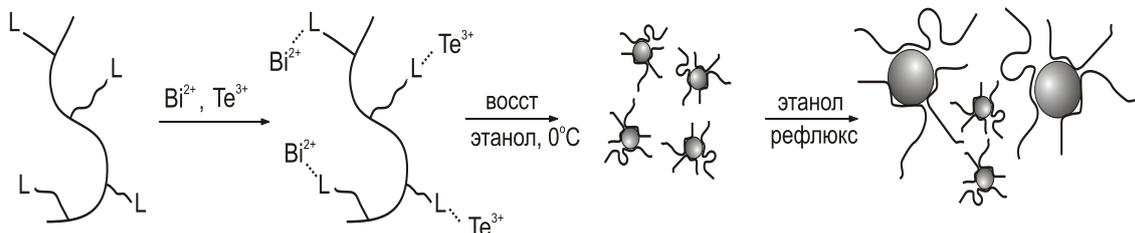


Рис. 3.4 - Схема получения БМК методом одновременного восстановления с последующей тепловой обработкой [11]

Показано усиление поверхностного плазмонного резонанса различных биметаллических кластеров, включающих золото, серебро, медь или алюминий. На основе этих кластеров со структурой сплавов созданы волоконно-оптические сенсоры. Использование биметаллических кластеров в оптоволоконных сенсорах оказалось более предпочтительным, чем монометаллических сплавов из чистых металлов [35, 36].

Обычно биметаллические кластеры наночастиц готовят методом последовательного восстановления. Приготовленные таким образом БМК золота и серебра показывают полосу плазмонного поглощения поверхностного металла (оболочка) для кластеров структуры ядро-оболочка, либо промежуточную полосу между полосами отдельными металлами в случае кластеров со структурой сплавов [37-40].

В работе [41] показано, что при добавлении ионов серебра к коллоидной дисперсии полимер-протектированных кластеров наночастиц золота наблюдается только постепенное усиление полосы плазмонного поглощения золота при 525 нм. без появления дополнительной полосы серебра. Отмечено, что наночастицы после добавления ионов серебра содержат только нульвалентные атомы Au и Ag в соотношении, соответствующем добавленному количеству. Существенно, что

восстановленные ионы серебра могут находиться во внутренней части кластеров наночастиц золота.

Когда ионы серебра и восстановитель добавляются к дисперсии наночастиц золота, в спектре наблюдается полоса плазмонного резонанса серебра. Если, наоборот, т.е. ионы золота и восстановитель добавляют к дисперсии наночастиц серебра, наблюдается полоса плазмонного поглощения золота [42].

Наночастицы металлов являются прогрессивными материалами нового типа для хранения водорода, причем изучены в этом отношении в основном монометаллические кластеры со структурой твердых растворов. В то время как биметаллические кластеры со структурой ядро-оболочка практически не исследованы. Авторами [43] изучены БМК палладия и платины со структурой ядро-оболочка и показано, что они могут хранить большее количество водорода, чем наночастицы палладия, хотя емкость хранения водорода для сплавов палладия/платины с любым содержанием платины меньше, чем таковая для палладия [44].

В [45] были изучены структура и водород-аккумулирующие свойства БМК наночастиц с ядром палладия и оболочкой из иридия или золота. Эти кластеры были получены восстановлением H_2PdCl_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ или H_2AuCl_4 в водно-этанольном растворе поливинилпирролидона. Размеры наночастиц, определенные методом просвечивающей электронной микроскопии, оказались равными 7, 9,2 и 8,4 нм. для Pd, Pd/Ir и Pd/Au соответственно. Методом рентгеновской дифракции показано, что решетки обоих БМК наночастиц расширяются. Количество адсорбированного водорода для биметаллических кластеров Pd/Ir и Pd/Au равно соответственно 0,50 и 0,11, что указывает на зависимость адсорбции от природы металла оболочки.

Методом одновременного восстановления NaBH_4 получены биметаллические кластеры наночастиц Ni/Pt [46] и Au/Pt [47] в воде в присутствии ПВПД. Смешением коллоидных растворов Ag и Au/Pt получены триметаллические частицы

Ag/Au/Pt с высокой каталитической активностью в реакции окисления глюкозы.

Полимер-протектированные биметаллические кластеры золота и платины со структурой ядро-оболочка были получены восстановлением в водно-спиртовых растворах поливинилпирролидона. Они были опробованы для индуцированной видимым светом реакции выделения водорода [48, 49]. В [50] сообщается о получении биметаллических суперструктур, стабилизированных блоксополимерами.

Синтезированы БМК с анизотропным ядром из гидроксида железа и оболочкой из наночастиц серебра или золота в присутствии стабилизатора полиэтиленгликоля [51]. Показано, что максимальный размер ядра равен 50 нм, а частиц, покрытых оболочкой Au или Ag толщиной 5-10 нм, достигает величины в несколько десятков нм. Показано, что композитные наночастицы устойчивы к агрегации в кровотоке и способны накапливаться в опухоли, что открывает перспективы для их использования в качестве термосенсибилизаторов в импульсной лазерной терапии злокачественных новообразований.

В [52-55] также получены биметаллические кластеры золота (серебра) и платины со структурой ядро/оболочка. Биметаллические частицы Pt_{ядро}/Ag_{оболочка} получены восстановлением серебра в водном растворе водородом в присутствии наночастиц Pt размером 9,5 нм [55]. Стабилизатором служил полиакрилат натрия. Размеры биметаллических наночастиц находились в пределах 12,0-16,5 нм в зависимости от числа слоев Ag (от 5 до 16) и соотношения Pt : Ag. Кривые распределения БМК по размерам унимодальные и достаточно узкие. Полученные БМК представляют собой ядро платины размером 9,5 нм с оболочкой толщиной 2,5-7 нм, включающей 5-17 атомных слоев серебра.

БМК наночастиц Ru(ядро)/Pt(оболочка) получены методом одновременного восстановления их органометаллических комплексов водородом в тетрагидрофуране в присутствии стабилизатора поливинилпирролидона в течение трех дней [56].

Полученные наночастицы изучены ПЭМ высокого разрешения, широкоугловым рентгеновским рассеянием, ИК, ЯМР и другими методами. Размер наночастиц составлял 2,8 нм при отношении Ru : Pt около единицы.

Исследованы наноскопическая структура и функции полимер-протектированных металлических кластеров. Полимеры координированы с металлокластерами химическими связями во многих точках. Хотя каждая из связей слаба, мультикоординация дает сильную химическую адсорбцию к поверхности металлического кластера [9].

Диаметр металлического кластера легко определяется методом просвечивающей электронной микроскопии, размер же всей частицы, включающей полимерную опушку (вуаль), определить трудно. Биметаллические кластеры со структурой ядро-оболочка были использованы для индуцированных светом электронных переходов [10].

Дисперсии биметаллического кластера железа и алюминия получены при восстановлении в присутствии аммониевой соли полиметакриловой кислоты [57]. Восстановлением гидразином в присутствии полиметилметакрилата получен композит железа и никеля с магнитными свойствами [58]. Биметаллический кластер наночастиц Au/Pt получен в водном растворе в присутствии мономера нафтона [59]

Устойчивые наносплавы самария и кобальта, проявляющие ферромагнитные свойства при комнатной температуре, были получены нагреванием раствора хлористого самария и ацетилацетата кобальта в присутствии поливинилпирролидона при 300 °С. Изменения в UV-VIS спектре во время синтеза наночастиц самария и кобальта показывают, что полоса поглощения при 250 нм, характерная для ионных частиц, исчезает через 2 часа нагревания, что свидетельствует о превращении ионных частиц в атомы металлов. Картина, полученная в просвечивающем электронном микроскопе, дает средний размер частиц около 33 нм с узким распределением по размерам. Состав полученных

биметаллических кластеров - SmCo_5 . Методом рентгеновской дифракции определена структура кристаллов, одинаковая с таковой сплавов SmCo_5 и идентичная структуре кристаллов CaCu_5 . Полученный композит обладает достаточно хорошими ферромагнитными свойствами при комнатной температуре и перспективен как материал для сверхплотной записи [8].

Получены наночастицы феррита-кобальта в гибридных мицеллах полистирол-блок-полиэтиленоксида и додецилсульфата натрия под действием меламина в водном растворе при комнатной температуре [60]. Методами ПЭМ и малоуглового рентгеновского рассеяния показано, что наночастицы феррита кобальта полидисперсны и их размер изменяется от 0,3 до 50 нм. Методом ферромагнитного резонанса показано, что полученные наночастицы обладают ферромагнитными свойствами, определена величина их коэрцитивной силы.

Синтезированы биметаллические кластеры SmCo , одновременным восстановлением и распадом $\text{Sm}(\text{acac})_3$ и $\text{Co}(\text{acac})_3$ в тетраэтиленгликоле в присутствии ПВПД. Структура БМК изучена методом просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции. Сплав SmCo является постоянным магнитом с сильной анизотропией, его ферромагнитные свойства выше, чем для наночастиц, протектированных низкомолекулярными лигандами. Слабая многоточечная координация ПВПД на SmCo может способствовать перестройке атомов сплава SmCo в кластеры наночастиц с кристаллической структурой, благоприятной для магнетизма. Такая перестройка электронных взаимодействий между атомами Sm и Co может улучшить стабильность структуры наночастиц и их магнитные свойства [19].

Биметаллические наночастицы железа и платины размером 2 нм синтезированы путем восстановления соответствующих ацетилацетонатов металлов в диоктиловом эфире. Они обладали выраженной магнитной анизотропией [61].

Методом одновременного восстановления синтезированы БМК кобальта и платины с использованием мультитиольных лигандов при комнатной температуре в водных растворах в присутствии серосодержащих производных полиметакриловой кислоты, полиэтиленгликоля и других полимеров. Полученные нанокластеры имеют размеры 7-54 нм и обладают суперпарамагнетизмом. Таким же образом возможно получение биметаллических кластеров Fe/Pt и Ni/Pt [62, 63]. Биметаллический кластер Pd/Fe, обладающий магнитными свойствами, был получен восстановлением в присутствии полимеров [63].

Большое число исследований посвящено каталитическим свойствам биметаллических кластеров наночастиц [1, 5, 11, 14, 64].

Оказалось, что биметаллические кластеры являются более активными катализаторами, чем соответствующие монометаллические. Так каталитическая активность биметаллических кластеров структуры ядро (Pt)- оболочка (Pd) зависит от состава кластеров в реакции парциального гидрирования 1,3-циклооктадиена в циклооктен. В этой реакции платина неактивна, а палладиевый кластер имеет высокую активность, активность же биметаллического кластера лежит между ними. Максимальная каталитическая активность соответствует составу кластера Pt/Pd=4/1 и выше каталитической активности палладиевого монокластера более чем в два раза. При мольном соотношении 4/1 биметаллический кластер имеет полную структуру ядро-оболочка, а именно 13 атомов платины образуют ядро, а 42 атома палладия окружают ядро одноатомным слоем, образуя оболочку, так что все атомы палладия, которые каталитически активны, располагаются на поверхности и окружают атомы платины, расположенные в центре кластера частиц, образуя ядро. Высокая каталитическая активность может быть объяснена электронным воздействием соседних атомов платины на поверхностные атома палладия. Получена зависимость нормализованной каталитической активности

(деленной на число атомов палладия) от содержания атомов Pd в кластере, некоторое отличие которой от теоретической авторы объясняют возможностью частичной агрегации атомов Pd в поверхности слоя, требуемой для активного катализа гидрогенизации [11].

Наночастицы PdAg₂ типа сплава получены восстановлением водорода или борогидридом гетеробиметаллического комплекса Pd(OOCMe)₄Ag₂(HOOCMe)₄ в водном растворе [65]. Показано, что средний размер наночастиц при восстановлении водородом составляет 1,7 нм, а борогидридом – 12 нм. Также отличается каталитическая активность биметаллических частиц в реакции восстановления метилвиологена: здесь «борогидридные» наночастицы обладают более высокой каталитической активностью, чем «водородные». Интересно отметить, что наночастицы PdAg₂ не катализируют реакцию разложения гидразина, в отличие от чистого серебра и наночастиц PdNi [66]. Таким образом, показано, что природа восстановителя оказывает существенное влияние на механизм формирования биметаллических наночастиц, их размер и каталитические свойства.

Получены биметаллические кластеры наночастиц Pd (ядро)/Ag (оболочка) восстановлением водородом гетерометаллического комплекса PdAg₂(AcO)₄(AcOH)₄ в присутствии стабилизатора – полиакрилата натрия с M = 2100 при комнатной температуре [67]. Методами ПЭМ и динамического рассеяния света определен средний размер наночастиц 1,7±0,4 нм, имеющих сферическую форму и узкое распределение. Показано, что наноккомпозит, как и палладий, проявляет каталитические свойства в реакции одноэлектронного восстановления метилвиологена водородом в щелочных водных растворах. Однако серебро в комбинации с палладием теряет способность инициировать реакцию разложения гидразина в водных растворах.

Несколько типов биметаллических кластеров благородных металлов со структурой ядро-оболочка а также монометаллические кластеры были использованы как

катализаторы индуцированной светом гидрогенизации в системах включающих Ru (II). Известно, что коллоидные дисперсии кластеров платины в этой реакции используются для выработки водорода [68].

Однако оказалось, что биметаллические кластеры, включающие платину, более активны, чем монометаллические кластеры, а биметаллические кластеры платины и рутения наиболее активны. Более того, скорость выработки водорода би- и монометаллическими кластерами благородных металлов почти пропорциональна скорости перехода электронов от метилвиологенового катион-радикала к металлическому кластеру в устойчивом состоянии. Высокая каталитическая активность БМК структуры ядро-оболочка приписывается локализации электронов из-за контакта двух различных элементов (рис. 3.5). Поверхность атомов с дефицитом электронов может легче принять электроны от метилвиологенового катиона-радикала чем нейтральная поверхность атомов ММК.

Биметаллические кластеры структуры ядро-оболочка имеют более высокую или низкую каталитическую активность по сравнению с монометаллическими кластерами в зависимости от природы металла в ядре или оболочке [69].

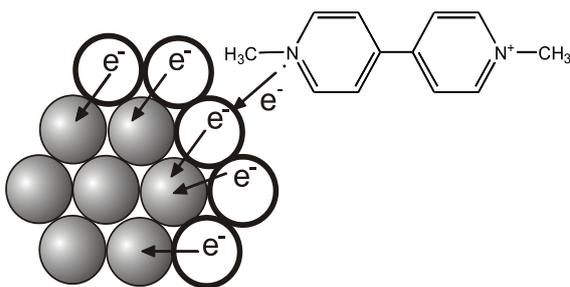


Рис. 3.5 - Электронный промотирующий эффект металла ядра на скорость перехода электронов от метилвиологенового радикала к поверхности металла [11]

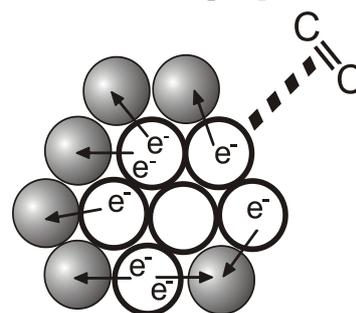


Рис. 3.6 - Электронный промотирующий эффект соседнего металла на каталитическую активность поверхностного металла в гидрировании олефинов [11]

В случае биметаллического кластера Ag/Rh (1/4) с серебром в ядре, приготовленного физическим смешением коллоидных растворов наночастиц двух металлов, он имеет более высокую каталитическую активность, чем монометаллический кластер родия того же размера. Это происходит благодаря описанному выше электронному воздействию ядра серебра на оболочку родия, что повышает каталитическую активность кластера.

Электронный дефицит оболочки родия в биметаллическом кластере может увеличить адсорбцию олефинов на поверхности оболочки родия и повысить каталитическую активность (рис. 3.6).

Это аналогично со случаем биметаллического кластера платины и палладия структуры ядро-оболочка, полученного одновременным восстановлением двух металлов [11]. Для БМК, состоящего из ядра серебра, покрытого оболочкой палладия, наоборот, каталитические центры палладия обогащаются электронами ядра серебра. В этом случае добавление небольшого количества серебра может снизить каталитическую активность палладия. Эта разница в поведении родия и палладия может быть легко объяснена различием в энергиях ионизации родия, серебра и палладия: $Rh < Ag < Pd$.

Обнаружено, что физическая смесь двух видов наночастиц металлов может самопроизвольно образовать биметаллический кластер со структурой ядро-оболочка. Это было подтверждено изменениями в видимом спектре поглощения дисперсии протектированных поливинилпирролидоном наночастиц серебра и родия, приготовленных отдельно. Структура ядро-оболочка биметаллического кластера была установлена методом просвечивающей электронной микроскопии. Предложен механизм образования биметаллического кластера, основанный на результатах EXAFS исследований. Повидимому, здесь происходит процесс самоорганизации [70].

Исследование методом калориметрии изотермического титрования процесса смешения дисперсий родия и серебра указывает на сильно экзотермическое взаимодействие.

В случае биметаллических кластеров со структурой случайных беспорядочных сплавов каталитическая активность растет при включении дополнительного элемента [71].

Для биметаллических кластеров меди и палладия роль катализатора выполняют поверхностные атомы меди в селективном гидрировании акрилонитрила в акриламид. В реакции же гидрирования диенов в моноены в роли катализатора выступают поверхностные атомы палладия биметаллического кластера Cu/Pd [72].

Инвертированные биметаллические кластеры со структурой ядро-оболочка также использовались для катализа гидрогенизации олефинов [73].

При покрытии ядра палладия большим числом атомов платины, число поверхностных атомов палладия снижается, приводя к снижению каталитической активности. При полном покрытии поверхностных атомов палладия атомами платины каталитическая активность практически не наблюдается. Напротив, если небольшое число атомов платины размещается на поверхности кластера палладия, нормализованная каталитическая активность поверхностных атомов палладия несколько возрастает по сравнению с каталитической активностью монометаллического кластера палладия.

Таким образом, поверхностные атомы платины, расположенные на кластерах палладия могут увеличить каталитическую активность оставшихся на поверхности атомов палладия из-за контакта их с атомами платины с последующей локализацией электронов (рис. 3.5).

Методом последовательного восстановления в водном растворе этиленгликоля в присутствии поливинилпирролидона при нагревании сначала PdCl_2 с добавлением в дальнейшем HAuCl_4 получены биметаллические частицы Pd/Au [74]. Аналогичным способом получены биметаллические кластеры

наночастиц Au/Co размером 25 нм в присутствии аминированного полистирола [75].

При последовательном восстановлении ионов палладия, а затем ионов золота в водно-этанольном растворе в присутствии поливинилпирролидона с молекулярной массой 40.000 образуются биметаллические кластеры золота и палладия (1/4) со структурой кластер в кластере. Большую роль играет последовательность операций. Если добавлять ионы золота к раствору ионов палладия, полученная коллоидная дисперсия палладия содержит больше монометаллических кластеров золота и палладия и обладает высокой каталитической активностью [76].

При добавлении же ионов палладия к раствору ионов золота получается биметаллический кластер состава 1:1 со структурой кластер в кластере с низкой каталитической активностью. Смешение готовых дисперсий монометаллических кластеров золота и палладия меняет их структуру в растворе при комнатной температуре, приводя со временем к образованию биметаллического кластера.

Методом одновременного восстановления платины и родия (или родия и золота) в присутствии полимерного протектора (поливинилпирролидон) в спиртовых растворах получены «настроенные» биметаллические катализаторы, нанесенные на суспензию силикагеля. Образование биметаллических кластеров наночастиц подтверждено методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции. Показано, что биметаллические кластеры платины и родия являются более активными и селективными катализаторами гидрирования цис-циклооктадиена до циклооктена, чем монометаллические кластеры наночастиц родия, полученных в тех же условиях [77].

Катализатором гидрогенизации олефинов являются поверхностные атомы палладия в биметаллическом кластере Cu/Pd со структурой беспорядочного сплава [71, 72].

Таким образом, полимеры играют важную роль не только как стабилизаторы кластеров наночастиц металлов, но также

определяют их структуру и функции. Каталитическая активность полимер-протектированного кластера зависит от его наноскопической структуры, которая включает окружающий полимер и металлические кластеры. Особенно наноскопическая или атомная структура биметаллического кластера важна для понимания каталитической функции полимер-протектированного кластера наночастиц [78, 79].

Полимер также регулирует форму и кристаллический тип в каталитических системах [80,81].

Биметаллический кластер платины и кобальта (3:1) был синтезирован в присутствии стабилизатора – поливинилпирролидона. Селективность такого биметаллического катализатора в процессе гидрирования коричневого альдегида в соответствующий спирт составляла 99,82% [82, 83].

Pd/Ni кластеры состава 3:2, 1:1 и 2:3 стабилизированные ПВПД получали кипячением в течении 2 часов растворов сульфата Ni и ацетата Pd в гликоле при 198°C. При Pd, Ni 1:1 образуются частицы биметаллических кластеров с триметаллические кластеры сплава с размером от 1,6 до 2,0 нм [84].

Каталитически активный биметаллический кластер Ni/Pd был получен в пропанольном растворе поливинилпирролидона, используя ацетат палладия и сульфат никеля [85].

Катализаторы на основе БМК Pd/Nd получают последовательными восстановлением в спиртовых растворах ПВПД или полиакрилата Na сначала Pd (ядро), затем добавляют соль неодима, атомы которого образуют оболочку БМК [86, 87].

Получены биметаллические коллоидные дисперсии родия-платины и родия-палладия со структурой ядро-оболочка, причем на место металла в ядре или оболочке влияет скорость его восстановления. Изучены каталитические свойства таких биметаллических кластеров в реакции гидрирования о-хлорнитробензола [88].

Показано, что металлические наночастицы, полученные из комплексов полимер- ион металла, достаточно устойчивы для работы в качестве активных катализаторов гидрогенизации олефинов [16].

Полимер - протектированные биметаллические кластеры меди и никеля, имеющие структуру сплавов наночастиц обоих металлов оказались каталитически более активными, чем соответствующие монометаллические кластеры [78, 89].

Получены БМК Pd/Pt и Pd/Au с $d=1,5$ нм и $d=3,4$ нм соответственно с использованием PdCl_2 и H_2PtCl_6 или HAuCl_4 в присутствии ПВПД в смеси вода-этанол, в метаноле или облучением видимым светом. [90].

Биметаллические кластеры структуры ядро – оболочка являются активными катализаторами селективного парциального гидрирования диенов. Биметаллический кластер Pd/Pt был получен методом рефлюкса при 95°C в водно-спиртовом растворе ПВПД в течение часа. Образуется коллоидный раствор желто-коричневого цвета, в УФ-спектре исчезает полоса 260 нм и образуется широкий хвост [90, 91].

Биметаллические кластеры платина (ядро)/серебро (оболочка) размером 11-16 нм получены последовательным восстановлением платины в растворе, а серебра – каталитически в присутствии водорода. Ядро платины имеет размер около 9,5 нм, а оболочка – 2,5-7 нм (5-17 слоев серебра) [92].

Биметаллические кластеры меди и палладия, протектированные полимерами, были получены из биметаллических гидроксидов [48, 93].

Биметаллические наночастицы медь (ядро) – серебро (оболочка) были приготовлены методом двухстадийного полиольного процесса восстановления в этиленгликоле в присутствии поливинилпирролидона при повышенной температуре. На первой стадии раствор ацетата меди продувался азотом для удаления кислорода при 110°C , затем температура поднималась до 196°C . После образования ядра кластера меди добавляли раствор нитрата серебра.

Полученный после центрифугирования при 13 000 об/мин осадок отделялся и редиспергировался в воде. Размер частиц был равен 59 ± 11 нм и 81 ± 13 нм [94].

Биметаллический кластер Ag/Cu с размером около 100 нм получен полиольным методом в этиленгликолевом растворе ПВПД с ММ = 55000 со 100%-ным выходом [95].

Биосовместимые биметаллические кластеры наночастиц были получены с использованием белка – бактериальной аминопептидазы – в качестве стабилизатора [96]. Размер полученных наночастиц составлял от 1,1 до 2,8 нм. Магнитные свойства БМК существенно зависят от их размера: частицы с размером 1,1 нм являются суперпарамагнетиками с высокой анизотропией при комнатной температуре; частицы с размерами 2,1 и 2,8 нм проявляют ферромагнитные свойства при температурах ниже блокирующей (5К). Коэрцитивность и намагничиваемость частиц также зависят от температуры. Благодаря биосовместимости полученные БМК перспективны для биомедицинского применения.

Синтезированы БМК серебро/ртуть, стабилизированные полиэтиленимином. Изучен плазмонный резонанс и показано, что его полоса поглощения находится между полосами серебра и ртути [97].

Интересные результаты получены для биметаллических кластеров золота и платины в водном растворе термочувствительного полимера-полиизопрпилакриламида в качестве стабилизатора коллоидной дисперсии. Изучены каталитические свойства этих кластеров. Показано большое влияние повышения температуры на каталитическую активность такой системы вследствие перехода макромолекул полиизопрпилакриламида из развернутого в сжатое состояние [98].

Одновременное восстановление ионов золота и платины в спиртовых растворах поливинилпирролидона в спирте, бромбензоле, ксилоле, метилизобутилкетоне и 2-этоксиэтаноле ведет к образованию биметаллических кластеров наночастиц со структурой ядро-оболочка [99, 100]. Структура кластеров

регулируется редокс-потенциалом металлов и стабилизирующей способностью полимера. Если разница в этих обоих свойствах двух элементов неподходящая, то структура ядро-оболочка не образуется, а формируется БМК типа кластер в кластере или беспорядочная структура, приводящая к образованию смеси или сплава металлов.

Биметаллический кластер платина (ядро)/палладий (оболочка) соотношением Pt:Pd =1:4 состоит из моночастиц платины с размером 1.4нм, содержит 13 атомов платины. Оболочка состоит из атомного слоя палладия, содержащего 42 атома [101].

Этот биметаллический кластер в 3 раза активнее в гидрировании 1,3 циклооктадиена, чем монометаллический кластер палладия того же размера [5].

Это является следствием того, что ядро платины производит электронный эффект на поверхностные атомы палладия, являющиеся активными центрами катализатора. Таким образом структура ядро-оболочка играет очень важную роль в процессе катализа.

Биметаллические кластеры Pd и Te, стабилизированные поливинилпирролидоном были получены следующим образом. Сначала этоксид теллура и полимер были растворены в этаноле. Добавление раствора боргидрида натрия привело к образованию полимер протектированных наночастиц теллура. Сухие наночастицы теллура были затем растворены в воде с добавлением нитрата палладия при перемешивании. Частицы БМК имели диаметр 7-22 нм. по данным просвечивающей электронной микроскопии, причем чем больше отношение Pd/Te, тем меньше размер частиц кластера. Сплавы Pd/Te, приготовленные при соотношениях 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 и 5:1 были использованы как катализаторы окисления бензола в фенилацетат и фенол. Наибольшая каталитическая активность наблюдалась для частиц БМК, содержащих 92% Pd, и была в 3 раза выше, чем для полимер протектированных частиц чистого палладия [102].

Моно- и биметаллические коллоидные дисперсии благородных металлов в толуоле, стабилизированные сополимером стирол-винилпиридин изучены методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции. Полученные кластеры наночастиц были использованы в качестве катализаторов гидрирования циклогексена, цикlopентадиена и циклогексадиена [103].

Таким образом дизайн биметаллических кластеров наночастиц металлов играет важную роль в создании активных центров катализатора.

В последнее время наряду с биметаллическими получены триметаллические кластеры наночастиц металлов [15, 104].

Триметаллические кластеры получены в водных растворах ПВС, ПЭИ из AgNO_3 , NaAuCl_4 и K_2PdCl_4 [105].

Восстановлением AuCl_3 , Na_2PtCl_6 и AgNO_3 нитратом аммония в присутствии желатина, ПВС, сополимера МК-С получены нанокластеры [106].

Использован метод физического смешивания наночастиц различных металлов или метод самоорганизации. Процесс идет в мягких условиях. Триметаллические кластеры образуются путем покрытия биметаллических кластеров третьим металлом без разрушения структуры ядро-оболочка биметаллического кластера. Макромолекулы играют важную роль в конфигурации и стабилизации структуры наночастиц. Биметаллизация и триметаллизация наночастиц улучшают свойства исходных наночастиц металлов [4].

Тройные структуры типа ядро-оболочка были получены комбинацией восстановления связанным водородом боргидрида натрия и одновременного восстановления в спиртах с процессом физического смешения (самоорганизация) [107, 108].

Были получены ТМК палладий/серебро/родий со структурой ядро-оболочка и испытаны в качестве катализаторов гидрирование олефинов.

Сначала был синтезирован БМК Au/Pt одновременным восстановлением в спиртах в присутствии ПВПД, затем полученная дисперсия Au/Pt (1/4) была смешана с дисперсией, содержащей 4-х кратное количество родия, полученной таким же образом. В результате процесса самоорганизации получен триметаллически кластер Au/Pt/Rh (1:4:20) (рис.3.7) [104].

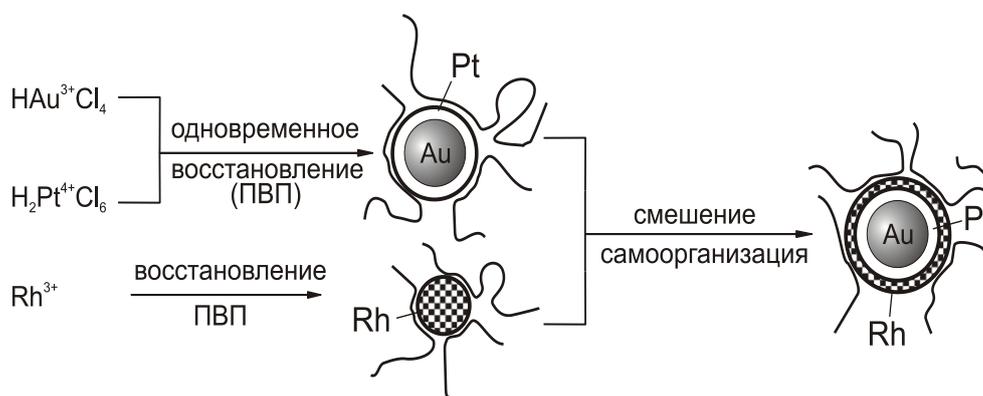


Рис. 3.7 - Схема получения ТМК комбинацией методов одновременного восстановления и самоорганизации [104]

Электронномикроскопические снимки показывают, что триметаллические кластеры достаточно малы по размерам и имеют узкое распределение, характерное для процесса самоорганизации. Результаты просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и ПЭМ с фильтрацией энергии подтверждают тройную структуру кластера золота (ядро) – платина (промежуточный слой) – родий (оболочка). Приготовленные таким комбинированным методом триметаллические кластеры обладают более высокой каталитической активностью не только чем любой вид монометаллического или биметаллического кластеров, но и триметаллического кластера, приготовленного другим методом, например, физическим смешением наночастиц родия и кластера серебро/платина [107].

Образование тройных структур ядро-промежуточный слой-оболочка было подтверждено в случае триметаллических кластеров Pt(ядро)/ Pd (промежуточный слой)/ Rh(оболочка) и

Pt(ядро)/ Ag (промежуточный слой)/ Rh(оболочка), приготовленных путем самоорганизации [107].

Стабилизированный поливинилпирролидоном кластер Pd/Ag/Rh (1:2:36) имеет размер 3.5 нм, в то время как исходный биметаллический кластер Pd/Ag (1:2) с инвертированной структурой ядро-оболочка и наночастицы чистого родия имеют размеры 6,8 и 2,5 нм соответственно. Каталитическая активность триметаллического кластера Pd:Ag:Rh, приготовленного с использованием метода самоорганизации самая высокая среди моно-, би-, и три металлических кластеров наночастиц полученных другими методами.

Нужно отметить, что триметаллические кластеры с меньшими размерами имеют более высокую каталитическую активность чем ТМК больших размеров. Значение имеет также молярное отношение компонентов кластеров. Взяв БМК с инвертированной структурой Pd/Ag (1:2) с $d = 2,5$ нм., получен ТМК с наивысшей каталитической активностью при молярном соотношении палладий/серебро/родий равном 1:2:13,5.

Таким образом, синтез кластеров наночастиц высшей иерархии – биметаллических и триметаллических – расширяет возможности варьирования их свойств, в том числе каталитических, магнитных, спектральных и др. [8, 20, 37, 108-112].

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 3

1. Toshima N., Yonezawa T., Kushihashi K. Synthesis of bimetallic clusters with core-shell structure and their catalytic properties // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1993, V.89, P.25-37
2. Toshima N. in Nanoscale Materials, L.M.LisMarzan, P.V. Kamat (Eds.) Kluwer Acad. Publ., Boston, 2003, P.77-96
3. Toshima N. in Fine particles-synthesis, characterization, grows mechanism. T. Sugimoto, (Ed), NY., 2004, p.430-459
4. Yonezawa T., Toshima N. Synthesis of bimetallic clusters protected by polymers //J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1995, V.91, P. 4111
5. Toshima N.,Harada M., Yonezawa T. et al. Synthesis and catalytic activity of bimetallic cluster Pt/Pd with core-shell structure// J. Phys.Chem. 1991, V.95, P.7448.
6. Toshima N., Yonezawa T. Polymer-protected bimetallic clusters// New J.Chem, 1998, V.22, P.1179
7. Lee A.F., Baddaley C. S., Hardacre C. // Structural and catalytic properties of novel Au/Pd bimetallic colloid particles: EXAFS, XRD ad acetylene coupling // J. Phys.Chem. 1995 V.99, P. 60-96
8. Toshima N. Macromolecula-metal nanoparticle complexes for novel development of information technology and energy conversion//Macromolec. Symp. 2006, V.935, P.1-8
9. Toshima N. Nanoscopic structure and function of polymer-protected metal clusters. 8 IUPAC Int. Symp. Macromolecule - Metal Complexes, Tokyo, 1999, abstr.P.24
- 10.Toshima N. Core/shell-structured bimetallic nanocluster catalysts for visible light-induced electron transfer// Pure Appl. Chem, 2000, 72, N ½ , 317-325
- 11.Toshima N. Nanoscopic structure and function of polymer-protected metal clusters // Macromol. Symp. 2000, V. 156, P.45
12. Hirai H., Toshima N. Tailored metal catalysts. Iwasawa Y (Ed), Reidel Publ., Dordrecht, 1886, P.87
13. Литманович О.Е. Закономерности взаимодействий макромолекул с наночастицами металлов и псевдоматричный

синтез золь полимер- металлических наноконпозитов // Высокомол. соед. 2008, Т. А 50, с.1370

14. Toshima N. in Macromolecular nanostructured materials. 2004, Ch.3.3., P.182

15. Toshima N. Capped bimetallic and trimetallic nanoparticles for catalysis and information technology// Macromol. Symp. 2008, V.270,P.27

16. Hirai H., Nakao Y., Toshima N. et al. Catalytic activity of bimetallic clusters with core-shell structure// Chem. Lett., 1976, P. 905

17. Wang Y., Toshima N. Inverted bimetallic clusters of platinum and palladium with core-shell structure //J. Phys.Chem.. 1997,V.101, 5301

18. Bradley J.S., Hill E.W., Chadet B. Surface chemistry on colloidal metals //Langmuir. 1995, N3, P.693.

19. Bradley J.S. in Clusters and Colloids, Schmidt G. (Ed) Weinheim VCH, 1993, P459

20. Watanabe N., Toshima N. Synthesis of colloidal bismuth telluride nanoparticles by reduction with sodium tetrahydroborate using protective polymer // 11 IUPAC Int.Symp. MMC – 11, Pisa, Italy, 2005, abstr. P.65

21. Bradley J.S., Hill E.W., Klein C. Surface chemistry of transition metal colloids // Chem. Mater. 1993, V.5, P.254

22. Bradley J.S., Hill E.W., Millar J.M. Colloidal palladium-copper alloys stabilized by polyvinylpirrolidone. 10 Int. Congress on Catalysis, Budapest, 1992, P. 969-979

23. Bradley J.S., Via A.H., Bonneviot L. Hile E.W., Chem Mater. 1996, 8, 1985

24. Toshima N. Polymer –protected bimetallic clusters with various alloying structures// Macromol. Symp. 1996, 105, P.111-118

25. Toshima N., Kushihashi K., Yonezawa T., Hirai H. Synthesis of Pt/Pd bimetallic nanoclusters //Chem Lett. 1989, P. 1769

26. Harada M., Asakowa K., Ueki Y., Toshima N. Investigation of polymer- protected Pd/Pd bimetallic clusters by EXAFS// J. Phys. Chem. 1992, V. 96, p.4927

27. Hirakawa K., Toshima N. Bimetallic cluster formation at physical mixing two metals dispersions// Chem. Lett. 2003, V.32, P.78
28. Ершов Б.Г. Радиационно - химическое восстановление никеля в водно- спиртовых растворах// Изв. РАН, Серия хим. 2000, N10, 17 33
29. Ершов Б.Г., Абхалимов Е.В. Коллоид. журн. 2009, Т.71, №4, с.486
30. Gleiter H.// Acta Mater.2000, V.48, P.1-29
31. Troger.L., Hurnefeld H., Hunes S. et al. Structural characterization of catalytically active metal nanoclusters in poly(amide imide) films with high metal loading //J. Phys. Chem.B. 1997, V.101, P.1279
32. Fitsch D., Painemann K.V. Poly(amide imide) films, containing metal nanoclusters as membranes //J. Membr. Sci, 1995, V.99, p. 29
33. Fitsch D., Painemann K.V. Catalytic activity of membranes on the base of poly(amide imide) films, containing metal nanoclusters // Catalysis Today 1995, V.25, p. 277
34. Rahim M.A. et al //J. Mater. Chem. – 2011. – V.21 (32). – P.11831
35. Sharma A.K. Gupta B.D. Fibre-optic sensor based on surface plasmon resonance with Ag-Au alloy // Nanotechnology, 2006,V.17,N1, P.124-131
36. Sharma A.K., Mohz C.S. On the performance of surface plasmon resonans based fibre-optic sensor with different bimetallic nanoparticle alloy combination //J. Phys.D. Appl. Phys. 2008, V.41, P.55 106
37. Wilson O.M., Scott R.W., Garsia-Martinez J.S. Plasmon absorbtion resonance of bimetallic clusters of Ag-Au nanoparticles // J.Amer.Chem. Soc., 2005, V.127, P.1015
38. Hodak J.H., Henglein A., Giersig M. Au-Ag Bimetallic clusters plasmon surface resonance // J. Phys. Chem. 2000, V.B 104, P. 11708

39. Selvakannan P.R., Swami A., Srisadhiyana-Zayanan D. et al. Bimetallic clusters plasmon surface resonance// *Langmuir*, 2004, vol. 20, P 7825
40. Sznova-Sloufova L., Vlckova B., Bastl Z. et. Al. Plasmon absorption resonance of bimetallic clusters // *Langmuir*, 2004, vol. 20, P 3407
41. Morita N., Yan H., Toshima N. Formation of Au-Ag nanoparticles by an extraordinary way. 12 JUPAC Int. Symp. Macromolecular complexes, Fukuoka, Japan, 2007, P.80.
42. Yang. J., Lee J.Y., Too H.P. Plasmon absorption resonance of Au-Ag nanoparticles bimetallic clusters// *J. Phys. Chem.* 2005, V.B 109, P.19208
43. Yamanchi M., Kitegawa H. Hydrogen-storage materials on the base of metallic nanoparticles clusters// *Synth. Metals*, 2005, V. 153, P.353
44. Moysan I., Paul-Boncour V., Thiebants et al. Hydrogen-storage capacity of palladium // *Alloys and comp.* 2001, V.322, P.14
45. Kobayashi H., Yamanchi M., Kitegawa H. Control of hydrogen-storage capacity for Pd/M dimetallic nanoparticles with shell metals (M=Ir, Pt, Au).12 IUPAC Int. Symp. MacroMolecular Complexes, Fukuoka, Japan, 2007, P.89
46. Sun G. et al // *J. Mater. Chem.* – 2011. –V.21 (6). – P.1925
47. Toshima N., Zhang H. Polymer protected Au-containing bi and three-metallic nanoparticles as novel catalysts for glucose oxidation// *Abstracts of IUPAC Int.Symp. MMC-14, Helsinki – 2012.* – P.49
48. Toshima N. Preparation of polymer-protected gold/platinum bimetallic clusters and their application to visible light-induced hydrogen evolution// *Chem. Lett*, 1993, P.1611
49. Toshima N., Yonezawa T. Polymer-protected bimetallic clusters// *Macromol. Symp.* 1992, N 59, P. 281-295
50. Bockstella M.R. et al // *J.Mater.Chem.* – 2010. – V.20 (42). – P.9339
51. Дементьева О.В., Филиппенко М.А., Карцева М.Е. и др. Синтез анизотропных наночастиц со структурой ядро-оболочка и перспективы их использования в лазерной терапии

опухолей//Росс.нанотехнологии. – 2012. – Т.7. - №9-10. – С.78-85

52. Liz – Mazzan L.M., Philipse A.P. J. Phys. Chem. 1995, V.99, P.15120

53. Schmid G., West H., Mehles H., Lehnezt A. Inorg.Chem. 1997, V.36, P.891

54. Mulvaney P., Giersig M., Henglein A. J. Phys. Chem. 1993, V.97, P.7061

55. Ершов Б.Г., Абхалимов Е.В., Высоцкий В.В., Ролдугин В.И. Получение наночастиц Pt_{core}/Ag_{shell}: каталитическое восстановление ионов Ag⁺ водородом//Коллоид.журнал. – 2010. – Т.72. - №2. – С.171-176

56. Lara P., Kasanove M.-J., Lecante P. et al. Segregation at small scale: Synthesis of core-shell bimetallic RuPt nanoparticles // J. Mater.Chem.–2012.–V.22 (8). – P.3578-3584

57. Go Xing Zhu. Fe/Al dispersions stabilized by ammonium polymethacrylate РЖХ, 2005, 17Т 296

58. Go Xing Zhu. Composite of polymethylmethacrylate and Fe/Ni with magnetic properties// Chem. Lett. 2005, V.34, p.1680

59. Toshima N. et al.//Chem.Lett. – 2011. – V.40. - №10. – P.1095

60. Логинова Т.П., Лыхина О.В., Юданова Е.А. и др. Синтез и исследование свойств наночастиц феррита кобальта в гибридных мицеллах полистирол-блок-полиэтиленоксида и додецилсульфата натрия// Высокомол.соед. – 2010. – Сер.А. – Т.52. - №8. – С.1458-1465

61. Elkins K.E., Vedantam T.S., Liu J.P. et al. Ultrafine Fe/Pt nanoparticles prepared by chemical reduction method // Nano Lett. 2003, V.3, P. 1647-1649

62. Le Trong Lu, Le Duc Tung, James Long et al. Syntesis of Co/Pt bimetallic nanoclusters using multitiol ligands // J.Mater. Sci. 2009, V.19, P.60-23

63. Zhu L., Breadley. «Synthesis of Bimetallic Clusters Pd/Fe with magnetic properties», J.Catal., 1997, V.167, P.412

64. Teranishi T., Toshima N. Catalysis at nanoparticle surface. N.Y., Marsel Dekker.- 2003. - Ch.11.- P.379

65. Абхалимов Е.В., Соловьев Р.Д., Ершов Б.Г. и др. Наночастицы PdAg₂ в водном растворе//Коллоидный журнал. – 2012. – Т.74. - №4. – С.435-440
66. Ананьев А.В., Ершов Б.Г., Абхалимов Е.В. //Доклады Академии Наук. – 2010. – Т.433. – С.773
67. Ершов Б.Г., Абхалимов Е.В., Ананьев А.В. Смешанные биметаллические наночастицы палладия с серебром в водном растворе//Доклады Академии Наук. – 2011. – Т.439. - №5. – С.621-624
68. Toshima N., Hirakawa K. Bimetallic clusters with core-shell structure as catalysts in reaction of hydrogen evolution// Polym. J. - 1999. - V.31. - P. 537
69. Toshima N., Yau H., Shiraishi Y. in Metal Nanoclusters in Catalysis and Material Sciences, Elsevier. – 2008.- Ch.8. - P. 49-75
70. Toshima N., Kanemazu M., Shiraishi Y. Calorimetric titration of mixing process of Rh and Ag dispersions // J. Phys. Chem. 2005, V.B109, P. 163-261
71. Toshima N., Wang Y. Bimetallic clusters Cu/Pd with random alloy structure and their catalytic activity// Langmuir 1994, V.10, P. 45-75
72. Wang Y., Liu H. J., Toshima N. Synthesis of bimetallic clusters Cu/Pd and their catalytic function//J. Phys. Chem. 1996, V.100, P. 19533
73. Toshima N., Shiotsuka A., Shiraishi Y. Catalytic properties of inverted bimetallic clusters with core-shell structure in hydrogenization reaction. 218 ACS Nat. Meet., New Orleans, 1999, P. 143
74. Ferrer D., Torres Kastro A., Gao X. et al. Three-layer core/shell structure in Au/Pd bimetallic nanoparticles// Nano Lett. 2007, V.7, P.1701-1705
75. Kim B.Y., Yu S.H., Kim H.S. et al //J.Mater.Chem. – 2011. – V.21 (37). – P.14163.
76. Harada M., Asakura K., Toshima N. Bimetallic clusters with cluster in cluster structure// J. Phys. Chem. 1993, 97, 5103

77. Wang Y., Liu H. Preparation and immobilization of polymer-protected bimetallic colloids// Polym. Bull. 1991, N1, P.139-144
78. Toshima N., Lu P. Synthesis and catalytic function of bimetallic clusters with random alloy structure// Chem Lett. 1996, P. 729
79. Lu P., Teranishi T., Asakura K., Miyake M., Toshima N. Catalytic activity of bimetallic clusters with statistical alloy structure// J.Phys. Chem. 1999, V.103, p.15103
80. El-Sayed M.A. Catalytic active systems on the base of polymer-metal composites // Acc. Chem.Pes. 2001, V. 34, P. 257
81. Ziang Y., Wu Z., Liu D. et al. Catalytic activity of polymer-metal Nanoclusters// Nano Lett. 2006, V.6, P. 2990
82. Wei-Yon Yu, Yuan Wang, Han Fan Lin, Wen Zheng. Bimetallic cluster Pt/Co stabilized by polyvinylpyrrolidone //Polym. Adv. Tech. 1996, N8, P.719-722
83. Yu W., Wang Y., Liu H., Zheng W. Polymer-protected Pt/Co bimetallic clusters // J.Catal., A. 1996, vol 112, P.105
84. Toshima N., Lu P.// Chem. Lett. 1996, 729
85. Toshima N. Bull. Chem. Soc. J. 2000, V.73, P.751
86. Teranishi T., Nakata K., Miyake M., Toshima N.//Chem. Lett. 1996, 277
87. Teranishi T., Nakata K., Miyake M., Toshima N.// React. Funct. Polymer, 1998, 37, III
88. Liu M., Yu W., Liu H. Preparation and characterization of polymer stabilized Rh/Pt and Rh/Pd bimetallic colloids //J. Coll. Interface Sci. 1999, V.214, P.231-237
89. Toshima N. Nanoscopic structure and function of polymer-protected metal clusters// J. Macromol. Sci. A, 1990, N 9/11, 1225-1238
90. Toshima N., Liu H, Chem. Lett, 1992, 1225
91. Toshima N., Yonezawa T., Kushihashi K. J. Catalytic activity of bimetallic clusters with core/shell structure// J.Chem. Soc. Faraday. Trans. 1993, V.89, P.25-37
92. Ершов Б.Г., Абхалимов Е.В., Высоцкий В.В., Ролдугин В.И. Коллоид.журнал, 2010, 72, № 2, С.171

93. Toshima N. Wang Y. Polymer-protected Cu/Pd bimetallic clusters from bimetallic hydroxides// *Adv. Mater.*, 1994, N3, 245-247
94. Tsuji M., Hikmo S., Sano Y., Horigowe N. Preparation of Cu/Ag nanoparticles using two-step polyol process under bubbling of N₂ gaz // *Chem. Lett.* 2009, V.38, P. 518-519.
95. Tsuji V., Hikino S., Tanaba R.//*Chem.Lett.* – 2010., V.39., № 4, P.334
96. San B.H., Sanghyun L., Moh S.H. et al.// *J.Mater.Chem.* – 2013. – V.B.1. – P.1453-1460
97. Henglein A., Brancewicz C. Syntheses of Ag-Hg bimetallic nanoclusters and its plasmon resonance// *Chem. Mater.* 1997, V.9, P.2164
98. Chun-Wei Chen., Akashi M. Temperature-responsive catalytic activity of polyisopropylacrylamide-protected Au/Pt bimetallic nanoparticles in aqueous solutions// *Polymer.Adv.Tech.* 1999, N1-2, P. 127-133
99. T.Yonezawa, N.Toshima. Bimetallic clusters of aurum and platinum with core-shell structure// *J.Mol.Catal.* 1993, V.83, 167
100. Tsuji M., Miyamae N., Lim S. et al. Crystal structure and growth mechanisms of Au/Ag core/shell prepared by microwave – polyol method // *Crystal Growth Des.* 2007. V.7, P. 311-320
101. Toshima N., Yonezawa T., Harada M et al. Synthesis of Pd/Pt bimetallic clusters with alloy structure// *chem.. Lett* 1990, P.815.
102. Sannomiya M., Watanabe N., Toshima N. Creation of PVP – protected PdTe nanoparticles and their application to oxidation catalyst 12 JUPAC Int. Symp. Macromolecular complexes, Fukuoka, Japan, P.92.
103. Seregina M.V., Bronstein L.M., Platonova O.A., Chernyshov S.M. Preparation of noble-metal colloids in block copolymer micelles and their catalytic properties in hydrogenation// *Chem.Mater.* 1997, N4,P.923-931
104. Toshima N., Ito R., Matsushita T., Shiraishi Y. Triple metallic clusters// *Catalysis Today*, 2007, V.122, P. 239
105. Kumat P. *J.Phys.Chem.B.*1998, V.102, P.3223
106. Frens G. *Nature*, 1973, V.20, P.241

107. Matsushita T. Toshima N., Triple metallic clusters prepared by selforganization method // Bull.Chem.Soc.J.2007,V.80 p.1217

108. Matsushita T., Shiraishi Y., Toshima N. Core-shell structured Pd/Ag/Ph trimetallic nanoparticles preparation and catalysis for hydrogenation of olefine. 12IUPAC Int. Symp. MMC-10, Moscow, 2003, abstr. P.30

109. Toshima N. Capped Bimetallic and Trimetallic nanoparticles for catalysis and information technology// 12 IUPAC Int. Symp. Macromolecular Complexes, Fukuoka, Japan, 2007, abstr. P.73.

110. Toshima N., Teranishi T. In catalysis and electrocatalysis at nanoparticle surfaces. A.Willkowski, E.R.Sarimone, C.C.Vayenas. N.Y.M.Denner, (Eds), 2003, Ch 11, p.379

111. Бектуров Е.А. Моно-, би- и триметаллические кластеры наночастиц //Известия НТО КАХАК. – 2009.- №1 (23). – С.64-69

112. Сейлханова Г.А., Оспанова А.К., Ашимхан Н.С., Бектуров Е.А. Получение нанокompозитов полимер-золото в тройной системе полиакриламид- Au^{3+} -трилон Б//Тезисы Междунар.междисциплинарного симпозиума «Нанотехнология и ноосферология в контексте системного кризиса цивилизации». Симферополь-Ялта. – 2011. – С.55-56

ГЛАВА 4. ПОЛИМЕР-ПРОТЕКТИРОВАННЫЕ И ГЕЛЬ-ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ МЕТАЛЛОВ

В последние годы совместными усилиями химиков и физиков созданы различные типы наномасштабных структур, включающих в состав строительных блоков наночастицы металлов в комбинации с функциональными полимерами. Широкомасштабное проведение фундаментально-прикладных исследований с целью разработки инновационных материалов и технологий, в особенности наноматериалов и нанотехнологий, является актуальной задачей для республики и представляет большой научно-практический интерес.

Перспективными и малоисследованными полимерными матрицами для иммобилизации наночастиц металлов являются нано-, микро- и макропористые гидрогели неионного, анионного, катионного и амфотерного характера. Пространственно (трехмерно) сшитые макромолекулы, содержащие функциональные группы различной природы могут изменять размеры, форму и морфологию непрерывным образом или по принципу «все или ничего» (явление коллапса) при варьировании внешних факторов, в число которых входят температура, pH среды, ионная сила раствора, смесь водно-органических растворителей. Это, в свою очередь, позволяет тонко регулировать структуру и свойства иммобилизованных в матрицу гидрогелей наночастиц и контролировать их архитектуру. Кроме того, матрица гидрогеля может служить своего рода «микрореактором», с помощью которого удастся осуществить обменные, окислительно-восстановительные, каталитические и другие типы реакции.

В настоящее время на основе гидрогелей и благородных металлов получены различные типы наноструктурных полимер-иммобилизованных нанокатализаторов, обладающих высокой селективностью и стабильностью действия. Иммобилизация наночастиц металлов, стабилизированных водорастворимыми полимерами, в матрицу гидрогелей представляет большой интерес с точки зрения создания каталитических систем,

моделирующих действие металлоферментов, а также гетерогенизированных гомогенных катализаторов, способных ускорять реакции разложения, гидрирования, окисления, изомеризации и т.д.

Необходимость стабилизации наночастиц металлов полимерами с последующей иммобилизацией их в матрицу гидрогелей продиктована тем, что зачастую наночастицы, имеющие большую величину избыточной поверхностной энергии, могут мгновенно пассивироваться за счет адсорбционных процессов, либо коагуляции.

К настоящему времени известны два способа получения наночастиц металлов, стабилизированных полимерными веществами. Первый способ состоит в получении коллоидных частиц металлов путем термической обработки водно-органической смеси солей благородных металлов и гидрофильных полимеров. Однако, полученные таким путем коллоидные растворы неустойчивы и склонны к агрегации и осаждению при хранении. Второй способ заключается в сорбции ионов благородных металлов, таких как золото, палладий, платина, родий гидрогелями, затем восстановлении их в объеме гидрогеля до нульвалентного состояния восстанавливающими агентами (например, водородом, гидразином, борогидридом натрия или алюмогидридом лития). Главным недостатком этого способа является свободная миграция наночастиц в объеме геля и их вымывание в окружающую среду из-за больших размеров пор сетки.

Комбинация преимуществ этих двух методов позволяет стабилизировать наночастицы металлов гидрофильными полимерами и в последующем иммобилизовать их в матрицу гидрогелей с целью предотвращения миграции и вымывания наночастиц металлов. При использовании в качестве гидрогелевой матрицы рН- и термочувствительных гидрогелей, способных изменять свои объемно-фазовые свойства в зависимости от внешних стимулирующих факторов, удастся тонко регулировать морфологию и размеры пор пространственной сетки, что в конечном итоге может привести к

целенаправленному управлению поведением наночастиц металлов.

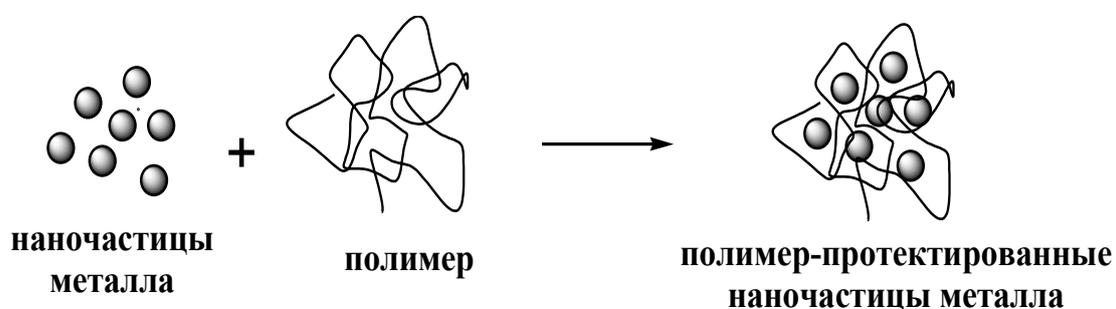
С практической точки зрения полимер-протектированные и гель-иммобилизованные наночастицы металлов представляют большой интерес для получения нового поколения эффективных и стабильных нанокатализаторов гидрирования и окисления, действующих по принципу ферментов в мягких условиях, например, при комнатной температуре и атмосферном давлении. Гель-иммобилизованные наночастицы серебра обладают ранозаживляющим эффектом за счет антибактериального действия нанокластерного серебра. Гидрогелевые мембраны, содержащие наночастицы серебра, применяются для лечения трофических язв, ожогов, ран и порезов. Слой гидрогеля имеет сквозные поры субмикронных размеров и обеспечивает газообмен и одновременно защиту раны от внешнего инфицирования.

4.1. Получение полимер-протектированных наночастиц металлов

Разработка методов получения полимер-протектированных и гель-иммобилизованных наночастиц металлов с целью использования их в качестве нанокатализаторов представляет большой научно-практический интерес [1-14]. Успехи в этом направлении в значительной степени зависят от возможностей методов получения наночастиц. При этом одной из важнейших проблем является синтез достаточно стабильных наночастиц заданного размера, сохраняющих в течение длительного времени высокую химическую или биологическую активность [15, 16].

Коллоидные растворы металлов, преимущественно металлов платиновой группы, золота и серебра, начали интенсивно изучать ещё в прошлом столетии. Одной из областей их применения является катализ. Коллоидные частицы благородных металлов имеют характерный поверхностно-объемный коэффициент и играют роль

реакционных центров в катализе. Однако это не исключает их агрегацию и неустойчивость. Поэтому стабилизация достигается с помощью поверхностно-активных веществ, водорастворимых полимеров, четвертичных аммонийных солей, полиоксоанионов. Среди методов получения наночастиц металлов широко распространено восстановление ионов металлов в водно-органических растворах и органических растворителях в присутствии высокомолекулярных соединений и поверхностно-активных веществ, играющих роль стабилизаторов [17-24]. Схему образования полимер-протектированных наночастиц металлов можно представить следующим образом:



Взаимодействие защитного полимера с наночастицами металлов осуществляется двумя различными способами – путем физической (процессы, обусловленные силами Ван-дер-Ваальса, дипольными взаимодействиями или слабыми, легко разрушающимися водородными связями) или химической адсорбции [4]. 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 единицу поверхности независимо от конформации макромолекул – развернутой или глобулярной. Разумеется, что 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 [16]. Эффективность полимеров как доноров электронов значительно повышается,

если они содержат центры специфического взаимодействия, действующие одновременно по механизму зарядовой и стерической стабилизации. Стабильные коллоидные растворы золота в условиях *in situ* восстановлением HAuCl_4 в присутствии водорастворимых полимеров [17]. Нанометровые размеры частиц и их распределение определены методом ПЭМ. Наиболее стабильные коллоиды получены с участием полимеров, имеющих гидрофобные хребты и гидрофильные боковые группы, взаимодействующие с ионами золота.

По утверждению автора [4], для формирования наночастиц заданной молекулярной архитектуры эффективны блок-сополимеры. В присутствии блок-сополимеров удается реализовать лигандно-контролируемый синтез наночастиц металлов. В органических растворителях многие блок-сополимеры, например, поли(стирол-4-винилпиридин), поли(стирол-акриловая кислота) и др., существуют в виде обращенных мицелл: они разделяются на микрофазы со сферической, цилиндрической и ламелярной морфологией. В такой микрофазно-разделенной структуре полярному компоненту отводится роль ядра, находящегося внутри оболочки полистирола. 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. При восстановлении генерируются почти калиброванные частицы нанометровых размеров, которые одновременно стабилизируются неполярными блоками этих амфифильных блок-сополимеров [25]. Регулирование структуры таких систем достигается соотношением 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 (шаблоны). Для блок-сополимеров важно соотношение между молекулярными массами первого (полярного) и второго (углеводородного) компонентов (M_1 и M_2),

чтобы 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 .

Взаимодействие звездообразных блоксополимеров на основе полистирола и поли-4-винилпиридина (ПС-П4ВП), которые образуют мицеллярную структуру, состоящую из ядра П4ВП и оболочки ПС с $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ изучено комбинацией динамического и статического лазерного светорассеяния в толуоле [26]. Наночастицы золота в ядре П4ВП получены восстановлением золотохлористоводородной кислоты гидразином. Получены наночастицы золота с узким распределением и размерами около 2 нм.

В работе [11] описан одностадийный процесс приготовления коллоидного раствора на основе протектированных поли(N-винилпирролидоном) (ПВПД) ионов палладия. ПВПД может служить в качестве комплексообразующего и стабилизирующего агента наночастиц серебра и золота при восстановлении Ag^+ или AuCl_4^- в растворе ДМФА. Восстановление может быть проведено кипячением или микроволновой обработкой, но каждый из этих методов приводит к различной морфологии и коллоидной стабильности наночастиц. Коллоиды стабильны в этаноле в течение месяца. В другой серии экспериментов [27] ПНИПА, модифицированный –SH группой (ПНИПА-SH), образовывал на поверхности золота монослой толщиной 2.84 ± 0.2 нм. Причем нанесение монослоя осуществлялось путем обмакивания очищенной золотой пластинки в водный раствор ПНИПА-SH. Результаты РФЭС свидетельствуют о хемосорбции монослоя на поверхности золота.

Майером [28-33] обобщены литературные данные по восстановлению наночастиц металлов в диспергированных амфифильных системах, начиная от неионогенных полимерных систем и полиэлектролитов до амфифильных диблоксополимеров. Полученные системы проявляют каталитические, оптические и электромагнитные свойства. В обзоре [28] сделан акцент на способ получения металлических наночастиц

методом *in situ*, т.е. в присутствии полимерной матрицы. Показано, что природа выбранных полимеров влияет на свойства нанокомпозитов.

Методом *in situ* [29] в полярной среде получен ряд коллоидных частиц палладия и платины, стабилизированных поли(стирол)-блок-поли(метакриловой кислотой) и поли(стирол)-блок-поли(этиленоксидом). Методом ТЕМ изучены сформированные мицеллы диблок-сополимеров, морфология, размеры и распределение наночастиц металлов. В работе [30] подробно описаны данные по использованию различных водорастворимых полимеров для стабилизации коллоидных наночастиц платины. Каталитическую активность коллоидных наночастиц металлов определяли в модельной реакции гидрирования циклогексена. Найдено, что протектированные наночастицы палладия и платины каталитически активны и конверсия субстрата до циклогексана может составить 100 %. В зависимости от типа и длины блок-сополимера, типа прекурсора и метода восстановления получены наночастицы различной морфологии и каталитической активности [31-33].

Наночастицы золота, полученные восстановлением HAuCl_4 в водном растворе были стабилизированы поли(*N*-изопропиламидом) (ПНИПА) [34]. В тройной микроэмульсии масло-вода-вода получены микрогели на основе НИПАМ-ААм, в матрицу которых иммобилизованы наночастицы золота, чувствительные к действию микроволн, света и температуры [35]. Набухание и сжатие гибридной микрокапсулы «ядро-опушка» активировано под воздействием света, микроволновой радиацией (≤ 1250 нм) и температурой. Такие микрогели имеют потенциальное применение в качестве кранов микрожидкостей или микроактуаторов, фотосенсоров и в наномедицине для контролируемой подачи лекарственных препаратов.

Полиэлектролит-протектированные наночастицы золота получены одностадийно путем нагревания аминоксодержащих полиэлектролитов с HAuCl_4 в водном растворе без введения других восстанавливающих агентов [36]. Образование дисперсий наночастиц, квази-одномерных агрегатов и

объемных отложений металла зависят от молярного соотношения полиэлектролитов и золота. Кинетика роста наночастиц золота может быть регулирована также изменением молярного соотношения исходных компонентов. Изучена способность полидиметилдиаллиламмоний хлорида одновременно восстанавливать и стабилизировать коллоидное золото [37]. Наночастицы золота охарактеризованы методами УФ видимой спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, РФЭС, ИК-Фурье спектроскопией. Сообщается об образовании мультислойных микрооболочек при инкапсуляции наночастиц золота в дендримеры полиамидаминов [38]. Показано, что дендример-защищенные наночастицы золота сильно изменяют оптические свойства микрокапсул, но не влияют на их жесткость.

Для протектирования палладия и платины выбраны катионные полиэлектролиты – поли(N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорид), поли(метакриламидопропилтриметиламмоний хлорид) или поли(3-хлор-2-гидроксипропил-2-метакрилоксиэтилдиметиламмоний хлорид) [39]. Наночастицы металлов получены восстановлением хлорида палладия и гексахлорплатиновой кислоты в условиях *in situ*. Каталитическая активность наночастиц изучена в модельной реакции гидрирования циклогексена и сравнивалась с коллоидами палладия и платины, защищенными поли(N-винилпирролидоном), поли(2-этил-2-оксоэпипропином) и поли(N-винилпирролидон-со-винил ацетатом). Наличие катионного полиэлектролита значительно уменьшало каталитическую активность по сравнению с содержащимися неионогенными полимерами, что также зависело от типа металла.

Обнаружено [40], что полимер-протектирующее покрытие влияет на размер частиц, морфологию, стабильность коллоидов и каталитическую активность. Показано, что введение поликислот приводит к ухудшению каталитических свойств. Эта же закономерность была обнаружена в работе [41]. Тип протектирующего полимера и его свойства оказывают

доминирующее влияние на свойства формирующихся каталитических систем, создавая благоприятную «окружающую среду» для нанометалла, проявляющего каталитическую активность.

Коллоидный Pd катализатор, приготовленный *in situ* из PdCl₂ и иммобилизованный в матрицу ПВПД или поли(2-этил-2-оксозалина) [40], показал высокую избирательность по циклическим олефинам при гидрировании смеси циклических и линейных алкенов. Коллоидный палладий со средним диаметром частиц 1,8 нм, приготовленный восстановлением хлорида палладия (II) в метаноле в присутствии ПВПД [42], показал высокую активность в реакции гидрирования 1,5-, 1,4-, 1,3- и 2,4-гексадиенов. В результате реакции с высокой селективностью образуются соответствующие моноены. Гидрирование протекало до образования 1,2- и 1,4 диенов, содержание которых зависело от структуры диенов. Рутениевые и платиновые катализаторы, полученные в присутствии ПВПД, проявляют селективность при гидрировании цитронеллала до цитронеллола [43].

В работе [44] приготовлены серии комплексов стерол-4-винилпиридиновых сополимеров или поли-4-винилпиридина с хлоридами переходных металлов (Fe, Ni). Полученные катализаторы представляют собой диспергированные на полимерную основу ультрадисперсные металлические частицы, которые при восстановлении агрегируют до размеров 20-200 нм.

Коллоидный палладий показал высокую активность и селективность при гидрировании циклопентадиена до циклопентена в метаноле при 30 °С и давлении водорода 1 атм [45]. Изучено влияние размеров частиц коллоидного палладия и протектирующего агента на селективность и кинетику реакции. Наночастицы меди, стабилизированные ПВПД, проявляют селективность в гидратации акрилонитрила до акриламида [46]. В работах [21, 47-49] исследован процесс формирования коллоидных дисперсий родия, палладия, осмия, индия и платины в растворе поливинилового спирта (ПВС) и изучены

их каталитические свойства в реакции гидрирования циклогексена. Золь никеля с ПВПД приготовлен в растворе этилового спирта и восстановлен борогидридом натрия [48]. В дальнейшем он использован в качестве катализатора гидрирования различных олефинов. Найдена зависимость между количеством ПВПД и скоростью гидрирования линейных олефинов, производных фенила и карбонила.

Наночастицы палладия, стабилизированные ПВПД [50-52], поли(амидоамин) дендримерами [53, 54], циклодекстрином [55], и поли(N,N-дигексилкарбодиимидом) [56-58] использованы в качестве катализаторов реакции Сузуки, являющейся важнейшим процессом в органической химии для синтеза биарильных соединений, которые являются исходными компонентами фармацевтических препаратов, используются в качестве лигандов, при получении жидких кристаллов и др.

Основным преимуществом коллоидных частиц, стабилизированных полимерами, является то, что они проявляют высокую каталитическую активность в процессах гидрогенизации и стабильны при многократном использовании в каталитических процессах. Однако существенным их недостатком является то, что их трудно использовать в промышленных масштабах, во-первых, из-за сложности отделения катализаторов от продуктов реакции, во-вторых, из-за неустойчивости при хранении (например, через 20-30 дней коллоидные частицы выпадают в осадок вследствие агрегации) [55, 56]. Для решения данной проблемы авторы [57-66] предлагают использовать различные методы нанесения активной фазы на органические подложки.

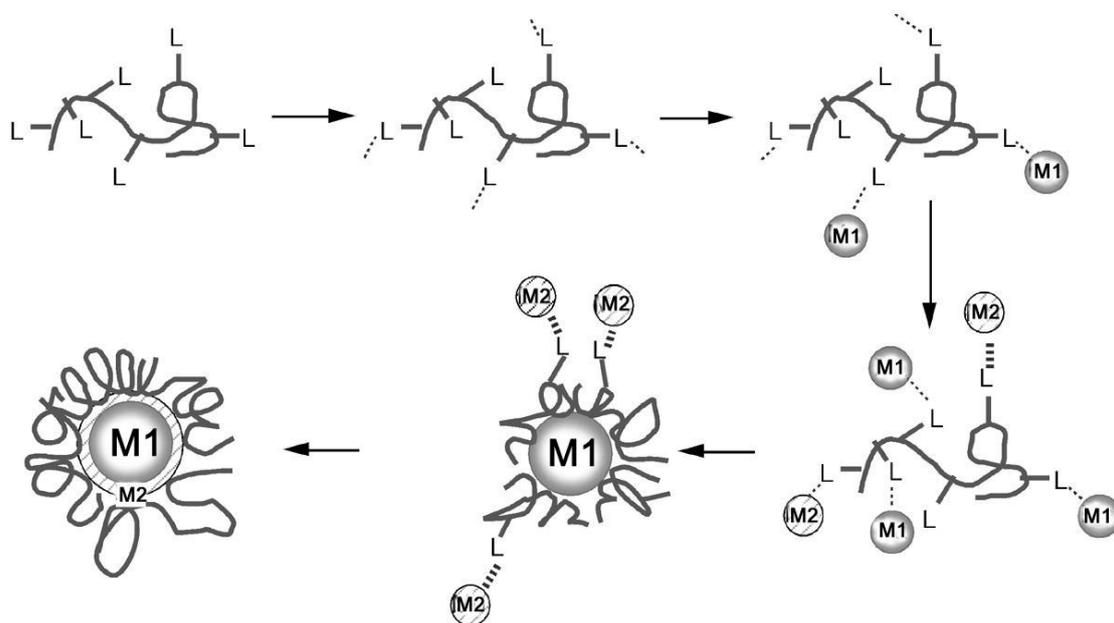
В работе [62] показано, что в блок-сополимере полиизопрена с 2-винилпиридином наночастицы палладия концентрируются в последнем, методом малоуглового рентгеновского рассеяния изучена кинетика образования и концентрация наночастиц. Восстановление ионов палладия током непосредственно в слое полимера на поверхности электрода позволяет получить полимерное покрытие с равномерно распределенными в нем наночастицами палладия

[64]. Вхождение наночастиц металлов в проводящие полимеры описано в [65]. Более интересным оказался способ, предложенный в [67], когда при окислении ацетатом палладия диметиланилина происходит его окислительная полимеризация с одновременным образованием из восстановленного палладия наночастиц, внедренных в полимер; в результате получают нановолокна полианилина с наночастицами палладия (~2 нм). Для задач наноэлектроники необходимо, чтобы наночастицы создавали структуры с определенной периодичностью. Существует ряд приемов создания регулярных ассамблей из наночастиц.

Особое место среди наночастиц металлов занимают биметаллические наночастицы, которые проявляют уникальные свойства в отличие от соответствующих наночастиц отдельных компонентов. Биметаллические наночастицы могут иметь различные типы структур, например, слоистые, типа «кластер в кластере» или «ядро-оболочка» (*core/shell*).

В настоящее время пристальное внимание исследователей привлекают структуры типа *core/shell* из-за разнообразия областей применения данных структур не только в качестве катализаторов, но и в электронике, оптоэлектронике, при получении биосенсоров и др. [68-71]. Впервые *core/shell* структура, образованная двумя благородными металлами, была описана в работе [72]. Строение биметаллических образований зависит от природы металлов, условий приготовления и кинетики восстановления соответствующих ионов. Разница в скорости восстановления может играть основную роль в определении того, какой металл будет выступать в роли ядра, а какой – образовывать оболочку наночастиц [73, 74]. Механизм образования *core/shell* структуры, описанный Тошима [74], следующий. На первой стадии идет формирование координационной связи лиганд-металл, на второй – происходит восстановление координированных ионов металлов до нульвалентного состояния или микрокластеров, на третьей – коагуляция атомарных частиц или микрокластеров, а на четвертой – депонирование наночастиц металлов или

микрокластеров на поверхности носителя с образованием оболочки.



По указанному пути можно приготовить полимер-протектированные биметаллические нанокластеры со структурой *core/shell* из смеси соединений двух металлов. При использовании ионов меди и никеля для синтеза биметаллических кластеров наблюдалось структурирование и образование сплавов наночастиц. Каталитическая активность таких биметаллических кластеров была выше, чем у монометаллических аналогов [76, 77].

В работе [68] коллоидные дисперсии биметаллических кластеров готовились смешением спиртовых растворов двух типов ионов металлов в присутствии ПВПД. Полученные системы также обладали более высокой каталитической активностью, чем соответствующие монометаллические кластеры. Структура поверхности предложенных катализаторов, определяемая методами рентгеновской, УФ и видимой спектроскопии, во многом зависела от метода приготовления биметаллических кластеров. Способность к образованию «ядра» уменьшалась в следующем ряду: Au, Pt, Pd, Rh. Это может быть объяснено различием в окислительно-восстановительном потенциале ионов металлов и их

способности к образованию координационной связи полимер–металл.

Pt/Co биметаллический коллоид в молярном соотношении 3:1 получен в присутствии ПВПД [78]. Показано, что данная система катализирует гидрирование коричневого альдегида в коричневый спирт с селективностью 99,8%. Монометаллические и биметаллические коллоиды, включенные в мицеллярную структуру сополимеров стирола и 4-винилпиридина в толуоле, были использованы в качестве катализаторов гидрирования циклогексена, циклооктадиена и циклогексадиена и изучены методами электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа [79].

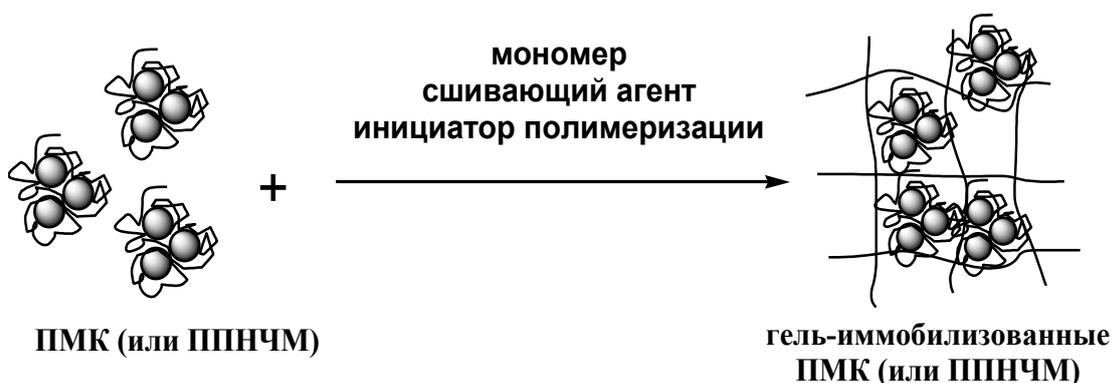
Совместное восстановление смеси ионов платины-родия или родия-золота в спирте в присутствии протектирующего полимера с последующим нанесением на суспензию силикатного геля, приводит к образованию настроенных биметаллических катализаторов [80]. Результаты ТЭМ и рентгеновской дифракции указывают на формирование биметаллических сплавов кластеров. Платинородиевые золи, стабилизированные ПВПД, проявили высокую селективность и активность при гидрировании цис-, цис-1,5-циклооктадиена до циклооктена, по сравнению с монометаллическим ПВПД-Rh золем. В ряде случаев для формирования биметаллических систем используют термочувствительные полимеры, которые позволяют регулировать свойства полимерной матрицы в зависимости от температуры. Так, в работе [81] представлены результаты синтеза Au/Pt биметаллических коллоидов в присутствии ПНИПА. При приготовлении коллоидной дисперсии золото/платиновых биметаллических кластеров в водно-этанольном растворе золотохлористоводородной и платинохлористоводородной кислот в качестве протектирующего агента использовался ПВПД [82]. Биметаллические наночастицы проявили каталитическую активность в реакции выделения водорода. В [83] описаны различные методы приготовления полимер-протектированных

биметаллических кластеров, в частности, метод получения Cu/Pd кластеров из биметаллических гидроксидов.

4.2. Иммобилизация полимер-металлических комплексов и полимер-протектированных наночастиц металлов в матрицу гидрогелей

Стимулчувствительные гидрогели или так называемые «умные» полимеры являются перспективными материалами для иммобилизации полимер-металлических комплексов и стабилизированных полимером наночастиц металлов [8, 84-86]. Из-за способности адекватно реагировать на небольшие изменения окружающей среды (температуры, pH и ионной силы раствора, термодинамического качества растворителя и т.д.) удается контролировать морфологию гидрогелей и, соответственно, регулировать структуру и свойства иммобилизованных в матрицу гидрогелей наночастиц.

Как описано ранее [18-25], известно несколько способов получения наночастиц металлов, стабилизированных высокомолекулярными соединениями. Одним из самых простых и распространенных методов получения коллоидных частиц металлов является кипячение водных (водно-органических) растворов гидрофильных полимеров и солей благородных металлов [31, 42, 45]. Однако, полученные таким путем коллоидные растворы неустойчивы, склонны к агрегации и осаждению при стоянии. Поэтому следует предотвратить слипание частиц путем уменьшения числа их столкновений. Это достигается предварительной сорбцией ионов благородных металлов (таких как золото, палладий, платина, родий) гидрогелями, затем восстановлении их в объеме сетки до нульвалентного состояния путем обработки водородом, борогидридом натрия или другими восстанавливающими агентами [20, 21, 84, 85]. При этом координационные связи металл-лиганд разрушаются и образуются частицы нульвалентного металла, равномерно распределенные в матрице гидрогеля.



Основным недостатком этого способа является свободная миграция наночастиц в объеме геля и их вымывание в окружающую среду из-за больших размеров пор сетки. В принципе, комбинация этих двух способов могла бы привести к стабилизации наночастиц в матрице полувзаимопроникающих сеток и предотвращению миграции и вымывания в ходе функционирования полимер-протектированных и гель-иммобилизованных систем. Кроме того, при использовании в качестве матрицы стимулчувствительных гидрогелей, способных изменять свои объемно-фазовые свойства в зависимости от внешних факторов, удастся тонко регулировать морфологию и размеры пор пространственной сетки, что, в конечном итоге, может привести к контролируемому управлению поведением наночастиц металлов и регулированию молекулярной архитектурой и свойствами иммобилизованных наночастиц металлов [84, 85].

Стабилизация наночастиц металлов водорастворимыми полимерами и последующая иммобилизация их в сетку гидрогелей представляет большой научно-практический интерес с точки зрения создания каталитических систем, моделирующих действие металлоферментов, разработки гетерогенизированных гомогенных катализаторов, способных ускорять реакции разложения, гидрирования, окисления, изомеризации и действующих в мягких условиях при комнатной температуре и атмосферном давлении [22, 23].

В работе [87] исследовано взаимодействие ионов платины, золота и никеля с комплексами катионного геля полидиметилдиаллиламмоний хлорида (ПДМДААХ) и с двумя

ПАВ: натрий додецилсульфатом (НДС) и натрий додецилбензилсульфонатом (НДБС). После восстановления металлической структуры гидразингидратом или борогидридом натрия коллоидные частицы платины, золота и никеля были иммобилизованы в матрицу гидрогеля. Малоугловым рентгеновским рассеянием найдено, когда комплекс ПДМДААХ/НДС взаимодействует с ионами металлов, то наноструктура нарушается, что зависит от типа металлической системы. Напротив, комплексы ПДМДААХ/НДБС с ионами металлов более устойчивы к агрегации.

Гидрогели на основе гомо- и сополимеров N-изопропилакриламида относятся к известному классу термочувствительных полимеров, которые претерпевают объемно-фазовый переход при определенной температуре, называемой нижней критической температурой растворения (или смещения) НКТР (или НКТС) [88]. В последнее время синтезированы гидрогелевые материалы, содержащие в матрице ПНИПАА коллоидные наночастицы палладия и золота. В работе [89] синтезирован гель с термочувствительной матрицей из ПНИПАА, который в промытом и высушенном виде набухал в растворе KAuCl_4 , затем восстанавливался раствором борогидрида натрия. Гидрогель с наночастицами золота внутри сетки обладал рядом свойств, отличных от чистого ПНИПАА, имел большую степень набухания и различный интервал температур объемно-фазовых переходов. Авторы [89] связывают это с возможностью возникновения электростатических связей между частицами Au и функциональными группами сетки, а также с различием размера пор сетки, которые регулировались сшивающими агентами разной природы (N,N-метилден-бис-акриламид или N,N-цистамин-бис-акриламид).

Авторы [85] разработали методику получения полимерного геля с каталитической активностью, которая может регулироваться по принципу «on-off» в зависимости от изменения состава растворителя. Скорость реакции каталитического гидролиза была небольшой при использовании

геля в набухшем состоянии. Напротив, когда гель был сжат, скорость реакции возрастал в 5 раз. Как показано авторами [90], частицы микрогелей с термочувствительной основой-оболочкой из полистирола и сшивающего агента поли-N-изопропилакриламида могут быть использованы как нанореакторы для иммобилизации наночастиц металлов. Металлонаноконкомпозитные частицы показывают «умное» поведение, так как каталитическая активность наночастиц может регулироваться «on and off» в пределах объема термочувствительной оболочки как носителя системы. Было исследовано поведение комплексообразующего иона металла и каталитическая активность сшивателя и полиакриловой кислоты [91].

Композиты на основе стимулчувствительного гидрогеля и наночастиц серебра были использованы как оптические биодатчики энзимов. Биодатчики были сконструированы иммобилизацией в матрицу гидрогеля глюкозооксидазы. [92]. Был получен биодатчик для обнаружения аланин аминотрансферазы в крови [93]. Биодатчики на основе гидрогелевого композита с наночастицами серебра, покрытого эпоксидной смолой были разработаны для идентификации нитратов [94]. Биодатчики могут быть получены на основе наночастиц золота, сформированных *in situ* из золототетрахлорводородной кислоты и хитозана электрохимическим осаждением [95]. Полученный гидрогель обладает хорошей биологической совместимостью и стабильностью. Иммобилизованная ацетилхолинэстераза показала высокую активность и возможность количественного определения органофосфорных пестицидов, предел обнаружения 0,001 мг/мл. Простой метод показал хорошую воспроизводимость и стабильность системы с применением электрохимического проектирования биодатчиков.

В работе [96] впервые было продемонстрировано, что благодаря регулированию порами полувзаимопроникающих сеток можно легко создавать кластеры металлов заданного размера с равномерным распределением по всему объему

системы. Гидрогели показали превосходные антибактериальные свойства.

Авторами [97] был предложен универсальный метод получения наночастиц серебра при формировании сетки поли(акриламид-со-акриловая кислота) гидрогеля. Наночастицы были равномерно распределены по всему объему сетки и размер большинства из них составлял 24-30 нм, что подтверждают результаты рентгеновского анализа, ТЭМ и др. Антибактериальные свойства были проверены на штаммах *Escherichia coli*. Причем антибактериальный эффект зависел от размера частиц серебра и концентрации кислотных групп.

Новые рН-чувствительные гидрогели на основе наночастиц серебра, поли(2-гидроксиэтил метакрилат), поли(этиленгликоль) метиловый эфир метакрилат, метакриловая кислота были синтезированы в работе [98]. Наночастицы серебра получены восстановлением ионов Ag^+ в матрицы гидрогеля и закреплены внутри сетки депротонизацией карбоксильных групп кислоты. В данной работе также подтвердилось, что размеры формирующихся наночастиц зависят от степени набухания гидрогеля, иными словами – от размера пор сетки. рН-чувствительные системы могут найти применение как биодатчики, приспособления подачи лекарственных средств и в электронике.

Пространственная сетка гидрогелей является своего рода нанореактором для формирования кластеров и наночастиц металлов. Так в работе [19] был получен гидрогель с антибактериальными свойствами на основе N-изопропилакриламида и акрилата натрия окислительно-восстановительной полимеризацией в присутствие сшивающего агента N,N-метилден-бис-акриламида. Равномерное распределение наночастиц серебра получено методом *in situ* из нитрата серебра и борогидрида натрия в качестве восстанавливающего агента.

Благодаря уникальным антибактериальным и антимикробным способностям иммобилизованные в гидрогель

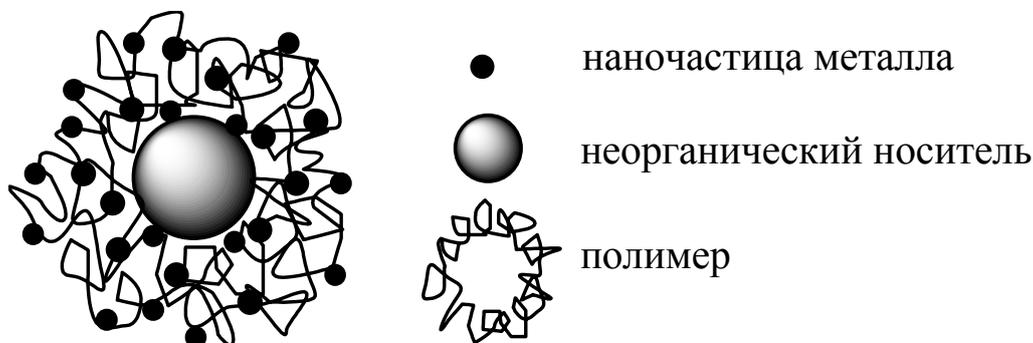
наночастицы серебра нашли применение в медицине для получения катетеров [99-102].

Сферические частицы гидрогеля были синтезированы методом радикальной полимеризации полиэтиленгликоль моноакрилата и полиэтиленгликоль диакрилата и использовались для извлечения ионов золота из раствора соляной кислоты [103]. Акрилатные гидрогели с боковыми цепями полиэтиленгликоля имели коэффициент набухания в воде 70 % от сухого образца. В солянокислом растворе в присутствии ионов золота коэффициент набухания доходил до 90 % из-за сильного взаимодействия между функциональными группами и ионами золота в растворе, которое не зависело от концентрации кислоты. Адсорбция описывалась уравнением изотермы Фрейндлиха и адсорбционная способность составляла 121 мг Au на 1 г сухого образца. Извлечение ионов золота из раствора происходило селективно в присутствии ионов цинка, меди (II), железа (III), алюминия.

4.3. Нанесение полимер-протектированных частиц на неорганические и полимерные носители

В последние годы созданы различные типы наномасштабных структур, состоящих из оксидов, сульфидов, нитридов, карбидов металлов в комбинации с функциональными полимерами. Физико-химические свойства нанокompозитов обеспечивают их применение в высоких технологиях – оптике, электронике, авиа- и ракетостроении, точном машиностроении и т.д. Создание гибридных наноструктур, состоящих из неорганических и полимерных материалов, представляет интерес для расширения наших представлений о нанокompозитах. Такие гибридные нанокompозиты сочетают в себе органические и неорганические полимеры и относятся к относительно новому и уникальному классу наноматериалов. Кооперативное взаимодействие функциональных групп полимеров с кислотными или основными группами неорганического или органического носителя,

расположенных на его поверхности дает возможность дополнительной стабилизации наночастиц и повышению механических свойств систем, что открывает перспективу практического использования в технологических процессах.



Полимер-протектированные наночастицы металлов наряду с многочисленными достоинствами обладают рядом недостатков: частичное или полное вымывание наночастиц металлов из полимерной матрицы [104], влияние диффузионного фактора, который обусловлен трудностью при переносе субстратов к активным центрам, находящимся внутри полимерной матрицы. Поэтому для стабилизации наночастиц, наряду с органическими полимерами, используют полимеры неорганической природы или неорганические носители различной структуры. Необычность их структуры заключается в том, что органическая фаза может захватывать наночастицы внутри своеобразной «ловушки» или полимерной сетки. В то же время многие природные силикаты (гекторит, монтмориллонит) состоят из чередующихся слоев катионов и отрицательно заряженных слоев силикатов. В работе [105], помимо ПВПД в качестве протектирующего агента, использован коллоидный оксид кремния. На поверхность частиц оксида кремния при постоянном перемешивании раствора в течение нескольких часов нанесен мономер N-изопропилакриламида, сопровождаемый свободно-радикальной полимеризацией на привитых слоях. Коллоидные частицы платины синтезированы в условиях *in situ* на привитом силане восстановлением платины в этаноле [106].

В работе [107] описывается способ приготовления Pt/TiO₂ катализатора со средним диаметром частиц активной фазы 3-4 нм. Для достижения равномерного распределения платины на носителе смешивали метанольные растворы поливинилпирролидона и хлорплатиновой кислоты и кипятили с обратным холодильником в атмосфере азота. Полученный коллоидный раствор смешивали с метанольной суспензией оксида титана, отфильтровывали, пропитывали метанолом и сушили под вакуумом при 110 °С. Затем для удаления органического остатка катализатор обжигали сначала в токе аргона при 300 °С, затем в смеси кислорода и аргона при этой же температуре. Полученный таким образом катализатор испытывали в гидрировании транстильбена и метилциннамата. Следует отметить довольно высокую температуру проведения процесса – до 330 °С, сложность и многостадийность процесса приготовления катализатора.

Tamai [108] описывает получение ультрадисперсных металлических частиц железа, нанесенных на оксид алюминия пиролизом полимерных прекурсоров. Исходя из полученных результатов, авторы приходят к выводу о том, что формирование частиц железа осуществляется агрегацией атомов при разложении полимерметаллического прекурсора на поверхности носителя. При большом соотношении ПМК:Al₂O₃ образуются частицы железа с размерами 10-20 нм, а при меньшем – 2,5 нм.

В работе [109] синтезирован новый природный полимерный катализатор – платиновый комплекс карбоксиметилцеллюлозы (Pt-КМЦ-SiO₂), нанесенный на оксид кремния и испытанный в гидрировании анизола. Сначала неорганический носитель обрабатывался водным раствором натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы. После добавления ацетона карбоксиметилцеллюлоза распределялась по поверхности SiO₂. Твердый продукт отфильтровывался, сушился, а затем помещался в воду с добавлением уксусной кислоты (до pH=2) для окисления лиганда. Через час осадок промывался ацетоном до получения pH=8 и высушивался.

Полученный SiO_2 -КМЦ носитель вместе с этанольным раствором $\text{H}_2\text{PtCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ помещался в колбу, кипятился с обратным холодильником до полного обесцвечивания раствора и потемнения твердых частиц катализатора. Полученный таким образом Pt-КМЦ- SiO_2 катализатор показал при гидрировании анизола 100%-ный выход циклогексилметилового эфира при 30 °С и атмосферном давлении водорода. Авторы сравнивали каталитические свойства полученного комплекса с литературными данными по селективному гидрированию анизола на других полимер-металлических комплексах и показали преимущество разработанного ими метода – в присутствии Pt-КМЦ- SiO_2 процесс протекает в более мягких условиях – при пониженных температуре и давлении.

Разработаны методы получения стабильных катализаторов гидрирования путем взаимодействия этанольных растворов поливинилпиридина и PdCl_2 , а также наноструктурных каталитических систем на основе закрепления поливинилпиридиновых комплексов палладия (II) на оксиде магния [110-112]. Было установлено, что порядок нанесения компонентов активной фазы оказывает влияние на каталитическую активность полученных систем. При проведении каталитического процесса на поливинилпиридиновых комплексах палладия, которые можно отнести к гель-иммобилизованным каталитическим системам, важную роль играют свойства полимерной матрицы – способность к набуханию, гибкость и подвижность сегментов полимерной цепи, строение и природа макромолекул и их функциональных групп. Роль полимера заключается в формировании наноразмерных частиц палладия на поверхности MgO , предотвращение агломерации частиц металла при проведении каталитического процесса, предохранение катализатора от дезактивации при длительном хранении (катализатор был активен после двух лет хранения).

4.4. Объемно-фазовые характеристики гидрогелей, в матрицу которых иммобилизованы линейные полимеры, полимер-металлические комплексы и полимер-протектированные наночастицы металлов

Полимер-протектированные наночастицы металлов, полимерметаллические комплексы и линейные полимеры, иммобилизованные в матрицу гидрогелей представляют собой полувзаимопроникающие сетки (другое название псевдовзаимопроникающие сетки), которые можно рассматривать как аналог интерполимерных комплексов [113]. В зависимости от функционального состава эти комплексы могут существовать за счет кооперативной системы Н-связей или электростатических контактов. При этом структурную модель ПВПС можно представить либо в виде пространственной сетки, пронизанной макромолекулой или – пространственной сетки, ячейки которой заполнены макромолекулами в клубкообразной конформации. ПВПС третьего типа могут быть получены путем так называемых интерполимерных реакций, т.е. в ходе взаимодействия монолитных гелей анионной, катионной, амфотерной и неионной природы с линейными макромолекулами в водном растворе за счет образования кооперативных ионных контактов или водородных связей [114-117]. Характерной особенностью таких систем является протекание медленной реакции комплексообразования по «эстафетному механизму», в результате которого происходит постепенная контракция сетки [114]. Кокуфута с сотрудниками [118] сравнивали свойства амфотерной сетки на основе терполимера N-изопропилакриламида, акриловой кислоты и 1-винилимидазола, а также ПВПС на основе гидрогеля N-изопропилакриламида и 1-винилимидазола, в объеме которой иммобилизована линейная полиакриловая кислота. Сшитый терполимер и ПВПС проявляют амфотерный характер и в окрестности изоэлектрической точки коллапсируют. Стимулчувствительные ПВПС на основе гидрогеля АА-АК и линейного полиаллиламина в форме гидрохлорида в

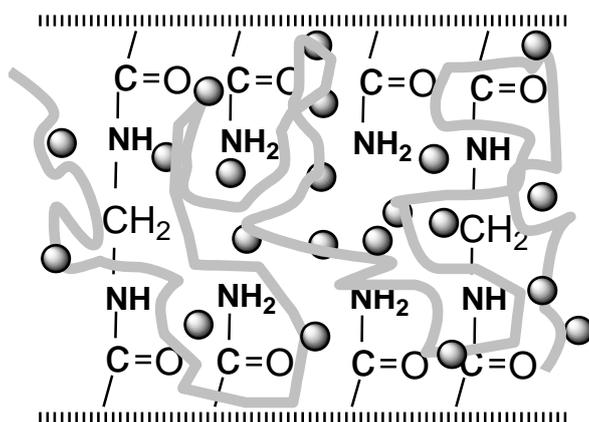
зависимости от pH среды также проявляют амфотерный характер [118]. Показана возможность использования ПВПС в качестве pH-контролируемой доставки лекарственного препарата – теофиллина. Амфотерные наногели синтезированы окислительно-восстановительной полимеризацией в матрице поли(N-изопропилакриламида). В качестве анионного и катионного мономеров использовали акриловую кислоту и 1-винилимидазол [116]. Гидродинамический радиус амфотерных наночастиц минимален вблизи изоэлектрической точки, и он растает в солевом растворе, указывая на «антиполиэлектrolитное» поведение.

Полувзаимопроникающие сетки на основе гидрогель поли(акриламид-со-акриловая кислота)-линейный полиэтиленимин были приготовлены методом радикальной сополимеризации [119]. Изучено комплексообразование с ионами металлов, приводящее к сжатию ПВПС. Причиной контракции ПВПС является образование полимер-металлических комплексов с участием макромолекул линейного полиэтиленимина, находящихся в объеме гидрогеля, а также карбоксильных групп сетки. Набухание ПВПС в щелочной и сжатие в кислой среде, по всей вероятности, связано с ионизацией карбоксильных групп в растворе щелочей и подавлением ионизации карбоксильных звеньев в растворе HCl. Несмотря на то, что в кислой среде имеет место протонизация аминогрупп ПЭИ, из-за его низкой молекулярной массы или степени полимеризации ($n = 23$), полиэлектролитное набухание макромолекул не в состоянии растянуть пространственную сетку [120]. Авторами [121] было предложено получить материал с селективными сорбционными свойствами за счет разрушения ПМК действием соляной кислоты. В результате этого в матрице гидрогеля может сохраниться «шаблон» из ПЭИ, настроенный на иммобилизованный ион металла. «Настроенная» на определенный тип иона металла ПВПС вполне может быть использована для селективного разделения ионов металлов из их смеси в ионообменной хроматографии.

Наночастицы палладия, протектированные поли-N-винилпирролидоном, полиакриловой кислотой, поливиниловым спиртом и полиэтиленимином иммобилизованы в сетку акриламидных гидрогелей путем полимеризации и сшивания *in situ*. Изучена динамика набухания гидрогелей в воде. Характерно, что присутствие наночастиц палладия в объеме гелей приводит к снижению степени равновесного набухания приблизительно в 2-4 раза по сравнению с исходными образцами (без наночастиц палладия). Относительно большое набухание гидрогеля поли(акриламид-со-акриловая кислота)-Pd/ПВПД по сравнению с остальными связано с частичной ионизацией акриловой кислоты, приводящей к полиэлектролитному набуханию сетки. Определен коэффициент набухания сетки в зависимости от pH среды, ионной силы раствора и смеси растворителей вода-ацетон и вода-этанол [11, 122].

Полимер-металлические комплексы полиэтиленимин- $[PdCl_4]^{-2}$ (ПЭИ- $[PdCl_4]^{-2}$) и нанокмозиты полиэтиленимин-Pd⁰ (ПЭИ-Pd⁰) иммобилизованы в матрицу полиакриламидного гидрогеля (ПААГ) путем проведения реакции полимеризации [123]. Причем формирование нанокмозита ПЭИ-Pd⁰ происходит одностадийно в условиях синтеза полимерного гидрогеля. В зависимости от количества органического растворителя в системе вода-растворитель, сетка гидрогеля коллапсирует. Степень коллапса зависит от термодинамического качества растворителя.

Полувзаимопроникающие сетки могут служить в качестве нанореакторов для формирования наночастиц металлов. Функциональные группы полимера образуют координационные связи с ионами металлов, прочно удерживая их внутри сетки. Действуя сильным восстановителем (борогидридом натрия, гидразином) можно добиться образования наночастиц или кластеров металлов в нульвалентном состоянии, распределенных равномерно по всему объему гидрогеля. Схематическое изображение наночастиц металлов, стабилизированных внутри ПВПС, имеет следующий вид:



В работе [97] получен ПВПС на основе акриламида и линейного поливинилпирролидона, который в набухшем виде помещали в раствор нитрата серебра и оставляли на сутки. В течение суток внутри сетки ПААГ формировался ПМК Ag^+ -ПВПД, который затем превращали в нанокомпозитный материал за счет восстановления в растворе NaBH_4 . На основании результатов ТЭМ и СЭМ определено, что наночастицы серебра имеют размер 3-5 нм.

Использование гидрогелей для стабилизации и инкапсуляции наночастиц металлов позволяет регулировать размерами, морфологией и свойствами получаемых систем путем подбора мономера и сшивающего агента. Так, микрогели на основе N-изопропилакриламида, модифицированные наночастицами металлов, используются для электроаналитических целей [124]. Недавно были получены ферронаногидрогелевые композиты, в состав которых входят наночастицы с магнитными свойствами [125]. Гели, полученные из метилметакрилата и этиленгликоль диметакрилата, можно использовать для регулирования размером и морфологией наночастиц палладия [126]. Перспективной областью применения гидрогелей с иммобилизованными наночастицами серебра, золота и меди является использование их в качестве антибактериальных препаратов [127-130]. Особенно большое значение приобрели наночастицы серебра [131-133], являющиеся нетоксичными и экологически безопасными, но их применение ограничено из-за нестабильности серебра при хранении.

Гидрогель на основе поли((N-(гидроксиметил)метакриламид)-1-аллил-2-тиомочевина) (П(НГММА-АТМ)) синтезирован гамма-излучением от источника ^{60}Co - γ различными дозами облучения и разной концентрацией мономера АТМ [134]. Гидрогели использовались для восстановления и концентрирования ионов золота в природных объектах. Определено, что высокая сорбционная способность гидрогелей достигала максимума при $\text{pH}=0,5$, при котором 1 г сухого образца гидрогеля адсорбирует 698 мг ионов золота. Причем образец гидрогеля в растворе проявлял хорошую селективность к золоту, хотя в растворе присутствовали другие ионы в больших концентрациях. Образцы гидрогелей легко десорбировались и подвергались регенерации обработкой 3М раствором HCl , содержащем 0,8М раствор тиомочевины. Такой материал можно использовать для селективного извлечения ионов золота из промышленных растворов.

4.5. Каталитические свойства полимер-металлических комплексов и полимер-протектированных наночастиц металлов, иммобилизованных в матрицу гидрогелей

Каталитические системы, иммобилизованные в гель, представляют собой сетки полимера, в которых находится полимерметаллический комплекс или наночастицы металла, протектированные полимером [135-136]. Преимуществом этих систем является возможность получения полимерных материалов с заданными свойствами и их легкой регулируемостью. Благодаря успешному синтезу полимерных гидрогелей, чувствительных к изменению различных факторов внешней среды (pH , температура, ионная сила раствора, термодинамические качества растворителя и его состав, свет, электрическое и магнитное поля и др.) особое внимание уделяется созданию и разработке функциональных иммобилизованных катализаторов [137]. Такие системы также могут считаться полувзаимопроникающими полимерными сетками. Структурную модель последней можно представить

как пространственную сетку, внутри которой находятся макромолекулы линейного полимера. Полувзаимопроникающие сетки обладают хорошими физико-механическими показателями, что значительно расширяет круг их использования. В отличие от гомогенных катализаторов, гель-иммобилизованные катализаторы легко могут быть отделены от продуктов реакции. Реакция протекает не только на поверхности катализатора, но и в его объеме. Таким образом, гель-иммобилизованные катализаторы являются своего рода гетерогенизированными гомогенными катализаторами.

Необходима широко развитая поверхность контакта реагента с активными центрами для достижения высокой удельной активности катализаторов. Этого можно добиться либо максимальным диспергированием, либо созданием высокоразвитой внутренней поверхности гранул катализатора. [1, 3, 4, 10]. В первом случае тонкодисперсные частицы катализатора, взвешенные в реакционной среде, трудно отделить от конечных продуктов и использовать повторно. Во втором случае увеличение внутренней поверхности путем создания высокой пористости, лимитируется снижением прочности гранул. Были установлены общие принципы конструирования каталитических систем для придания катализаторам следующих свойств:

1. Катализатор должен представлять собой определенным образом сформированные частицы отдельной фазы, нерастворимые, но достаточно хорошо набухающие в реакционной среде, т.е. проницаемые для молекул субстрата и растворителя;

2. Молекулы продуктов реакции должны свободно диффундировать в фазе катализатора и переходить из нее в раствор, при этом освобождая место для новых порций субстрата;

3. Частицы катализатора должны обладать механической прочностью, эластичностью и морфологической устойчивостью, чтобы не разрушаться и не слипаться во время каталитического процесса;

4. Каталитическая система должна содержать равномерно распределенные по всему объему активные центры, прочно скрепленные с цепями полимера-носителя, чтобы не вымываться потоками реагентов.

Этим требованиям частично отвечают каталитические системы, которые представляют собой набухшие в реакционной среде гели, проницаемый для реагентов и продуктов реакции, в котором иммобилизованы комплексы переходных металлов. Тогда реакция протекает не только на поверхности, но и во всем объеме частиц катализатора. Таким образом, эффективность использования активных центров может быть также высока, как и в гомогенном катализе [138].

Сметанюк В.И и Иванюк А.В. в работе [139] описывают свойства гель-иммобилизованных металлокомплексных катализаторов. Высокодисперсные домены закреплялись в объеме набухших полимерных гелей. Полученные комплексы проявили высокую каталитическую активность и стабильность при димеризации этилена и пропилена. Хорошо известны работы Кабанова В.А. по созданию гель-иммобилизованных полимерных катализаторов, которые ускоряют реакцию полимеризации олефинов [140-142]

Каталитически активные системы, иммобилизованные в сетку термочувствительных гидрогелей, представляют особый интерес для регулирования каталитических свойств изменением температуры. Так, в работе [10] были получены системы переходных металлов, иммобилизованные в поли(Н-изопропилакриламидную) сетку гидрогеля, которые могут катализировать реакции гидрирования алкенов, образования С-С связей, гидролиз ацеталей и др.

В последние несколько лет появились работы по использованию дендримеров в конструировании катализаторов [143, 144]. Дендримеры – новый класс макромолекул, имеющий трехмерную структуру - высокоупорядоченные олигомеры и полимеры с высокой степенью разветвления. При их получении с каждым элементарным актом роста молекулы количество разветвлений увеличивается. В результате, с увеличением

молекулярной массы таких соединений изменяются форма и жесткость молекул, что, как правило, сопровождается изменением физико-химических свойств дендримеров, таких как характеристическая вязкость, растворимость, плотность и др. Авторами работы [145] синтезированы дендримеры, содержащие бипиридилные группы, которые способны образовать комплексы с 3 или 6 атомами платины. Показана перспективность использования таких катализаторов в биомиметических реакциях с участием CO_2 в мягких условиях.

Другой дендример – на основе дисульфида полиарилового эфира – также способен покрывать поверхность наночастиц Pd; показано, что такой комплекс эффективно катализирует не только реакцию Сузуки, но и реакцию Хека [146]. К этой же группе лигандов относятся сверхразветвленные полиакриламиды, они стабилизируют наночастицы Pd в растворах органических растворителей и такие растворы ведут себя как высокоактивные гомогенные катализаторы [147]. В этой работе было исследовано влияние полимерной основы на размеры и стабильность частиц. Микроскопия электрона передачи (ТЕМ) анализа показала, что присутствие разветвленного полимера в растворе уменьшает размеры кластеров и позволяет получить устойчивые системы. Низкая концентрация концевых NH_2 в поли(5-(4-аминобензаимид)изофталиевая кислота) системы ведет к формированию частиц палладия довольно низких размеров с высокой тенденцией агрегации. Все приготовленные растворы устойчивы в инертной атмосфере в течение месяца, стабильность улучшается при использовании поли-р-фенилендиамин системы в течение больше чем пяти месяцев.

Кралик с сотрудниками [148] приготовили и исследовали нанодисперсные Pd, Ru и другие катализаторы, на коммерчески доступных (сульфонат поли(стерин-дивинилбензол) и синтезированных в лаборатории (стерин, стерин-4-сульфониловая кислота, диметилакриламид, метиленбисакриламид и т.д.) смолах. Испытание катализаторов проводились в реакциях гидрирования циклогексена и

ароматических нитросоединений, а также гидрирования бензола. Более сшитые полимеры оказались стабильными, но доступность закрепленных на них ионов металлов для активации гидрируемых соединений ограничена. Авторы пришли к мнению, что экономически выгодными являются катализаторы, в которых активная фаза распределена по поверхности, а не внутри полимерной матрицы.

В работе [149] синтезирован ряд полимерных гелей с использованием третичного сополимера этилен-пропилен-этилиденнорборнена в качестве основы с привитыми лигандами: поли-4-винилпиридином (ПВП), метакриловой кислотой (МАК) и полиметакриламидом (ПМА). На такие сшитые сополимеры были иммобилизованы комплексы Ni, Zn, Ti. После обработки алюмоорганическими соединениями полученные катализаторы показали высокую каталитическую активность в реакциях димеризации низших олефинов.

Достижением последних лет в области применения комплексов металлов платиновой группы, закрепленных на иониты, является разработка и внедрение промышленных технологий получения ценных органических соединений на родиевых и палладиевых полимер-металлических катализаторах [150].

Реакции, в которых образуются углерод-углеродные связи, привлекают в последнее время пристальное внимание исследователей [151]. Значительный интерес проявляется к реакции Сузуки – сдвоявания арилов при взаимодействии арилборных кислот с арилгалогенидами [152], а также реакциям Хека и Стилле [153]. Связано это с тем, что в реакцию Сузуки на частицах Pd можно с успехом вводить арилы с лабильными в условиях гриньяровского синтеза заместителями. Кроме того, реагенты в этой реакции нетоксичны, в отличие от часто используемых для тех же целей оловоорганических соединений.

В ряде работ показано, что применение наночастиц Pd на различных носителях в качестве катализаторов реакции Сузуки более удобно и эффективно, чем традиционных комплексов

палладия. Применение полимерных носителей увеличивает стабильность катализаторов, но здесь нужно учитывать тот факт, что в процессе применения полимера с высокими молекулярными массами увеличивается размер частиц, что ведет к снижению активности. При повторном использовании катализатора также идет увеличение размера частиц из-за их агрегации [154]. Показано, что эту реакцию можно проводить в воде, если использовать наночастицы Pd с полифункциональными лигандами, стабилизирующими их в водной фазе [155]. Однако активность катализаторов на основе наночастиц Pd уменьшается со временем, и эта проблема пока остается нерешенной [156].

При подробном исследовании механизма реакции в работе показано, что размер наночастиц Pd по мере протекания каталитического процесса уменьшается, что, видимо, приводит к вымыванию наночастиц и дезактивации катализатора. Авторы предполагают, что реальными катализаторами являются растворимые Pd-содержащие группы, образующиеся на поверхности наночастиц. И, наконец, еще один пример реакций, где происходит образование C-C-связи – это реакция Стилле – взаимодействие галоидбензолов с фенило-галогенидами [157]. Реакция проходит при комнатной температуре в водном растворе и, как показано в [158], эффективно катализируется наночастицами Pd, капсулированными PAMAM – дендримером, причем количество палладия составляет около 0,1%.

Полимерные наногели сами по себе являются нанообъектами, поскольку состоят из кросс-связанных макромолекул глобулярной формы с размерами глобул в интервале 10-100 нм; как правило, они содержат множество функциональных групп, способных связывать ионы металла – источники будущих наночастиц. В работе [159] показано, что при использовании микрогеля как стабилизатора наночастиц можно задавать размер образующихся наночастиц, изменяя степень сшивки цепей стабилизатора; наночастицы в микрогеле устойчивы длительное время и обладают высокой каталитической активностью в реакции Хека.

В работе [160] показано, что наночастицы палладия (~30 нм) могут быть иммобилизованы на поверхности микротубулярных белковых комплексов, при этом наблюдается отчетливое спиралевидное опоясывание поверхности белкового «стержня» наночастицами палладия.

Синтезирован полимерный гидрогель на основе 2-гидроксиэтилметакрилата и других мономеров, содержащих функциональные группы [161]. Сополимеры используются для закрепления частиц палладия и родия. Полученные катализаторы эффективны в реакциях гидрогенизации алкенов, алкинов и алкодиенов в мягких условиях. Изучен механизм гидрирования, который протекает через ненасыщенные связи. Было также выявлено влияние нескольких подложек, размера частиц и растворителя на селективность катализаторов. Катализаторы показали хорошую воспроизводимость.

Получен гидрогель неорганической природы на основе α -алюминий моногидрата, пропитанного растворами никеля или кобальта, модифицированные дисульфидом молибдена [162]. Причем полученный гидрогель имеет форму шариков. Авторы называют эту методику гидрообработкой. Катализаторы по эффективности и использованию превосходят обычные катализаторы на 25 %, т.к. обладают объемно-фазовыми характеристиками и высокой удельной поверхностью.

Моно- и биметаллические катализаторы инкапсулированы в сферы гидрогеля на основе поливинилового спирта, представляют собой макроскопические катализаторы [163]. Сферы поливинилового гидрогеля обладают высокой химической и механической стабильностью, а также очень хорошими диффузионными свойствами. Инкапсулированные катализаторы показали высокую каталитическую активность, селективность и эффективность в реакции восстановления нитрата и нитрита водородом в водном растворе или как восстанавливающий агент для образования муравьиной кислоты.

Был изучен процесс иммобилизации вольфрамфосфорной кислоты в матрицу гидрогеля на основе

поливинилового спирта и полиэтиленгликоля методом абсорбции (пропитки) [164]. Катализатор был изучен методами FT-IR, ρ MAS-NMR, XRD, SEM-EDAX и TG-DTA. Анализ данных показал, что закрепленный на подложке катализатор не меняет своей первоначальной структуры, и анион сильно скреплен с подложкой (результаты выщелачивания). Катализатор показал высокую селективность к формированию эфиров, что было подтверждено на примере этерификации уксусной кислоты с изоамиловым спиртом.

В работе [165, 166] использовались два вида носителей – сферические полиэлектролитные «щетки» и микрогели. Первая система состояла из ядра полиэлектролита с привитыми длинными цепями поли(2-метилпропаноксиэтилтриметиламмоний хлорида). Положительно заряженные цепи полиэлектролита формируют плотный слой на поверхности двухзарядных ионов PdCl_4^{2-} за счет образования ионных связей. Восстановление PdCl_4^{2-} ведет к образованию металлических частиц палладия. Вторая система получена из микрогеля-носителя, которая состояла из твердого ядра-носителя и сшивающего агента – поли(N-изопропилакриламида) (ПНИПА). Имобилизация ионов металлов в объем сетки осуществлялась в результате комплексообразования между ионами PdCl_4^{2-} и атомами азота ПНИПА. При восстановлении PdCl_4^{2-} формировались монодисперсные частицы металлического палладия, окруженные слоем полимера. Оба типа сложных частиц показали хорошую стабильность коллоидов. Каталитическая активность наночастиц палладия в обеих нанесенных системах была исследована фотометрически при восстановлении п-нитрофенола избытком NaBH_4 . Установлено, что причиной различий константы скорости для двух систем может быть не только природа носителя, но и диффузионный фактор. Сравнение с литературными данными показывает, что эти типы систем-носителей частиц металла могут быть использованы для «настройки» на определенный каталитический процесс.

Монодисперсные наносферы поли(4-винилпиридина) и поли(2-винилпиридина) с диаметром 500 нм получены эмульсионной полимеризацией при свободно-радикальном инициировании соответствующих мономеров в присутствии сшивающего агента – дивинилбензола (4 %). Твердые и очень устойчивые наносферы, на поверхности которых расположены атомы азота пиридина, служат хорошими носителями для частиц Pd⁰ с размерами 1-4 нм. Такие системы показали хорошие каталитические свойства в реакциях Сузуки-, Хек- и Стилле-типа при образовании C-C связей [167].

Катализаторы на основе гидрогелей, включающие в свой состав комплексы переходных металлов с полимерами и полимер-протектированные наночастицы металлов, можно рассматривать как ближайшие аналоги металлоферментов. Повышенный интерес к таким системам обусловлен важной ролью ионов металлов в разнообразных биологических процессах – перенос кислорода, мышечные сокращения, проявление высокой ферментативной активности и др. [168]. Следует отметить работы казахстанских ученых по созданию биомиметических систем, моделирующих фермент каталазу [169-171] на основе растворимых и нерастворимых комплексов трехвалентного железа, этилендиамина с полиакриловой кислотой, полиэтиленимином и их гидрогелями. Показано проявление высокой каталазной активности в реакции разложения пероксида водорода за счет образования смешанного комплекса, включающего координационно связанную молекулу пероксида водорода.

Проведены широкие исследования в области формирования полимерметаллических и полимер-протектированных наночастиц золота, серебра и палладия с последующей иммобилизацией их в матрицу стимулчувствительных гидрогелей [172-190]. Гель-иммобилизованные системы на основе полиакриламидного гидрогеля и комплексов полиэтиленимин-металл представляют собой пример полувзаимопроникающих сеток (ПВПС),

образованных в результате проведения реакции полимеризации в условиях *in situ* (рисунок 4.1а).

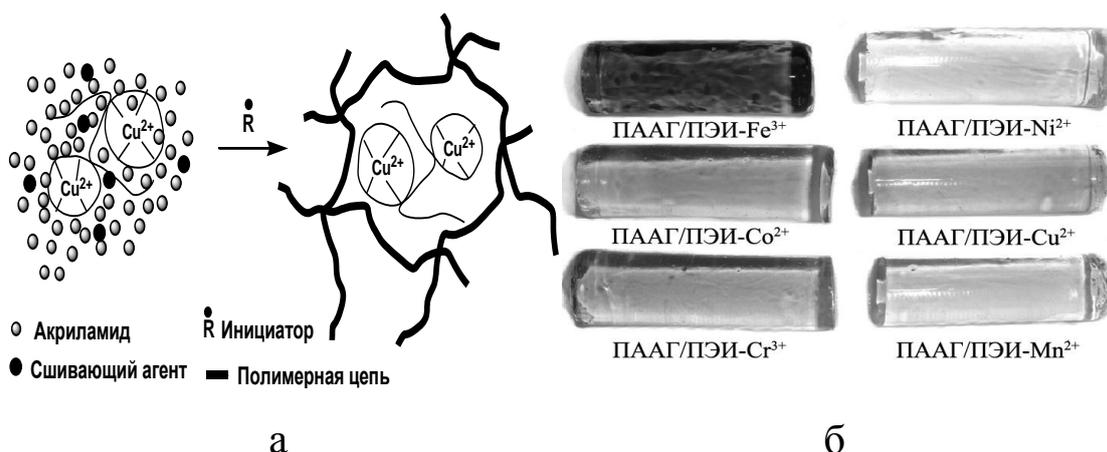


Рис. 4.1 - Образование ПВПС (а) и образцы ПВПС с иммобилизованными ПМК (б)

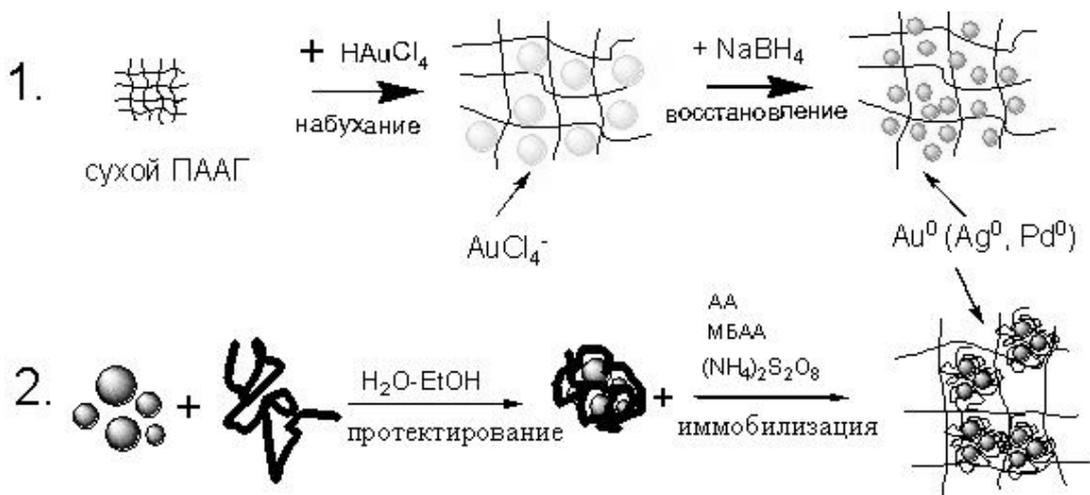
При этом полиакриламидные звенья образуют электронейтральный каркас, внутри которого равномерно распределяются окрашенные полимерметаллические комплексы (ПМК) с участием ПЭИ и ионов металлов (рисунок 4.1б). Следует отметить, что в присутствии ПЭИ и ПМК в объеме ПААГ пространственная сетка ПВПС становится более гидрофильным по сравнению с исходным ПААГ, что приводит к увеличению степени набухания ПВПС. Об этом свидетельствуют кривые равновесного набухания ПВПС в воде, из которых в двойном логарифмическом масштабе ($\ln M_t/M_\infty - \ln t$) рассчитаны параметры n и k , отражающие механизм проникновения молекул воды в поры гидрогелей. Динамика набухания гидрогелей зависит от относительного вклада диффузии молекул жидкости и релаксационных процессов сшитых цепей полимера. При $n=0,5$ процесс диффузии жидкости внутрь геля подчиняется закону Фика, если $n>0,5$, то происходит аномальный транспорт жидкости, а при $n=1$ реализуется релаксационно-контролируемый транспорт молекул воды в объем сетки.

Для большинства систем величина n близка к 0,5 и соответствует диффузии Фика. Аномальный механизм набухания наблюдается в случае ПААГ/ПЭИ-Fe³⁺ и ПААГ/ПЭИ-

Cr^{3+} , для которых величина n равна 0,85 и 0,94 соответственно. Этот тип диффузии указывает на то, что скорость диффузии молекул воды больше, чем скорость релаксации полимерных цепей.

Гидрогели, содержащие полимер-протектированные наночастицы металлов, представляют собой сложные системы, где в порах и междоузельном пространстве находятся как линейные макромолекулы в клубкообразном состоянии, так и наночастицы металлов. При этом линейные макромолекулы играют роль стабилизаторов, предотвращающих агрегацию активных наночастиц металлов, а роль гидрогелевой матрицы заключается в ограничении диффузии полимер-протектированных наночастиц внутри сетки и за ее пределы. Иммуобилизацию наночастиц металлов в матрицу гидрогелей можно проводить двумя путями (Рис.4.2).

В первом случае предварительно высушенные образцы полиакриламидного геля (ПААГ) набухали в водном растворе золотохлористоводородной и тетрахлорпалладиевой кислоты или нитрата серебра, затем адсорбированные в матрицу гидрогелей соединения металлов восстанавливали раствором борогидрида натрия (Рис.4.3). Во втором случае предварительно растворенный в коллоидных растворах металлов мономер, сшивающий агент и инициатор полимеризовали при 70 °С в течение 30 мин. Полученные монолитные образцы гидрогелей, содержащие полимер-протектированные наночастицы металлов, периодически промывали дистиллированной водой в течение 1 недели для удаления золь фракций. Образцы гидрогелей, в объеме которых содержатся стабилизированные полимером наночастицы металлов, являются однородными и имеют характерную окраску, соответствующую полимер-протектированным наночастицам металлов (Рис. 4.4).



ДА - акриламид
 МБAA - N,N-метилен-бис-акриламид
 ПААГ - полиакриламидный гель

Рис.4.2 - Схема иммобилизации наночастиц металлов в матрицу гидрогелей

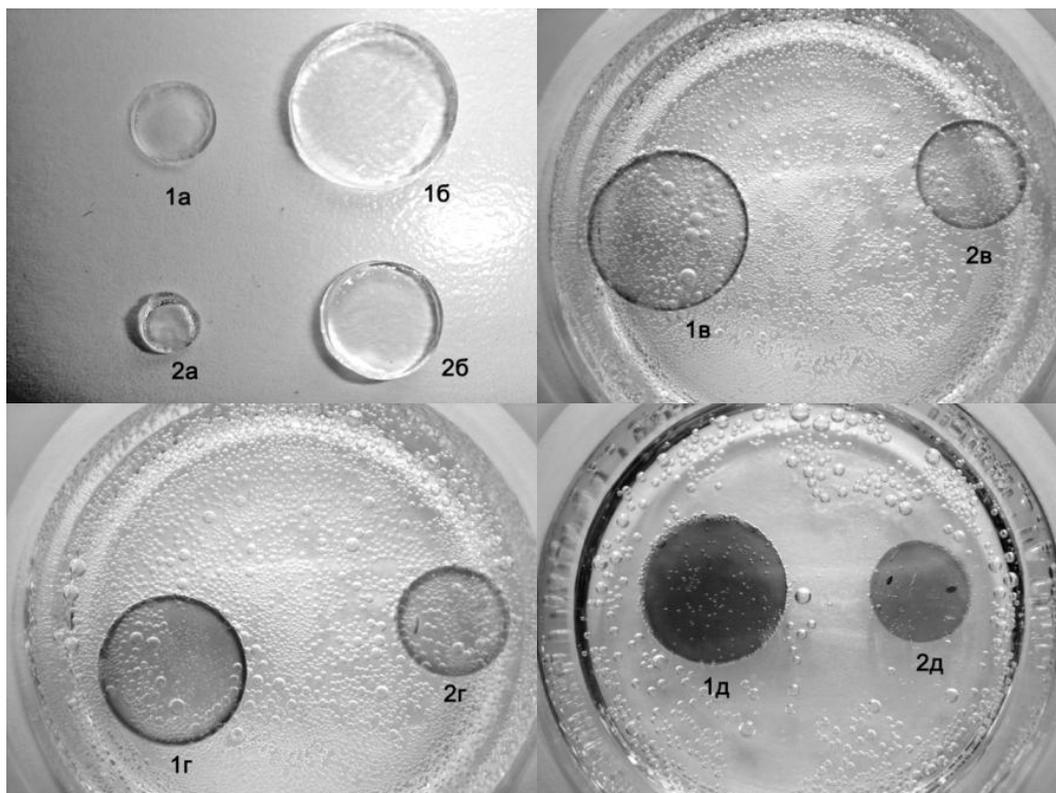


Рис.4.3 - Восстановление HAuCl_4 раствором NaBH_4 в объеме ПААГ. Высушенные (1а, 2а) и набухшие в растворе HAuCl_4 (1б, 2б) образцы ПААГ (1а, 1б) и ПААГ/ПЭИ (2а, 2б). Образцы ПААГ (1в, 1г, 1д) и ПААГ/ПЭИ (2в, 2г, 2д), обработанные раствором NaBH_4 в течение 5 (1в, 2в), 15 (1г, 2г) и 30 мин (1д, 2д). $[\text{HAuCl}_4] = 0,5$ ммоль/л; $[\text{NaBH}_4] = 0,1$ моль/л.

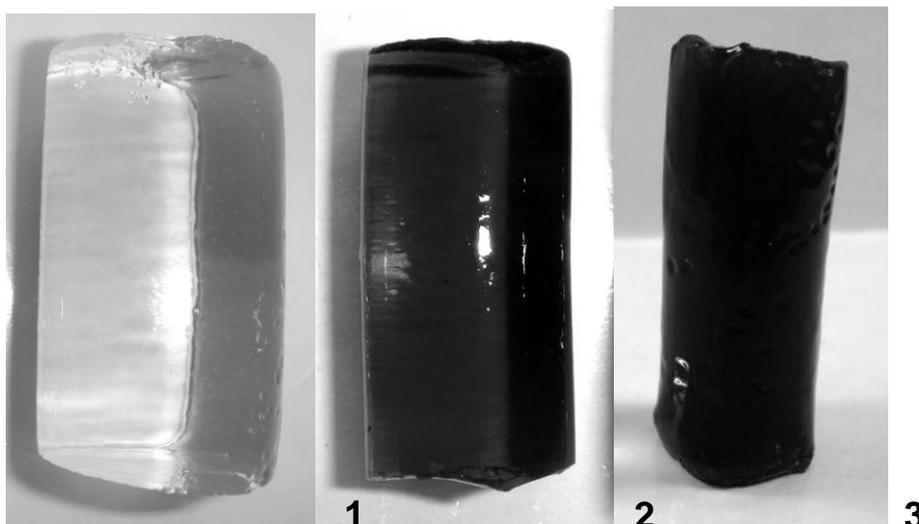


Рис.4.4 - Образцы ПААГ, содержащие наночастицы Ag^0 (1), Au^0 (2) и Pd^0 (3)

Средние размеры наночастиц металлов, определенные методом сканирующей электронной микроскопии, представлены на рис. 4.5 и в Таблице 4.1.

Таблица 4.1. Средние размеры наночастиц металлов, стабилизированных гидрофильными полимерами и иммобилизованными в матрицу ПААГ.

Система	ПВПД- Pd(0)	ПЭИ- Au(0)	AKNa- Ag(0)	AKNa- Au(0)	ПЭИ- Pd(0)
Размер наночастиц, нм	60	10-50	20-30	10	10

Как видно из данных таблицы 4.1, средние размеры наночастиц металлов, стабилизированных гидрофильными полимерами, составляют 10-60 нм. Тогда как размеры частиц золота, сформированные в матрице ПААГ путем предварительной адсорбции $HAuCl_4$ и последующего восстановления $NaBH_4$, лежат в пределах от 100 нм до 5 мкм (Рис. 4.6). Эти данные свидетельствуют о том, что наночастицы металлов,

стабилизированные гидрофильными полимерами, имеют более узкое распределение по размерам, чем иммобилизованные в матрицу ПААГ методом адсорбции и восстановления. Результаты электронно-зондовой микроскопии показали образование более крупных агломератов наночастиц золота, которые неравномерны по размеру. Это прежде всего зависит от способа получения наночастиц металлов. В данном случае размеры наночастиц определяются размерами пор сетки гидрогеля, т.к. процесс формирования частиц включает стадию адсорбции ионов золота из раствора гидрогелем и последующим восстановлением борогидридом натрия.

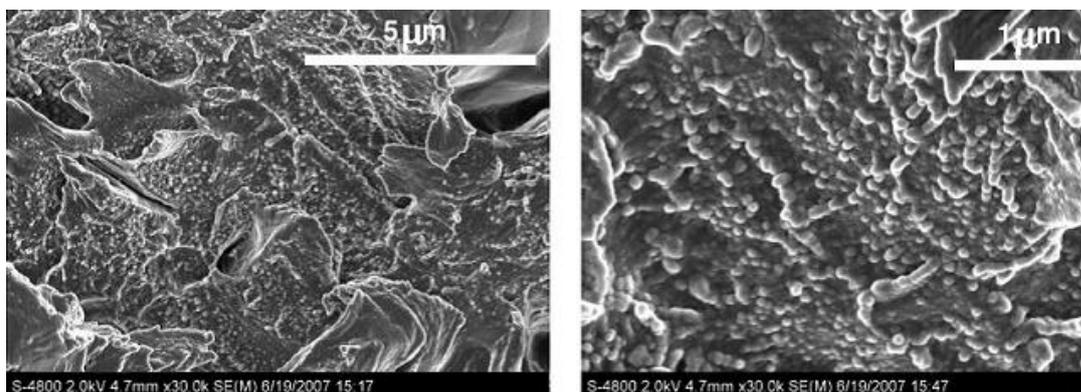


Рис. 4.5 -СЭМ фотографии образца ПААГ/ПВПД- Pd^0

Образцы ПНИПААГ/ПВПД- Pd^0 обладают ярко выраженной термочувствительностью в интервале температур 25-40 °С, причем при повышении температуры до 40 °С наблюдается сжатие гидрогеля и выход иммобилизованного полимер-протектированного палладия ПВПД- Pd^0 во внешнюю среду, сопровождаемый резким помутнением окружающего гидрогель водного раствора (рисунок 4.7). При понижении температуры до 25 °С образец набухает, а окружающий гидрогель водный раствор становится прозрачным, что связано с поглощением ПВПД- Pd^0 гидрогелевой матрицей.

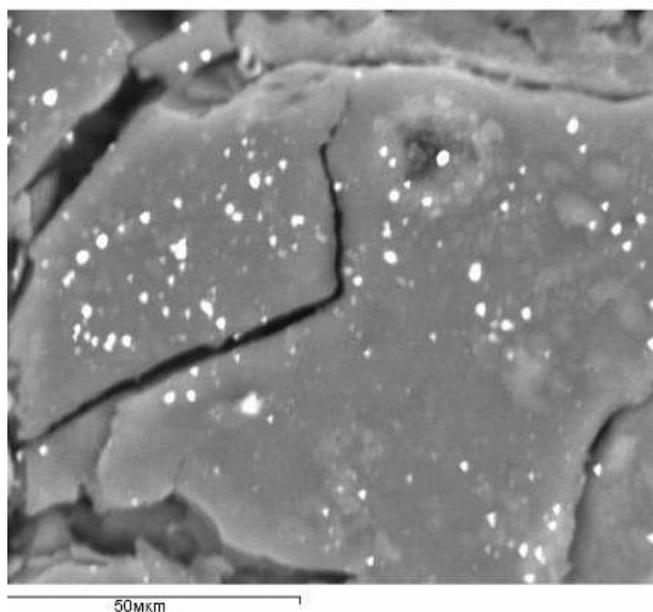


Рис. 4.6 - Снимок электронно-зондового микроскопа наночастиц золота, иммобилизованных в матрицу полиакриламидного гидрогеля

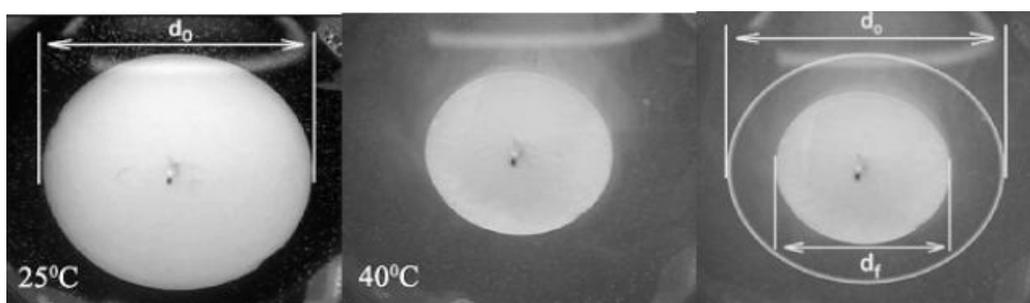


Рис.4.7 - Обратимое изменение размера образца ПНИПААГ/ПВПД- Pd^0 при 25 и 40°C

Процесс десорбции ПВПД- Pd^0 из гидрогелевой матрицы ПНИПААГ и обратной сорбции ПВПД- Pd^0 в сетку ПНИПААГ может происходить циклически при резком периодическом увеличении и уменьшении температуры. Это видно из графиков зависимости отношения диаметров образцов от температуры (рисунок 4.8) и оптической плотности окружающего гидрогель раствора от температуры (рисунок 4.9). Как видно из рисунка 4.9, на третьем цикле значение оптической плотности внешнего раствора по сравнению с первоначальным уменьшается почти в 2 раза. Это, по-видимому, связано с постепенным уменьшением

количества выделяемого в окружающую среду коллоидного раствора ПВПД-Pd⁰ из сетки гидрогеля.

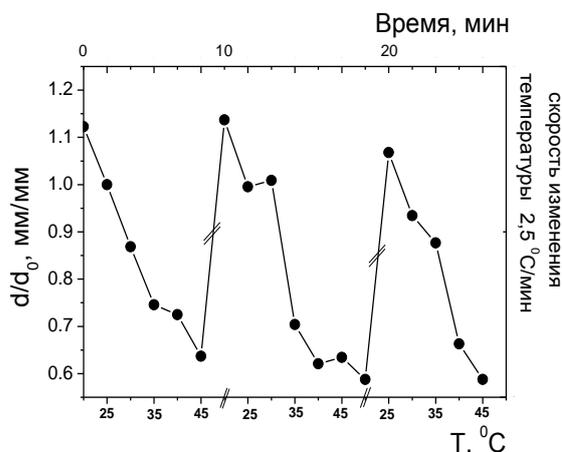


Рис. 4.8 - Циклическое изменение размеров сетки ПНИПААГ/ПВПД-Pd⁰ в зависимости от температуры

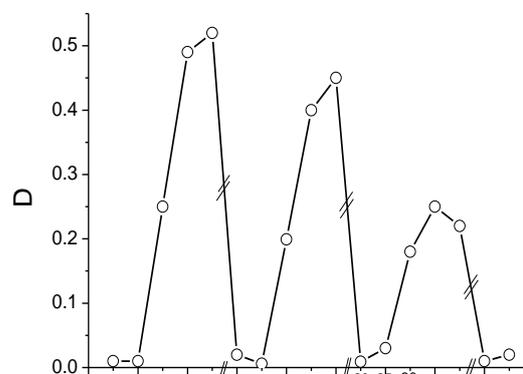


Рис. 4.9 - Периодическое изменение оптической плотности окружающего гидрогель водного раствора от температуры

Таким образом, путем иммобилизации полимер-протектированных наночастиц палладия в матрицу термочувствительного геля – поли-N-изопропилакриламида – удастся контролировать размерами сетки и выходом активной фазы в окружающую среду.

Одной из перспективных областей применения полимер-металлических комплексов (ПМК) и наночастиц металлов, иммобилизованных в матрицу гидрогелей, является их участие в каталитических процессах разложения, окисления и гидрирования. Гидрогели, содержащие активную фазу в виде ПМК и наночастиц металлов, сочетают преимущества как гетерогенных катализаторов за счет простоты отделения их от продуктов реакции, так и гомогенных каталитических систем, проявляющих высокую активность и селективность действия. При использовании в качестве гидрогелевой матрицы рН- и термочувствительных гидрогелей, способных изменять свои объемно-фазовые свойства в зависимости от внешних факторов, удастся тонко регулировать морфологию и размеры пор пространственной сетки, что в конечном итоге может привести к целенаправленному управлению поведением

наночастиц металлов и регулированию их каталитических свойств.

Для изучения каталитических свойств геле-иммобилизованных систем выбраны модельные реакции разложения пероксида водорода, окисления циклогексана и гидрирования 2-пропен-1-ола. На рис. 4.10 показано влияние pH среды на каталитическую активность ПААГ/ПЭИ- Cu^{2+} в реакции разложения пероксида водорода.

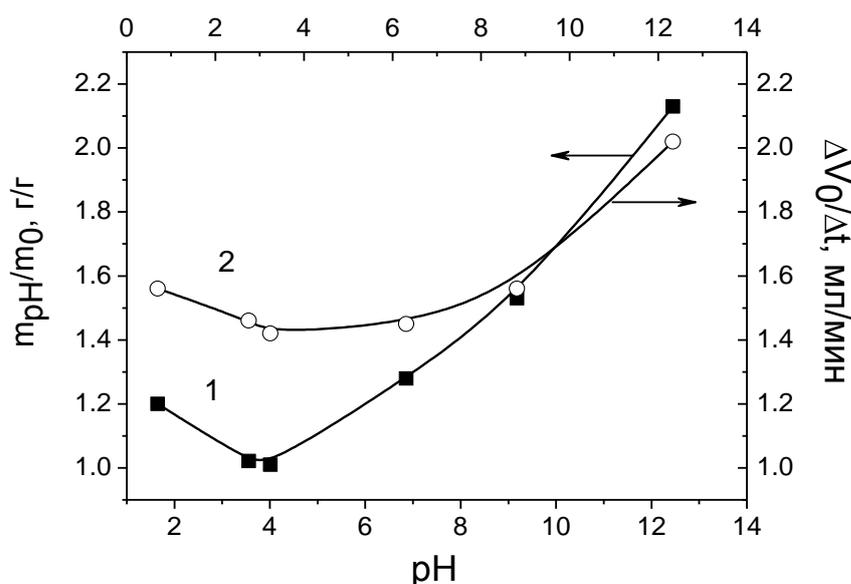
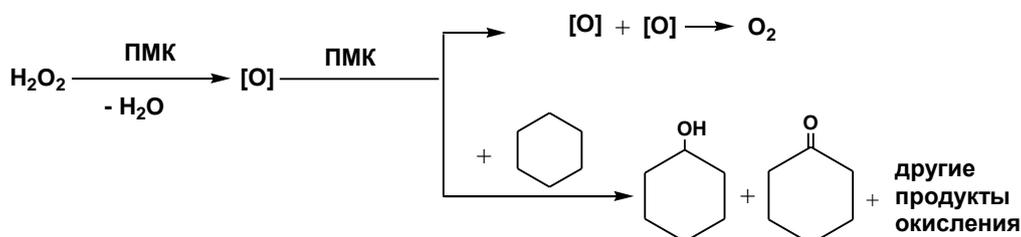


Рис. 4.10 - Зависимость коэффициента набухания (1) и скорости реакции разложения пероксида водорода (2) от pH для ПААГ/ПЭИ- Cu^{2+}

Скорость разложения субстрата увеличивается в щелочной области и полностью коррелирует с тенденцией набухания гидрогеля при повышенных значениях pH. Это объясняется тем, что в щелочной среде размеры пор гидрогеля увеличиваются, что облегчает доступ субстрата к каталитическим центрам.

В последующих сериях экспериментов исследована каталитическая активность ПМК в реакции окисления циклогексана. Выбор пероксида водорода в качестве «зеленого» окислителя обусловлен тем, что он является сильным окислителем и не выделяет токсичных продуктов. Результаты газожидкостной хроматографии и хроматомасс

спектроскопии показывают, что основным продуктом реакции окисления циклогексана является циклогексанол и циклогексанон. ПМК, иммобилизованные в матрицу полиакриламидной сетки, играют двойную роль: одновременно катализируют разложение пероксида водорода и окисление циклогексана, как показано ниже:



Роль ПМК заключается в «фиксации» атомарного кислорода и уменьшении скорости его рекомбинации. В присутствии ПМК конверсия циклогексана в циклогексанон и циклогексанол изменяется в следующем ряду: ПМАГ/ПЭИ- Cu^{2+} > ПМАГ/ПЭИ- Cr^{3+} >> ПМАГ/ПЭИ- Mn^{2+} > ПМАГ/ПЭИ- Pd^{2+} > ПМАГ/ПЭИ- Co^{2+} > ПМАГ/ПЭИ- Ni^{2+} > ПМАГ/ПЭИ- Fe^{3+} . Эта последовательность удовлетворительно совпадает со степенью равновесного набухания гидрогелей, которая уменьшается в следующем порядке: ПМАГ/ПЭИ- Mn^{2+} < ПМАГ/ПЭИ- Co^{2+} < ПМАГ/ПЭИ- Cu^{2+} < ПМАГ/ПЭИ- Ni^{2+} < ПМАГ/ПЭИ- Cr^{3+} < ПМАГ/ПЭИ- Fe^{3+} .

Каталитические свойства полимер-протектированных и гель-иммобилизованных наночастиц палладия изучены в реакции гидрирования 2-пропен-1-ола. Каталитическая активность ПМАГ/полимер-палладий(0) проходит через явно выраженный максимум (рисунок 4.11). Это связано с тем, что в начальный момент времени в гидрировании субстрата участвуют каталитически активные центры, расположенные преимущественно на поверхности гидрогелей. В последующем в каталитическую реакцию вовлекаются активные центры, которые находятся в объеме сетки. По мере накопления продукта гидрирования 2-пропен-1-ола – пропанола в реакционной среде происходит постепенное сжатие пространственной сетки в результате ухудшения

термодинамического качества растворителя по отношению к матрице ПААГ. Об этом также свидетельствует постепенное снижение активности катализаторов при гидрировании 2-пропен-1-ола в среде вода-пропанол различного объемного соотношения (рисунок 4.12). Как видно из рисунка 4.12, с увеличением объемной доли пропанола происходит уменьшение как коэффициента набухания гидрогеля, так и каталитической активности системы.

Одной из важных характеристик катализаторов является их стабильность. Наиболее стабильным катализатором оказался полиакриламидный гидрогель, содержащий ПВПД-Pd⁰. Его активность при использовании одной и той же навески сохраняется до 12 каталитических циклов. Величина TON (turnover number) для ПААГ/ПЭИ-Pd⁰ и ПААГ/ПВПД-Pd⁰ равна соответственно $4 \cdot 10^3$ и $7 \cdot 10^3$, что характеризует их как стабильных катализаторов.

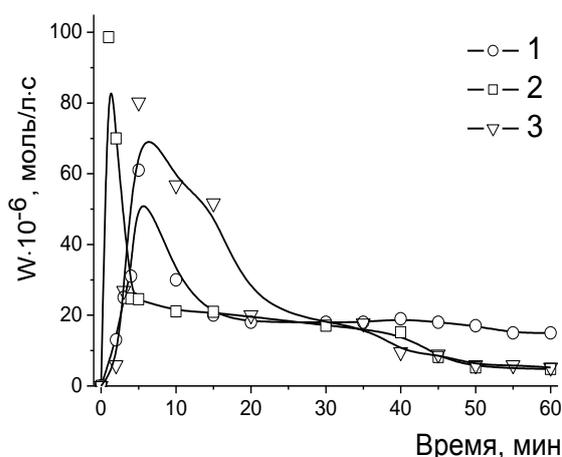


Рис. 4.11 - Гидрирование 2-пропен-1-ола в присутствии ПААГ/ПЭИ-Pd⁰ (1), ПААГ/ПВС-Pd⁰ (2) и ПААГ/ПВПД-Pd⁰(3)

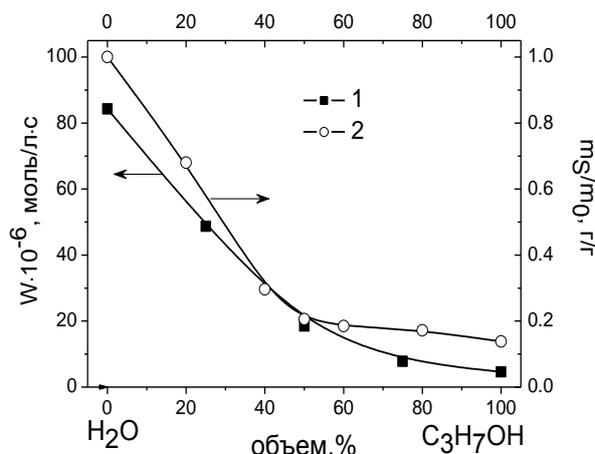


Рис. 4.12 - Зависимость каталитической активности (1) и коэффициента набухания ПААГ/ПВПД-Pd⁰ (2) от содержания пропанола в водном растворе

Состояние катализаторов в ходе каталитического процесса изучено методами рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), рентгеноструктурного анализа, ИК-,

Раман спектроскопии и СЭМ. Результаты РФЭС показали, что атом палладия находится в двух электронных конфигурациях $3d_{5/2}$ (рисунок 4.13а,б). Согласно литературным данным, пик с энергией связи 335 эВ соответствует нульвалентному состоянию атома палладия, тогда как пик около 336 эВ относится окисленной форме палладия PdO. Из рисунка 4.13а видно, что исходный ПААГ/ПЭИ-Pd⁰ в большей степени содержит окисленную форму палладия. После реакции гидрирования 2-пропен-1-ола пик, характеризующий нульвалентное состояние палладия, увеличивается (рисунок 4.13б). Это означает, что количество восстановленных атомов палладия возрастает. Восстановление палладия возможно вследствие предварительного насыщения катализатора поступающим в реакционную среду молекулярным водородом.

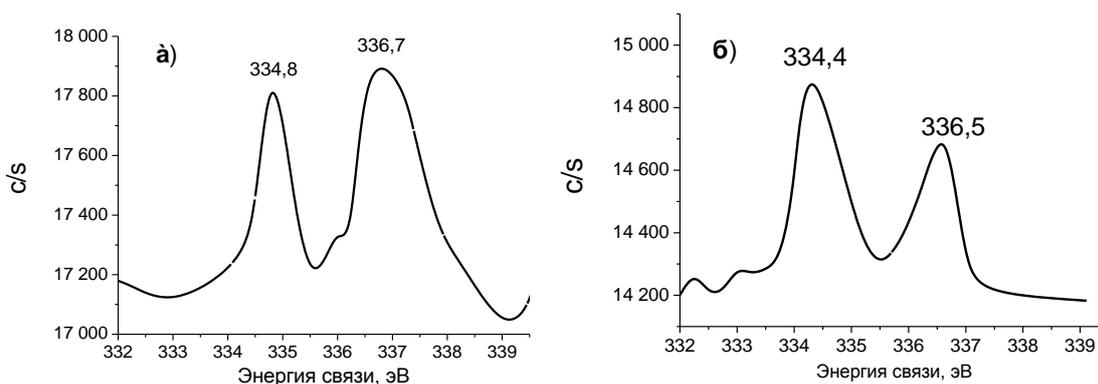


Рис. 4.13 - Рентгенофотоэлектронные спектры ПААГ/ПЭИ-Pd⁰ до (а) и после гидрирования (б) 2-пропен-1-ола

Результаты СЭМ показали уменьшение количества наночастиц палладия после проведения ряда последовательных реакций гидрирования 2-пропен-1-ола. Это, с одной стороны, связано с вымыванием наночастиц палладия в ходе каталитического акта, а с другой - агрегацией наночастиц палладия с образованием более крупных агломератов (порядка 100 нм) (рисунок 4.14 а,б).

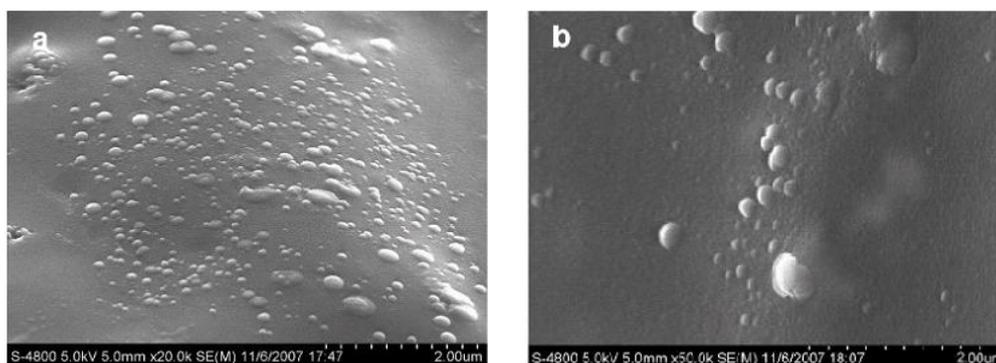


Рис. 4.14 - Фотографии электронно-сканирующей микроскопии ПААГ/ПВПД- Pd^0 после пяти- (а) и двенадцати (б) циклов гидрирования 2-пропен-1-ола

Каталитическая активность ПНИПААГ-иммобилизованных наночастиц палладия исследована в реакции гидрирования 2-пропен-1-ола. Как и следовало ожидать, с увеличением температуры скорость реакции резко возрастает за счет выхода каталитически активной фазы ПВПД- Pd^0 из гидрогелевой матрицы в окружающий раствор (рисунок 4.15). Уменьшение температуры, наоборот, приводит к резкому снижению скорости реакции гидрирования субстрата в результате поглощения ПВПД- Pd^0 матрицей гидрогеля. Резкое ускорение или торможение каталитической реакции при периодическом изменении температуры объясняется тем, что при $T=25\text{ }^\circ\text{C} < \text{НКТР}$ ПНИПААГ находится в равновесно-набухшем состоянии и выход катализатора ПВПД- Pd^0 в окружающий раствор минимален (поры сетки закрыты). При $T=40\text{ }^\circ\text{C} > \text{НКТР}$ ПНИПААГ резко сжимается (коллапсирует) и активные центры кооперативно диффундируют из объема гидрогеля в окружающий раствор (поры сетки открыты). Таким образом, циклическое изменение температуры выше или ниже НКТР ПНИПААГ позволяет дозировать гомогенный катализатор в окружающий раствор и тем самым контролировать скорость каталитической реакции.

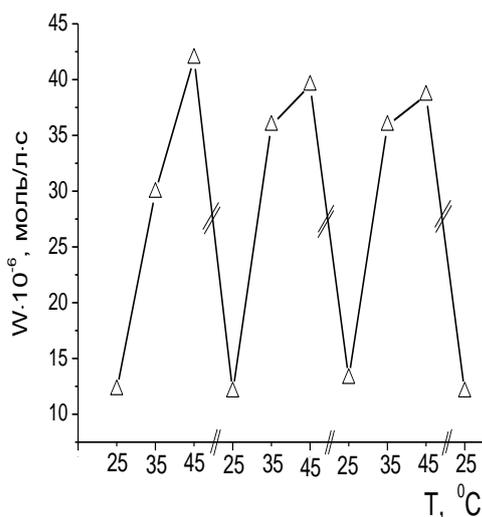


Рис. 4.15 - Температурная зависимость каталитической активности ПНИПААГ/ПВПД- Pd^0 в реакции гидрирования 2-пропен-1-ола

На основании вышеизложенного можно сделать следующие выводы. Перспективность использования полимер-протектированных наночастиц металлов и комплексов полимер-металл, иммобилизованные в гель, обусловлена возможностью создания энзимоподобных систем, более простых, стабильных и доступных, чем сами ферменты и их химические аналоги. Предлагается комбинировать преимущества методов стабилизации наночастиц металлов гидрофильными полимерами и иммобилизации их в матрицу гидрогелей с целью предотвращения их миграции и вымывания. Благодаря рН- и термочувствительности гидрогелевой матрицы, способной изменять свои объемно-фазовые свойства в зависимости от внешних стимулирующих факторов, удастся тонко регулировать морфологию и размеры пор пространственной сетки, что в конечном итоге может привести к целенаправленному управлению поведением наночастиц металлов. С практической точки зрения полимер-протектированные и гель-иммобилизованные наночастицы металлов представляют большой интерес для получения нового поколения эффективных и стабильных нанокатализаторов гидрирования и окисления, действующих по принципу ферментов в мягких условиях, например, при комнатной температуре и атмосферном давлении.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 4

1. Суздаев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.:КомКнига, 2006. 592 с.
2. С. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию. Пер. с японск. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний.2005.–134С.
3. Cao Guozhong. Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications. – Imperial College Press, London, UK, - 2004. – P. 448.
4. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления развития. //Под ред. М.К.Роко, Р.С.Уильямса и П.Аливисатоса: Пер. с англ. М.: Мир, 2002. С. 292.
5. Основы политики Российской Федерации в области науки и технологий на период до 2010 года и дальнейшую перспективу. //Поиск. 2002. № 16 (19 апреля).
6. Raushan Koizhaiganova, Hee Jin Kim, T. Vasudevan, Sarkyt Kudaibergenov, Mu Sang Lee. *In situ* polymerization of 3-hexylthiophene with double-walled carbon Nanotubes: Studies on the conductive nanocomposite. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, Vol.115, P. 2448–2454.
7. Бектуров Е.А., Кудайбергенов С.Е. Катализ полимерами. – Алма-Ата: Наука, 1988. – 184 с.
8. Помогайло А. Д. Полимерные иммобилизованные металло-комплексные катализаторы. – М.: Наука, 1988. – 302 с.
9. Bekturov E.A., Kudaibergenov S.E. *Catalysis by Polymers*. – Heidelberg: Huthig and Wepf Verlag Zug, 1996. – 153 p.
10. Помогайло А.Д. Металлополимерные нанокомпозиты с контролируемой молекулярной архитектурой //Российский химический журнал. – 2002. Т. 46. – С. 64-73.
11. Ибраева Ж.Е., Жармагембетова А.К., Кетц И., Бектуров Е.А., Кудайбергенов С.Е. Получение, свойства и каталитическая активность гидрогель-иммобилизованных наночастиц палладия //Химический журнал Казахстана. – 2008. – Т. 1(19). – С. 245-255.
12. Hodge P., Sherrington D. *Polymer-Supported Reactions in*

Organic Synthesis Wiley, New York, 1980. – 407 p.

13. Kudaibergenov S.E. Polyampholytes: Synthesis, Characterization and Application. – New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2002. – 220 p.

14. Bekturov E.A., Shmakov S.N., Iskakov R.M. Polymer hydrogels containing silver nanoparticles // 1st #APS Polymer Congress, Nagoya, Japan. – 2009, abstr. 21PS4-030b

15. Koetz J., Kosmella S. Polyelectrolytes and Nanoparticles. – Berlin: Springer-Verlag, 2007. – 105 p.

16. Закарина Н.А., Бектуров Е.А. Наночастицы платины, стабилизированные поливинилпирролидоном, в реакции гидрогенизации // Известия НАН РК. Серия химическая. – 2008. – №1. – С.3-7.

17. Mayer A.B.R., Mark J. E. Colloidal gold nanoparticles protected by water-soluble homopolymers and random copolymers // European Polymer Journal, 1998, V. 34, Issue 1, P. 103-108.

18. Bergbreiter D. E., Case B. L., Liu Y-S., Caraway J.W. Poly(N-isopropylacrylamide) soluble polymer supports in catalysis and synthesis // Macromolecules. – 1998. – Vol.31. – P.6053-6062.

19. Mohan Y. M., Lee K., Premkumar T., Geckeler K. E. Hydrogel networks as nanoreactors: A novel approach to silver nanoparticles for antibacterial applications // Polymer. – 2007. – Vol.48. – P.158-164.

20. Dagoni R. Polymeric «smart» materials respond to changes in their environment // Chem. Eng. News. – 1995. – Vol.73. – P.30-33.

21. François N.J., Allo S., Jacobo S.E., Daraio M.E. Composites of polymeric gels and magnetic nanoparticles: Preparation and drug release behavior // Journal of Applied Polymer Science. – 2007. – Vol.105. – P. 647-655.

22. Metal clusters in catalysis / Ed. By B.C.Gates, L.Guezi, H.Knosinger. – Amsterdam, 1986. – 542 p.

23. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. – М.: Химия, 2000. – 672 с.

24. Chan J. Polymer protected gold nanoparticles // PhD

Dissertation. University of Helsinki, 2006. – 41 p.

25. Hussain I., Brust M., Papworth A.J., Cooper A.I. Preparation of acrylate-stabilized gold and silver hydrosols and gold-polymer composite films //Langmuir. – 2003. – Vol.19. – P.4831-4835.

26. Junbo Li, Linqi Shi, Yingli An, Yan Li, Xi Chen, Huijun Dong Reverse micelles of star-block copolymer as nanoreactors for preparation of gold nanoparticles//Polymer, 2006, V. 47, Issue 26, P. 8480-8487.

27. Eun Chul Cho, Yong Deuk Kim, Kilwon Cho. Thermally responsive poly(N-isopropylacrylamide) monolayer on gold: synthesis, surface characterization, and protein interaction/adsorption studies. Polymer, 2004, V.45, Issue 10, P. 3195-3204.

28. Mayer A.B.R. Colloidal metal nanoparticles dispersed in amphiphilic polymers //Polym. Adv. Technol. – 2001. – Vol.12. – P.96-106

29. Mayer A. B. R., Mark J. E., Morris R. E. Palladium and platinum nanocatalysts protected by amphiphilic block copolymers //Polymer Journal (Japan). – 1998. – №3. – P. 197-205

30. Mayer A. B. R., Mark J. E. Transition metal nanoparticles protected by amphiphilic block copolymers as tailored catalyst systems //Colloid and Polymer Science. – 1997. – №4. – P.333-340

31. Mayer A. B. R., Mark J. E. Comparisons between cationic polyelectrolytes and nonionic polymers for the protection of palladium and platinum nanocatalysts //Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. – 1997. – №15. – P.3151-3160

32. Mayer A. B. R., Mark J. E., Hausner S. H. Palladium nanocatalysts protected by polyacids //Journal of Applied Polymer Science. – 1998. – №6. – P.1209-1219

33. Mayer A. B. R., Mark J. E. Polymer-protected, colloidal platinum nanocatalysts //Polymer Bulletin. – 1996. – №5. – P.683-690

34. Abdelhafid Aqil, Hongjin Qiu, Jean-François Greisch, Robert Jérôme, Edwin De Pauw, Christine Jérôme. Coating of gold nanoparticles by thermosensitive poly(N-isopropylacrylamide) end-

- capped by biotin//*Polymer*, 2008, V. 49, Issue 5, P. 1145-1153.
35. Bridgette M. Budhlall, Manuel Marquez, and Orlin D. Velev. Microwave, Photo- and Thermally Responsive PNIPAm–Gold Nanoparticle Microgels//*Langmuir*, 24 (20), 11959–11966, 2008
36. Hongjun Chen, Yuling Wang, Yizhe Wang, Shaojun Dong, Erkang Wang. One-step synthesis and characterization of polyelectrolyte-protected gold nanoparticles through a thermal process // *Polymer*, Volume 45, Issue 7, 1 March 2004, Pages 2181-2184
37. Hongjun Chen, Yuling Wang, Yizhe Wang, Shaojun Dong, Erkang Wang. One-step preparation and characterization of PDDA-protected gold nanoparticles.// *Polymer*, Volume 47, Issue 2, 13 January 2006, Pages 763-766
38. Olga V. Lebedeva, Byoung-Suhk Kim, Franziska Gröhn, Olga I. Vinogradova. Dendrimer-encapsulated gold nanoparticles as building blocks for multilayer microshells//*Polymer*, Volume 48, Issue 17, 10 August 2007, Pages 5024-5029
39. Hirai H. Formation and catalytic functionality of synthetic polymer-noble metal colloid // *J. Macromol. Sci. – Chem. – 1979. – Vol. A13. – P.633-649.*
40. Huang S.-M., He B.-L. One-step preparation of polymer-supported colloidal palladium catalysts and their catalytic properties, synthesis and characterization // *Reactive Polymers. – 1994. – №1. – P.1-9*
41. Vu Y. T., Mark J. E. Polymer-protected palladium nanoparticles, morphologies and catalytic selectivities // *Colloid and Polymer Science. – 2004. – №6. – P.613-619*
42. Chawanya H., Toshima N., Hirai H. Selective hydrogenation of hexadienes using colloidal palladium in poly(*n*-vinyl-2-pyrrolidone) // *Kobunshi Ronbunshu. – 1986. – №3. – P.161-164.*
43. Weiyong Yu, Hanfan Liu, Manhong Liu, Zhejie Liu Selective hydrogenation of citronellal to citronellol over polymer-stabilized noble metal colloids // *Reactive and Functional Polymers. – 2000. – №1. – P.21-29*
44. Lei Chen, Wenjun Yang, Changzheng Yang. Studies on the

Ultra-Fine Transition Metal Particles Dispersed in Polymer Matrix //Macromol. Symp. – 1996. – Vol.105. – P.235-239.

45. Hirai H., Chawanya H., Toshima N. Colloidal palladium protected with poly(n-vinyl-2-pyrrolidone) for selective hydrogenation of cyclopentadiene //Reactive Polymers. – 1985. – №2. – P.127-141.

46. Hirai H., Wakabayashi H., Komiyama M. Interactions of poly(n-vinyl-2-pyrrolidone) with colloidal copper particles //Makromolekulare Chemie, Rapid Communications. – 1984. – №7. – P.381-384

47. Hirai H., Nakao Y., Toshima N. Preparation of colloidal rhodium in poly(vinyl alcohol) by reduction with methanol //J. Macromol. Sci.-Chem. – 1978. – Vol.A12. – P. 1117-1141.

48. Nakao Y., Kaeriyama K. Functions of polyvinylpyrrolidone in nickel boride sol catalysts //Kobunshi Ronbunshu. – 1983. – №4. – P.279-283.

49. Hirai H., Nakao Y., Toshima N. Preparation of colloidal transition metals in polymers by reduction with alcohols or ethers //Journal of Macromolecular Science A. – 1979. – №6. – P.727-750.

50. Li Y., Hong X. M., Collard D. M., El-Sayed M. A. Suzuki cross-coupling reactions catalyzed by palladium nanoparticles in aqueous solution //Organic Letters. – 2000. – №2. – P. 2385-2388.

51. Li Y., Boone E., El-Sayed M. A. Size effects of PVPPd nanoparticles on the catalytic Suzuki reactions in aqueous solution //Langmuir. – 2002. – Vol.18 – P. 4921-4925.

52. Narayanan R., El-Sayed M. A. Effect of catalysis on the stability of metallic nanoparticles: Suzuki reaction catalyzed by PVP-palladium nanoparticles //Journal of the American Chemical Society. – 2003. – Vol.125. – P. 8340-8347.

53. Li Y., El-Sayed M. A. The effect of stabilizers on the catalytic activity and stability of Pd colloidal nanoparticles in the Suzuki reactions in aqueous solution //Journal of Physical Chemistry, B. – 2001. – Vol.105. – P. 8938-8943.

54. Pittelkow M., Moth-Poulsen K., Boas U., Christensen J. B. Poly(amidoamine)-dendrimer-stabilized Pd(0) nanoparticles as a catalyst for the Suzuki Reaction //Langmuir. – 2003. – Vol. 19. –

P.7682-7684.

55. Strimbu L., Liu J., Kaifer A. E. Cyclodextrin-capped palladium nanoparticles as catalysts for the Suzuki reaction //Langmuir. – 2003. – Vol.19. – P.483-485.

56. Liu Y. B., Khemtong C., Hu J. Synthesis and catalytic activity of a poly(*N,N*-dialkylcarbodiimide)/palladium nanoparticle composite: A case in the Suzuki coupling reaction using microwave and conventional heating //Chemical Communications. – 2004. – P.398-399.

57. Hu J., Liu Y. B. Pd nanoparticle aging and its implications in the Suzuki cross-coupling reaction //Langmuir. – 2005. – Vol. 21. – P. 2121-2123.

58. Li Y., Hong X. M., Collard D. M., El-Sayed M. A. Suzuki cross-coupling reactions catalyzed by palladium nanoparticles in aqueous solution //Organic Letters. – 2000. – №2. – P. 2385-2388

59. Kogan V., Aizenshtat Z., Popovitz-Biro R., Neumann R. Carbon-carbon and carbon-nitrogen coupling reactions catalyzed by palladium nanoparticles derived from a palladium substituted Keggin-type polyoxometalate //Organic Letters. – 2002. – №4. – P.3529-3532

60. Favier I., Gomez M., Muller G., Picurelli D., Nowicki A., Roucoux A., Bou J. Synthesis of new functionalized polymers and their use as stabilizers of palladium, platinum, and rhodium nanoparticles. preliminary catalytic studies //Journal of Applied Polymer Science. – 2007. – №5. – P.2772-2782

61. Ren L. Z., Meng L. J. Suzuki coupling reactions catalyzed by poly(*N*-ethyl-4-vinylpyridinium) bromide stabilized palladium nanoparticles in aqueous solution //eXPRESS Polymer Letters. – 2008. – Vol.2, №4. – P. 251-255

62. Bonnemann H., Braun G., Brijoux W., Brinkmann R., Schulze Tilling A., Seevogel K., Siepen K. Nanoscale colloidal metals and alloys stabilized by solvents and surfactants. Preparation and use as catalysts precursors //J. Organomet. Chem. – 1996. – Vol.520. – P.143-162

63. Wang Q., Liu H., Han M., Li X., Jiang D. Carbonylation of methanol catalyzed by polymer-protected rhodium colloid //J.

Molecular Catalysis A: Chemical. – 1997. – Vol.118. – P.145-151

64. Wang Q., Liu H., Huang Y. Immobilization of polymer-protected metal colloid catalysts by the formation of polymer hydrogen bond complexes //Polymers for Advanced Technologies. – 1996. – №8. – P.634-638

65. Zharmagambetova A.K., Mukhamedzhanova S.G., Bekturov E.A. Hydrogenation catalysts based on palladium complexes with poly(vinylpyridine) //Reactive Polymers. – 1994. – Vol.24. – P.17-20

66. Жармагамбетова А.К. Синтез, структура и свойства полимерметаллических катализаторов гидрирования, изомеризации и карбонилирования. – Дис. доктора хим. наук. – Алматы, 1996

67. Mallick K., Witcomb M.J., Dinsmore A., Scurrall M.S. Fabrication of a Metal Nanoparticles and Polymer Nanofibers Composite Material by an in Situ Chemical Synthetic Route //Langmuir. – 2005. – Vol. 21. – P. 7964

68. Toshima N., Harada M., Yonezawa T., Kushihashi K. Structural analysis of polymer-protected Pd/Pt bimetallic clusters as dispersed catalysts by using extended x-ray absorption fine structure spectroscopy //J.Phys.Chem. – 1991. – Vol.95. – P.7448

69. Lee A.F., Baddeley C.J., Hardacre C., Ormerod R.M., Lambert R.M., Schmid G., West H. Structural and Catalytic Properties of Novel Au/Pd Bimetallic Colloid Particles: EXAFS, XRD and acetylene coupling //J.Phys.Chem. – 1995. – Vol. 99. – P. 6096

70. Manhong Liu, Weiyong Yu, Hanfan Liu, Jingming Zheng Preparation and Characterization of Polymer-Stabilized Ruthenium–Platinum and Ruthenium–Palladium Bimetallic Colloids and Their Catalytic Properties for Hydrogenation of *o*-Chloronitrobenzene //Journal of Colloid and Interface Science. – 1999. – Vol. 214. – P. 231-237.

71. Toshima N. Core/shell-structured bimetallic nanocluster catalysts for visible-light-induced electron transfer //Pure Appl. Chem. – 2000. – Vol. 72, №1-2. – P.317-325.

72. Toshima N. Nanoscopic structure and function of polymer-protected metal clusters //Macromolecular Symposia. – 2000. –

Vol.156. – P.45-52

73. Toshima N. Polymer-protected bimetallic clusters. Preparation and application to catalysis //Journal of Macromolecular Science A. – 1990. – №9/11. – P.1225-1238

74. Toshima N. Polymer-protected bimetallic clusters with various alloying structures //Macromolecular Symposia. – 1996. – Vol.105. – P.111-118

75. Teranishi T., Toshima N. Catalysis and electrocatalysis at nanoparticle surfaces. – New York: Marcel Dekker, 2003. – Ch.11. – P.379

76. Teranishi T., Toshima N. Catalysis and electrocatalysis at nanoparticle surfaces. – New York: Marcel Dekker, 2003. – Ch.11. – P.379

77. Toshima N. Macromolecular nanostructured materials. Eds. N. Ueyama, A. Harada.: Tokyo, Berlin: Kodansha/Springer, 2004. – Ch.3.3. – 182 p.

78. Wei-Yong Yu, Yuan Wang, Han-Fan Liu, Wen Zheng Preparation of polymer-protected Pt/Co bimetallic colloid and its catalytic properties in selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol //Polymers for Advanced Technologies. – 1996. – №8. – P.719-722

79. Seregina M. V., Bronstein L. M., Platonova O. A., Chernyshov D. M., Valetsky P. M., Hartmann J., Wenz E., Antonietti M. Preparation of noble-metal colloids in block copolymer micelles and their catalytic properties in hydrogenation //Chemistry of Materials. – 1997. – №4. – P.923-931

80. Wang Y., Liu H. Preparation and immobilization of polymer-protected bimetallic colloids //Polymer Bulletin. – 1991. – №1. – P.139-144.

81. Chun-Wei Chen, Akashi M. Temperature-responsive catalytic activity of poly(N-isopropylacrylamide)(PNIPAAm)-protected Au/Pt bimetallic nanoparticles in aqueous solutions //Polymers for Advanced Technologies. – 1999. – №1-2. – P.127-133.

82. Toshima N., Yonezawa T. Preparation of polymer-protected gold/platinum bimetallic clusters and their application to visible light-

induced hydrogen evolution //Die Makromolekulare Chemie-Macromolecular symposia. – 1992. – №59. – P.281-295

83. Toshima N., Wang Y. Polymer-protected Cu/Pd bimetallic clusters // Advanced Materials. – 1994. – №3. – P.245-247

84. Ibraeva Zh. E., Zharmagambetova A.K., Kudaibergenov S.E., Koetz J., Bekturov E.A. Hydrogel-coated palladium and silver nanoparticles //Abstr. of 12th IUPAC Intern. Symp. on MacroMolecular Complexes (MMC-12). – Fukuoka, Japan, 2007. – 1P09

85. Wang G., Kuroda K., Enoki T., Grosberg A., Masamune S., Oya T., Takeoka Y., Tanaka T. Gel catalysts that switch on and off //Proceedings of the US National Academy of Science. – 2000. – №97. – P. 9861-9864

86. Mohan Y. M., Lee K., Premkumar T., Geckeler K. E. Hydrogel networks as nanoreactors: A novel approach to silver nanoparticles for antibacterial applications //Polymer. – 2007. – Vol.48. – P.158-164

87. Bronstein L. M., Platonova O. A., Yakunin A. N., Yanovskaya I. M., Valetsky P. M., Dembo A. T., Obolonkova E. S., Makhaeva E. E., Mironov A. V. Metal colloid formation in the complexes of polyelectrolyte gels with oppositely charged surfactants //Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. –1999. – Vol. 147 (1-2, 4) – P.221-231

88. Bergbreiter D. E., Case B. L., Liu Y-S., Caraway J.W. Poly(N-isopropylacrylamide) soluble polymer supports in catalysis and synthesis// Macromolecules. – 1998. – Vol.31. – P.6053-6062

89. Wang C., Flynn N. T., Langer R. Morphologically Well-defined Gold Nanoparticles Embedded in Thermo-Responsive Hydrogel Matrices //Mat. Res. Soc. Symp. Proc. - Materials Research Society. – 2004. – Vol. 820 – P.221-226

90. Chen C.-W., Chen M.-Q., Serizawa T., Akashi M. In situ-synthesis and the catalytic properties of platinum colloids on polystyrene microspheres with surface-grafted poly(N-isopropylacrylamide) //Chem. Commun. – 1998. – P.831-832.

91. Hoffman A. S. Environmentally sensitive polymers and hydrogels - „smart” biomaterials //MRS Bulletin Sep. – 1991. – P. 42

92. Endo T., Ikeda R., Yanagida Y., Hatsuzawa T. Stimuli-responsive hydrogel–silver nanoparticles composite for development of localized surface plasmon resonance-based optical biosensor //Analytica Chimica Acta. – 2008. – Vol. 611. – P. 205-211

93. Li H., Guo Z., Wang H., Cui D., Cai X. An amperometric bienzyme biosensor for rapid measurement of alanine aminotransferase in whole blood //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2006. – Vol. 119. – P. 419-424

94. Högg G., Steiner G., Cammann K. Development of a sensor card with integrated reference for the detection of nitrate. //Sensors and Actuators B: Chemical. – 1994 – Vol. 19. – P. 376-379

95. Du D., Ding J., Cai J., Zhang A. One-step electrochemically deposited interface of chitosan–gold nanoparticles for acetylcholinesterase biosensor design //Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2007. – Vol. 605. – P. 53-60

96. Murthy P.S.K., Mohan Y. M., Varaprasad K., Sreedhar B., Mohana Raju K. First successful design of semi-IPN hydrogel–silver nanocomposites: A facile approach for antibacterial application //Journal of Colloid and Interface Science. – 2008. – Vol. 318. – P. 217-224

97. Thomas V., Yallapu M. M., Sreedhar B., Bajpai S.K. A versatile strategy to fabricate hydrogel–silver nanocomposites and investigation of their antimicrobial activity //Journal of Colloid and Interface Science. – 2007. – V. 315. – P. 389-395

98. Xiang Y., Chen D. Preparation of a novel pH-responsive silver nanoparticle/poly(HEMA–PEGMA–MAA) composite hydrogel //European Polymer Journal. – 2007. – Vol. 43. – P. 4178-4187

99. Davenport K., Keeley F.X. Evidence for the use of silver-alloy-coated urethral catheters //Journal of Hospital Infection. – 2005. – Vol. 60. – P. 298-303.

100. Lawrence E.L., Turner I.G. Materials for urinary catheters: a review of their history and development in the UK //Medical Engineering & Physics. – 2005. – Vol. 27. – P. 443-453.

101. Mack D. What are the clinical benefits and economic impact associated with the use of a silver hydrogel urinary catheter utilizing a novel bacteriostatic collection system)? //American

Journal of Infection Control. – 2005. – Vol. 33. – P. 171.

102. Rupp M. E., Fitzgerald T., Marion N., Helget V., Puumala S., Anderson J. R., Fey P. D. Effect of silver-coated urinary catheters: Efficacy, cost-effectiveness, and antimicrobial resistance //American Journal of Infection Control. – 2004. – Vol. 32. – P. 445-450.

103. Kinoshita T., Ishigaki Y., Nakano K., Yamaguchi K., Akita S., Nii S., Kawaizumi F. Application of acrylate gel having poly(ethylene glycol) side chains to recovery of gold from hydrochloric acid solutions //Separation and Purification Technology. – 2006. – Vol. 49. – P. 253-257

104. Копылова В.Д., Астанина А.И. Ионитные комплексы в катализе. – М.: Химия, 1987. – 191с.

105. Помогайло А.Д. Гибридные полимер-неорганические наноконпозиты //Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 1. – С. 60-89

106. Suzuki K., Yumura T., Mizuguchi M., Tanaka Y., Chen C-W., Akashi M. Poly(n-isopropylacrylamide)-grafted silica as a support of platinum colloids: preparation method, characterisation, and catalytic properties in hydrogenation //Journal of Applied Polymer Science. – 2000. – №12. – P.2678-2684

107. Duff D.G., Mallat T., Schneider M., Baiker A. Catalysts derived from polymer-stabilised colloidal platinum: effects of support and calcination on the catalytic behavior in hydrogenation //Appl.Catal. A.General. – 1995. – Vol.133. – P.133-148

108. Tamai H., Sakurai H., Yamagiri T., Nishiyama F., Sakai H., Yasuda H. Preparation of ultrafine metal particles supported on alumina by pyrolysis of polymer complex/alumina composites //J. Appl. Pol. Scien. – 1994. –Vol.54. – P.1795-1801

109. Tang L., Meng Z., Huang M., Jiang Y. Selective hydrogenation of anisol to cyclohexyl methyl ether catalyzed by a silica-supported carboxymethyl cellulose-platinum complex under mild reaction conditions //Reactive Polymers. – 1995. – Vol.24. – P.251-254

110. Жармагамбетова А.К. и др. Способ приготовления катализатора с активной фазой в виде наночастиц для гидрирования непредельных соединений. Патент РК №11176 от

12.12.05., бюл.№11

111. Жармагамбетова А.К. и др. Модифицированные поли-2-винилпиридином нанесенные палладиевые катализаторы гидрирования// Журнал прикладной химии. – 2000. – Т.73, вып.8. – С. 1320-1323.

112. Жармагамбетова А.К., Бектуров Е.А. Катализаторы на основе полимерметаллических комплексов //Сб. Катализ, Алматы. – 1998. – С.126.

113. Мамытбеков Г.К., Бектуров Е.А. Исследование набухания и комплексообразования гидрогелей. В сборнике: Полимерные электролиты, гидрогели, комплексы и катализаторы. – Алматы, 2007. – С.90-148

114. Kabanov V.A., Zezin A.B., Rogacheva V.B., Prevish V.A. Active transport of linear polyions in oppositely swollen polyelectrolyte networks // Makromol. Chem. – 1989. – Vol.190. – P. 2211-2216.

115. Kudaibergenov S.E. et al. Study of polyampholyte hydrogels and interpenetrating polyelectrolyte networks based on 4-(but-3-en-1-ynyl)-1-methylpiperidin-4-ol //Macromol.Chem.Phys. – 1994. – Vol.195. – P.3033-3038.

116. Ogawa K., Sato S., Kokufuta E. Formation of intra- and interparticle polyelectrolyte complexes between cationic nanogel and strong polyanion // Langmuir. – 2005. – Vol.21. – P.4830-4836.

117. Ibraeva Zh.E., Hahn M., Jaeger W., Laschewsky A., Bimendina L.A., Kudaibergenov S.E. Swelling behavior and complex formation ability of ternary amphoteric gels based on allylamine derivatives and maleic acid //Macromol. Mater. Eng. – 2005. – Vol.290. – P.769-777.

118. Ogawa Y., Ogawa K., Kokufuta E. Swelling-shrinking behavior of a polyampholyte gel composed of positively charged networks with immobilized polyanions //Langmuir. – 2004. – Vol.20. – P.2546-

119. Светличный Д. С., Кудайбергенов С.Е. Синтез и исследование полувзаимопроникающих систем гидрогель-линейный полимер. Сообщение 1. Гидрогель поли(акриламид-со-акриловая кислота)/полиэтиленимин //Вестник СГУ. – 2006. –

№ 4. – С.160-165

120. Svetlichnyi D. S., Dolya N., Govenko P., Musabaeva B.Kh., Yashkarova M.G., Kudaibergenov S.E. Preparation and swelling characteristics of semi-interpenetrating polymer networks composed of poly(acrylamide-co-acrylic acid)/linear poly(ethyleneimine) or poly(ethyleneimine)-metal complexes //Eurasian Chemical Technological Journal – 2007. – №10. – P.41-45

121. Говенко П.В., Светличный Д.С., Доля Н.А., Яшкарлова М.Г., Кудайбергенов С.Е. Синтез и исследование полувзаимопроникающих систем гидрогель – линейный полимер. Сообщение 3. «Настройка» гидрогелевой матрицы на ионы некоторых металлов //Вестник СГУ им. Шакарима – 2007. – №3. – С.165-169.

122. Kudaibergenov S. E., Ibraeva Zh. E., Dolya N. A., Musabaeva B. Kh., Zharmagambetova A. K., Koetz J. Semi-Interpenetrating Hydrogels of Polyelectrolytes, Polymer-Metal Complexes and Polymer-Protected Palladium Nanoparticles //42nd World Polymer Congress. – 2008. – P.83.

123. Доля Н.А., Жармагамбетова А.К., Мусабаева Б.Х., Кудайбергенов С.Е. Имобилизация комплекса линейный полиэтиленимин- $[PdCl_4]^{-2}$ в матрицу полиакриламидного гидрогеля и изучение реакции гидрирования аллилового спирта гель-иммобилизованным нанокатализатором //Вестник. НАН РК. – 2008. – № 1. – С. 55-59.

124. Kazimierska E. A., Ciszowska M. Thermoresponsive Poly-*N*-isopropylacrylamide Gels Modified with Colloidal Gold Nanoparticles for Electroanalytical Applications. 1. Preparation and Characterization //Electroanalysis. – 2005. – №17. – P. 1384

125. Mayer C. R., Cabuil V., Lalot T., Thouvenot R. Magnetic Nanoparticles Trapped in pH 7 Hydrogels as a Tool to Characterize the Properties of the Polymeric Network //Adv.Mater. – 2000. – №12. – P.417-420.

126. Biffis A., Orlandi N., Corain B. Microgel-Stabilized Metal Nanoclusters: Size Control by Microgel Nanomorphology //Adv. Mater. – 2003. – Vol.15. – P.1551

127. Feng Q.L., Cui F.Z., Kim T.N., Kim J.W. Ag-Substituted

Hydroxyapatite Coatings with Both Antimicrobial Effects and Biocompatibility //J. Mater. Sci. Lett. – 1999. – Vol.18. – P.559-561.

128. Silver S. Bacterial silver resistance: molecular biology and uses and misuses of silver compounds //FEMS Microbiol. Rev. – 2003. – Vol.27. – P. 341.

129. Yeo S.J., Jeong S.H. Preparation and characterization of polypropylene/silver nanocomposite fibers //Polym. Int. – 2003. – Vol.52. –P.1053.

130. Yeo S.Y., Lee H.J., Jeong S.H. Antibacterial effect of nanosized silver colloidal solution on textile fabrics //J. Mater. Sci. – 2003. – Vol. 38. – P.2199.

131. Margaret I.P., Lui S.L., Poon V.K.M., Lung I., Burd A. Antimicrobial activities of silver dressings: an in vitro comparison //J. Med. Micro-biol. – 2006. – Vol.55. – P. 59.

132. Curtin J.J., Donlan R.M. Using Bacteriophages To Reduce Formation of Catheter-Associated Biofilms by Staphylococcus epidermidis //Antimicrob. Agents Chemother. – 2006. – Vol.50. – P. 1268.

133. Elechiguerra J.L., Burt J.L., Morones J.R., Camacho-Brabado A., Gao X., Lara H.H., Yacaman M.J. Interaction of silver nanoparticles with HIV-1 //J. Nanobiotechnol. – 2005. – Vol. 3. – P.123-127.

134. Döker S., Celikbıçak O., Dogan M., Salih B. Recovery and pre-concentration of gold onto poly((N-(Hydroxymethyl)methacrylamide)–1-allyl-2-thiourea) hydrogels synthesized by gamma radiation //Microchemical Journal. – 2006. – Vol. 84. – P. 80-87

135. Помогайло А.Д. Полимер-иммобилизованные наноразмерные и кластерные частицы металлов //Успехи химии. – 1997. – Т. 66, № 8. – С. 750-791.

136. Помогайло А.Д. Специфика катализа полимер-иммобилизованными комплексами //Успехи химии. – 1992. – Т. 61, № 2. – С.257-292.

137. Доля Н.А., Светличный Д.С., Калиаскарова Б.А., Мусабаева Б.Х., Яшкарова М.Г., Жармагамбетова А.К., Кетц И., Кудайбергенов С.Е. Полимер-протектированные и гель-

иммобилизованные наночастицы металлов в качестве катализаторов //Доклады НАН РК. – 2008. – №3. – С.67-75.

138. Ермаков Ю.И., Дьячковский Ф.С., Помогайло А.Д. Катализаторы полимеризационных процессов, иммобилизованные на молекулярных носителях //Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы. – Новосибирск. – ИНОАН СССР. – 1978. – С.25-81.

139. Smetanyuk V.I., Ivanyuk A.V. Influence of ligand polymeric nature on the properties of gel-immobilized metalcomplex catalytic systems //9th Int. Symp. SHHC-9: Book of Abstracts. – Southampton. – 1998. – P.117.

140. Кабанов В.А., Сметанюк В.И. Гель-иммобилизованные металлокомплексные катализаторы//В кн. "Итоги науки и техники. Кинетика и катализ". – М.: ВИНТИ, 1984. – С. 213-254.

141. Кабанов В. А., Иванчев С.С., Сметанюк В. И., Баулин А. А., Мартынова М. А., Копылов В. М. Высокотемпературная полимеризация этилена на гель-иммобилизованных титан-магниевого катализаторах //Высокомолек. соединения. – 1980. – Т. (А) 22, № 2. – С. 345-351.

142. Kabanov V. A., Smetanyuk V. I. Catalytic behaviour of metalcomplexes immobilized in functional polymeric carriers //Die Makromolekulare Chemie. – 2003. – Vol. 5. – P. 121-154.

143. Mizukagi T., Ooe M., Murata M., Kaneda K. Catalyst design of dendrimer-bound metal complexes //Book of abstr.TOCAT-4, Japan. – 2002. – P-126.

144. Chung Y.M., Rhee H. Enantioselective addition of diethylzinc to benzaldehyde using dendritic chiral catalysts //Book of abstr.TOCAT-4, Japan. – 2002. – P-125.

145. Yin X., Moss J.R. Dendrimeric catalyst: a bridge between homogeneous and heterogeneous catalysis? //9th Int. Symp. SHHC-9: Book of Abstracts. – Southampton, 1998. – P.112.

146. Gopidas K.R., Whitesell J.K., Fox M.A. Palladium Nanoparticle-Cored. Dendrimers as Chemical Catalysts //Nano Lett. – 2003. – Vol. 3. – P. 1757

147. Tabuani D., Monticelli O., Komber H., Russo S. Preparation and Characterisation of Pd Nanoclusters in

Hyperbranched Aramid Templates to be used in Homogeneous Catalysis //Macromol. Chem. Phys. – 2003. – Vol. 294. – P. 1576.

148. Kralik M., Biffis A. Catalysis by metal nanoparticles supported on functional organic polymers //J. Molec.Catalysis A: Chemical. – 2001. – Vol.177. – P.113-138

149. Efendiev A.A. Metal complex catalysts immobilized in polymer gels //IUPAC 8th Intern. Symp. MMC-8 Tokyo. – 2000. – P.155-162

150. Corain B., Zecca M., Jerabek K. Catalysis and polymer networks – the role of morphology and molecular accessibility //J.Molec.Cat.A:Chem. – 2001. – Vol.177. – P.3-20

151. Nam T. S. Phan, Matthew Van Der Sluys, Christopher W. Jones On the Nature of the Active Species in Palladium Catalyzed Mizoroki-Heck and Suzuki-Miyaura Couplings - Homogeneous or Heterogeneous Catalysis, A Critical Review //Advanced Synthesis & Catalysis. – 2006. – Vol. 348. – P. 609 – 679.

152. Suzuki A. Recent advances in the cross-coupling reactions of organoboron derivatives with organic electrophiles //J. Organomet. Chem. – 1999. – Vol. 576. – P. 147.

153. Kim S.-W., Kim M., Lee W.Y., Hyeon T. Fabrication of Hollow Palladium Spheres and Their Successful Application to the Recyclable Heterogeneous Catalyst for Suzuki Coupling Reactions //J. Am. Chem. Soc. – 2002. – Vol. 124, № 26. – P. 7642-7643.

154. Narayanan R., El-Sayed M.A. Effect of Catalysis on the Stability of Metallic Nanoparticles: Suzuki Reaction Catalyzed by PVP-Palladium //Nanoparticles Ibid. – 2003. – Vol. 125. – P. 8340-8347.

155. Kim S.-W., Kim S., Tracyl J.B e. a. Phosphine Oxide Polymer for Water-Soluble Nanoparticles //J. Am. Chem. Soc. – 2005. – Vol. 127. – P. 4556.

156. Bedford R.B., Singh U.G., Walton R.I. et al. Nanoparticulate Palladium Supported by Covalently Modified Silicas: Synthesis, Characterization, and Application as Catalysts for the Suzuki Coupling of Aryl Halides //Chem. Mater. – 2005. – Vol. 17. – P. 701.

157. Farina V., Krishnamurthy V., Scott W. J. The Stille

Reaction. – New York: John Wiley&Sons, 1998. – 632 c.

158. Garcia-Martinez J.C., Lezutekong R., Crooks R.M. Dendrimer-Encapsulated Pd Nanoparticles as Aqueous, Room-Temperature Catalysts for the Stille Reaction //J. Am. Chem. Soc. – 2005. – Vol. 127. – P. 5097-5103.

159. Biffis A., Orlandi N., Corain B. Microgel-stabilised metal nanoclusters: size control by microgel nanomorphology //Adv. Mater. – 2003. – Vol. 15. – P. 1551-1555.

160. Behrens S., Rahn K., Habicht W., Böhm K. J., Dinjus E. Protein Assemblies as Templates for Nanoparticle Patterning //Adv. Mater. – 2002. – Vol. 14. – P. 1621.

161. Mathew J., Mahadevan V. Transition metal ions supported on hydrogels as hydrogenation catalysts //Journal of Molecular Catalysis. – 1990. – Vol. 60. – P. 189-207.

162. Kemp R. A., Adams C. T. Hydrogel-derived catalysts. Laboratory results on nickel-molybdenum and cobalt-molybdenum hydrotreating catalysts //Applied Catalysis A: General. – 1996. – Vol. 134. – P. 299-317

163. Prüsse U., Morawsky V., Dierich A., Vaccaro A., Vorlop K.-D. Encapsulation of microscopic catalysts in polyvinyl alcohol hydrogel beads //Studies in Surface Science and Catalysis. – 1998. – Vol. 118. – P. 137-146.

164. Pizzio L. R., Cáceres C. V., Blanco M. N. Tungstophosphoric acid immobilized in polyvinyl alcohol hydrogel beads as heterogeneous catalyst //Studies in Surface Science and Catalysis. – 2000. – Vol. 143. – P. 731-738.

165. Yu Mei, Yan Lu, Polzer F, Ballauff M, Drechsler M. Catalytic activity of palladium nanoparticles encapsulated in spherical polyelectrolyte brushes and core-shell microgels //Chemistry of Materials. – 6th March 2007. – №5. – P.1062-1069.

166. Yu M., Lu Y., Schrunner M., Polzer F., Ballauff M. Spherical polyelectrolyte brushes as carriers for catalytically active metal nanoparticles //Macromolecular Symposia. – 2007. – №254. – P.42-45.

167. Pathak S., Greci M. T., Kwong R. C., Mercado K., Prakash G. K. S., Olah G. A., Thompson M. E. Synthesis and applications of

palladium-coated polyvinylpyridine nanospheres //Chemistry of Materials. – 2000. – №7. – P.1985-1989.

168. Бектенова Г.А., Бектуров Е.А. Биомиметические системы на основе полимер-металлокомплексных соединений //Полимерные электролиты, гидрогели, комплексы и катализаторы. – Алматы, 2007. – С.175-192.

169. Bektenova G.A., Chinibaeva N.S., Bekturov E.A. Biocatalytic Activity of Polyethyleneimine Complexes with Transition Metal Ions //Biomimetic Polymers and Gels MRS Proceedings. – Electronic papers only – No book published, 2005. – Symp.J.Vol.897E. – P.6.

170. Бектенова Г.А., Чинибаева Н.С., Бектуров Е.А. Комплексы солей железа с полимерными гидрогелями и исследование их биокаталитической активности //Известия НТО «Кахак», 2006. – №2. – С.14-18.

171. Бектенова Г.А., Чинибаева Н.С. Биомиметические системы на основе тройных полимер-металлических комплексов для использования в аналитических систем //Матер. «Пятого Международного Беремжановского съезда по химии и хим.технологии», посвященного 75-летию со дня рождения Б.А.Беремжанова. – Алматы,2007 //Вестник КазНУ, Сер.хим., 2007. – №1(45). – С. 218-223.

172. Kudaibergenov S.E., Dolya N., Tatykhanova G., Ibraeva Zh. E., Musabaeva B.Kh., Yashkarova M.G., Bimendina L.A. Semi-interpenetrating polymer networks of polyelectrolytes // Eurasian Chemical Technological Journal. – 2007. – V.9, №3. – P.177-192.

173. Доля Н., Мусабаева Б.Х., Яшкарлова М.Г., Бимендина Л.А., Кудайбергенов С.Е. Получение и свойства полувзаимопроникающих сеток на основе акриламидных гелей и линейных полиэлектролитов // Вестник. НАН РК. – 2007. – № 2. – С. 20-24.

174. Доля Н.А., Мусабаева Б.Х., Яшкарлова М.Г., Жармагамбетова А.К., Кудайбергенов С.Е. Синтез и исследование полувзаимопроникающих систем гидрогель – линейный полимер. Сообщение 2. Разложение перекиси водорода гель-иммобилизованным комплексом

полиэтиленимин-медь (II) // Материалы Международной научно-практической конференции «Аманжоловские чтения-2007»: Ч. 7, У-К, 2007, изд. ВКГУ им. С.Аманжолова. – С. 98-101.

175. Доля Н.А., Яшкарлова М.Г., Мусабаева Б.Х., Жармагамбетова А.К., Кудайбергенов С.Е. Синтез и исследование полувзаимопроникающих систем гидрогель-линейный полимер. Сообщение 4. Изучение каталитических свойств гидрогель-иммобилизованных комплексов полиэтиленимин-металл в реакции разложения пероксида водорода // Известия научно-технического общества «Кахак». – 2007. – №17. – С.231-233.

176. Svetlichnyi D. S., Dolya N., Govenko P., Musabaeva B.Kh., Yashkarova M.G., Kudaibergenov S.E. Preparation and swelling characteristics of semi-interpenetrating polymer networks composed of poly(acrylamide-co-acrylic acid)/linear poly(ethyleneimine) or poly(ethyleneimine)-metal complexes // Eurasian Chemical Technological Journal. – 2007. – №10. – P.41-45.

177. Kudaibergenov S.E., Svetlichnyi D.S., Dolya N., Tatykhanova G., Musabaeva B.Kh., Yashkarova M.G., Bimendina L.A. Synthesis and characterization of semi-interpenetrating hydrogels of polyelectrolytes // Abstr. IUPAC 12th Intern. Symp. on MacroMolecular Complexes (MMC-12), Fukuoka, Japan, August 27-31, 2007. – № Pa23. – P.185.

178. Kudaibergenov S.E., Dolya N., Tatykhanova G., Musabaeva B.Kh., Yashkarova M.G. Semi-Interpenetrating Hydrogels of Polyelectrolytes // Abstr. 8th Intern. Symp. on Polymer Sci. and Technol. ISPST-2007, Tehran, Iran, October 23-25, 2007. – P.211-212.

179. Доля Н.А., Светличный Д.С., Калиаскарова Б.А., Мусабаева Б.Х., Яшкарлова М.Г., Жармагамбетова А.К., Кетц И., Кудайбергенов С.Е. Полимер-протектированные и гель-иммобилизованные наночастицы металлов в качестве катализаторов // Доклады НАН РК. – 2008. – №3. – С.67-75.

180. Kudaibergenov S. E., Ibraeva Zh. E., Dolya N. A., Musabaeva B.Kh., Zharmagambetova A.K., Koetz J. Semi-

Interpenetrating Hydrogels of Polyelectrolytes, Polymer-Metal Complexes and Polymer-Protected Palladium Nanoparticles // *Macromolecular Symposia*. – 2008. – V. 274, – P. 11-21.

181. Доля Н.А., Жармагамбетова А.К., Мусабаева Б.Х., Кудайбергенов С.Е. Имобилизация комплекса линейный полиэтиленимин-[PdCl₄]-2 в матрицу полиакриламидного гидрогеля и изучение реакции гидрирования аллилового спирта гель-иммобилизованным нанокатализатором // *Вестник. НАН РК*. – 2008. – № 1. – С. 55-59.

182. Доля Н.А., Мусабаева Б.Х., Яшкарлова М.Г., Кудайбергенов С.Е. Синтез, свойства и каталитическая активность наночастиц палладия, иммобилизованных в матрицу поли-N-изопропилакриламидного гидрогеля // *Химический журнал Казахстана. Спец.выпуск*. – 2008. – №21. – с.139-146.

183. Kudaibergenov S. E., Ibraeva Zh. E., Dolya N. A., Musabaeva B. Kh., Zharmagambetova A. K., Koetz J. Semi-Interpenetrating Hydrogels of Polyelectrolytes, Polymer-Metal Complexes and Polymer-Protected Palladium Nanoparticles // *Abstr. 42nd World Polymer Congress ("Macro 2008")*, Taipei, June 29-July 4, 2008. – P.83.

184. Kudaibergenov S. E., Dolya N. A. Polyelectrolytes-protected and hydrogel-immobilized nanoparticles of metals as catalysts // *Abstr. 7th Intern. Symp. on Polyelectrolytes*, Coimbra, Portugal, June 16-19, 2008. – P.10.

185. Dolya N., Ibraeva Zh., Koetz J., Tiersch B., Kudaibergenov S. Preparation, volume-phase behavior and catalytic activity of metals nanoparticles immobilized within the matrix of acrylamide-based hydrogels // *Abstr. III International Workshop "Specialty polymers for environment protection, bio-, nanotechnology and medicine"*, Almaty, May 28, 2008. –P.51.

186. Musapirov K.A., Dolya N.A., Musabaeva B.Kh., Yashkarova M.G. Immobilization of ternary systems PVP-Pd(0)-SiO₂ (TiO₂) within poly(acrylamide) hydrogel matrix and study of catalytic properties in hydrogenation of allyl alcohol // *Abstr. III International Workshop "Specialty polymers for environment protection, bio-, nanotechnology and medicine"*, Almaty, 2008, May

28. – P.57.

187. Kudaibergenov S., Ibraeva Zh., Dolya N., Musabaeva B., Zharmagambetova A., Tiersch B., Koetz J. Catalytic properties of hydrogel-immobilized palladium nanoparticles and polymer-metal complexes // 4th International Symposium on Macro- and Supramolecular Architectures and Materials (MAM-08): Synthesis, Properties, and Applications, Duesseldorf , Germany, 7-11 September, 2008. –P.167-170.

188. Н. А. Доля, Ж.Е. Ибраева, Е.А. Бектуров, С.Е. Кудайбергенов. Получение и свойства полимер-протектированных и гидрогель-иммобилизованных наночастиц золота, серебра и палладия// Известия НАН РК. 2009, № 4, С.30-35.

189. Доля Н.А., Светличный Д.С., Ибраева Ж.Е., Кудайбергенов С.Е. Физико-химические и каталитические свойства полимер-протектированных и гель-иммобилизованных наночастиц палладия // Роль науки в индустриально-инновационном развитии Казахстана: Материалы Международной научно-практической конференции, г.Усть-Каменогорск, 2009. Часть 2. – С.256-262.

190. Доля Н.А., Светличный Д.С., Ибраева Ж.Е., Кудайбергенов С.Е. Физико-химические свойства гидрогелей, содержащих полимер-протектированные наночастицы палладия, золота и серебра// Материалы 5–ой Международной конференции «Современные проблемы науки о полимерах», 19-22 октября 2009 г. Санкт-Петербург, 2009.

ГЛАВА 5. ОБЛАСТИ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРАМИ

Благодаря уникальным физико-химическим свойствам наночастиц металлов, а также постоянному совершенствованию инструментальных методов их изучения в последние годы открывается все больше новых прикладных областей использования этих объектов [1-3]. В силу малых линейных размеров наночастицы обладают большой удельной поверхностью, высокой емкостью двойного электрического слоя, химической и биологической активностью и многими другими полезными характеристиками, которые успешно применяются в химии, технике, медицине и других областях. Из применений в медицине наиболее известны усовершенствования методов диагностики и лечения различных (в том числе онкологических) заболеваний с использованием наночастиц золота [4-6], а также антимикробные средства в виде коллоидных растворов или жидкофазных и твердых материалов, содержащих наночастицы серебра [7, 8]. Главной целью таких исследований является накопление данных о степени токсичности наночастиц для живых организмов, что позволяет определить условия их безопасного использования.

Кроме того, композиты на основе наночастиц металлов, стабилизированных полимерами, используются для получения химических и биологических сенсоров, реагирующих на определенные органические соединения [9, 10] и даже на отдельные молекулы [11, 12].

Наночастицы серебра перспективны для применения в оптоэлектронике, в частности, при создании брэгговских решеток показателей преломления [13], усилителей видимого излучения [14], записи объемных структур [15].

Наночастицы золота используется как превосходный объект для изучения оптических свойств металлов [16-19], механизмов агрегации и стабилизации коллоидов [20-24], в аналитической химии [25,26], геомикробиологии и геобиохимии

[25-29], фотографии [30], а также в медицине для осуществления транспорта веществ в клетку путем эндоцитоза, доставки генетического материала в клеточное ядро методом баллистической трансфекции и адресной доставки лекарственных веществ [31]. С помощью золотых наночастиц возможна диагностика онкологических заболеваний, основанная на связывании конъюгатов специфических антител и наночастиц золота с поверхностью раковых клеток, здоровые клетки при этом не затрагиваются [32]. Фоточувствительность наночастиц золота, протектированных полиэтиленгликолем, использована в фотолитографии для создания шаблона через масочный слой под действием УФ-излучения [33].

В данной главе представлены практические аспекты использования как самих наночастиц металлов, так и материалов с их участием, например, в качестве нанокатализаторов, сенсорных систем, электропроводящих и магниточувствительных материалов, препаратов с высокой биологической и антибактериальной активностью и др. Особое место в данной главе занимают наноконструкции – структуры с наноразмерными повторяющимися расстояниями между различными фазами, в частности, макро-, микро- и наногели, полувзаимопроникающие сетки и полимерные пленки, содержащие в объеме наночастицы металлов.

5.1. Применение наночастиц металлов в медицине и биотехнологии

Современные достижения нанотехнологий в биотехнологии и медицине не снизили интерес к серебру и препаратам на его основе, как агентам, обладающим высокой токсичностью по отношению к широкому спектру микроорганизмов. Выраженные бактерицидные свойства металлического серебра известны давно. В малых концентрациях это безопасно для клеток человеческого организма, но токсично для большинства бактерий и вирусов. На основании многочисленных исследований за последние

годы представляется маловероятным, что микроорганизмы в процессе мутаций способны выработать резистентность (устойчивость) к серебру, так как его ионы взаимодействуют с большим количеством разнообразных белковых объектов в клетке. Это ценное свойство стало особенно актуальным в настоящее время с появлением все большего количества штаммов болезнетворных бактерий, устойчивых к антибиотикам узкого действия и представляющих серьезную угрозу для жизни и здоровья людей [34].

Антибактериальные свойства металлического серебра связаны с его медленным окислением и высвобождением ионов Ag^+ в окружающую среду, поэтому представляется перспективным использование препаратов на основе НЧ серебра как особого класса биоцидных агентов. Наночастицы обладают высокой антибактериальной эффективностью благодаря своей развитой поверхности, обеспечивающей максимальный контакт с окружающей средой. Кроме того, они достаточно малы и способны проникать сквозь клеточные мембраны, влиять на внутриклеточные процессы изнутри.

При одновременном действии антибиотиков и наночастиц серебра часто отмечается синергетический эффект. В ряде работ показано, что серебро в виде НЧ эффективнее, чем ионы серебра, для ряда грамотрицательных бактерий и дрожжей было обнаружено, что их взаимодействие с НЧС имеет размерно-зависимый характер [35-37]. Повышенная биоцидная эффективность НЧ может быть обусловлена высоким отношением площади поверхности к объему частицы, когда большинство атомов, образующих частицу, находится в поверхностном слое и вступает в прямой контакт с окружающей средой. Сравнительные исследования бактерицидных свойств НЧ различной формы – сферических (средний размер 39 нм), палочкообразных (средний размер 100x16 нм) и усеченных плоских треугольников (средний размер 45 нм) – показали, что последние обладают более выраженной биоцидной активностью [38]. Повышенную активность связывают как со стерическими факторами, так и наличием электронных

эффектов, определяемых малыми размерами частиц. Согласно оценкам [39], при одинаковом размере частиц усеченные треугольники имеют большую поверхность граней {111} по сравнению со сферами и палочками.

В последние годы синтез НЧ металлов и их соединений проводится с участием микроорганизмов различной природы. В водных растворах, содержащих ионы AuCl_4^- и Ag^+ , грибы *Verticillium sp.* Метаболическим путем внутриклеточно формируются частицы золота и серебра, а также биметаллические частицы размером от 5 до 20 нм [40]. При экспозиции *Fusarium oxysporum* с ионами металлов при участии выделяемых этими грибами ферментов внеклеточно образуются НЧ золота, серебра и сульфида кадмия размером 2-50 нм [41]. Ряд бактерий (*Bacillus subtilis* 168, *E.coli*) используются для биосинтеза НЧ металлов и их соединений [42, 43].

Авторами [44] приведены результаты исследования химически индуцированного синтеза коллоидного серебра в клетках микроорганизмов. По их мнению, в процессе синтеза формируются пространственные структуры, включающие коллоидное серебро, сшитое с биополимерами матрицы. Исследованы бактерицидные свойства синтезированных биокомпозитных материалов до и после лиофилизации на грамотрицательных бактериях и дрожжах, как на плотной, так и на жидкой питательной среде. Показана корреляция между фазово-дисперсными характеристиками формирующихся наночастиц серебра, поверхностными свойствами и биологической активностью препаратов. Биокомпозитные препараты ультрадисперсного серебра, полученные при восстановлении борогидридом натрия, имеют повышенную микробицидную активность по сравнению с аналогичными препаратами, полученными при восстановлении гидразином. Синтезированные материалы могут обладать повышенными лечебными свойствами, особенно если матрицей служат культуры, при разложении которых выделяются биологически активные соединения (аминокислоты, низшие пептиды и др.).

Их можно использовать так же, как антисептические материалы при изготовлении средств гигиены, в составе косметических препаратов, для модифицирования фильтровальных элементов, поверхности упаковочных материалов, в составе покрытий.

В работе [45] борогидридным способом получены высокоустойчивые гидрозоли с изолированными наночастицами серебра, стабилизированные поли-N-винилпирролидоном, который использован также для стабилизации зольей и одновременного восстановления ионов серебра до молекулярного металлического состояния в водно-спиртовых растворах при получении медицинского препарата повиаргола [46, 47]. Результаты электронной микроскопии показали, что повиаргол содержит агрегаты наночастиц серебра. По данным электрофореза частицы серебра во всех изученных системах оказались электронейтральными [48].

Авторами [49] получены новые водорастворимые нанокомпозиты, состоящие из наночастиц серебра и сополимеров 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида (АГХ) с винилацетатом (ВА), изучена возможность их использования для разработки новых водорастворимых антисептиков и биоцидов. Полученные нанокомпозиты характеризуются узкодисперсным распределением наночастиц серебра сферической и эллиптической формы в полимерной матрице со средним диаметром 50 нм (рисунок 5.1). Сополимер АГХ с ВА (содержание АГХ 37 мол%) обладает выраженной антимикробной активностью, подавляя рост микрококка при концентрации 62,5, стафилококка – 31.2 мкг·мл⁻¹. Наночастицы серебра также обладают высокой антибактериальной эффективностью благодаря развитой поверхности, обеспечивающей максимальный контакт с окружающей средой. Результаты исследования бактерицидной активности нанокомпозитов показали, что они обладают антибактериальной активностью в отношении как грамположительных, так и грамотрицательных

микроорганизмов, причем бактерицидная активность нанокомпозитов выше по сравнению с сополимером.

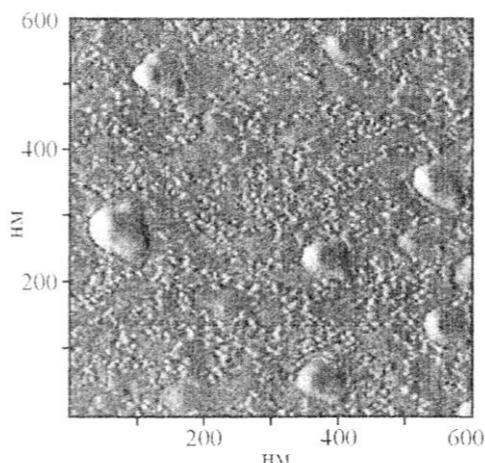


Рис.5.1 – Микрофотография наночастиц серебра в нанокомпозите на основе АГХ-ВА, полученном методом осаждения [49]

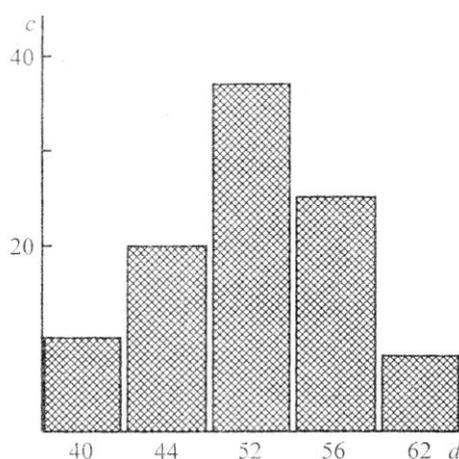


Рис. 5.2 – Распределение наночастиц серебра по размерам d (нм) в нанокомпозите на основе АГХ-ВА, полученном методом осаждения. c – содержание наночастиц серебра (%)

В работе [50] получены наночастицы серебра, обладающие высокой антибактериальной активностью. Авторами реализована техника УФ-облучения раствора нитрата серебра, глюкозы и стабилизатора при комнатной температуре. Синтез проводился без использования токсичных реагентов, а методика заключалась в восстановлении серебра глюкозой при облучении УФ-светом в присутствии олеиновой или миристиновой кислоты в качестве стабилизатора. Размер

наночастиц находился в диапазоне 4–18 нм, а средний диаметр составил 7 ± 1 нм (для олеиновой кислоты) и 4 ± 1 нм (для миристиновой кислоты) (рисунок 5.3)

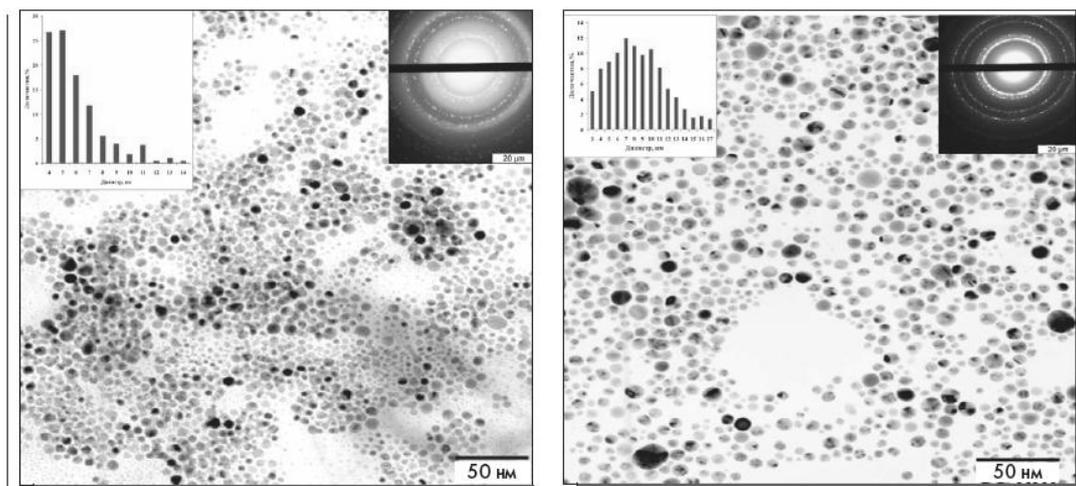


Рис. 5.3 - Электронные микрофотографии, распределение по размерам и микродифракция НЧ серебра, стабилизированных миристиновой кислотой (слева) и олеиновой кислотой (справа) [50]

Минимальная подавляющая концентрация наночастиц серебра в отношении грамотрицательной *Escherichia coli* составила 1 мкг/мл. Активность полученных наночастиц оказалась значительно выше активности препаратов наносеребра, известных в настоящее время. Увеличение антибактериальной активности НЧ серебра авторы объясняют отсутствием заметно выраженных агрегативных процессов, большей стабильностью гидрозолей серебра, а также синергическим эффектом, вызванным стабилизатором поверхности.

В работах [51-53] показано, что наноконпозиты серебра, стабилизированные ПВП, проявляют широкий спектр антимикробного действия в отношении большого числа бактерий. Они выпускаются в России под названием «повиаргол» и рекомендованы для использования в виде 1-5%-ных водных растворов. Вместе с тем получение пленочных перевязочных материалов из повиаргола затруднено из-за повышенной хрупкости пленок из повиаргола. Авторам [53]

удалось создать пленочные композиты на основе метилцеллюлозы, повииаргола и наночастиц монтмориллонита, обладающие удовлетворительными прочностными характеристиками. Введение в полимерную матрицу наночастиц монтмориллонита с концентрацией до 7 мас.% и повииаргола – до 30 мас.% повышает величины модуля упругости с 4 до 4,4 ГПа и предела пластичности с 85 до 108 МПа. При большем содержании повииаргола прочность и разрывное удлинение пленок резко снижается, что объясняется наличием большого количества ПВП, имеющего аморфную структуру и существенно меньшую массу, чем метилцеллюлоза.

Разработан метод получения композиционного материала медицинского назначения на основе поливинилпирролидона (ПВП К-15), модифицированного кетопрофеном в среде сверхкритического диоксида углерода и наночастицами Ag, синтезированными методом металлопарового синтеза [54]. Получена система, в которой кетопрофен и наночастицы Ag со средним размером 16 нм равномерно распределены по объему ПВП. Установлено, что выход кетопрофена из композита в физиологическом растворе выше, чем в аналогичном по составу системе, полученной механическим смешиванием компонентов. Показано, что, варьируя условия импрегнации кетопрофена в ПВП, возможно изменять его структуру в композите, что может быть эффективно использовано для управления скоростью выхода лекарственного препарата и его дозированной целевой доставки.

Особую популярность приобретают методы получения наночастиц благородных металлов с использованием веществ природного происхождения [55] благодаря возможности использования нетоксичных природных реагентов, формирования в ходе реакции биосовместимых продуктов, без дополнительных реактивов и воздействий. При этом, например, экстракты растений, наиболее часто применяемые в «зеленом синтезе», содержат обычно сложную смесь альдегидов, сахаров, ненасыщенных кислот, многоатомных спиртов и т.д., действующих в качестве эффективных восстановителей, а

природные поверхностно-активные и хелатирующие вещества – в качестве стабилизаторов получаемых наночастиц. Иными словами, в одну стадию удастся получить биосовместимые и стабильные золи наночастиц благородных металлов для различных областей биомедицинского применения. В [56] детально проанализированы возможности использования наночастиц серебра, полученных с использованием «зеленой химии», для анализа состояния биомолекул в растворах на примере гемоглобина, выделенного из эритроцитов крыс методом гигантского комбинационного рассеяния (ГКР). Синтез НЧС в виде стабильных в течение нескольких месяцев зольей успешно протекает как при использовании неорганических восстановителей (производных гидроксилamina), так и в водном экстракте крапивы (рисунок 5.4), при этом средний размер НЧС в последнем случае почти в три раза меньше, чем при использовании неорганических восстановителей.

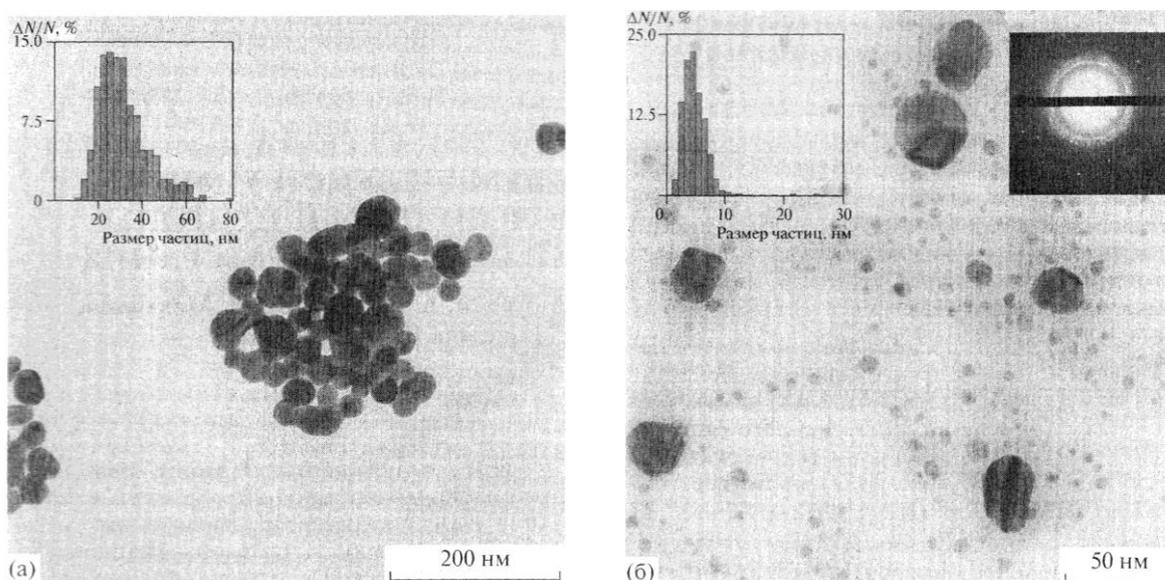


Рис.5.4 – Микрофотографии наночастиц серебра, полученные «химическим» (а) и «зеленым» (б) методами из одинаковых по концентрации растворов нитрата серебра (10^{-2} М). На вставках слева: статистически значимое распределение частиц по размеру. На вставке справа (б): данные электронной дифракции НЧС, полученных «зеленым» методом [56]

Результаты использования НЧС, полученных «зеленой химией», свидетельствуют о невозможности, с одной стороны, нормально детектировать изменение структуры гемоглобина методом ГКР, а с другой – «обнаруживать» гемоглобин там, где его не может быть. По мнению авторов, в высокочувствительной ГКР-диагностике необходимо применять максимально очищенные от «маскирующих» основной аналит примесей.

Morones и соавт. [57] исследовали антибактериальную активность по отношению к *E. coli*, *V. cholera*, *P. aeruginosa* и *S. typhis* коммерчески доступных наночастиц серебра, имеющих широкое распределение по размеру. Обнаружено, что наночастицы серебра взаимодействуют с грамотрицательными бактериями тремя способами: (1) наночастицы диаметром 1-10 нм прикрепляются к поверхности мембраны клетки и радикально нарушают ее естественные функции, такие как проницаемость и дыхание; (2) они способны проникать вглубь клетки и вызывать дальнейшую деструкцию при возможном взаимодействии с серо- и фосфорсодержащими соединениями, такими как ДНК; (3) наночастицы высвобождают ионы серебра, которые также проявляют определенную бактерицидную активность.

Механизм, по которому НЧ проникает внутрь клетки, до конца не ясен. В работе сообщается [58] о сильных изменениях в мембранной структуре клетки бактерии *E. coli*, увеличении ее проницаемости и гибели микроорганизма при взаимодействии с НЧ серебра. Наблюдение за НЧ, связанными с мембраной и находящимися внутри клетки, важно для понимания бактерицидного действия серебра. Бактериальная стенка содержит большое количество серо- и фосфорсодержащих молекул, взаимодействующих с НЧ и теряющих свою активность. Внутри бактерии НЧ могут взаимодействовать с ДНК, которая при этом утрачивает способность к репликации, что также вызывает ее гибель. Очевидно, что НЧ серебра выступают как самостоятельные биоцидные агенты. Тем не менее, для оценки вклада ионов серебра в активность НЧ в

работе [57] была определена концентрация ионов Ag^+ , которая составила единицы микромоль на литр. Это свидетельствует о некотором вкладе ионов Ag^+ в бактерицидные свойства НЧ, связанном с их незначительным растворением. Однако, подавление роста бактерий под действием нитрата серебра показало различие в механизмах действия ионов и НЧ на клетки.

Кроме того, в условиях *in vitro* изучалось влияние НЧ серебра на активность вируса иммунодефицита человека (ВИЧ-1) [59]. С этой целью исследовались образцы НЧ, стабилизированных пеноуглеродом, ПВП и бычьим сывороточным альбумином. В первом случае на этапе предварительного диспергирования в воде с помощью ультразвука стабилизирующая пеноуглеродная оболочка отслаивалась с высвобождением НЧ с немодифицированной серебряной поверхностью. По данным ПЭМ при взаимодействии с вирусом НЧ закрепляются равномерно на его поверхности, по всей видимости, реагируя с дисульфидными связями гликопротеина. Активность вируса практически исчезала в экспериментах при взаимодействии с НЧ с концентрацией 25 мкг/мл.

В работе [60] показано, что наночастицы серебра взаимодействуют с грамотрицательными бактериями *E. coli* по-разному, в зависимости от формы частиц. Изучено воздействие растворов нитрата серебра, сферических НЧ, наностержней и усеченных нанотреугольников с одинаковой концентрацией металла. Оказалось, что для усеченных нанотреугольников практически полное ингибирование роста микроорганизмов достигается при общем содержании серебра 1 мкг, в случае сферических НЧ количество 12,5 мкг существенно подавляло размножение, а при 50-100 мкг полностью его останавливало. В случае наностержней даже при содержании серебра 100 мкг был отмечен продолжающийся рост отдельных колоний. Биоцидная активность нитрата серебра оказалась сравнимой с действием сферических НЧ. При обработке мембрана клетки претерпевала значительные изменения, приводящие к ее

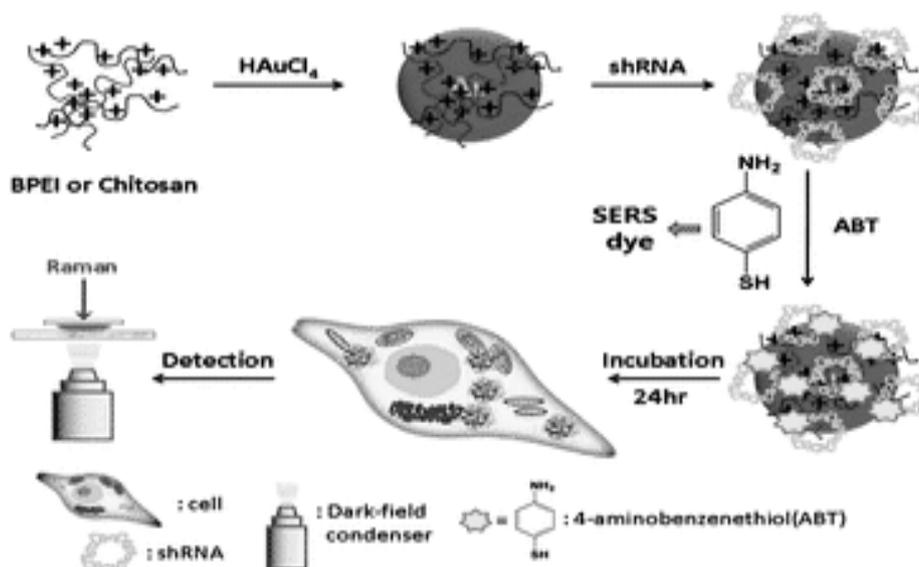
смерти. Таким образом, форма наночастиц серебра в виде усеченного треугольника, где вклад кристаллографической грани {111} максимален, оказалась наиболее эффективной в биоцидном плане по сравнению со сферическими наночастицами или наностержнями.

Исследование антибактериальной активности наночастиц серебра проводилось на штаммах бактерий *E. coli*, *Staphylococcus aureus*, ампициллин-устойчивый штамм *E. Coli*, мультилекарственно-устойчивый штамм *Salmonella typhus* [61]. В результате экспериментов установлено, что антибактериальный эффект зависит от применяемой дозы и ярче выражен для грамотрицательных бактерий. Установлено, что антибактериальный эффект наночастиц не зависит от наличия устойчивости бактерий к антибиотикам.

Большое значение для медицины имеет стабильность наночастиц золота во времени и нанокompозитов на их основе хорошо растворяться в воде. В работе [62] в качестве стабилизирующей полимерной матрицы для наночастиц золота также выбран водорастворимый поли-1-винил-1,2,4-триазол, обладающий биосовместимостью ($LD_{50} \sim 3000$ мг/кг). Размеры наночастиц находятся в пределах 5-10 нм. Полученные водорастворимые нанокompозиты золота являются перспективными для использования в медицине при адресной доставке лекарственных веществ, а также при разработке диагностических систем и наносенсорных устройств.

Сообщается [63] о получении наночастицах золота, протектированных хитозаном, прикрепленных на петли РНК для доставки их в легкие человека, зараженных раковыми клетками аденокарциномы. Наночастицы оказались эффективными «глушителями» транскрипции пораженных генов с более низкой токсичностью, чем наночастицы золота, протектированные полиэтиленмином, широко используемый для этих целей. Ниже представлена схема получения наночастиц золота, протектированных хитозаном (или разветвленным полиэтиленмином) и прикрепленных на петли РНК для

доставки в легкие человека, пораженные клетками аденокарциномы [63]:



Композиты, содержащие наночастицы оксида железа и золота, стабилизированные полиэтиленгликолем высокой плотности типа ядро-оболочка, со средним диаметром 25 нм и узким распределением исследованы в качестве контрастирующего агента в магнитно-резонансной томографии для диагностики рака поджелудочной железы [64]. Относительно небольшой гидродинамический диаметр в сочетании с высокой плотностью ПЭГ облегчает циркуляцию наноконструктов, что позволяет им накапливаться в модели раковой клетки посредством электронного парамагнитного резонанса, что открывает перспективы для их использования в ранней диагностике рака, в частности, поджелудочной железы.

В работе [65] представлены результаты исследований физико-химических характеристик и ранозаживляющих свойств наночастиц меди, дефицит которой тормозит ранозаживление [66].

Наночастицы получены методом высокотемпературной конденсации и модифицированы различными факторами: кислородом, парами воды, атмосферным воздухом. Направленная модификация наночастиц меди позволила получить частицы, различающиеся размером, фазовым составом, толщиной и составом оксидной пленки. Установлено,

что модифицированные наночастицы меди в составе мази обладают ранозаживляющей активностью, отличающейся по эффективности в зависимости от их физико-химических характеристик. Показано, что наибольшую удельную скорость натяжения ран проявляют наночастицы меди, модифицированные воздухом, размером 119 нм и с содержанием кристаллической меди ~ 0.5 %, а также наночастицы меди, модифицированные кислородом, размером 103 нм и с содержанием кристаллической меди 96 %.

При исследовании токсикологических показателей наночастиц меди установлено, что уменьшение наночастиц меди до размеров (33.8 ± 0.3) нм повышает токсичность наночастиц по сравнению с более крупными частицами (103.0 ± 2.0) нм, хотя по показателям МПД (максимально переносимая доза), ЛД₅₀ и ЛД₁₀₀ токсичность наночастиц меди в 2.5–6 раз меньше токсичности солей меди [67].

Исследовано антимикробное поведение наночастиц меди, стабилизированных полипропиленом [68]. Кинетика взаимодействия наночастиц с бактериями *Escherichia coli* показала гибель более 99,9% бактерий в течение 4 часов при взаимодействии с нанокompозитом, содержащим всего 1 об./об. % наночастиц меди. По данным РФС анализа биоцидное поведение проявляют наночастицы меди, находящиеся внутри нанокompозита.

Антимикробные свойства наночастиц меди со средним размером 9 нм изучены в отношении микроорганизмов – *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis* и *Staphylococcus aureus* [69]. Бактерицидный эффект наночастиц меди сравнивали с диаметром ингибированной зоны в диффузионных тестах по минимальным значениям концентрации ингибирования и бактерицидной концентрации в культурах. Показано, что наночастицы меди эффективно действуют по отношению к *B. subtilis* по сравнению с *E. coli* и *S. aureus*.

Ранозаживляющие препараты на основе наночастиц железа и магния были опробованы на послойных ранах экспериментальных мышей [70, 71]. Результаты исследований

показали, что препараты на основе НЧ железа, имеющие форму плоских «таблеток», и НЧ фазы Fe_3O_4 в виде тонких лепестков проявляют большую эффективность (50-80%) заживления площади раны в первые двое суток в отличие от препаратов на основе НЧ магния (30-40%), которые состояли из длинных, тонких иголок магния и крупных осколков MgO [72]. Разная степень заживления препаратов на основе НЧ железа и магния объясняется не только природой металла и лекарственной основой-носителем, но и формой НЧ.

Таким образом, наночастицы металлов и материалы на их основе, обладающие высокой антибактериальной и биологической активностью, являются многообещающими материалами для биологического и медицинского применения.

5.2. Каталитические свойства наночастиц металлов, протектированных полимерами

Благодаря развитой поверхности, обеспечивающей доступность реакционных центров, НЧ металлов активно используются в катализе [73]. Их использование сочетает в себе высокую селективность и возможность рециклизации. НЧ переходных металлов можно непосредственно использовать в гомогенных системах, либо можно нанести их на какую-либо гетерогенную подложку [74, 75]. Из-за возможности использования и чрезвычайной эффективности НЧ металлов в обоих видах катализа, катализаторы на их основе иногда называют "полугетерогенными". Многочисленные факты использования катализаторов на основе НЧ переходных металлов, а также растущее количество научных публикаций, будут, очевидно, только способствовать развитию этого направления в катализе. Уже сейчас они широко используются в реакциях гидрогенизации, окисления, аминирования, алкилирования, и многих других. Катализаторы на основе серебра становятся все более незаменимыми в селективном окислении олефинов при производстве таких промышленных продуктов, как эпоксиды и альдегиды.

Коллоидные растворы наночастиц благородных металлов (Ag, Pd, Pt, Au) получены в водных и органических растворах ПВП γ -облучением [76]. Жидкостная хроматография высокого разрешения подтвердила, что наночастицы палладия и серебра в водных и органических растворах проявляют каталитическую активность при гидрогенизации цис-1,3-циклооктадиена.

Активность и селективность наночастиц сильно зависит от их размера, формы и поверхностной структуры, а также от химического состава внутри и на поверхности частиц. В работе [77] исследовано влияние морфологии наночастиц серебра, осажденных на оксиды алюминия и магния при полиольном синтезе в присутствии ПВП на их каталитическую активность при окислении стирола в газовой фазе. Предполагается, что поверхностная грань $\{111\}$ полученных нанопроволоки и нанополиэдров играла ключевую роль в окислении стирола. Различия в активности и селективности, зависящие от морфологии и химического состава серебряного катализатора, объясняются наличием различных соединений кислорода в катализаторе. Каталитическое действие нанопроволоки Ag может быть улучшено при обработке ее раствором КОН, в результате которой усиливается основность катализатора, а также увеличивается молярное соотношение O_2 :стирол.

Группа Rodriguez-Gattorno [78] исследовала каталитическую активность наночастиц серебра при окислении NO и SO_2 . Мониторинг посредством УФ-спектроскопии выявил эффективное восстановление NO при окислении Ag^0 до $Ag(I)$ в ДМСО. При взаимодействии наночастиц с SO_2 поверхность наночастиц из-за адсорбции молекул газа получает более положительный заряд, что приводит к агрегации НЧ. Продуктами восстановления NO наночастицами серебра вероятнее всего являются N_2O , молекулярный азот и кислород.

Murugadoss и соавт. [79] синтезировали наночастицы серебра размером менее 5 нм в водном растворе хитозана при 95 °С. При этом хитозан выступал в качестве восстановителя и стабилизатора одновременно. Каталитическая активность композита исследовалась фотометрически при мониторинге

восстановления 4-нитрофенола при избытке NaBH_4 в воде в гетерогенных и микрогетерогенных условиях. Было показано, что НЧ Ag сохраняют каталитическую активность даже после десяти циклов их использования. Кроме того, эффективность катализатора в микрогетерогенных условиях оказалась выше по сравнению с гетерогенными условиями.

Получены эффективные и стабильные нанофотокатализаторы из AgCl-нанокубов путем их частичного восстановления борогидридом натрия [80]. В спектрах поглощения полученных светочувствительные AgCl:Ag-гибридных наночастицах наблюдается резонансный пик в видимой области спектра из-за присутствия наночастиц серебра. Под действием солнечного света AgCl:Ag-гибридные наночастицы катализируют реакцию разложения метилоранжа, проявляя высокую активность и стабильность (19 повторяющихся каталитических циклов без потери активности), что открывает широкие перспективы их использования для очистки сточных вод от органических загрязнителей.

Полученные в работах [81, 82] серебросодержащие наноконпозиты проявляли различную каталитическую активность в эталонной реакции восстановления 4-нитрофенола борогидридом натрия в зависимости от выбора подложки. Так изменение константы скорости этой реакции при различных температурах для наноконпозитов Ag, синтезированных при использовании термочувствительных частиц стирол-НИПАА, не соответствует аррениусовской зависимости от температуры благодаря объемно-фазовому переходу сетки ПНИПАА. Это демонстрирует принципиальную возможность более чем на порядок изменять каталитическую активность НЧ серебра, иммобилизованных в термочувствительную матрицу, при объемно-фазовых переходах системы.

Suvorova и соавт. [83] провели наноструктурные исследования наночастиц серебра при их взаимодействии с SO_2 и H_2S и другими серосодержащими веществами. При этом показана ограниченная устойчивость системы в связи с

микроструктурными изменениями при изменении фазы. Формирование Ag_2S и Ag_2SO_3 может играть важную роль при подавлении роста бактерий.

За последние 30 лет достигнуты значительные успехи в использовании полимерметаллических комплексов (ПМК) в качестве катализаторов процессов органического синтеза, в том числе реакций окисления и восстановления. Интерес к полимерметаллическим комплексам объясняется их отдаленным сходством с ферментами, обладающими уникальной способностью с высокой селективностью и активностью катализировать различные процессы в мягких условиях. Имеется большое количество работ, авторы которых приводят данные по размерам наночастиц активной фазы полимерметаллических комплексов [84-90]. Это позволяет рассматривать ПМК как наноструктурные нанесенные каталитические системы.

Результаты многочисленных исследований в области синтеза и применения полимерметаллических комплексов в реакциях гидрирования обобщены в работах [91-96].

Известны работы японских ученых [97-102], в которых проводилось исследование коллоидных катализаторов. Так, в работе [100] при взаимодействии солей Rh, Pd, Os, Ir, Pt в поливиниловом спирте в водно-метанольных растворах образовывались коллоиды со средними размерами частиц Os, Ir, Pt, Rh и Pd соответственно 1.0; 1.4; 2.7; 4.0 и 5.3 нм. Авторы предполагают трехстадийную схему формирования коллоидной дисперсии: координирование полимера с ионами металла, восстановление металла метанолом до образования мелких частиц (например, 0,8 нм для Rh) и дальнейшее их укрупнение (до 4,0 нм). Показано, что коллоиды Rh, Pd, Os и Pt являются активными и селективными катализаторами гидрирования олефинов при 30°C и атмосферном давлении водорода.

В работе [103] благородные металлы комбинировались с Ni, Fe и Mg. При использовании в качестве стабилизаторов смеси полиэтиленгликоля (ПЭГ) и поливинилпирролидона

(ПВПД) формировались однородные наноразмерные частицы (2,1-2,6 нм), стабильные при длительном хранении (более 8 месяцев). Каталитические свойства биметаллических коллоидов исследовались в реакции гидрирования фенилацетилена. Наиболее эффективным катализатором оказался никель-палладиевый коллоид, с соотношением компонентов 1:3. При увеличении содержания никеля наблюдается понижение активности катализатора. Биметаллические катализаторы на основе платины проявили наименьшую эффективность в гидрировании фенилацетилена.

При взаимодействии растворов линейных полимеров с солями переходных металлов получены гетерогенные катализаторы с равномерным распределением сферических наночастиц, расположенных по всему объему полимерной матрицы (Рисунок 5.5). [104-108]. В результате восстановления комплекса Pd с поли-2-винилпиридином (П2ВП) в условиях катализа (в этаноле или воде при 20-30⁰С), согласно данным РФЭС, образуются частицы нульвалентного металла с размерами 4-6 нм [104, 105].

Укрупнение частиц происходит после проведения на нем процесса гидрогенизации (Рисунок 5.5,б). Однако, при более детальном рассмотрении частиц металла в восстановленных и отработанных образцах видно, что они представляют собой агрегаты более мелких исходных частиц с размерами 4-6 нм. Можно предположить, что в условиях жидкофазной гидрогенизации ПМК набухают, увеличиваются в размерах, частицы металла, инкапсулированные в них, становятся доступными для активации непредельных органических соединений. После высушивания такие образцы вновь сжимаются и за счет гидрофобных взаимодействий сегментов полимерных цепей объединяются в более крупные агрегаты. Повторное использование систем в катализе не приводит к снижению их активности, более того, в некоторых случаях на разработанном П2ВП-Pd комплексе скорость реакции заметно возрастает. Это, вероятно, связано с тем, что в реакционной

среде ПМК вновь набухает, межмолекулярные гидрофобные взаимодействия ослабевают.

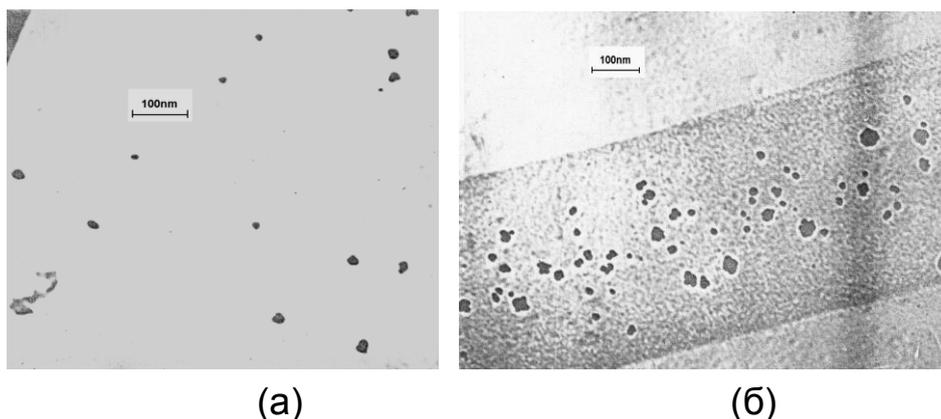


Рис. 5.5 - Микрофотографии П2ВП-Pd комплекса, восстановленного водородом (а) и после гидрирования 30 порций 2-пропен-1-ола (б) в воде при 25⁰С

Один из видов полимерметаллических катализаторов (ПМК), так называемые гель-иммобилизованные каталитические системы (ГКС), во многих случаях сочетают преимущества как гомогенных, так и гетерогенных катализаторов. ГКС представляют собой наноразмерные полимерметаллические комплексы, диспергированные в объеме полимерной матрицы, выступающей в роли носителя. Изучению свойств гель-иммобилизованных систем посвящено большое количество работ [109-113].

В предлагаемых Кабановым В.А. и Сметанюком В.И. [109, 110] гель-иммобилизованных системах происходит химическое взаимодействие между функциональными группами полимерной матрицы и наноразмерными частицами металла, названными авторами «доменами». Полимерная матрица влияет на форму и размеры образующихся наночастиц. Под воздействием растворителей и температуры полимерные цепи меняют свои конформационные структуры, предоставляя доступ реагента к активным центрам. Такие комплексы проявляют хорошие каталитические свойства и рассматриваются как своего рода микрореакторы.

Гидрогели на основе хитозана и акриловой кислоты использованы в качестве нанореактора для получения

стабильных наночастиц серебра восстановлением AgNO_3 борогидридом натрия [114]. Гель-иммобилизованные наночастицы серебра использовались в качестве катализаторов для восстановления двух органических красителей: метиленового голубого и конго красного. Оба красителя были полностью восстановлены в течение 30 мин, каталитическая активность наночастиц серебра не зависела от pH среды и ионной силы и не уменьшалась вплоть до 10 повторяющихся каталитических циклов.

Термочувствительные микрогели со структурой оболочка-ядро использованы в качестве нанореакторов для иммобилизации наночастиц металлов [115]. Наночастицы металлов с высокой каталитической активностью (такие как Au, Rh и Pt) иммобилизованы в микрогель, состоящий из полистиролового ядра и оболочки из пространственной сетки поли-N-изопропилакриламида (ПНИПА). Для определения каталитической активности полученных нанокомпозитов металл-микрогель выбрана реакция окисления спиртов до соответствующих альдегидов и кетонов, вода использована в качестве окислителя. Наночастицы золота проявляли высокую каталитическую активность при окислении бензилового спирта, которая может изменяться в зависимости от температуры среды благодаря термочувствительной оболочке микрогеля.

Наряду с указанными достоинствами гель-иммобилизованные системы имеют ряд недостатков. В ходе каталитического процесса возможен частичный или полный смыв ионов металла в раствор. На протекание процесса значительное влияние оказывает диффузионное торможение, обусловленное трудностями при переносе субстратов к активным центрам, находящимся внутри полимерной матрицы.

Большое количество работ посвящается использованию ионообменных смол для закрепления металлов с целью дальнейшего их использования в катализе. Детальный обзор по этому типу катализаторов приведен в работе [116].

Kralic с сотрудниками [116-118] исследовали нанодисперсные катализаторы на полимерных смолах. Испытание катализаторов проводились в реакциях гидрирования циклогексена и ароматических нитросоединений, а также неполного гидрирования бензола. Более сшитые полимеры оказались стабильными, но доступность закрепленных на них ионов металлов для активации гидрируемых соединений ограничена. Авторы пришли к мнению, что экономически выгодными являются катализаторы, в которых активная фаза распределена по поверхности, а не внутри полимерной матрицы.

Для снижения влияния диффузионного фактора перспективным направлением исследований является разработка катализаторов, полученных путем иммобилизации полимерметаллических комплексов на твердые неорганические носители. При этом сохраняются как технологические параметры гетерогенных катализаторов (легкость отделения от продуктов реакции, возможность регенерации и многократного использования), так и, в значительной мере, активность, присущая гомогенным системам, за счет формирования на поверхности носителей металлокомплексов с полимерными лигандами, позволяющими сохранить относительную подвижность активных центров в реакционной среде.

Gabor A. Somorjai с сотруд. в качестве стабилизаторов наночастиц, а также при нанесении их на оксиды для получения катализаторов активно использовали поливинилпирролидон [119-121]. Предлагаемые авторами катализаторы готовятся закреплением полимер-протектированных наночастиц на носитель с последующими обычными стадиями высокотемпературного прокаливания и восстановления, что приводит к разрушению полимерной оболочки и сохранению наночастиц металла на носителях. Так, авторами были получены полимер-протектированные платиновые и родиевые наночастицы в мезопористом силикагеле марки SBA-15, причем SiO_2 синтезировался вокруг

наночастиц. В таких условиях в одном мезопористом канале располагается одна наночастица (Рисунок 5.6).

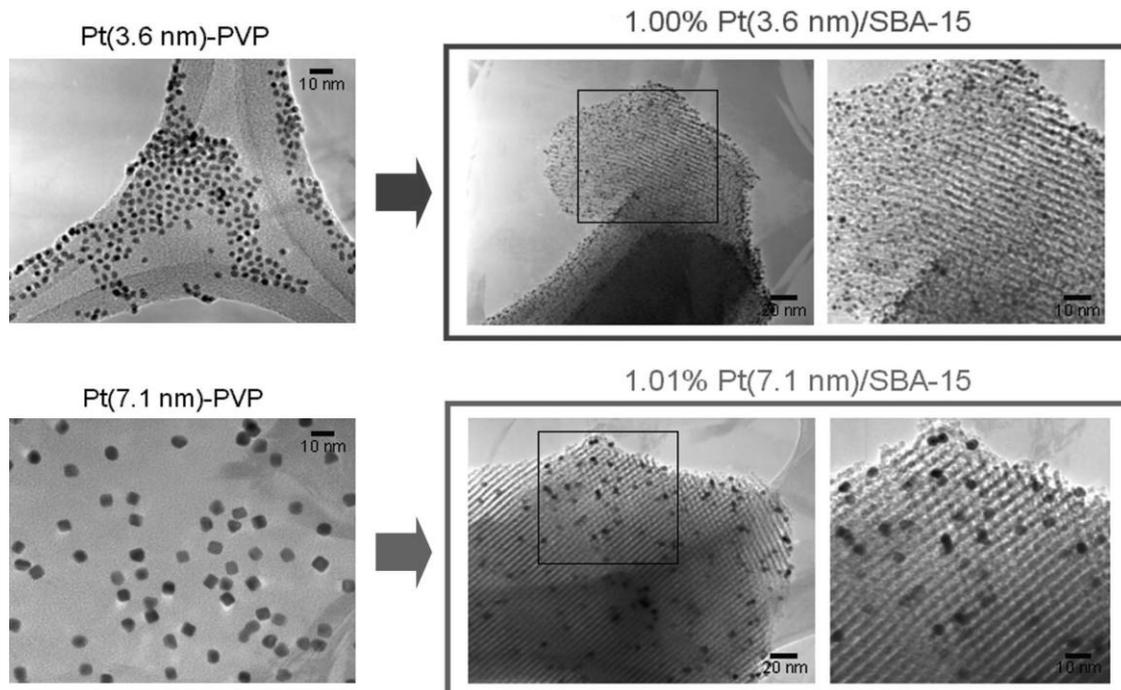


Рис. 5.6 - Монодисперсные платиновые наночастицы, инкапсулированные в каналы мезопористого силикагеля марки SBA-15. Размеры частиц изменяются при сохранении общего содержания металла в катализаторе – 1%Pt [79, 80]

После окислительной и восстановительной обработки катализаторов для удаления полимера-стабилизатора, окружающего наночастицы, можно получать катализаторы с различными размерами активной фазы [119]. Полученные системы исследовались в гидрировании этилена и циклогексена. В первоначальных экспериментах было обнаружено влияние размеров частиц металлов, закрепленных на силикагеле, на селективность процесса гидрирования циклогексана и этилена, однако характер этой зависимости достаточно сложный и требует дополнительных исследований. Вместе с тем, авторы уверены, что, используя разработанные подходы к созданию катализаторов, можно регулировать размеры наночастиц, закрепленных на носителе, а, следовательно, и направленно изменять каталитические свойства.

Получены гетерогенные нанокатализаторы золота для разложения пероксида водорода на основе наночастиц золота, стабилизированных поли-N-винилпирролидоном, на поверхности оксида алюминия [122-125].

На рисунке 5.7 приведены микрофотографии СЭМ ПВПД-стабилизированных НЧЗ (ПВПД/Au) и ПВПД/Au, нанесенных на Al_2O_3 (Al_2O_3 /ПВПД/Au). Результаты элементного анализа явно свидетельствуют о наличии НЧ золота в составе ПВПД/Au (рис. 5.8). Они проявляются в виде сферических частиц (белые светящиеся точки) с размерами порядка 10-20 нм.

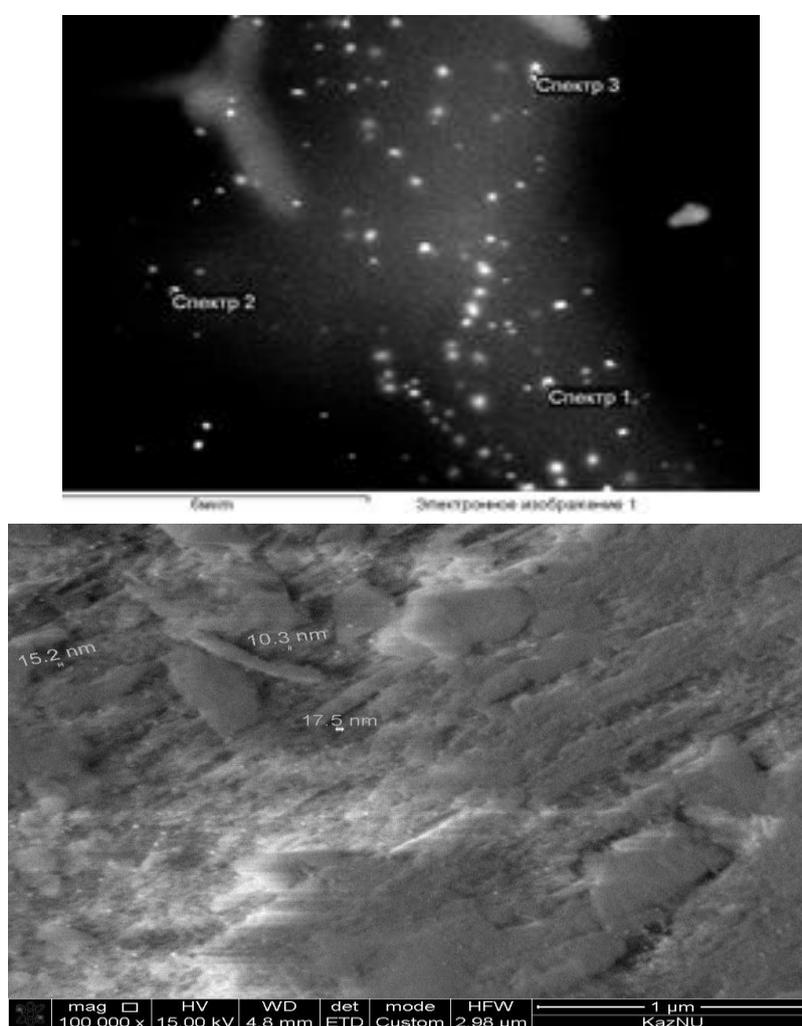


Рис. 5.7 – Микрофотографии СЭМ ПВПД/Au (сверху) и Al_2O_3 /ПВПД/Au (снизу).

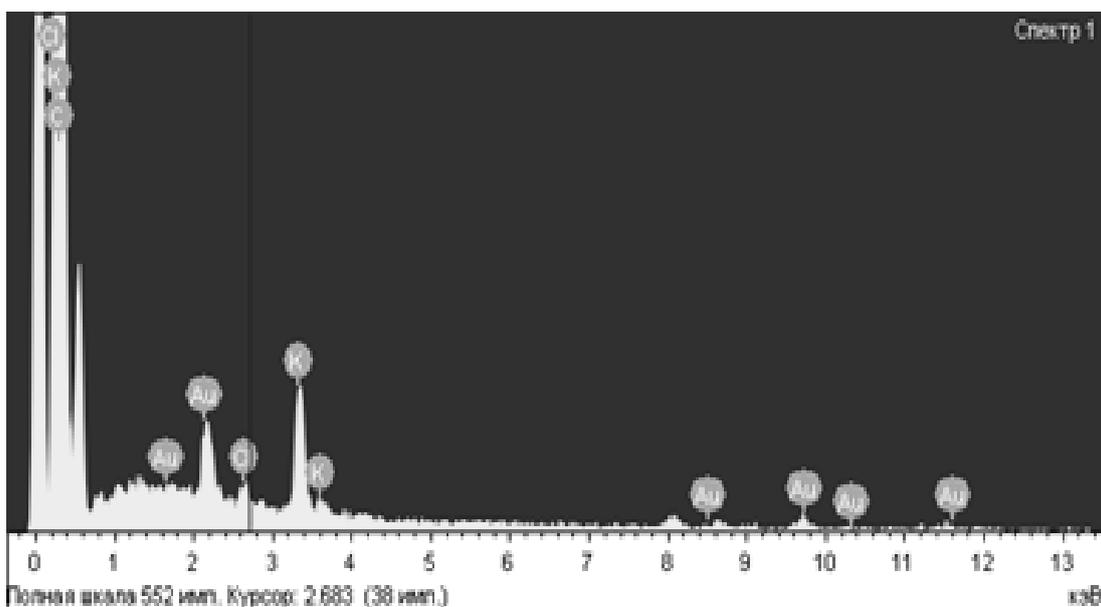
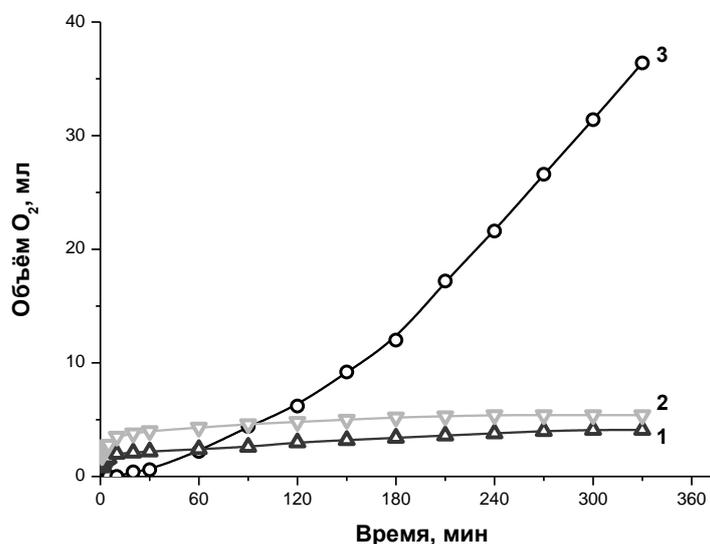


Рис.5.8 – Энергодисперсионные спектры ПВПД/Аи

На рисунке 5.9 сравнивается скорость разложения пероксида водорода в присутствии Al_2O_3 , ПВПД/ Al_2O_3 и ПВПД-стабилизированных и нанесенных на оксид алюминия НЧЗ (Al_2O_3 /ПВПД/Аи).



1) ПВПД/ Al_2O_3 , 2) Al_2O_3 , 3) Аи/ПВПД/ Al_2O_3

Рис.5.9 – Скорость разложения пероксида водорода

Результаты опытов свидетельствуют о том, что скорость разложения пероксида водорода в присутствии Аи/ПВПД/ Al_2O_3 показывает сравнительно высокую каталазную активность.

Термические свойства катализатора $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ПВПД}/\text{Au}$ изучали методом ДСК (рисунок 5.10). Исходный оксид алюминия в температурном интервале от 10 до 450 °С не претерпевает существенных изменений за исключением того, что в области 100 °С появляется эндотермический пик, который возможно связан с удалением влаги с поверхности Al_2O_3 . В исходном образце $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ПВПД}/\text{Au}$ обнаруживается эндопик при 270°С. После участия $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ПВПД}/\text{Au}$ в каталитическом разложении пероксида водорода (отработанный катализатор) появляется эндопик при 275 °С. Это свидетельствует о стабильности катализатора на основе $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ПВПД}/\text{Au}$ в реакции разложения пероксида водорода. Наличие эндопиков при 270-275 °С в образцах $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ПВПД}/\text{Au}$ до и после участия в каталитическом акте связано с термической деструкцией полимера – ПВПД с выделением газообразных продуктов. Это подтверждается тем, что эндопики при 270-275 °С исчезают полностью после термической обработки (отжига) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ПВПД}/\text{Au}$ при 400°С.

Простой способ закрепления тонкого слоя ПМК на поверхности неорганических сорбентов (природные и синтетические цеолиты, оксиды металлов) предложен в [126-130]. Разработанная методика позволяет получать катализаторы селективного гидрирования широкого спектра непредельных соединений. Модифицирование носителей полимерами дает возможность формировать катализаторы с однородными частицами активной фазы значительно снизить содержание дорогостоящих металлов платиновой группы в катализаторах, повысить их эффективность в низкотемпературных процессах как гидрогенизации, так и окисления и проводить процесс при атмосферном давлении.

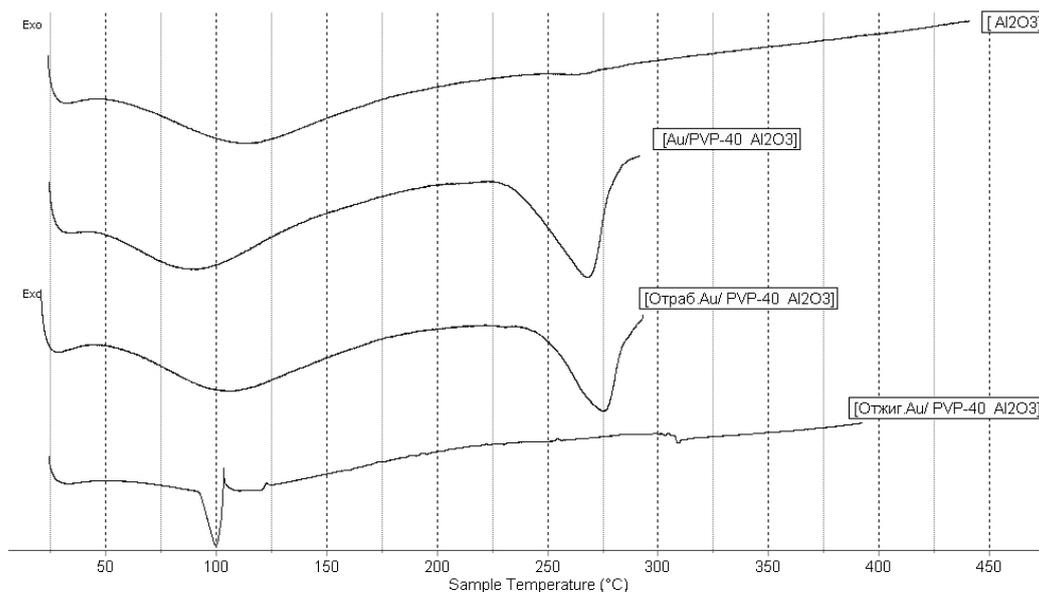
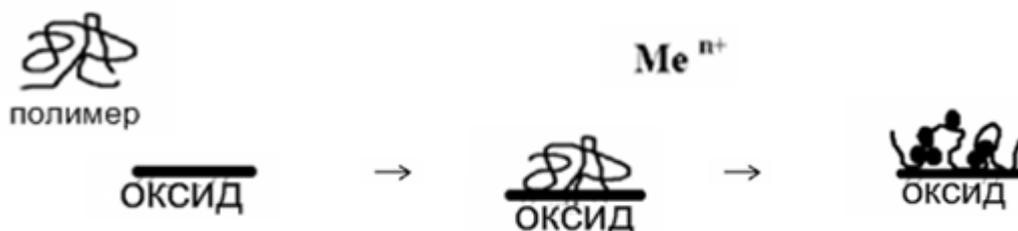


Рис.5.10 - ДСК кривые Al_2O_3 (1), $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ПВПД-40}\cdot 10^3/\text{Au}$ (2), отработанный $\text{ПВПД-40}\cdot 10^3/\text{Au}$ (3) и $\text{ПВПД-40}\cdot 10^3/\text{Au}$ после отжига при $400\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1.5 часов

Процесс приготовления катализаторов включает в себя последовательное нанесение (адсорбцию) полимера, а затем ионов металла на модифицированную поверхность неорганического оксида:



Перед началом гидрирования системы подвергаются восстановлению водородом в реакторе при атмосферном давлении водорода и температуре $30\text{-}50^\circ\text{C}$. Отличительной особенностью метода является исключение стадий высокотемпературного прокаливания и восстановления катализаторов.

Разработанные катализаторы тестировались в реакции гидрирования таких сложных ацетиленовых соединений как 3,7,11-триметилдодецин-1-ол-3 (ацетиленовый спирт C_{15}); 3,7,11,15-тетраметилгексадецин-1-ол-3 (ацетиленовый спирт C_{20}); 9-гексадецин-1-ол и 11-гексадецин-1-ол [129, 130]. Процесс

является одним из важнейших в тонком органическом синтезе и относится к структурно чувствительным. Модифицирование полимером оказывает существенное влияние на размер частиц Pd и их распределение. По данным электронной микроскопии, предварительная обработка носителей поли-2-винилпиридином (П2ВП) приводит к увеличению дисперсности частиц Pd и способствует улучшению стабильности катализатора при многократном использовании.

Разработанные катализаторы являются гетерогенными, по сути, и легко отделяются от продуктов реакции. Гибкость и подвижность полимерных цепей, набухание, закрепленных на носителях, полимерметаллических соединений способствует сохранению относительной подвижности активных центров в реакционной среде.

Функции полимеров заключаются в формировании и фиксации наночастиц металлов на поверхности носителя, предотвращении их агломерации в процессе катализа, повышении стабильности.

Разработанные катализаторы показали высокую активность, селективность и стабильность в процессах гидрирования сложных ацетиленовых спиртов до олефиновых производных в мягких условиях. Продукты гидрогенизации могут быть использованы как биологически активные вещества – полупродукты витаминов А, Е, К и компонентов феромонов вредных насекомых [131, 132].

Таким образом, свойства катализатора можно изменять направленным варьированием природы полимера-модификатора. Следует отметить, что предлагаемые подходы при создании катализаторов дают возможность получать системы, обладающие преимуществами как гомогенных (высокая активность и селективность, мягкие условия проведения процесса), так и гетерогенных катализаторов (простота технологии приготовления и отделения катализатора от продуктов реакции).

5.3. Оптические свойства НЧ металлов

Одной из особенностей НЧ металлов является сильное и специфическое взаимодействие с электромагнитным излучением. Высокодисперсные золи некоторых благородных металлов, как правило, интенсивно окрашены, причем окраска золя зависит от природы и размера частиц и различна в рассеянном и проходящем свете. Оптические свойства НЧ металлов сильно зависят как от характеристик индивидуальных частиц (их размера, формы и состава, наличия и структуры адсорбционных слоев), так и от их окружения [133].

Спектры поглощения и рассеяния металлических НЧ содержат интенсивную и широкую полосу поглощения, так называемую ППР, в видимой области или в прилегающих к ней ближних ИК- и УФ-областях. Среди НЧ металлов серебро имеет наибольшую интенсивность полосы ППР, у золота и меди она несколько слабее. Серебро обладает самым высоким коэффициентом экстинкции в максимуме полосы ППР не только среди металлов, но и среди любых других органических или неорганических хромофоров, поглощающих в той же области спектра [134].

Полоса ППР возникает в результате взаимодействия падающего на поверхность НЧ света с электронами проводимости металла (электронным газом) [135]. Если частота колебаний падающего света совпадает с собственной частотой колебаний электронов проводимости вблизи поверхности частицы, то наблюдается резонансное поглощение и рассеяние света. Колеблющийся диполь, образовавшийся вблизи поверхности при смещении электронов проводимости, обычно называют поверхностным плазмоном [136].

Главными факторами, обуславливающими столь эффективное взаимодействие НЧ со светом, являются большая плотность проводящих электронов, уникальная зависимость действительной и мнимой части диэлектрической функции, а также ограничение по размеру, которое меньше, чем средняя длина свободного пробега электронов [134].

Зависимость формы спектра от размера наночастиц проявляется в возрастании интенсивности полосы ППР с увеличением радиуса частицы [137]. Наряду с усилением поглощения при увеличении размера серебряных частиц наблюдается увеличение ширины и сдвиг максимума полосы ППР в длинноволновую область спектра. Влияние размера НЧ на положение и ширину полосы ППР связано с тем, что диэлектрическая проницаемость серебра зависит от размера частиц.

Области относительного положительного или отрицательного заряда, сформировавшегося вблизи поверхности НЧ в результате смещения электронов проводимости, вызывают поляризацию окружающей среды, в которой находится частица металла. Такая поляризация приводит к уменьшению величины и частоты колебаний индуцированного диполя и, как следствие, к сдвигу полосы ППР в длинноволновую область. Эти эффекты выражены тем сильнее, чем больше диэлектрическая проницаемость среды [138].

Максимум поглощения в спектрах несферических НЧ обычно смещен в синюю область, причем, чем больше отклонение формы частицы от сферической, тем сильнее сдвиг полосы поглощения. Изменение формы НЧ, в частности, появление острых углов, вызывает наиболее значительное изменение спектра поглощения, что наглядно проявляется в изменении цвета раствора НЧ [139].

В [140] сообщается о возможности модификации сферической формы наночастиц серебра при облучении содержащего их раствора в УФ-диапазоне (фотоиндуцированная модификация). Образующиеся при этом нанопризмы существенно сдвигают максимум плазмонного поглощения в красную область спектра. Кроме того, при изучении рэлеевского светорассеяния наночастицами серебра авторы обнаружили, что образующиеся нанопризмы рассеивают свет в красной области спектра, тогда как сферические – в синей. В работе [141] та же группа

использовала для синтеза наночастиц серебра различные его соли: AgNO_3 , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag}$, AgClO_4 и Ag_2SO_4 . Показано, что плазмонное возбуждение электронов в нанопризмах оказывает существенное влияние на их рост при фотоиндуцированной модификации сферических наночастиц.

Возбуждение плазмонных резонансов индуцирует локальное электромагнитное поле в тонком слое, находящемся непосредственно под поверхностью НЧ. Интенсивность этого локального поля на порядки выше интенсивности падающего света, что приводит к усилению рамановского и упругого рассеяния, одно- и двух-фотонной флуоресценции, поглощения видимого и инфракрасного света, генерированию второй гармоники и других нелинейных процессов. То же самое наблюдается для молекул, находящихся в непосредственной близости с наночастицами металлов [142]. Высокая эффективность взаимодействия со светом и регулируемость оптических свойств, а также устойчивость к излучению высокой плотности, открывают новые перспективы использования НЧ металлов в качестве функциональных блоков для различных оптических и оптоэлектронных устройств.

В последние 10-15 лет расширилась область применения наночастиц металлов в качестве эффективных оптических преобразователей в устройствах, так называемых биочипами и биосенсорами, в результате биоспецифических взаимодействий между антителом и антигеном, адсорбированным на коллоидных частицах [143]. В основе работы таких устройств лежат уникальные оптические свойства НЧ, в частности явление поверхностного плазмонного резонанса (surface plasmon resonance (SPR) [144].

Метод поверхностного усиленного комбинационного рассеяния (Surface enhanced Raman scattering – SERS) был открыт в 1974 г, при наблюдении усиленного рекомбинационного рассеяния адсорбированного пиридина на поверхности шероховатого серебряного электрода [145]. Увеличение интенсивности полос в спектре поглощения в пересчете на одну молекулу составило 10^5 - 10^6 раз по

сравнению со спектром КР чистого пиридина. С тех пор были проведены многочисленные исследования, посвящённые этому явлению, с различными поверхностями, в результате которых выяснилось, что зернистая серебряная поверхность, полученная путём агрегации наночастиц Ag, обладает наибольшим откликом. При этом коэффициент усиления может достигать значений $10^{14} - 10^{15}$ в пересчете на одну НЧ серебра [146]. Открытие поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния имело большое значение для исследований и спектроскопии поверхностей благодаря крайне высокой чувствительности и успешному применению в электрохимии, анализе и биологии.

Полиольным методом в работе [147] получены пленки нанокомпозита на основе сшитого ПВС и наночастиц серебра, обладающие SERS. В качестве стабилизатора использовалась полиглутаминовая кислота. Спектр в УФ и видимой области свежеприготовленных пленок показал, что полоса поглощения ППР (при длине волны 421 нм) является узкой и достаточно интенсивной, что говорит об очень узком распределении НЧ по размеру на поверхности подложки. Высокое значение SERS полученных таким образом новых субстратов, по мнению авторов, открывает широкие перспективы их использования для ультрачувствительного детектирования и проведения биоанализа.

Теоретические расчеты напряженности электрического поля поверхностного плазмона показывают, что наибольшие его значения и, соответственно, коэффициента усиления КР достигаются вблизи участков с большой кривизной поверхности, а наименьшие – вблизи плоской поверхности, что хорошо согласуется с опытом. Так в работе [148] были получены наночастицы серебра различной формы, зависящей от метода синтеза. При кипячении раствора соли в ЭГ получались квазисферические наночастицы и нанопроволока, тогда как при сольвотермальном методе (кипячении в автоклаве), в котором использовали ДМФА, получались наночастицы треугольной формы. Все полученные наночастицы

обладали SERS. Большие различия в спектре SERS родамина Б на НЧ серебра подтвердили тот факт, что формы нанокристаллов и кристаллографические грани оказывают сильное влияние на усиление комбинационного рассеяния.

Синтезированы нанокпозиционные частицы, состоящие из стержневидных частиц золота, покрытых органической прослойкой и J-агрегатами полиметиновых красителей различного строения, поглощающими свет в красной и ближней инфракрасной области спектра [149]. Показано, что для красителей с максимумами поглощения J-полос в области плазмонной полосы золота наблюдается провал поглощения за счет интерференции фотовозбужденных состояний наночастиц и J-агрегатов. Это приводит к эффекту просветления коллоидного раствора золота. Обнаружен эффект появления новых интенсивных полос поглощения агрегатов красителей, который, по мнению авторов, связан с возмущением плазмонами золота электронных уровней агрегатов красителей и, как следствие, снятием запрета на электронные переходы на возмущенные уровни агрегатов. Эффект антирезонанса может быть положен в основу технологии синтеза наноразмерных частиц-«невидимок», а оптические свойства таких систем могут быть использованы в нанооптоэлектронике и в системах обработки информации. Композиционные системы «наночастицы золота/J-агрегаты полиметиновых красителей» могут служить чувствительным инструментом для исследования электронных и оптических свойств агрегатов органических соединений.

В работе [150] проведено систематическое исследование SERS для трех видов монослоев золотых наностержней на монокристаллическом кремнии: разреженного монослоя частиц (S1), плотно упакованного монослоя (S2) и фрактальной пленки наностержней (S3) (рисунок 5.11). Для формирования этих подложек использованы два вида наностержней с продольными плазмонными резонансами на 670 и 810 нм.

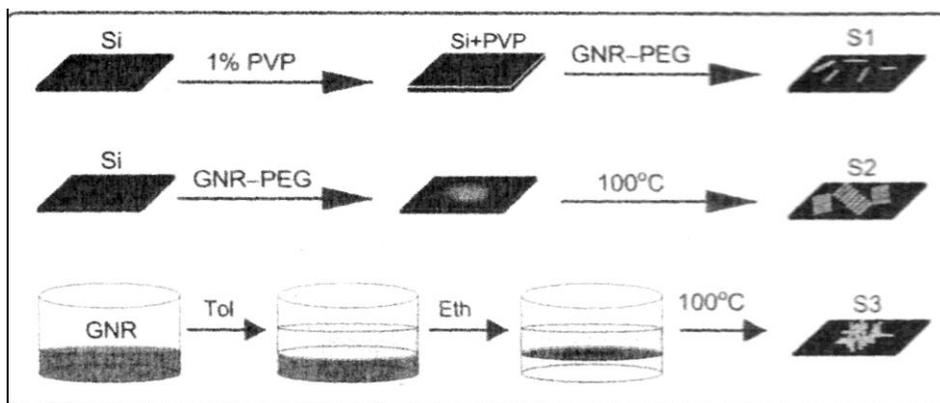


Рис.5.11 – Схема получения слоев на поверхности кремниевой подложки с различной геометрией упаковки частиц. (обозначения: Si – кремниевая подложка, PVP- поливинилпирролидон, GNR-золотые наностержни, GNR-PEG – наностержни, покрытые полиэтиленгликолем, Tol – толуол, Eth – этанол, S1 – разреженный монослой частиц, S2 – квазирегулярный монослой, S3 – фрактальная пленка, 100°C – сушка при этой температуре 30 мин после предварительной сушки при комнатной температуре) [150].

В спектрах экстинкции плотно упакованных подложек показано появление новых максимумов, уширение и сдвиг плазмонных резонансов в соответствии с типичным поведением взаимодействующих плазмонных частиц при межчастичных расстояниях порядка 1-3 нм (по данным электронной микроскопии). Интенсивности линий спектров SERS красителя родамина 6G увеличивались в ряду подложек S1, S2 и S3 примерно в следующей пропорции 1:6:260. Подложки со стержнями GNR-670 и GNR-810 не отличались существенно по своей способности усиливать сигнал комбинационного рассеяния. Среднее усиление сигнала по площадке 400 мкм² составило около 10⁵ при воспроизводимости ±10%, что позволяет рекомендовать полученные подложки в качестве перспективной платформы для разработки сенсоров малых и сверхмалых количеств химических и биологических веществ.

Разработан процесс создания плазмонных мезоструктур на основе опаловидных пленок (пленок, состоящих из близких по диаметрам сфер диоксида кремния), а также – на основе однородных и квазиоднородных золь-гель пленок SiO₂ [151].

Показано, что формирование наночастиц серебра в таких композитах представляет собой сложный многопараметрический физико-химический процесс. В условиях формирования тонких пленок различные фазовые переходы (разложение нитрата серебра, плавление и диффузия серебра и другие) протекают при существенно более низких температурах, чем в случае объемных сред. В случае квазиоднородных пленок возникают дополнительные дефектные структуры. В случае опаловидных пленок как интенсивность плазмонного поглощения, так и температурный интервал, (где они имеют место), существенно возрастают. Исследована кинетика формирования в подобных пленках наночастиц серебра в процессе термообработки. Обнаружено плазмонное усиление (на полтора-два порядка) сигнала комбинационного рассеяния молекул красителя Родамин 6G на опаловидных пленках, содержащих наночастицы серебра, что открывает возможность создания работающих на основе эффекта SERS и обладающих высокой чувствительностью сенсоров для применения в химии, биохимии и медицине [152].

Исследована взаимосвязь оптических свойств наноструктурированных подложек с эффектом плазмонного резонанса и морфологии агрегатных структур наночастиц серебра на фотонно-кристаллической структуре, полученной самосборкой микросфер диоксида кремния [153]. Варьированием режимов осаждения кластеров серебра получены пленки с различными морфологическими особенностями и закономерно изменяющимися оптическими свойствами (спектрами поглощения, демонстрирующими полосы плазмонного резонанса). Это связано, по мнению авторов, с особенностями агрегатной структуры кластеров и наночастиц серебра, осажденных на поверхность упорядоченных микросфер диоксида кремния. Подложки подобного типа могут служить элементами так называемых «lab-on-chip», которые позволяют проводить исследование живых клеток в интактном состоянии, в связи с чем они могут найти применение непосредственно для диагностики

заболеваний в медицине, а также для проведения экспертизы в криминалистике.

Отличительной особенностью композитных частиц со структурой ядро/металлическая нанооболочка является возможность управления положением локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР) путем варьирования формы ядра, отношения его размера к толщине оболочки, ее природы. В работе [154] синтезированы гидрозоли композитных частиц веретенообразной формы с анизотропным ядром из (гидр)оксида железа и однородной серебряной оболочкой, позволяющей достаточно точно настраивать положение ЛППР в диапазоне от 500 до 1100 нм. Синтез заключался в доращивании адсорбированных на поверхности ядер затравочных наночастиц металла в растворе, содержащем нитрат серебра и слабый восстановитель. Характер роста оболочки на затравочных частицах Au существенным образом зависит от типа восстановителя. При использовании аскорбиновой кислоты рост затравочных частиц происходит в направлении, нормальном к поверхности ядра, обусловленный «блокировкой» отдельных их граней присутствующими в растворе ионами. Как следствие, формирующаяся оболочка обладает весьма неоднородной структурой (рис.5.12а). В то же время при использовании формальдегида рост затравочных наночастиц идет преимущественно в латеральном направлении с образованием сначала островковой пленки, а затем и сплошной тонкой металлической оболочки на поверхности ядра (рис.5.12б).

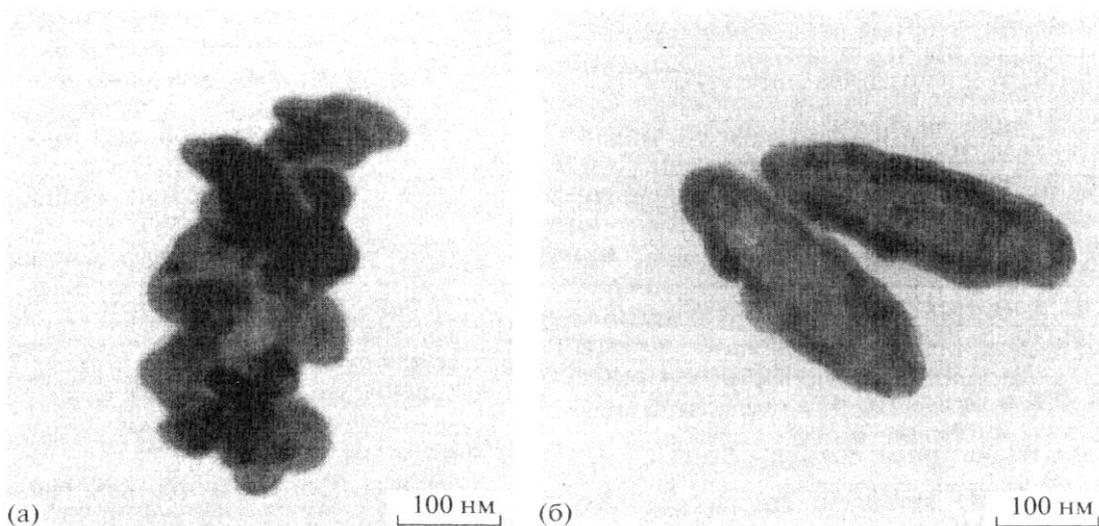


Рис. 5.12 – Электронные микрофотографии композитных частиц FeOON/Ag, полученных с использованием в качестве восстановителя аскорбиновой кислоты (а) и формальдегида (б) [154].

Спектры экстинкции гидрозолей с разными значениями расчетной толщины серебряной оболочки представлены на рисунке 5.13.

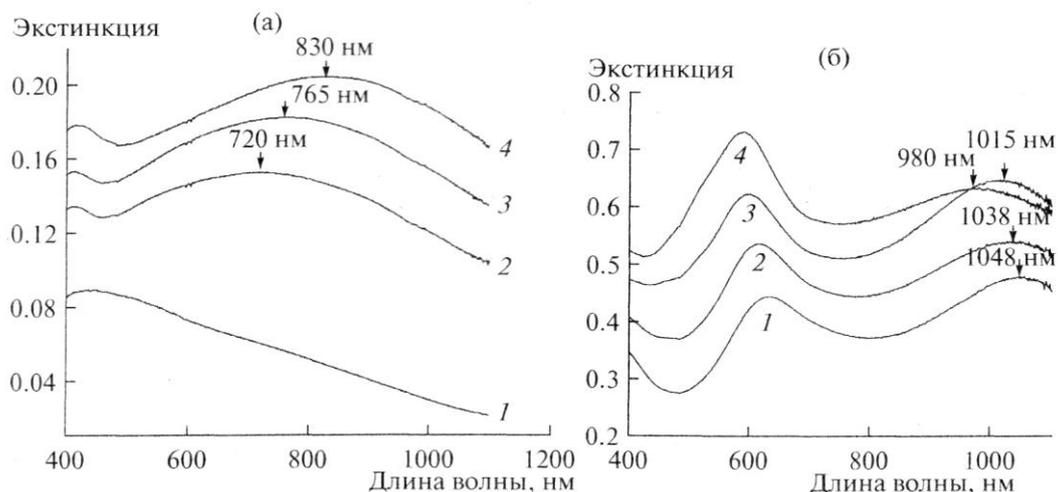


Рис.5.13 – Спектры экстинкции зольей композитных частиц FeOON/Ag, полученных с использованием в качестве восстановителя аскорбиновой кислоты (а) и формальдегида (б), при разных значениях расчетной толщины серебряной оболочки: (а) – 10 (1), 20 (2), 30 (3) и 40 нм (4); (б) – 5 (1), 6 (2), 7 (3) и 10 нм (4) [154].

При использовании формальдегида в качестве восстановителя ионов серебра в видимой и ближней инфракрасной областях спектра регистрируются два пика ЛППР (рис.5.13б), соответствующие продольному и поперечному плазмонным резонансам, характерным для частиц удлиненной формы. С уменьшением толщины серебряной оболочки наблюдается закономерный батохромный сдвиг обеих полос ЛППР. Такие же спектральные изменения наблюдались при синтезе золотых оболочек на веретенообразных ядрах оксида железа (III) (гематита) [155]. Контроль толщины серебряной оболочки (вплоть до 1 нм) позволяет весьма тонко настраивать положение ЛППР композитных наночастиц на заданную длину волны [156]. Такие частицы представляют несомненный интерес в медицине в качестве сенсibilизаторов импульсной лазерной гипертермии злокачественных опухолей. К примеру, модифицированные полиэтиленгликолем сферические частицы с ядром из SiO_2 и золотой оболочкой эффективны в экспериментах *in vivo* в качестве сенсibilизаторов лазерной гипертермии [157], высокую термосенсibilизирующую активность в импульсной лазерной гипертермии опухолей проявляют аналогичные структуры с серебряной оболочкой [158].

5.4. Магнитные свойства наночастиц металлов

Магнитные свойства наночастиц подробно описаны в специальной литературе [159, 160]. Эти свойства определяются многими факторами, среди которых выделяются химический состав, тип кристаллической решетки и степень ее дефектности, размер и форму частиц, морфологию (для частиц с комплексной структурой), взаимодействие частиц с окружающей их матрицей и соседними частицами. Изменяя размеры, форму, состав и строение наночастиц, можно в определенных пределах управлять магнитными характеристиками материалов на их основе. Однако контролировать все эти факторы при синтезе «примерно

одинаковых» по размерам и химическому составу наночастиц удается далеко не всегда, поэтому свойства однотипных наноматериалов могут сильно различаться [161]. Магнитные наночастицы широко распространены в природе и встречаются во многих биологических объектах. Магнитные наноматериалы используются в системах записи и хранения информации, в новых постоянных магнитах, в системах магнитного охлаждения [162], в качестве магнитных сенсоров и т.п.

Перспективными направлениями использования магнитных наночастиц (МНЧ) является биология и медицина – в иммунологическом анализе для очистки биологических жидкостей, для гипертермии, доставки лекарств и генов, клеточной и молекулярной сепарации, тканевой инженерии [163-167]. Бесспорным достоинством магнитных частиц является возможность управления их перемещением с помощью внешнего постоянного магнитного поля и осуществления их нагрева осциллирующим магнитным полем. Концепция магнитоуправляемой доставки лекарств непосредственно в пораженные области заключается в том, что магнитные частицы направляются локализованным градиентом магнитного поля, удерживаются до завершения лечебного воздействия и выводятся [168]. Успешное использование наночастиц в биомедицине зависит от ряда факторов, в числе которых суперпарамагнитное поведение и высокая намагниченность. Их узкое распределение по размерам облегчает правильный расчет дозировок и режимов введения препаратов, поэтому разработка и создание устойчивых биосовместимых покрытий на МНЧ является важным аспектом при конструировании наносистем для биомедицины.

В недавнем обзоре [169] рассмотрены способы создания покрытий на магнитных наночастицах, использующихся в биологии и медицине, сформулированы основные требования к покрытиям – биосовместимость, устойчивость, возможность закрепления лекарственных препаратов, нетоксичность. Проанализировано поведение наносистем наночастица/покрытие в организме: проникновение через

клеточные мембраны, скорость и пути выведения из организма; описаны параметры, характеризующие магнитные свойства таких наносистем и их магнитоуправляемость.

В настоящее время синтезирован широкий спектр магнитных наночастиц на основе металлов Co, Fe, Ni и их оксидов [170, 171]. Оксидные частицы обладают более слабыми магнитными свойствами, чем наночастицы металлов, однако первые более устойчивы к окислению. В обзоре [172] подробно рассмотрены методы синтеза и магнитные свойства наночастиц кобальта, которые часто используют для создания различных магнитных устройств. Наночастицы кобальта размером <60 нм являются однодоменными и характеризуются суммарным магнитным моментом. Если размер частиц лежит в пределах 10-60 нм (эти значения приблизительны и зависят от формы частиц), то 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 [173].

В отличие от Co, а тем более от Fe, публикаций по приготовлению наночастиц Ni немного. Помимо обычных методов испарения металла различными методами следует отметить наметившееся в последнее время использование металлоорганических соединений для получения наночастиц Ni: $\text{Ni}(\text{CO})_4$ и $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ [174] и $\text{Ni}(\text{COD})_2$ [175]. Восстановление NiBr_2 в присутствии PPh_3 действием калиевого электрода приводит к получению наночастиц (~ 3 нм) Ni, покрытых тонкой оболочкой оксида [176].

В настоящее время интенсивно развивается направление по исследованию и применению феррожидкостей (ФЖ) – стабильных коллоидов магнитных наночастиц размером ~ 10 нм, которые практически не стареют и не разлагаются, остаются жидкими в магнитном поле, а в отсутствие поля полностью восстанавливают свои параметры [177]. Для стабилизации ФЖ используют ПАВ и/или создают электростатический заряд на

поверхности частицы. Для удержания частиц вдали друг от друга их покрывают намагниченной оболочкой либо помещают в полимер [178]. В качестве магнитной дисперсной фазы выступают металлы и интерметаллиды (Fe, Co, Ni, FePt, CoPt), оксиды железа, ферриты [179]. Более сложные объекты дисперсной фазы – композитные частицы, магнитная составляющая которых встроена в немагнитную матрицу. По строению композитные частицы (на примере магнитополимерных частиц) [180] делятся на три группы: немагнитное ядро, покрытое оболочкой из магнитных частиц (рис.5.14а), магнитное ядро, покрытое немагнитной оболочкой (рис. 5.14b), магнитные частицы, равномерно распределенные в объеме более крупной немагнитной частицы (рис.5.14с):

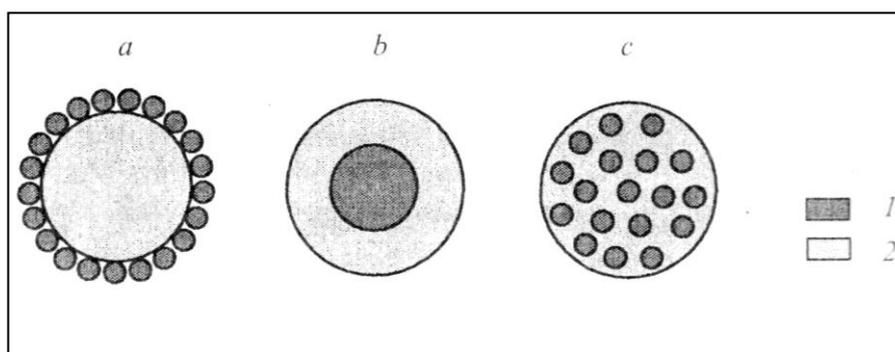


Рис. 5.14 – Примеры строения магнитных композитных частиц.
 1- магнитная фаза, 2- немагнитная фаза [180]

Чтобы получить ФЖ, необходимо синтезировать магнитные частицы и стабилизировать их в жидкости-носителе. Магнитные жидкости на основе наночастиц магнитных металлов и интерметаллидов обычно получают восстановлением соединений соответствующих металлов в высококипящем органическом растворителе в присутствии ПАВ с последующим диспергированием в водной или органической среде. В работе [181] получали ФЖ на основе сферических частиц FePt диаметром 2-3 нм, а в [182] синтезированы наночастицы металлического кобальта диаметром 3-6 нм, которые экстрагировали олеиновой кислотой и диспергировали в

гексане. Сильно анизотропные стержневидные наночастицы металлов синтезированы электролизом солей металлов в матрице анодированного оксида алюминия [183]. С применением этого метода получены никелевые наностержни, которые были выделены в свободном виде после растворения матрицы в щелочи в присутствии ПАВ, последующего отмывания и диспергирования в жидком носителе [184]

В обзоре [185] рассмотрены процессы специфической самоорганизации частиц с образованием цепочек, слоев или различных трехмерных объектов в феррожидкостях (ФЖ) под действием внешнего магнитного поля. Показано, что взаимодействие между частицами зависит от величины магнитного поля, которое можно использовать для управления параметрами самоорганизующихся структур. Явление самоорганизации магнитных наночастиц в тонком слое магнитной жидкости предложено использовать для литографии [186]. Слой ФЖ помещали в магнитное поле, ориентированное перпендикулярно подложке. При этом возникали вертикальные стержни, состоящие из магнитных наночастиц. При облучении УФ-светом стержни выступали в качестве маски, в результате получался литографический отпечаток, представляющий собой проекцию этих стержней на плоскость подложки. Расстояние между стержнями и их отпечатками зависит как от величины магнитного поля, так и от толщины слоя магнитной жидкости, и составляет от 2 до 6 мкм.

Стабилизация наночастиц в полимерных матрицах была исторически первым методом создания магнитных наноматериалов [187]. В обширной монографии о наночастицах металлов в полимерах [188] имеется небольшой раздел, посвященный магнитным материалам.

В работе [189] для стабилизации наночастиц (3-4 нм) Ni, полученных восстановлением $\text{Ni}(\text{COD})_2$ водородом при комнатной температуре, использован ПВПД. Использование γ -радиации в качестве восстановителя позволило получить наночастицы Ni в полиакриламиде [190]. Найден [191] оригинальный метод введения наночастиц в эти интересные с

прикладной точки зрения матрицы: сначала насыщают полимер ионами магнитных металлов (Fe^{+2} , Co^{+2}), а затем, при экспозиции материала на воздухе происходит самопроизвольный гидролиз солей с последующим удалением воды при сушке образца; в результате в полимере образуются наночастицы Fe_2O_3 в случае Fe и CoO в случае Co.

5.5. Наноконпозиты НЧ серебра и золота

Ценными свойствами наноконпозитов являются мультифункциональность и возможность реализации уникальных комбинаций свойств, недостижимые в традиционных материалах. Использование строительных блоков наноразмера делает возможным дизайн и создание новых композиционных материалов с необычной "гибкостью" физических свойств.

Наноконпозиты можно определить как структуры с наноразмерными повторяющимися расстояниями между различными фазами, из которых состоит эта структура [192]. Эти материалы обычно состоят из органического вещества, содержащего неорганический компонент или наоборот. Они могут состоять из двух и более органических/неорганических фаз в какой-либо последовательности, причем, по меньшей мере, одна из этих фаз должна иметь наноразмер. При этом существует несколько путей диспергирования нанонаполнителей в матрице полимеров: прямое смешение НЧ с полимером, либо иммобилизация из раствора (в случае пористых материалов); *in situ* полимеризация в присутствии НЧ; одновременное *in situ* образование НЧ и *in situ* полимеризация.

Все большее внимание исследователей привлекают композиты на основе полимерных гидрогелей благодаря целому набору уникальных свойств, что позволяет использовать их в различных областях [193, 194]. Гидрогель-иммобилизованные НЧ металлов является одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений [195]. Так, в работе [196] наночастицы палладия, полученные методом

восстановления в спиртах, были иммобилизованы в матрицу гидрогелей на основе акриламида путем *in situ* полимеризации и сшивания мономеров. Исследования показали, что НЧ металла имеют средний размер 60 нм, находятся в полимерной матрице в не агрегированном состоянии и равномерно распределены в ее объеме. При этом, наличие НЧ Pd в объеме гелей приводит к снижению степени равновесного набухания в 2-4 раза по сравнению с образцами, не содержащими НЧ.

Наночастицы серебра были синтезированы в матрице полимерного гидрогеля НИПАА-со-акрилат натрия и в их взаимопроникающей сетке путем последовательной иммобилизации в матрицу набухшего полимера растворов нитрата серебра и боргидрида натрия [197]. Размер наночастиц зависел от степени сшивания полимерной матрицы и уменьшался с увеличением ее плотности.

Композитные гидрогели ПАК-со-ПЭГ/наночастицы серебра для биоадгезии были синтезированы *ex situ* полимеризацией при комнатной температуре [198]. Полученные гидрогели обладают хорошей электропроводимостью и антибактериальными свойствами. Однако наличие в полимерной сетке НЧ привело к уменьшению ее равновесных степеней набухания, а коэффициент диффузии уменьшился при увеличении содержания наночастиц Ag.

"Умные" органогели на основе трипептида с активными редокс-группами были использованы для *in situ* синтеза и стабилизации наночастиц серебра и золота [199]. Одной из интересных особенностей, отмеченных авторами, является распределение НЧ внутри органогеля: в зависимости от условий оно может быть либо равномерным, либо направленным.

В работе [200] получены композитные микрогели поли(винилкапролактан-со-ацетоацетоксиэтилметакрилата), содержащие наночастицы серебра. Исследование морфологии микрочастиц геля показало, что НЧ серебра находятся в поверхностном их слое. С повышением содержания наночастиц серебра в микрогелях уменьшается их термочувствительность и

повышается термоустойчивость. Гибридные микрогели образуют упорядоченные пленки при осаждении на твердой подложке, благодаря чему можно получить композитные пленки с различным содержанием НЧ и повышенной термостойкостью. По мнению авторов гибридные микрогели являются отличной каталитической системой, в которой НЧ Ag отделены друг от друга сеткой микрогеля, что значительно увеличивает поверхность. Локализация НЧ в микрогеле позволяет легко удалять их из реакционной смеси и повторно использовать в дальнейшем. В предварительных исследованиях функционализированные наночастицами микрогели способствовали ускорению реакции восстановления 4-нитрофенола и других органических соединений в водной фазе.

Отдельного внимания заслуживает дизайн наноконпозиций на основе НЧ металлов и полиуретана. В работе [201] в полиуретановую пену иммобилизованы наночастицы серебра. Такой материал проявляет хорошие бактерицидные свойства и может использоваться в качестве фильтра для очистки воды. В работе [202] получены пленки из полиуретанакрилат-со-стирола, содержащего наночастицы серебра путем одновременной сополимеризации и реакции *in situ* переноса электрона от радикала ДАК при его распаде к иону металла.

В работе [203] был получен полиуретан, содержащий наночастицы серебра. При синтезе использовались коммерчески доступные наночастицы серебра размером 4-7 нм. Материал показал улучшенную термостойкость, что, по мнению авторов, является результатом его кристаллизации в присутствии НЧ. Кроме того, такой наноконкомпозит проявлял большую биоустойчивость и меньшую реакцию на инородное тело по сравнению с ранее изученным материалом, содержащим НЧ Au.

Roy и Chakravorty [204] получили проводящие электрический ток пленки на основе стеклокерамики и наночастиц серебра. Исследована зависимость сопротивления НЧ от температуры. Другим примером разработок пленочных

материалов может служить использование наночастиц серебра для получения пленок с высокой отражательной способностью на поверхности раздела воздух-вода, которые можно применить при изготовлении жидких зеркал [205].

Luechinger и сотр. получили металлические пленки для оптического обнаружения влажности из наночастиц меди, покрытых 2-3 нм углерода, кремния и смачиваемого полимера [206]. Погружение в воду или пары растворителя открыло исключительную чувствительность благодаря оптическим сдвигам видимого света до 50 нм при изменении относительной влажности на 1%. Полученный сенсор является дешевым и высокочувствительным.

Yoo и соавторы [207] использовали однослойную пленку из мицелл диблок-сополимера как эффективную наноматрицу для контролируемого получения слоя наночастиц на твердой подложке. Тип наночастиц со специфической функциональностью эффективно регулируется выбором прекурсора наночастиц. Продемонстрированная методология показала, каким образом функциональные наночастицы могут быть собраны в специфические конструкции при использовании одного слоя мицелл диблок-сополимера в качестве наноструктурированной матрицы.

С использованием золотых наносфер и наностержней проведено колориметрическое детектирование олигонуклеотидов [208]. В качестве моделей использованы маркерные последовательности участков геномов ВИЧ-1 и *Bacillus anthracis*. Представлены экспериментальные данные по влиянию морфологии золотых наностержней на воспроизводимость колориметрического теста. Золотые наностержни часто агрегируют боковыми сторонами, а не с образованием цепочек (по механизму «конец к началу») [209]. Для частиц типа «гантель» контакт боковыми сторонами без прослойки растворителя невозможен, поэтому геометрический фактор дает дополнительный вклад в устойчивость дисперсий наночастиц этого типа. Напротив, для цилиндрических наночастиц он не должен играть большой роли, и стабильность

коллоида с частицами идеальной цилиндрической формы должна быть ниже. Авторами [209] предложен новый метод детектирования олигонуклеотидов, основанный на использовании положительно заряженных золотых наносфер в сочетании со спектроскопией поглощения и методом динамического рассеяния света. Изменение знака заряда отрицательно заряженных золотых наносфер достигается адсорбцией бислоя молекул бромида цетилтриметиламмония. Метод сравним по чувствительности к обнаружению ДНК-последовательностей с колориметрическим протоколом для наностержней, но более прост и стабилен в реализации. Колориметрические тесты с золотыми наностержнями и наносферами не дают достоверной информации о присутствии одно- или трехбуквенных несоответствий в олигонуклеотиде-мишени, более подходящим признаком для этой цели, как предполагают авторы, является изменение температуры плавления дуплекса, которая сильно зависит от наличия несоответствия даже в одном нуклеотиде [210].

В работах [211, 212] сообщается о создании серебросодержащих нанокомпозитов на основе природных биополимеров: арабиногалактана, галактоманнана и каррагинана, синергетически сочетающие в себе свойства полисахаридной матрицы: водорастворимость, нетоксичность, биосовместимость, а также антимикробные и оптические свойства наночастиц серебра [213, 214].

В связи с тем, что полисахариды являются термоактивными веществами, авторы работы [215] изучили поведение созданных с их использованием композиционных материалов при повышенных температурах. С помощью термогравиметрического и дифференциально-термического анализа установлено, что в интервале 20-200°C нанокомпозиты сохраняют термоустойчивость, что позволит осуществлять их стерилизацию путем автоклавирования в стандартных условиях при производстве лекарственных препаратов антимикробного действия. При температурах свыше 200°C происходят процессы постепенного окисления и деструкции полисахаридов до

низкомолекулярных соединений. Введение наночастиц серебра в полисахаридные матрицы значительно снижает среднюю энергию активации процесса термодеструкции и приводит к уменьшению температурного интервала деструкции полисахаридных матриц, что связано, по мнению авторов, с более высокой теплопроводностью наночастиц серебра по сравнению с матрицей. Вследствие чего прогревание нанокompозитного образца в процессе линейного повышения температуры происходит интенсивнее, обеспечивая ускорение его термодеструкции.

Синтез биосовместимых агрегативно-устойчивых нанокompозитов, состоящих из наночастиц золота, стабилизированных макромолекулами галактоманнана осуществлен в [216]. С помощью рентгенофазового анализа и оптической спектроскопии установлены их фазовый состав, валентное состояние и средний размер формирующихся наночастиц золота, равный 7,3 нм. Охарактеризованы основные кинетические параметры синтеза, определены константы скорости и эффективная энергия активации формирования наночастиц золота в матрице галактоманнана.

В [217] сообщается о синтезе новых водорастворимых композитов с наночастицами серебра, полученными с использованием различных восстановителей (борогидрид натрия, глюкоза, формальдегид). В качестве стабилизатора использован поли-1-винил-1,2,4-триазол, нетоксичный водорастворимый полимер. Содержание наночастиц серебра, их размеры и характер распределения в полимерной матрице существенно зависят от природы восстановителя, их количество по данным элементного и атомно-абсорбционного анализов варьирует от 3,9% до 5%. Более равномерное распределение наночастиц серебра наблюдается в нанокompозитах, полученных с использованием борогидрида натрия (размер наночастиц составляет 2-8 нм) и формальдегида (размер наночастиц составляет 2-14 нм). По данным термогравиметрического анализа полученные нанокompозиты характеризуются высокой термической

стабильностью с температурой разложения от 250°C до 270°C в зависимости от восстановителя, электрической проводимостью, хорошо растворимы в воде и могут быть использованы для разработки водорастворимых антисептиков, фотохромных и оптических материалов.

Наноконпозиты, стабилизированные путем введения в различные полимерные матрицы, обладают тем преимуществом, что матрица-носитель представляет собой не только стабилизатор, но реакционную среду, варьированием параметров которой можно оптимизировать эффективность использования избыточной энергии наночастиц, что в полной мере можно отнести к металлосодержащим электроноионообменникам (ЭИ). Благодаря сочетанию окислительно-восстановительных и ионообменных свойств ЭИ находят применение в качестве редокс-сорбентов кислорода при водоподготовке, при этом наночастицы металла являются восстановительными центрами, редокс-активность которых в порах ионообменной матрицы связана с природой и состоянием ионогенных групп. Обескислороживание растворов традиционно проводят с помощью редокс-сорбентов на основе меди и висмута. Интерес к серебросодержащим ЭИ связан с перспективой исследования кинетической стадии с участием наноструктурного металла, что возможно благодаря его меньшей химической активности. В работе [218] обнаружена существенная зависимость скорости восстановительной сорбции молекулярного кислорода от ионной формы (H^+ , Ag^+ , Na^+ - формы) наноконпозита дисперсное серебро – сульфокатионо-обменник КУ-23, которая связана с резкой чувствительностью кинетической стадии к составу среды в порах ионообменной матрицы, выступающих в роли нанореактора, и состоянию дисперсных частиц серебра. Это, по мнению авторов, объясняется значительным вкладом окислительно-восстановительной реакции в общую кинетику сорбции, при этом диффузионная проницаемость практически не изменяется.

ЭИ интересны для исследования благодаря повышенной химической и каталитической активности, а также сочетанию электроно- (редокс-) и ионообменных свойств, что сделало их эффективными сорбентами для удаления растворенного кислорода в процессе водоподготовки [219]. В [220] экспериментально показано, что скорость восстановления молекулярного кислорода из воды нанокompозитом серебро-ионообменник КУ-23 существенно ниже, чем нанокompозитом, содержащим медь, и протекает со значительным кинетическим торможением. Кинетические параметры процессы определены посредством решения обратной кинетической задачи; установлено, что причиной этого является уменьшение константы скорости реакции взаимодействия серебра с кислородом при практически неизменном коэффициенте внутренней диффузии молекулярного кислорода. Расчетным путем определен переход от кинетического к внутридиффузионному контролю в зависимости от размера частиц серебра.

Проведен анализ роли стадии взаимодействия диффузии противоионов в процессе поглощения кислорода при различных параметрах нанокompозитов серебро-ионообменник КУ-23 и медь-ионообменник КУ-23 с помощью предложенной математической модели [221, 222]. Показано, что рассматриваемая стадия может влиять на протекание процесса, наиболее существенно для высокочемких образцов с преимущественным расположением металла на поверхности зерна. Установлено, что роль таких параметров, как радиус частиц металла и радиус гранулы нанокompозита, определяется природой системы: для медьсодержащих нанокompозитов вклад взаимодействия диффузии повышается с ростом радиуса частиц металла и при уменьшении радиуса зерна, для серебросодержащих нанокompозитов наблюдается обратная зависимость.

Термическим разложением додецилмеркаптида золота в полистирольной матрице *in situ* получены композиты на основе полистирола в качестве стабилизатора и наночастиц золота

размером от 1,7 до 3,5 нм в зависимости от температуры и времени отжига [223]. Полученные композиционные материалы сочетают своеобразные оптические свойства металлической фазы (сильное поверхностное плазмонное поглощение, стойкую фотолюминесценцию в видимом диапазоне спектра) и оптическую прозрачность, характерную для полимеров, что делает их перспективными материалами для создания оптических датчиков, преобразователей частоты, приборов для борьбы с контрафактной продукцией.

В работе [224] сообщается о получении наночастиц серебра, протектированных хитозаном, треугольной формы в присутствии тринатрийцитрата. Авторами обнаружено, что присутствие хитозана и тринатрийцитрата оказывает синергетический эффект на размеры и формы образующихся наночастиц серебра. На рисунке 5.15 представлены фотографии наночастиц серебра в присутствии тринатрийцитрата различной концентрации, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии:

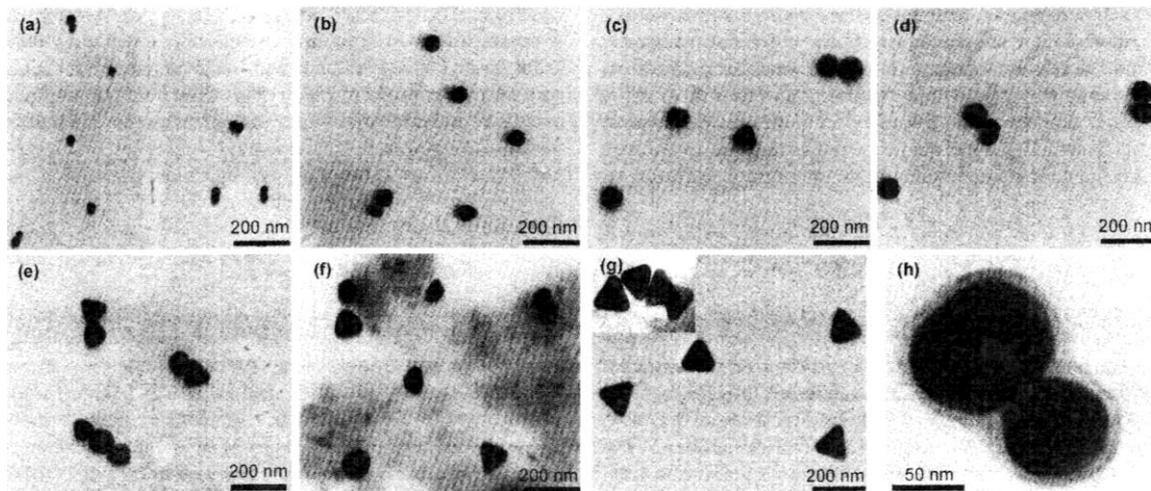


Рис. 5.15 – Микрофотографии наночастиц серебра, протектированных хитозаном, в присутствии тринатрийцитрата различной концентрации: (a) 2.2 mM, (b) 4.8 mM, (c) 9.8 mM, (d) 19.4 mM, (e) 25 mM, (f) 30 mM, (g) 38.8 mM, (h) наночастицы серебра, протектированные хитозаном, в увеличенном масштабе [224]

Наночастицы серебра могут быть использованы в качестве универсальных плазмонных субстратов для

молекулярного зондирования в растворе. В частности, связывание молекулы-зонда (пара-аминотиофенола) с поверхностью наночастицы серебра обнаружено сдвигами локализованного ППР и спектрами ГКР. В то время как сдвиг ППР свидетельствует о факте молекулярного связывания, ГКР позволяет определить молекулу-зонд, ее ориентацию на поверхности металла. Полученные нанокомпозиты могут стать перспективными материалами в разработке многофункциональных высокочувствительных плазмонных датчиков, обладающих хорошей биосовместимостью и оптической стабильностью для обнаружения анализируемых веществ в малых концентрациях в биологических средах.

В работе [225] описана методика короткого одностадийного синтеза (занимающего менее 1 мин) нанокомпозитных пленок на стеклянных подложках на основе гибридных наночастиц металла (серебра и золота), иммобилизованных в матрицу поливинилпирролидона, использующегося как протектирующий и восстанавливающий агент. Обнаружено, что размеры и морфология наночастиц золота находятся в сильной зависимости от соотношения между ПВП и HAuCl_4 (предшественником наночастиц золота). С увеличением доли полимера размеры наночастиц золота уменьшаются, и наблюдается изотропный и анизотропный рост наночастиц золота. Их формы изменяются от кубических – для соотношения $[\text{HAuCl}_4/\text{ПВП}]=1:1,5$ до додекаэдрических – для соотношения $[\text{HAuCl}_4/\text{PVP}]=1:4$. В случае серебра образуются почти монодисперсные сферические наночастицы, равномерно распределенные в полимерной матрице. Полученные нанокомпозитные пленки обладают настраиваемыми оптическими свойствами – λ_{max} спектров поглощения изменяются от 480 нм до 580 нм (от синего до красного цвета) в зависимости от размеров иммобилизованных наночастиц металлов.

Описывается анизотропный селективный рост наночастиц золота на различных наноматериалах с образованием гетеродимеров, нитеподобных и других структур с легко

контролируемой морфологией посредством зародышеобразования [226]. Нитеподобные Pt–Au наноструктуры проявляют себя высокоэффективными электрокатализаторами в окислительно-восстановительных реакциях.

Предложен одностадийный способ получения стабильных наночастиц золота (AuNPs), иммобилизованных в поли(N-изопропилакриламид) (ПНИПАА) с привитым декстраном, методом "grafting-onto" при комнатной температуре [227]. В качестве восстанавливающего агента использован NaBH_4 , стабилизирующего – привитый декстран. Наночастицы золота проявляют уникальную устойчивость при высоких температурах, экстремальных pH, высокой ионной силе, могут легко повторно диспергировать после лиофильной сушки. УФ-измерения и кинетический анализ реакции восстановления 4-нитрофенола, катализируемой наночастицами золота, протектированными декстраном, показал, что оптические свойства и каталитическая активность наночастиц золота тесно связаны с температурой реакционной среды. Термочувствительные свойства исследованных нанокомпозитов, позволяющие контролировать скорость каталитической реакции, могут быть использованы для создания смарт-датчиков и катализаторов, действующих как оптические сигнализаторы температуры.

Разработан новый способ получения наностержней золота методом *in situ* в матрице термочувствительного гидрогеля ПНИПА регуляцией скорости восстановления наночастиц золота и скорости массообмена [228]. При постепенном уменьшении pH среды скорость восстановления ионов золота значительно снижается, а наночастицы золота в сетке гидрогеля трансформируются в наностержни с различными пропорциями (рисунок 5.16).

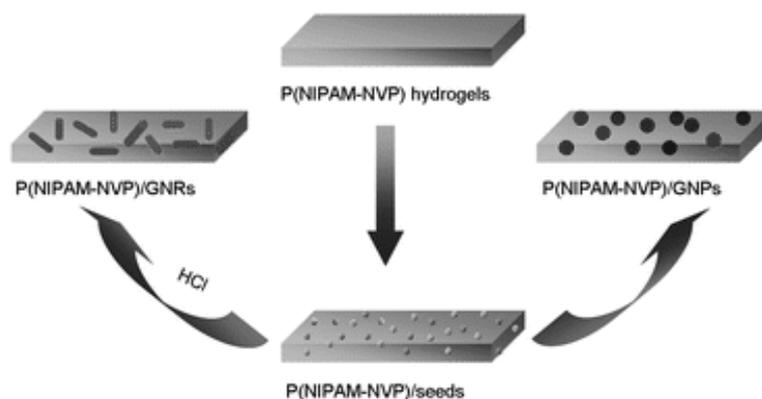


Рис. 5.16 – Схема получения наностержней золота методом *in situ* в матрице термочувствительного гидрогеля ПНИПА [228].

Исследовано влияние концентрации сшивающего агента на рост наностержней. С уменьшением плотности сшивания увеличивается коэффициент диффузии и уменьшается коэффициент сопротивления диффузии растворенного вещества в гидрогеле, что позволяет сохранять баланс между скоростями восстановления и диффузии, приводящий к повышению выхода наностержней. Полученные композиты сочетают термочувствительность ПНИПА и оптические свойства наностержней золота. Эффекты ЛППР и ГКР, характерные для золота, могут регулироваться путем изменения температуры полимерной матрицы.

Проводящие полимеры являются эффективными восстанавливающими агентами в синтезе наночастиц благородных металлов [229, 230]. Наночастицы палладия, импрегнированные в полианилиновые нановолокна, демонстрируют высокую каталитическую активность в органическом синтезе [231], композиты на основе наночастиц золота и нановолокон полианилина успешно применены в производстве запоминающих устройств с энергонезависимой памятью [232]. Получены однородные серебряные нанолиты на поверхности проводящих полианилиновых мембран с добавлением графита или мультислойных углеродных нанотрубок, которые действуют как электрические соединители

для частиц полианалина, изменяя свойства поверхности мембран, в результате чего поверхность мембраны полностью покрывается однородным слоем из наночастиц серебра [233]. Плотность серебряного нанолита легко регулируется изменением концентрации водного раствора AgNO_3 . Серебряные нанолиты показывают сильный сигнал ГКР к молекулам меркаптобензойной кислоты с чувствительностью до 5 ppm.

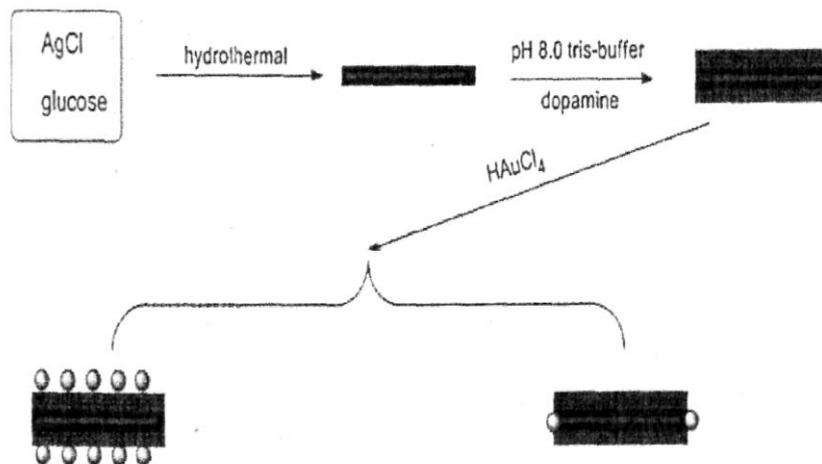
Сообщается о двухступенчатом синтезе сотоподобных никельуглеродистых наноструктур, которые проявляют отличные электрохимические свойства и могут быть использованы как электрохимические сенсоры для обнаружения молекул глюкозы, а также как селективные сорбенты ионов Pb^{2+} , Cd^{2+} и Cu^{2+} [234].

В обзоре [235] представлены результаты исследований последних лет, посвященных изучению явления переключения цвета («color switching») в полимерных нанокомпозитах с включенными неорганическими наночастицами (металлами (золото, серебро), оксидами переходных металлов (полиоксометаллаты, оксидов титана) или координационными соединениями (берлинская лазурь, рутений фиолетовый)). Детально обсуждаются причины этого явления (изменение размеров и формы частиц, расстояние между ними в результате теплового воздействия, набухания в растворах и др.). Анизотропное расположение наночастиц в полимерной матрице также предполагает возможность для преобразования цвета с поляризованным светом (явление дихроизма). Изменение цвета наблюдается в результате химических реакций, в частности окислительно-восстановительных, под действием напряжения или света (электрохромные или фотохромные нанокомпозиты, соответственно). Изменение цвета может быть мгновенным или затянуться на несколько часов или дней, обратимым или необратимым, в зависимости от системы. Нанокомпозиты с цветовым переключением могут найти широкое применение в различных областях – в качестве

термосенсоров, термохромных покрытий, оборудования систем безопасности, дисплеев, УФ-индикаторов и т.д.

Синтезирован новый супрамолекулярный гель на основе низкоконцентрированных водных растворов L-цистеина и нитрата серебра, обладающий тиксотропными свойствами [236]. Особенностью таких гелей является то, что в них звенья в цепи удерживаются слабыми взаимодействиями (водородная связь, ван-дер-ваальсово, π-π, диполь-дипольное и другие виды взаимодействия). Методами УФ- и ИК-спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, динамического светорассеяния и ротационной вискозиметрии установлено, что рассматриваемая система имеет тенденцию к самоорганизации, вплоть до образования нитевидных структур и пространственной сетки. В практическом отношении супрамолекулярные гидрогели представляют интерес с точки зрения их микробиологической активности. Даже при разбавлении в 10 раз гидрогель подавляет все рассматриваемые бактерии (*Bacillus cereus*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Salmonella abony* и др.), затрудняя или полностью блокируя транспорт биоферментов к бактериям, в результате прекращая их жизнедеятельность. Совместимость гидрогелей с водорастворимыми полимерами (ПВС, ПАК, ПЭО, ПВП и т.д.), рядом биоактивных веществ, многими растворителями открывает возможность для их использования для изготовления широкого спектра лекарственных препаратов. Синтезированный гель являлся удобной модельной системой для изучения процессов самоорганизации и гелеобразования, а также мог служить матрицей для создания биоактивных веществ и различных препаратов.

Получены серебряные нанокабели, покрытые полидопамином, с четко определенной структурой ядро-оболочка в результате самопроизвольной полимеризации допамина при комнатной температуре и pH 8.0 по представленной ниже схеме [237]:



Результаты ТЭМ показали, что структура композитов представляет собой гладкое ядро диаметром 100-200 нм с тонкой оболочкой, диаметр которой постепенно увеличивался с 30-40 нм до 50-70 нм с увеличением времени реакции с 6 до 24 ч, причем диаметр оболочки можно тонко регулировать изменением pH и температуры реакционной среды. Полидопаминовое покрытие может служить в качестве подложки для восстановления золота. Данный подход может быть применен для получения нанокабелей других металлов.

Получены композитные структуры типа ядро-оболочка и янус-подобные (Janus-like) наночастицы [238] путем испарения растворителя тетрагидрофурана из раствора смеси гомополимеров поли(изобутилена), поли(1,4-изопрена), поли(стирола) и поли(метилметакрилата), содержащего наночастицы золота, протектированные блоксополимером поли(стирол)-блок-2-винилпиридином). Фазово-разделенные структуры контролировались изменением состава полимеров, имеющих различную гидрофобность. Найдено, что с увеличением различия в параметрах растворимости Флори-Хаггинса смешанных полимеров янус-подобная структура преобладает над структурой типа ядро-оболочка. Полученные нанокompозиты могут найти применение в фотонике, электронике, биотехнологии [239].

Синтез наночастиц золота в поли(диметилсилоксане) (ПДМС) методом *in situ* описан в ряде работ [240]. Chen с

соавторами первым сообщил о получении пленок на основе наночастиц золота, стабилизированных ПДМС, где полимер играл роль не только стабилизатора, но и восстанавливающего агента. Прекурсор HAuCl_4 восстанавливается на поверхности ПДМС в водной среде при комнатной температуре. Ајауан и сотр. [241] получили пленки, содержащие наночастицы золота, серебра и платины путем введения соли соответствующего металла в органический растворитель с неотвержденным ПДМС. Наночастицы восстанавливались во время отверждения последнего. Полученные материалы с улучшенным модулем Юнга проявляли отличные антибактериальные свойства.

В работе [242] описывается простой экологичный способ получения нанокомпозитов золота/ПДМС в форме гелей, пен или однородных гибких пленок методом *in situ* с использованием простой воды в качестве реакционной среды. Средний размер наночастиц золота составлял 5-50 нм. Варьируя температурой (от 70 до 100 °C) и продолжительностью реакции авторам удалось синтезировать нанокомпозиты в форме гелей, пен и пленок. Уникальность ПДМС, представляющий собой твердый раствор, позволяет получить систему, где наночастицы золота механически прочно стабилизированы с матрицей, с одной стороны, с другой стороны - могут взаимодействовать с веществами, растворимыми в ПДМС. Эта особенность нанокомпозитов на основе Au/ПДМС может быть успешно использована для очистки вод от ароматических и серосодержащих компонентов, а также в системе адресной доставки лекарств.

Получены нанореакторы для синтеза и иммобилизации наночастиц серебра [243]. Нанореакторы представляют собой сферические частицы гребнеобразного полимера, состоящие из полистирольного ядра (около 100 нм в диаметре) на которое привит макрономер полиэтиленгликоль метакрилат. Синтезированная система имела оболочку, состоящую из регулярно ответвляющихся цепей (морфология "нано-дерево"). Показано, что НЧ серебра диаметром $7,5 \pm 2$ нм гомогенно внедрены в гребни оболочки нанореактора. В работе [244] те же

авторы использовали термочувствительные двухслойные частицы микрогеля для иммобилизации наночастиц серебра. Ядро микрогеля состояло из полистирола, а оболочка – из НИПАА. Кроме того, показана возможность иммобилизации наночастиц серебра в частицы микрогеля, оболочка которых представляет собой привитую к ядру из ПС полиакриловую кислоту.

На основании все возрастающего объема теоретических и практических научных данных по наноразмерным частицам металлов появляются работы по моделированию поведения НЧ в композиционных материалах. Так, авторы работы [245] предприняли попытку дизайна оптоволоконного сенсора на основе пленки сплава серебра и золота. Работа сенсора была проанализирована теоретически на основе отношения сигнал-шум для различных условий – соотношения металлов в сплаве, размера наночастиц металла и толщины пленки. Использование метода моделирования динамики молекул внесло ясность в понимание механизма роста наночастиц серебра в присутствии некоторых ПАВ [246]. Рассчитаны энергии связи между молекулами ПАВ и плоскостями нанокристалла

В работе [247] теоретически исследована возможность использования биметаллических наночастиц сплавов в оптоволоконных сенсорах, основанных на технике поверхностного плазмонного резонанса. В результате расчетов показано, что наиболее предпочтительными свойствами обладают не частицы из одного металла (Ag, Au, Cu, Al), а их биметаллическое сочетание в определенных соотношениях.

Существуют и весьма оригинальные пути применения НЧ серебра, обладающих ППР. Так в работе [248] исследуется возможность создания "плазмонной линейки" при измерении зависимости плазмонного связывания между двумя наночастицами золота от расстояния. В работе [249] рассматриваются достижения, связанные с использованием цепочек из наночастиц серебра в качестве "наноантенны". Дифракция устанавливает фундаментальное ограничение на

минимальные масштабы, при которых возможно контролировать свет. Наноразмерная цепочка из частиц серебра позволяет не только обходить этот барьер, но и направлять свет разного цвета в разные направления.

В научной среде не утихают дебаты о возможных рисках использования наночастиц в биомедицинских и промышленных технологиях, связанных в первую очередь с неопределенным влиянием таких наноразмерных материалов на окружающую среду и здоровье людей [250-252]. Как следствие, в последние годы появилась наука нанозкотоксикология, занимающаяся изучением этих аспектов. Однако, все возрастающее количество публикаций в этой области говорит о наличии интереса исследователей к наночастицам металлов, как с прикладной, так и с фундаментальной точки зрения.

Вместе с тем, открытие новых металлсодержащих полимерных наноматериалов имеет важное прикладное значение в материаловедении, так как открывает необычные синергетические эффекты и свойства нанометаллов и широкие перспективы использования материалов на их основе в промышленности, медицине и сельском хозяйстве.

Помимо серебра для получения нанокomпозиционных полимерных материалов используют и другие переходные металлы, такие как медь, кобальт и никель. Последние два металла являются ферромагнетиками, и материалы на их основе представляют большой интерес, как с практической, так и теоретической стороны.

Композиционные материалы на основе полимерных гидрогелей представляют большой интерес в связи с увеличением их использования в различных областях науки и промышленности. Имобилизация НЧ металлов в матрицу гидрогеля существенно повышает его функциональность. Такие материалы используются в качестве нанокатализаторов, сенсорных систем, электропроводящих и магниточувствительных материалов, препаратов с высокой биологической активностью и др.

В таблице 5.1 приведены данные по степени равновесного набухания и содержанию гель-фракции в синтезированных гидрогелях [253].

Таблица 5.1. Зависимость свойств гидрогелей от состава ИМС

№	ИМС					Степень набухания, г/г	Гель фракция, %
	мономер	СА, мол.%	форма Ag в ИМС	ПВП	растворитель		
1	НИПАА	0,05	–	+	ДМФА	22,1	21,5
2	НИПАА	0,05	Ag ⁺	+	ДМФА	12,1	8,3
3	НИПАА	0,05	Ag ⁰	+	ДМФА	10,6	15,8
4	НИПАА	0,05	Ag ⁺	–	ДМФА	8,1	20,1
5	НИПАА	0,05	–	–	ДМФА	3,9	30,2
6	НИПАА	0,03	–	+	ДМФА	27,4	10,3
7	НИПАА	0,03	Ag ⁺	+	ДМФА	17,4	8,0
8	НИПАА	0,03	Ag ⁰	+	ДМФА	18,1	10,7
9	НИПАА	0,03	Ag ⁺	–	ДМФА	10,6	11,2
10	НИПАА	0,03	–	–	ДМФА	10,8	16,0
11	ДМАА	0,05	–	+	ДМФА	15,1	45,6
12	ДМАА	0,05	Ag ⁺	+	ДМФА	13,8	16,1
13	ДМАА	0,05	Ag ⁰	+	ДМФА	15,2	19,4
14	ДМАА	0,05	Ag ⁺	+	Этанол	14,0	29,6
15	ДМАА	0,05	Ag ⁰	+	Этанол	30,4	18,8
16	ДМАА	0,05	Ag ⁺	–	Этанол	16,6	21,9

Из таблицы 5.1 видно, что понижение концентрации сшивающего агента в исходной мономерной смеси закономерно повышает степень набухания полученных гидрогелей и уменьшает выход гель-фракции. При использовании менее гидрофобного мономера диметилакриламида (ДМАА), по сравнению с изопропилакриламидом (НИПАА), наблюдается увеличение выхода гель-фракции с сохранением относительно высокой степени набухания. В то же время этанол в качестве растворителя способствует большему поглощению воды полимерной матрицей гидрогеля.

Полувзаимопроникающие сетки гидрогелей (№ 1–3, 6–8, 11–15) получались в ходе синтеза при добавлении в исходную мономерную смесь поливинилпирролидона линейного строения. При этом, как видно в таблице, для полувзаимопроникающих сеток значение степени набухания гораздо выше по сравнению с гомополимерами (№ 4,5,9,10).

Метод *in situ* полимеризации заключается в одновременном процессе трехмерной полимеризации мономерной смеси и восстановления ионов серебра при нагревании. При этом стабилизатором НЧ служила как сшитая сетка полимера, так и линейные макромолекулы ПВП. Вторым методом заключается в полимеризации мономеров в присутствии готовых НЧ серебра, протектированных ПВП.

Степень набухания гидрогелей при синтезе в ДМФА по первому методу выше, чем по второму. Кроме того, степень набухания гидрогелей, полученных в отсутствие серебра выше, чем при его наличии в ИМС. Вероятно, это обусловлено влиянием переноса электрона свободного радикала на ионы серебра при полимеризации.

В отличие от ДМФА, в этаноле наблюдается обратная закономерность – степень набухания выше, а выход гелефракции ниже в случае полимеризации мономеров в присутствии готовых НЧ серебра, протектированных ПВП.

На рисунках 5.17 и 5.18 изображены микроснимки поверхностей разлома гидрогеля в высушенном состоянии. Сильносшитый гидрогель гомополимера НИПАА (таблица 5.1, №5) имеет стекловидную, гладкую поверхность (рисунок 1.30). Для полувзаимопроникающих сеток, синтезированных в этаноле, характерна непористая поверхность с множеством складок по месту разрыва (рисунок 5.18а).

Это говорит о значительной эластичности сетки, приобретенной в процессе полимеризации в присутствии линейного ПВП.

На рисунке 5.18б приведен микроснимок поверхности разлома полувзаимопроникающих сеток в высушенном состоянии. Видны гексагональные кристаллы серебра на

поверхности излома этого гидрогеля. Размер монокристалла говорит о слабом экранировании нанокристаллов трехмерно сшитой сеткой, очевидно, благодаря ограниченной подвижности полимерных звеньев.

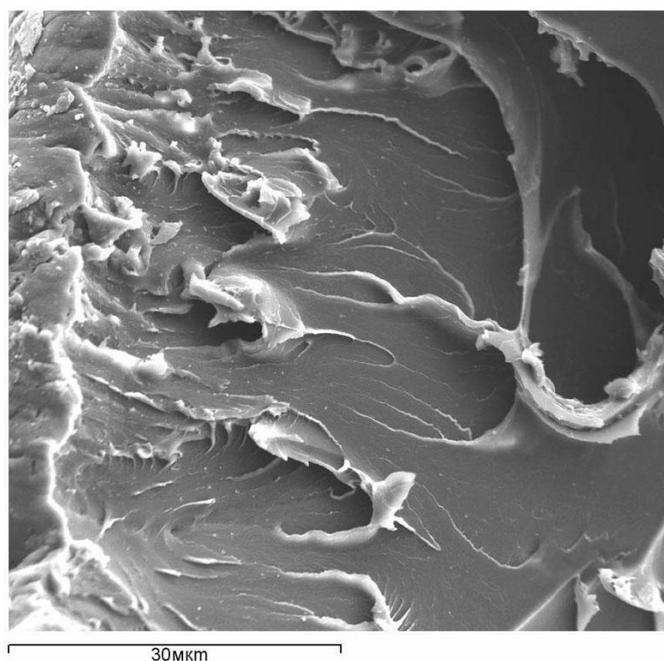


Рис. 5.17 – СЭМ микроснимок наночастиц гидрогеля ПНИПАА, содержащего НЧ серебра

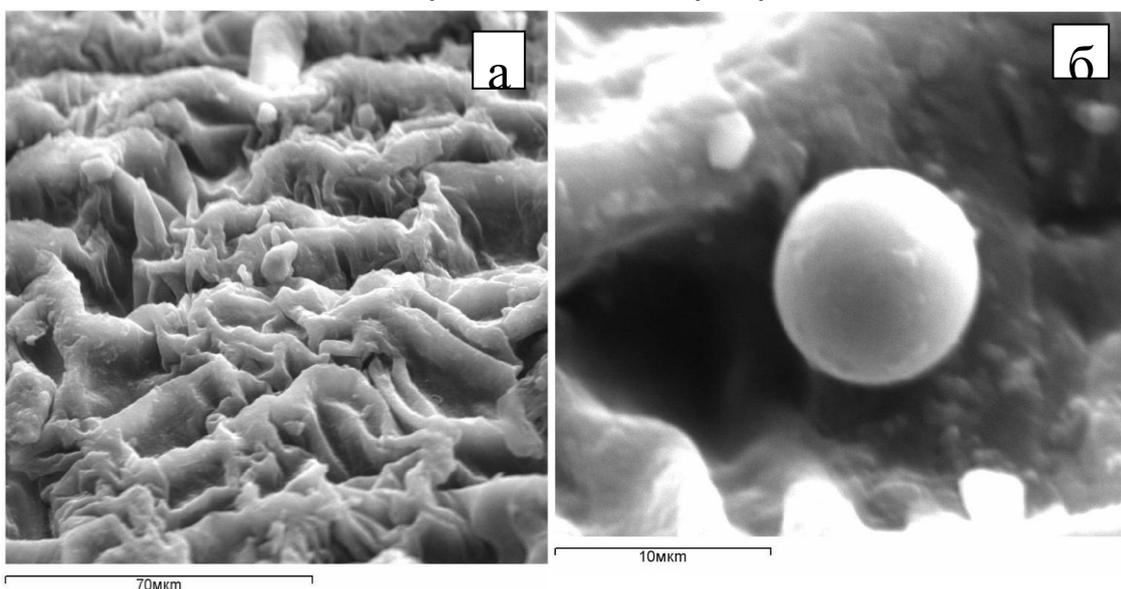


Рис. 5.18 – СЭМ микроснимок наночастиц гидрогеля, содержащего НЧ серебра при большем (а) и меньшем (б) разрешении

При набухании сухого гидрогеля в растворе ДМФА или этанола, содержащем НЧ серебра, происходит диффузия

наночастиц металла в матрицу полимера, вследствие чего последний окрашивается в светло-коричневый цвет.

В идеальном случае, при наличии больших пор в гидрогеле диффузия НЧ должна происходить одновременно с молекулами растворителя, а интенсивность поглощения раствора оставаться постоянной. Однако УФ-спектроскопические измерения показали, что при набухании гидрогелей происходит изменение интенсивности поглощения раствора, которое зависит от состава гидрогеля. На рисунке 5.19 приведена кинетика изменения интенсивности поглощения раствора этанола, содержащего НЧ Ag, при набухании в нем образцов гидрогеля № 2 и 5 (таблица 5.1). Видно, что менее сшитый образец гидрогеля (кривая 2) при набухании в целом понижает интенсивность поглощения раствора. Образец № 5, напротив, при набухании повышает значения интенсивности.

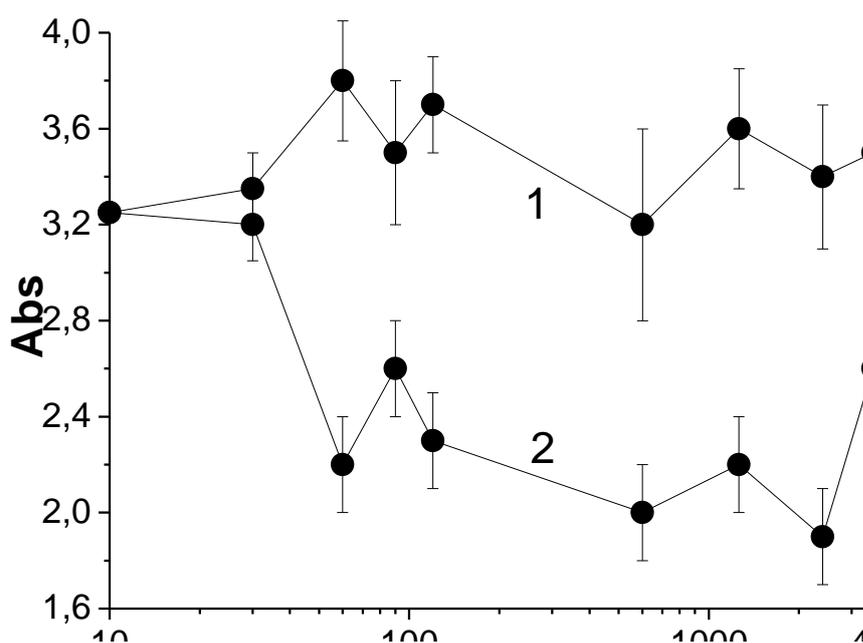


Рис. 5.19 – Изменение интенсивности поглощения раствора этанола, содержащего НЧ Ag, при набухании в нем гидрогеля № 5 (1) и 5 (2) (таблица 1.2)

Это говорит о неравномерной, ступенчатой диффузии наночастиц серебра в матрицу полимера при достаточно высоком содержании наночастиц в растворе. Однако при низкой их концентрации, когда максимум полосы ППР лежит в

пределах 0,4–0,8, изменения интенсивности поглощения раствора практически не наблюдаются.

Обратная диффузия НЧ серебра из объема гидрогеля в раствор происходит полностью в течение 1-5 сут., в зависимости от состава гидрогеля. Наибольшее время удерживания (5 сут.) характерно для образцов №2 и 7, наночастицы серебра в которых формировались при одновременной полимеризации полимерной сетки.

Ряд полимерных гидрогелей на основе акриламида и его производных, а также их полувзаимопроникающие сетки с ПВП линейного строения синтезированы методом радикальной полимеризации [254, 255]. В качестве сшивающего агента использовали N,N'-метиленабисакриламид. Варьирование таких параметров, как природа мономеров, сшивающего агента, инициатора, растворителя, а также соотношение компонентов в исходной мономерной смеси (ИМС) позволяет получать гидрогели с необходимой плотностью сшивки и степенью набухания [256-265].

Наночастицы успешно применяются в изготовлении текстиля и глиняных изделий, недавно подобная технология распространилась и на целлюлозу. Модификация бумаги наночастицами дает возможность получать продукцию с целым спектром новых свойств: магнитную, электропроводящую, по прочности приближающуюся стали и оптически прозрачную бумагу [266]. В работах [267, 268] сообщается о результатах модификации бумаги НЧ серебра и золота с целью придания ей дополнительной степени защиты. В таблице 5.2 суммированы результаты освещения различных сортов бумаги видимым и УФ светом после того, как на ее поверхность нанесены надписи «Ag» и «Au» водными растворами НЧ серебра и золота, стабилизированных полимером.

Таблица 5.2. Визуальное проявление надписей «Ag» и «Au» при освещении дневным и УФ светом*.

№ бумаги	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Видимый свет	Надписей совсем не видно									
УФ свет	+	-	+++	--	--	--	++	+	—	--

*) -- совсем не видно, - плохо видно, + видно, ++ хорошо видно, +++ очень хорошо видно.

На рисунке 5.20 представлены фотографии бумаги №3 и №7 при освещении их дневным и УФ светом.

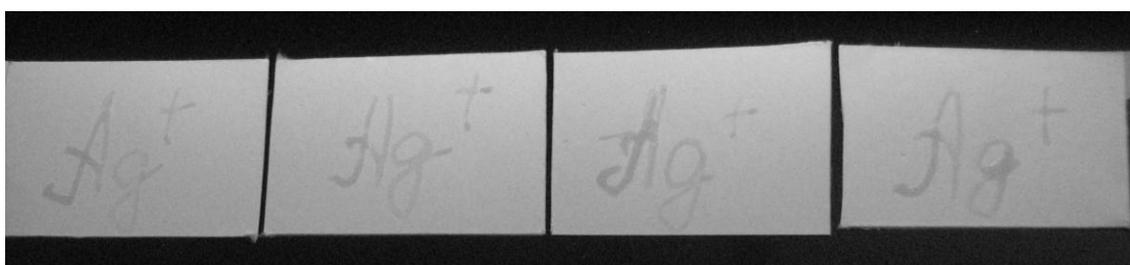
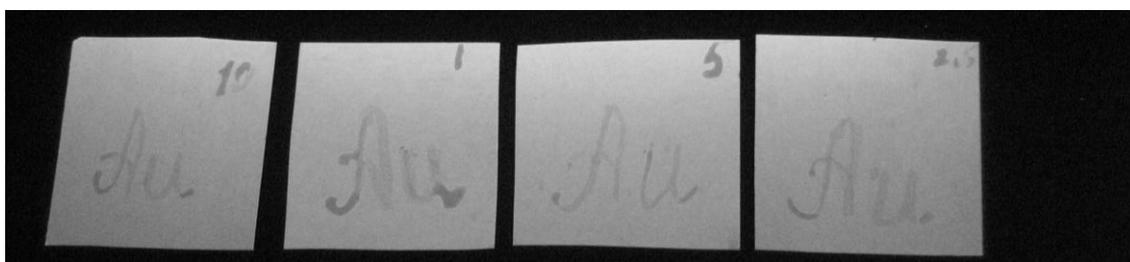


Рис.5.20 – Появление надписи на бумагах № 3 и № 7, нанесенной НЧ золота (Б) и серебра (С), при освещении дневным (А) и ультрафиолетовом светом (Б, С).

Надписи «Ag» и «Au» не видны при дневном освещении, но хорошо проявляются в ультрафиолете. Это, по-видимому, связано с поглощением УФ лучей наночастицами металлов.

Полученные результаты дают основание полагать, что НЧ серебра и золота, стабилизированные полимерами, могут быть использованы для придания бумаге дополнительной степени защиты.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 5

1. Климов В.В. Наноплазмоника//Физматлит. - 2009. – 480с.
2. Daniel M.-C., Astruc D.//Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology//Chem.Rev. – 2004. – V.104(1). – P.293-346
3. Toshima N., Yonezawa T.//Bimetallic nanoparticles – novel materials for chemical and physical applications //New J.Chem. – 1998. –V.22. – P.1179-1201
4. Huang X., Jain P.K., El-Sayed I.H., El-Sayed M.A.//Nanomedicine. – 2007. – V.2. – P.681.
5. Pissuwan D., Valenzuela S.M., Cortie M.B.//Trends Biotechnol. – 2006. –V.24. – P.62.
6. Norman S., Stone J.W., Gole A. Et al.//Nano Letters. – 2008. – V.8(1). –P.302.
7. Егорова Е.М.//Нанотехника. – 2004. - №1. – С.15; Евстигнеева Р.П., Пчелкин В.П.//Химико-фармацевтический журнал. – 2006. – Т.40 .- С.34.
8. Salata O.V.//J.Nanobiotechnology. – 2004. 2:3 doi:10.1186 /1477-3155-2-3
9. Convertino A., Capobianci A., Valentini A., Cirillo E.N.M.//Adv.Mater. – 2003. – V.15 (13). – P.1103-1105.
10. Дементьева О.В., Филиппенко М.А., Карцева М.Е., Рудой В.М.//Альманах клинической медицины. – 2008. – Т.17. – С.317-320.
11. Hassel T., Lagohigro L. et al.//Adv.Funct.Mater. – 2008. – V.9999. – P.1-8.
12. Lu L., Kobayashi A., Tawa K., Ozaki Y.//Chem.Mater. – 2006. – V.18. – P.4894-4901.
13. Bagratashvili V.N., Minaev N.V., Rybaltovsky A.A. et al.//Laser Physics. – 2010. –V.20.-№1 – P.139-143
14. Deng Y., Sun Y.-Yi, Wang P. et al.//Chin.Phys.Lett. – 2007. – V.24. - №4. – P.954-957.
15. Qui J., Shirai M., Nakaya T., Si J., Jiang X., Zhu C., Hirao K.//Appl. Phys.Lett. – 2002. – V.81. - №16. – P.3040-3042

16. G.Mie. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen.// Ann. Phys. -1998. - V. 25. - P. 377-445.
17. J.Turkevich, G.Garton, P.C.Stevenson. J. Colloid Sci., // Suppl. -1954. - No1. – P. 26.
18. К.Борен, Д. Хафмен. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. - Мир, Москва, 1986 г. – 171с.
19. U.Kreibig, M.Vollmer. Optical Properties of Metal Clusters. (Springer Series in Materials Science). Springer-Verlag. - Heidelberg, 1995
20. Г.Р. Кройт. Наука о коллоидах. - Изд-во иностр.лит., Москва, 1955г.
21. W.Heller, T.L.Pugh. J. // Polym. Sci. – 1960. - V. 47. – P. 203.
22. H.Thiele, K.Hoppe, G.Moll. Kolloid-Z. Z. // Polym.,- 1962, - V.185. –P. 45.
23. А.А. Баран. Полимерсодержащие дисперсные системы. - Наукова Думка, Киев, 1986г. – 204с.
24. M.K.Chow, C.F.Zukoski. J. Identification of nucleation rates in droplet-based microfluidic systems// Colloid Interface Sci., - 1994. - V. 165. – P. 97.
25. Паддефет Р. Химия золота. - Мир, Москва, 1982г.
26. Бусев А.И., Иванов В.М.. Аналитическая химия золота. - Наука, Москва, 1973г.- 263с.
27. Маракушев С.А. Геомикробиология и биохимия золота. - Наука, Москва, 1991г.-224 с.
28. Дыкман Л.А., Богатырев В.А., Щеголев С.Ю., Хлебцов Н.Г. Золотые наночастицы: синтез, свойства, биомедицинское применение. М. Наука. – 2008.- 319 с.
29. Jin Wang J., Kong L., Guo Z., Xu J.Y., Liu J.X. Synthesis of novel decorated one-dimensional gold nanoparticle and its application in ultrasensitive detection of insecticide// J. Mater. Chem. -2010. V.20. P. 5271-5279
30. Ware M.J. Photographic Printing in Colloidal Gold //J. Photogr. Sci., - 1994. - V. 42. - P. 157-161.
31. Зеленин А.В.//Вестн.РФН.-2001.-Т.71. – С.387-395; Hughes G.A.//Nanomedicine.2005.-V.1.-P.22-30

32. El-Sayed I.H., Huang X., El-Sayed M.A. //Nano Lett. - 2005.-V.5.-P.829-834; Huang X., El-Sayed I.H., Qian W., El-Sayed M.A. //J.Amer.Chem.Soc. – 2006.-V.128. – P.2115-2120
33. Subramani C., Yu X., Agasti S.S., Duncan D., Eymur S., Tonga M., Rotello V.M. Direct photopatterning of light-activated gold nanoparticles //J. Mater. Chem., 2011,21, 14156-14158.
34. Krutyakov Y. A., Kudrinskiy A. A., Olenin A. Y., Lisichkin G. V. Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects // Russ. Chem. Rev. - 2008. - Vol. 77, № 3. - P.233-257.
35. Егорова Е.М., Ревина А.А., Ростовщикова Т.Н., Киселева О.И.//Вестн.Моск.ун-та. – Серия 2.Химия. – 2001. – Т.42. – С.332.
36. Moroned J.R., Elechiguerra J.L., Camacho K. et al.//Nanotechnology. – 2005. – V.16. – P.2346.
37. Raff M., Hussain F., Bhatti T.M. et al. //J. Mater.Sci. Technol. – 2008. – V.24. – P.192
38. Pal S., Nak Y.K., Song J.M. //Appl.Environ.Microbiology. – 2007. – V.73. – P.1712
39. Moroned J.R., Elechiguerra J.L., Camacho K. et al.//Nanotechnology. – 2005. – V.16. – P.2346
40. Mukherjee P., Ahmad A., Mandal D. et al.//Nano Lett.- 2001. – V.1. –P.515
41. Ahmad A., Mukherjee P., Senapati S.et al.//J. Am. Chem. Soc. – 2002. – V.124. –P.12108
42. Fortin D., Beveridge T.J.// In: Biomineralization. Ed. by Baeuerin E.Weenheim: Wiley-VCH. – 2000.-P.7.
43. Sweeny R.Y., Mao C., Gao X. et al.//Chem.Biol.-2004.- V.11. – P.1553
44. Ульберг З.Р., Подольская В.И., Войтенко Е.Ю., Грищенко Н.И., Якубенко Л.Н. Формирование и биологическая активность препаратов на основе микроорганизмов и коллоидного серебра//Коллоидный журнал. – 2010. – Т.72. - №1. –С.70-77.

45. Сайфуллина И.Р., Чиганова Г.А., Карпов С.В., Слабко В.В.// Журнал прикладной химии. – 2006. – Т.79. – вып.10. – С.1660-1663

46. Копейкин В.В., Панарин Е.Ф.//Доклады Академии наук. – 2001. – Т.380. - №4. – С.497-500.

47. Афиногенов Г.Е., Копейкин В.В., Панарин Е.Ф. и др. Применение препаратов серебра в медицине// СО РАМН ИКИ. – 1994. – С.51-77.

48. Копейкин В.В., Панарин Е.Ф.//Доклады Академии наук. – 2001. – Т.380. - №4. – С.497-500.

49. Горбунова М.Н., Вальцифер И.В., Чеканова Л.Г. Нанокompозиты серебра и сополимеров 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с винилацетатом// Журнал прикладной химии. – 2012. – Т.85. – вып.7. – С.1168-1171

50. Anh-Tuan Le, Huy P.T., Tran Quang Huy, Phung Das Cam, Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В., Крутяков Ю.А. Фотохимический синтез наночастиц серебра, обладающих высокой антибактериальной активностью//Российские нанотехнологии. – 2012. –Т.5. - №7-8. – С.125-131.

51. Копейкин В.В., Панарин Е.Ф., Сантурян Ю.Г., Афиногенов Г.Е., Пашникова З.А., Прохода Е.Ф., Будникова Т.И. Пат.2088234. Россия//Б.И.1997. № 24. – С.233.

52. Копейкин В.В., Панарин Е.Ф.//Докл.РАН. – 2001. – Т.243. - №2. – С. 497; Панарин Е.Ф.//Биологически активные наноносители. Инновации. – 2008. - №6. – С.50.

53. Добровольская И.П., Юдин В.Е., Дроздова Н.Ф., Смирнова В.Е., Гофман И.В. Попова Е.Н., Бочек А.М., Забивалова Н.М., Плугарь И.В., Панарин Е.Ф. Структура и свойства пленочных композитов на основе метилцеллюлозы, повидона и наночастиц монтмориллонита //Высокомолекулярные соединения. Сер.А. – 2011. – Т.53. - №2. – С.256-262.

54. Никитин Л.Н., Васильков А.Ю., Vanchero M., Manna L., Наумкин А.В., Подшибихин В.Л., Абрамчук С.С., Бузин М.И., Корлюков А.А., Хохлов А.Р. Композиционные материалы медицинского назначения на основе поливинилпирролидона,

модифицированного кетопрофеном и наночастицами серебра//Журнал физической химии. – 2011. – Т.85. - №7. – С.1296-1301.

55. Vijayaraghavan K., Nalini S.P.K.//Biotechnol. J. – 2010. – V.5. –P.1098-1110; Kannan N., Subbalaxmi S.// Rev.Adv.Mater.Sci. – 2011 – V.27. – P. 99-114; Moulton M.C., Braydich-Stolle L.K., Nadagouda M.N., et al. //Nanoscale. – 2010. – V.2. – P.763-770

56. Семенова А.А., Хабатова В.В., Браже Н.А., Браже А.Р., Максимов Г.В., Гудилин Е.А., Третьяков Ю.Д. О применении наночастиц серебра, полученных с использованием «зеленой химии», в диагностике объектов биологической природы методом гигантского комбинационного рассеяния//Доклады Академии наук.–2011.– Т.440. - №6. – С.773-777.

57. Morones J. R., Elechiguerra J. L., Camacho A., Holt K., Kouri J. B., Ramirez J. T., Yacaman M. J. The bactericidal effect of silver nanoparticles // Nanotechnology. - 2005. - Vol. 16. - P.2346-2353

58. Sondi I., Salopek-Sondi B. Silver nanoparticles as antimicrobial agent - a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria // J. Colloid. Interf. Sci. - 2004. - Vol. 275. - P.177-182.

59. Elechiguerra J. L., Burt J. L., Morones J. R., Camacho-Bragado A., Gao X., Lara H. H., Yacaman M. J. Interaction of silver nanoparticles with HIV-1 // J. Nanobiotechnology. - 2005. - Vol. 3, № 6. - P.1-10. - <http://www.jnanobiotechnology.com/content/3/1/6>

60. Pal S., Tak Y. K., Song J. M. Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium Escherichia coli // Appl. Environ. Microbiol. - 2007. - Vol. 73, № 6. - P.1712-1720.

61. Shrivastava S., Bera T., Roy A., Singh G., Ramachandrarao P., Dash D. Characterization of enhanced antibacterial effects of novel silver nanoparticles // Nanotechnology. - 2007. - Vol. 18, № 22. - P.225103.

62. Мячина Г.Ф., Конькова Т.В., Коржова С.А., Ермакова Т.Г., Поздняков А.С., Сухов Б.Г., Арсентьев К.Ю., Лихошвай Е.В., Трофимов Б.А. Наночастицы золота, стабилизированные водорастворимым биосовместимым поли-1-винил-1,2,4-триазолом// Доклады Академии наук. - 2010. - Т.431. - №1. - С.50-51.

63. Jeong S., Choi S.Y., Park J., Seo J.-H., Park J., Cho K., Joo S.-W., Lee S.Y. Low-toxicity chitosan gold nanoparticles for small hairpin RNA delivery in human lung adenocarcinoma cells// J. Mater. Chem. – 2011.- V. 21. – P. 13853-13859.

64. Michiaki Kumagai M., Sarma T.K., Cabral H., Kaida S., Sekino M., Herlambang N., Osada K., Kano M. R., Nishiyama N., Kataoka K. Enhanced in vivo Magnetic Resonance Imaging of Tumors by PEGylated Iron-Oxide–Gold Core–Shell Nanoparticles with Prolonged Blood Circulation Properties// Macromol. Rapid Commun. – V.31 (17).-P.1521-1528.

65. Рахметова А.А., Алексеева Т.П., Богословская О.А., Лейпунский И.О., Ольховская И.П., Жигач А.Н., Глуценко Н.Н. Ранозаживляющие свойства наночастиц меди в зависимости от их физико-химических характеристик// Российские нанотехнологии. – 2010. –Т.5. - №3-4. – С.102-107

66. Ген М.Я., Миллер А.В. // Авторское свидетельство СССР № 814432. Бюллетень изобретений.1981. №11. С. 25.

67. Арсентьева И.П., Зотова Е.С., Фолманис Г.Э., Глуценко Н.Н., Байтукалов Т.А., Ольховская И.П., Богословская О.А., Балдохин Ю.В., Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н. // Аттестация наночастиц металлов, используемых в качестве биологически активных препаратов. Нанотехника. 2007. № 2. С. 72–76.

68. Palza H., Gutiérrez S., Delgado K., Salazar O., Fuenzalida V., Avila J. I., Figueroa G., Quijada R. Toward Tailor-Made Biocide Materials Based on Poly(propylene)/Copper Nanoparticles//Macromol. Rapid Commun. – 2010. – V.31(6).- P. 563–567

69. Jayesh P. Ruparelia, Arup Kumar Chatterjee, Siddhartha P. Duttagupta and Suparna Mukherji // Acta Biomaterialia, 2008, V. 4, Issue 3, P. 707-716

70. Байтукалов Т.А., Глушенко Н.Н., Богословская О.А., Ольховская И.П., Фолманис Г.Э. Арсентьева И.П. Патент на изобретение № 2296571 РФ «Ранозаживляющий состав и способ его получения» опублик. 10.04.2007. Бюлл. №10. – 6 с.

71. Арсентьева И.П., Зотова Е.С., Арсентьев А.А., Жигалина О.М., Артемов В.В., Глушенко Н.Н. Нанодиагностика (материаловедческая аттестация) нанопорошков на основе металлов, используемых при создании ранозаживляющих препаратов // Нанотехнологии: наука и производство. – 2009. - №2(3). – С.7-11

72. Арсентьева И.П., Зотова Е.С., Арсентьев А.А., Байтукалов Т.А., Глушенко Н.Н., Ольховская И.П., Богословская О.А., Фолманис Г.Э. Исследование наночастиц железа в качестве биологически активного препарата // Материалы VIII Международной научно-практической конференции «Экология и жизнь». Пенза, 2005. – С.160-162.

73. Astruc D. Nanoparticles and catalysis. - Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2007. - 663p.

74. Доля Н. А., Светличный Д. С., Калиаскарова Б. А., Мусабаева Б. Х., Яшкарлова М. Г., Жармагамбетова А. К., Кетц И., Кудайбергенов С. Е. Полимер-протектированные и гель-иммобилизованные наночастицы металлов в качестве катализаторов // Докл. НАН РК. - 2008. - № 3. - С.67-75.

75. Ибраева Ж. Е., Жармагамбетова А. К., Кетц И., Бектуров Е. А., Кудайбергенов С. Е. Получение, свойства и каталитическая активность гидрогель-иммобилизованных наночастиц палладия // Химич. Журн. Каз. - 2008. - № 1. - С.245-256

76. Choi S. H., Zhang Y. P., Gopalan A., Lee K. P., Kang H. D. Preparation of catalytically efficient precious metallic colloids by g-irradiation and characterization // Colloid. Surface. A. - 2005. - Vol. 256. - P.165-170.

77. Chimentao R. J., Kirm I., Medina F., Rodriguez X., Cesteros Y., Salagre P., Sueiras J. E. Different morphologies of silver nanoparticles as catalysts for the selective oxidation of styrene in the gas phase // Chem. Commun. - 2004. - P.846-847.

78. Patakfalvi R., Diaz D., Velasco-Arias D., Rodriguez-Gattorno G., Santiago-Jacinto P. Synthesis and direct interactions of silver colloidal nanoparticles with pollutant gases // Colloid. Polym. Sci. - 2008. - Vol. 286. - P.67-77.

79. Murugadoss A., Chattopadhyay A. A 'green' chitosan-silver nanoparticle composite as a heterogeneous as well as micro-heterogeneous catalyst // Nanotechnology. - 2008. - Vol. 19, № 1. - P.015603.

80. An C., Wang R., Wang Sh., Zhang X. Converting AgCl nanocubes to sunlight-driven plasmonic AgCl : Ag nanophotocatalyst with high activity and durability // J. Mater. Chem.- 2011. – V. 21. – P. 11532-11536

81. Lu Y., Yu M., Walker R., Ballauff M., Drechsler M. 'Nano-tree'-type spherical polymer brush particles as templates for metallic nanoparticles // Polymer. - 2006. - Vol. 47, № 14. - P.4985-4995.

82. Lu Y., Yu M., Drechsler M., Ballauff M. Ag nanocomposite particles: preparation, characterization and application // Macromol. Symp. - 2007. - Vol. 254. - P.97-102.

83. Suvorova E. I., Klechkovskaya V. V., Kopeikin V. V., Buffat P. A. Stability of Ag nanoparticles dispersed in amphiphilic organic matrix // J. Cryst. Growth. - 2005. - Vol. 275. - P.e2351-e2356.

84. Breslow R. Enzyme Mimics // Pure Appl. Chem. - 1990. - Vol. 12. - P.1859-1867.

85. Шилов А.Е. Биомиметический катализ. Новые материалы и технологии. Инновации XXI века. Научные исследования в наука градах Московской области // Труды конференции. - Черногловка, 2001. - С.27-28.

86. Шилов А.Е., Шульпин Г.Б. Активация и каталитические реакции углеводов // под ред. Пурмаля А.П. - Москва:Наука, 1995. - 307с.

87. Шилов А.Е. Активация и каталитические реакции алканов // Под ред. Хилла К. Москва:Мир, 1993. - 200с.
88. Shan J., Tenhu H. Recent advances in polymer protected gold nanoparticles: Synthesis, properties and applications (Review)//Chemical Communications. Issue 44. – 2007. – P. 4580-4598.
89. Ram, S., Agrawal, L.,Mishra, A.,Roy, S.K. Synthesis and optical properties of surface stabilized gold nanoparticles with poly(vinyl pyrrolidone) Polymer molecules of a nanofluid.// Advanced Science Letters. 2011. – V.4. - Issue 11-12. – P. 3431-3438.
90. Haruta, M., Daté, M. Advances in the catalysis of Au nanoparticles (Review)// Applied Catalysis A: General.- 2001. – V. 222 .- Issue 1-2. – P. 427-437.
91. Ключев М.В., Помогайло А.Д. Гидрирование на металлсодержащих полимерах: особенности, проблемы перспективы. Препринт. Черногоровка.-1988.-73 с.
92. Karakhanov E.A., Neunerovets E.B., Dedov A.G. Soluble Metal Polymer Catalysts in the Hydrogenation of Organic Compounds // App. Organomet.Chem.– 1990. -Vol. 4. - P. 1-7.
93. Bergbreiter D.E. The use of soluble polymers to effect homogeneous catalyst separation and reuse // Catal.Today. - 1998. - Vol. 42. - P.389-397.
94. Бектуров Е.А., Кудайбергенов С. Катализ полимерами. - Алма-Ата: Наука, 1988. - 182с.
95. Bergbreiter D.E. Using Soluble Polymers to Recover Catalysts and Ligands // Chem. Rev. – 2002. – Vol. 102. – P.3345-3384.
96. Bergbreiter D.E., Kimmel T., Caraway J.W. Modification of Substrate Reactivity Using Soluble Polymeric Supports // Tetrah. Let. - 1995. - Vol. 36, № 27. - P.4757-4760.
97. Hirai H., Ohtaki M., Komiyama M. Preparation of Highly Active Hydrogenation Catalysts by Immobilization of Polymer-protected Colloidal Rhodium Particles // Chem.Lett.-1987. - P.149-152.

98. Toshima N. Nanoscopic Structure and Function of Polymer-protected Metal Clusters // IUPAC 8th Intern. Symp. MMC-8 Tokyo. - 2000. – Vol. 156. - P.45-52.

99. Toshima N. Polymer Protected Bimetallic Clusters. Preparation and Application to Catalysis. // J. Macromol. Sci. Chem. - 1990. - Vol. 27, № 9-11. - P.1225-1238.

100. Hirai H., Nakao Y., Toshima N. Preparation of Colloidal Transition Metals in Polymers by Reduction with Alcohols or Ethers // J. Macromol. Sci.-Chem.-1979.-Vol.A13, №6.-P.727-750.

101. Hirai H. Formation and Catalytic Functionality of Synthetic Polymer-noble Metal Colloid // J. Macromol. Sci.-Chem.-1979.-Vol.A13, № 5.-P.633-649.

102. Toshima N., Wang Y. Preparation and Catalysis of Novel Colloidal Dispersion of Copper/Noble Metal Bimetallic Clusters // Langmuir.-1994.-Vol.10.-P.4574-4580.

103. Dominguez-Dominguez S., Berenguer-Murcia A., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. Semihydrogenation of Phenylacetylene Catalyzed by Metallic Nanoparticles Containing Noble Metals // J.Catal. – 2006. – Vol. 243. – P.74-81.

104. 56-60 - Zharmagambetova A.K., Golodov V.A., Saltykov Yu.P. The Study of the Composition and Catalytic Properties of Palladium (II) Complexes with Poly(vinylpyridine) // J.Mol. Catal.. - 1989. - Vol. 55. - P.406-414.

105. Zharmagambetova A.K., Mukhamedzhanova S.G., Bekturov E.A. Hydrogenation Catalysts Based on Palladium Complexes with Poly(vinylpyridine) // Reactive Polym.. - 1994. - Vol. 24. - P.17-20.

106. Zharmagambetova A.K., Mukhamedzhanova S.G., Dusenbina B. Catalytic Hydrogenation over Platinum Complexes with Poly(vinylpyridine)s // Reactive Polym. - 1994. - Vol. 24. - P.21-25.

107. Hwang C.B., Fu Y.S., Lu Y.L., Jang S.W., Chou P.T., Wang C.R., Yu S.J. Synthesis, Characterization and Highly Efficient Catalytic Reactivity of Suspended Palladium Nanoparticles // J. Catal. – 2000. – Vol. 195. – P.336-341.

108. Жармагамбетова А.К., Мухамеджанова С.Г., Бектуров Е.А. Наноразмерные каталитические системы на основе поливинилпиридиновых комплексов палладия / В сбор. «Полимерные электролиты, гидрогели, комплексы и катализаторы». – Алматы, 2007. – С.224-240.

109. Сметанюк В.И., Иванюк А.В. Прудников А.И. Некоторые итоги исследований в области металлокомплексных гель-иммобилизованных каталитических систем // Нефтехимия. – 2000. – Т.40, №1. – С.22-32. 70-73.

110. Кабанов В.А., Сметанюк В.И. Гель-иммобилизованные металлокомплексные катализаторы // в кн. Итоги науки и техники. Кинетика и катализ. - Москва: ВИНТИ, 1984. - С. 213-254.

111. Gelman F., Avnir D., Schumann H. and Blum J. Sol-gel Entrapped Chiral Rhodium and Ruthenium Complexes as Recyclable Catalysts for the Hydrogenation of Itaconic Acid // J. Mol. Catal. A: Chemical. – 1999. – Vol.146, №1-2. – P.123-125.

112. Доля Н.А., Светличный Д.С., Калиаскарова Б.А., Мусабаева Б.Х., Яшкарова М.Г., Жармагамбетова А.К., Кетц И., Кудайбергенов С.Е. Полимер-протектированные и гель-иммобилизованные наночастицы металлов в качестве катализаторов // Доклады НАН РК. – 2008, №3 – С.67-75.

113. Kudaibergenov S., Dolya N., Zharmagambetova A., Koetz J. Semi-Interpenetrating Hydrogels of Polyelectrolytes, Polymer-Metal Complexes and Polymer-Protected Palladium Nanoparticles // Macromol. Symp. – 2008 – Vol. 274. - P.11-21.

114. Zhengab Y., Wang A. Ag nanoparticle-entrapped hydrogel as promising material for catalytic reduction of organic dyes//J. Mater. Chem.- 2012. – V. 22. – P. 16552-16559

115. Lu Y., Proch S., Schrinner M., Drechsler M., Kempe R., Ballauff M. Thermosensitive core-shell microgel as a “nanoreactor” for catalytic active metal nanoparticles// J. Mater. Chem. – 2009. – V.19. – P. 3955-3961.

116. Kralik M., Biffis A. Catalysis by Metal Nanoparticles Supported on Functional Organic Polymers. // J. Mol.Catalysis A: Chemical. - 2001. - Vol. 177. - P.113-138

117. Kralic M., Hronec M., Gasparovicova D., D'Archivio A.A., Galantini L., Jerabek K., Corain B., Zecca M. Microporous and Macroporous Functionalised Resins as Supports for Metal Catalysis. // 9th Int. Symp. SHHC-9: Book of Abstracts. – Southampton, 1998. - P.132.

118. Kralik M., Gasparovicova D., Hronec M., Iorik V., Zecca M. Removal of Nitrates from Water Using Pd-Cu Supported on Anionic Resins //The 4th European Cong. Catal. (EURPACAT-IV) – 1999. - O/06/14. - P.86.

119. Somorjai G. A., Contreras A. M., Montano M., Rioux Robert M. Clusters, Surfaces and Catalysis // *PNAS* of the USA. – 2006. - Vol. 103, № 28. - P. 10577-10583.

120. Hoefelmeyer J. D., Niesz K., Somorjai G. A., Don Tilley T. Radial Anisotropic Growth of Rhodium Nanoparticles // *Nano Lett.* – 2005. – Vol. 5, № 3. – P. 435–438.

121. Rioux R. M., Song H., Hoefelmeyer J. D., Yang P., Somorjai G. A. High-Surface-Area Catalyst Design: Synthesis, Characterization, and Reaction Studies of Platinum Nanoparticles in Mesoporous SBA-15 Silica // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – Vol.109, № 6. – P. 2192–2202.

122. S. Kudaibergenov, E. Baigaziyeva, K. Schuette, G. Tatykhanova, C. Janiak Preparation, characterization and catalytic activity of gold nanoparticles stabilized by poly(N-vinylpyrrolidone) and poly(N,N-dimethyl-N,N-diallylammonium chloride) Materials of 1st International scientific-practical conference “Modern problems of biomaterials, Nanomaterials and nanomedicine”, April 17-19, 2012, P. 19-27.

123. S. Kudaibergenov, G. Tatykhanova, E. Baigaziyeva Synthesis, Characterization and Application of polymer-protected gold nanoparticles// *Региональный вестник Востока.* – 2012. - №2. 54. - С. 21-24.

124. S. E. Kudaibergenov, G.S. Tatykhanova, E. Baigaziyeva. Preparation, Characterization and Catalytic Activity of Gold Nanoparticles Stabilized by Hydrophilic Polymers. Proceedings of the International Conference “Nanomaterials: Applications and

Properties”, NAP-2012, Alushta, Crimea, Ukraine, September 16-22, 2012. Vol.1, No.1, 01PCN-42(3 pp).

125. Baigaziyeva E.K., Schuette K., Tatykhanova G.S., Janiak C., Kudaibergenov S.E/ Preparation, Characterization and Catalytic activity of gold nanoparticles stabilized by Poly(N-Vinylpyrrolidone) and Poly(N,N-dimethyl-N,N-diallylammonium chloride)// Вестник КазНУ им. Аль-Фараби. – 2012. - №4. – С.45-51.

126. Zharmagambetova A., Selenova B., Mukhamedzhanova S., Kurmanbayeva I. Design of Nanosized Polymer-Palladium Catalysts for Hydrogenation. // Eurasia Chemico-Technological Journal.- 2000.-Vol.2, №1.-P.17-21.

127. Жармагамбетова А.К., Селенова Б.С., Мухамеджанова С.Г., Комашко Л.В., Курманбаева И.А. Модифицированные поли-2-винилпиридином нанесенные палладиевые катализаторы гидрирования. // Журнал прикладной химии. – 2000. - Т.73, вып.8. – С.1320-1323.

128. Патент №11176, (12.12.05). Способ приготовления катализатора с активной фазой в виде наночастиц для гидрирования непредельных соединений/ Жармагамбетова А.К. Курманбаева И.А., Комашко Л.В.

129. Предпатент РК 19552. (28.09.06). Катализатор для гидрирования ацетиленовых спиртов $C_{15}-C_{20}$ / Тастанова Л.К., Жармагамбетова А.К, Абуова Н.Е.

130. Инновационный патент РК № 22029 (28.01.2009) Способ приготовления катализаторов с активной фазой в виде наночастиц для гидрирования непредельных соединений // Жармагамбетова А.К., Дюсеналин Б.К.

131. Жармагамбетова А.К. Курманбаева И.А. Комашко Л.В. Наноструктурные полимерметаллические катализаторы селективной гидрогенизации. // Сборник «Проблемы катализа XXI века» (памяти академика Д.В.Сокольского).- Алматы, 2001.- С.82-91.

132. Жармагамбетова А.К., Тастанова Л., Заманбекова А.Т., Селенова Б.С. Исследование роли полимера-модификатора в формировании наноразмерных палладиевых

катализаторов гидрирования // Известия НАН РК. – 2007, №2. – С. 84-88.

133. Raether H. Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings (Springer tracts in modern physics). - Berlin: Springer, 1988. - 136p.

134. Kotov N. A. Nanoparticle assemblies and superstructures. - Boca Raton: CRC Press, 2006. - 648p.

135. Evanoff Jr D. D., Chumanov G. Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays // ChemPhysChem. - 2005. - Vol. 6, № 7. - P.1221-1231.

136. Brongersma M. L., Kik P. G. Surface plasmon nanophotonics (Springer series in optical sciences). - Dordrecht, The Netherlands: Springer, 2007. - 271p.

137. Tao A., Sinsermsuksakul P., Yang P. Polyhedral silver nanocrystals with distinct scattering signatures // Angew. Chem. Int. Ed. - 2006. - Vol. 45. - P.4597-4601.

138. Nicolais L., Carotenuto G. Metal-polymer nanocomposites. - Weinheim: Wiley -VCH Verlag GmbH & Co, 2004. - 320p.

139. Mock J. J., Barbic M., Smith D. R., Schultz D. A., Schultz S. Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles // J. Chem. Phys. - 2002. - Vol. 116, № 15. - P.6755-6759.

140. Jin R., Cao Y., Mirkin C. A., Kelly K. L., Schatz G. C., Zheng J. G. Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms // Science. - 2001. - Vol. 294. - P.1901-1903.

141. Jin R., Cao Y. C., Hao E., Metraux G. S., Schatz G. C., Mirkin C. A. Controlling anisotropic nanoparticle growth through plasmon excitation // Nature. - 2003. - Vol. 425. - P.487-490.

142. Kotov N. A. Nanoparticle assemblies and superstructures. - Boca Raton: CRC Press, 2006. - 648p

143. Зеленин А.В.. Генная терапия на границе третьего тысячелетия Вестник РАН - 2001. - Т. 71. - No 5. - С. 387-395.

144. Malmqvist M.// Nature (London) – 1993. – V. 361. – P. 186.

145. Fleischmann M., Hendra P. J., McQuillan A. J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode // Chem. Phys. Lett. - 1974. - Vol. 26, № 2. - P.163-166.

146. Zhang J., Li X., Sun X., Li Y. Surface enhanced Raman scattering effects of silver colloids with different shapes // J. Phys. Chem. B. - 2005. - Vol. 109. - P.12544-12548.

147. Lin W. C., Yang M. C. Novel silver/poly(vinyl alcohol) nanocomposites for surface-enhanced raman scattering-active substrates // Macromol. Rapid Commun. - 2005. - Vol. 26. - P.1942-1947.

148. Zhang J., Li X., Sun X., Li Y. Surface enhanced Raman scattering effects of silver colloids with different shapes // J. Phys. Chem. B. - 2005. - Vol. 109. - P.12544-12548.

149. Шапиро Б.И., Кольцова Е.С., Витухновский А.Г., Чубич Д.А., Толмачев А.И., Сломинский Ю.Л. Взаимодействие плазмонов наночастиц золота с агрегатами полиметиновых красителей: наночастицы–«невидимки»//Российские нанотехнологии. – 2011. –Т.6. - №7-8. – С.83-87

150. Хлебцов Б.Н., Ханадеев В.А., Панфилова Е.В., Минаева С.А., Цветков М.Ю., Баграташвили В.Н., Хлебцов Н.Г. Платформы для поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния на основе ассемблированных золотых наностержней// Российские нанотехнологии. – 2012. –Т.7. - №7-8. – С.47-55.

151. Цветков М.Ю., Баграташвили В.Н., Панченко В.Я., Рыбалтовский А.О., Самойлович М.И., Тимофеев М.А. Плазмонные резонансы наночастиц серебра в мезоструктурированных пленках на основе диоксида кремния // Российские нанотехнологии. – 2011. –Т.6. - №9-10. – С.109-113.

152. Anker J.N., Hall W.P., Lyandres O., Shan N.C., Zhao J., Van Duyne R.P. Biosensing with plasmonic nanosensors // Nature Material. – 2008. – V.7. – P442-453.

153. Семенова А.А., Гудилин Е.А., Семенова И.А., Семенов А.П., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. Наноструктурированные композитные пленки диоксида

кремния-серебро с эффектом плазмонного резонанса//Доклады Академии наук. – 2011. – Т.438. - №4. – С.490-493.

154. Карцева М.Е., Дементьева О.В., Филиппенко М.А., Рудой В.М. Анизотропные частицы с разной морфологией серебряной наноболочки: синтез и оптические свойства//Коллоидный журнал. – 2011. – Т.73. - №3. – С.334-339

155. Wang H., Brandl D.W., Le F., Nordlander P., Halas N.J.//Nano Lett. – 2006. – V.6. – P.827

156. Prucek R., Panacek A., Soukupova J., Novotny R., Kvittek L. Reproducible synthesis of silver colloidal particles tailored for application in near-infrared surface-enhanced Raman spectroscopy//J. Mater. Chem.- 2011. –V.21. – P. 6416-6420

157. Lal S., Clare S.E., Halas N.S.//Acc.Chem Res. – 2008. – V.41. – P.1842; Erickson T.A., Tunnell J.W./In: Nanomaterials for the life sciences V.3. Mixed Metal Nanomaterials. Ed. By C.S.S.R. Kumar. Weinheim:Wiley-VCH. – 2009. – P.1

158. Якубовская Р.И., Панкратов А.А., Андреева Т.Н., Венедиктова Ю.Б., Коган Б.Я. и др.//Рос. онкологич. Журнал. – 2010. - №6. – С.32.

159. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства// Успехи химии. – 2005. – Т.74. – С. 539-574.

160. Battle X., Labarta A.//J.Phys.D.: Appl.Phys. – 2002. – V.35, R15. Sorensen C.M. In Nanoscale Materials in Chemistry. (Ed. K.J.Klabunde). Wiley, NY. – 2001. –P.292

161. Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катаева Н.А., «Микрогранулы и наночастицы на их поверхности», Неорганические материалы, 2005, 41, 10, 1159-1175.

162. Shull R.D., “Magnetocaloric effect of ferromagnetic particles”, IEEE Trans. Mag., 1993, 29, 2614-2615.

163. Vatta L.L., Sanderson D.R., Koch K.R.//Pure Appl.Chem. – 2006. – V.78. – P.1793.

164. Gupta A.K., Gupta M.//Biomaterials. – 2005. – V.26. – P.3995; Shinkai M. //J.Biosci.Bioeng. – 2002. –V94. – P.606.

165. Laurent S., Forge D., Port M., Roch A., Robic C., Elst L.V. Muller R.N.//Chem. Rev. -2008.- V.108. – P.2064.

166. Lu A.H., Salabas E.L., Schüth F.//Angew. Chem., Int.Ed. – 2007. – V.46. – P.1222.
167. Першина А.Г., Сазонов А.Э., Мильто И.В.//Бюл.сиб.мед. – 2008. – Т.2. –С.70; Trahms L. // Lect.Notes Phys. – 2009. – V.763. –P.327.
168. Jain T.K., Morales M.A.,Sahoo S.K., Leslie-Pelecky D.L., Labhassetwar V.//Mol. Pharmacol. – 2005. – V.2. – P.194
169. Бычкова А.В., Сорокина О.Н. Розенфельд М.А., Коварский А.Л. Многофункциональные биосовместимые покрытия на магнитных наночастицах//Успехи химии. – 2012. – Т.81(11). – С.1026-1050
170. А.Г. Першина, А.Э. Сазонов, И.В. Мильто. Использование магнитных наночастиц в медицине// Бюллетень сибирской медицины, 2008, №2, С.70-78.
171. С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков. Магнитные наночастицы: методы получения, строение свойства// Успехи химии. 2005, Т.74, С.539-57477
172. С.П. Губин, Ю.А.Кокшаров// Неорганические материалы, 38, 1287 (2002).
173. E.P. Wohlfarth. In Magnetism. (Eds. G.T. Rado, H. Suhl), Acadmic Press, N-Y, 1963, 351 p. L. Gunther. Phys. World 1990, V.3, P.28.
174. S.R.Hoon, M.Kilner, G.J.Russel, B.K.Tanner// J. Magn. Mater., 1983, V.39, P.107.
175. D. de Caro, J.S.Bradley// Langmuir, 1997, V.13, P.3067.
176. K. L.Tsai, J.Dye // Chem. Mater., 1993, V.5, P. 540.
177. Кушнир С.Е., Казин П.Е., Трусков Л.А., Третьяков Ю.Д. Процессы самоорганизации микро- и наночастиц в феррожидкостях//Успехи химии. – 2012. – Т.81. – С.560-570
178. Pyun. J. Polym. Rev. – 2007 – V.47. –P.231
179. Scherer C., Figueiredo Neto A.M. //Braz. J.Phys. – 2005. – V.35
180. Philippova O., Barabanova A., Molchanov V., Khokhlov //Eur. Polym. J.-2011. – V.47. – P.542.
181. Wu K.-T., Yau Y.D., Chang C.-W. //J.Appl.Phys. – 2009. – V.105. – 07B505-3

182. Pileni M.P.//Adv.Funct.Mater. – 2001.-V.11.-P.323
183. Napolskii K.S., Eliseev A.A., Yesin N.V., Lukashin A.V., Tretyakov Y.D., Grigorieva N.A., Grigoriev S.V., Eckerlebe H.//Physica. – 2007. – V.37. – P.178
184. Klein T., Laptev A., Gunther A., Bender P., Tschöpe A., Birringer R. // J.Appl.Phys., - 2009.- V.106.- P.1143
185. Кушнир С.Е., Казин П.Е., Трусов Л.А., Третьяков Ю.Д. Процессы самоорганизации микро- и наночастиц в феррожидкостях//Успехи химии. – 2012. – Т.81. – С.560-570
186. Dikansky Y.I., Zakinyan A.R., Nechaeva O.A. Peculiarities of magnetic fluid microdrops instability in thin layer in magnetic field // Solid State Phenomena 2009. - Vol. 152-153.- P.171-174
187. С.П.Губин, И.Д.Кособудский // Доклады АН СССР, 272, 1155 (1983); И.Д.Кособудский, С.П.Губин // Высокомолекулярные соединения, 1985, Т.27,С. 689
188. А.Д.Помогайло, А.С.Розенберг, И.Е.Уфлянд. Наночастицы металлов в полимерах. Химия, Москва, 2000, 672 с
189. H. Liu, X.Ge, Y.Zhu, X.Xu, Z.Zhang, M.Zhang // Mat.Lett., 2000, V. 46, P.205
190. H. Liu, X.Ge, Y.Zhu, X.Xu, Z.Zhang, M.Zhang // Mat.Lett., 2000, V. 46, P.205
191. C.Castro, J.Ramos, A.Millan, J.Gonzalez-Calbet, F.Palacio // J. Chem. Mater., 2000, V.12, P.3681.
192. Ajayan P. M., Schadler L. S., Braun P. V. Nanocomposite science and technology. - Weinheim: Wiley -VCH Verlag GmbH & Co, 2003. - 239p.
193. Жармагамбетова А. К., Мухамеджанова С. Г., Бектуров Е. А. Полимерные электролиты, гидрогели, комплексы и катализаторы. / под ред. Бектурова Е. А. -Алматы 2007. - 242с.
194. Hoffman A. S. Hydrogels for biomedical applications // Adv. Drug. Deliv. Rev. - 2002. - Vol. 54, № 1. - P.3-12.
195. Доля Н. А., Светличный Д. С., Калиаскарова Б. А., Мусабаева Б. Х., Яшкарлова М. Г., Жармагамбетова А. К., Кетц И., Кудайбергенов С. Е. Полимер-протектированные и гель-

иммобилизованные наночастицы металлов в качестве катализаторов // Докл. НАН РК. - 2008. - № 3. - С.67-75.

196. Ибраева Ж. Е., Жармагамбетова А. К., Кетц И., Бектуров Е. А., Кудайбергенов С. Е. Получение, свойства и каталитическая активность гидрогель-иммобилизованных наночастиц палладия // Химич. Журн. Каз. - 2008. - № 1. - С.245-256.

197. Mohan Y. M., Premkumar T., Lee K., Geckeler K. E. Fabrication of silver nanoparticles in hydrogel networks // Macromol. Rapid Commun. - 2006. - Vol. 27. - P.1346-1354.

198. Lee W. F., Tsao K. T. Preparation and properties of nanocomposite hydrogels containing silver nanoparticles by ex situ polymerization // J. Appl. Polym. Sci. - 2006. - Vol. 100. - P.3653-3661.

199. Ray S., Das A. K., Banerjee A. Smart oligopeptide gels: in situ formation and stabilization of gold and silver nanoparticles within supramolecular organogel networks // Chem. Commun. - 2006. - P.2816-2818.

200. Pich A., Karak A., Lu Y., Ghosh A. K., Adler H.-J. P. Preparation of hybrid microgels functionalized by silver nanoparticles // Macromol. Rapid Commun. - 2006. - Vol. 27. - P.344-350.

201. Jain P., Pradeep T. Potential of silver nanoparticle-coated polyurethane foam as an antibacterial water filter // Biotechnol. Bioeng. - 2006. - Vol. 90, № 1. - P.59-63.

202. Kim J. Y., Shin D. H., Ihn K. J. Synthesis of poly(urethane acrylate-co-styrene) films containing silver nanoparticles by a simultaneous copolymerization - in situ electron transfer reaction // Macromol. Chem. Phys. - 2005. - Vol. 206. - P.794-801.

203. Chou C. W., Hsu S. H., Chang H., Tseng S. M., Lin H. R. Enhanced thermal and mechanical properties and biostability of polyurethane containing silver nanoparticles // Polym. Degrad. Stabil. - 2006. - Vol. 91. - P.1017-1024.

204. Roy B., Chakravorty D. Electrical conductance of silver nanoparticles grown in glass-ceramic // J. Phys-Condens. Mat. - 1990. - Vol. 2. - P.9323-9334.

205. Gingras J., Dery J.-P., Yockell-Lelievre H., Borra E., Ritcey A. M. Surface films of silver nanoparticles for new liquid mirrors // Colloid. Surface. A. - 2006. - Vol. 279. - P.79-86.

206. Luechinger N. A., Loher S., Athanassiou E. K., Grass R. N., Stark W. J. Highly sensitive optical detection of humidity on polymer-metal nanoparticle hybrid films // Langmuir. - 2007. - Vol. 23. - P.3473-3477.

207. Yoo S. I., Kwon J. H., Sohn B. H. Single layers of diblock copolymer micelles for the fabrication of arrays of nanoparticles // J. Mater. Chem. - 2007. - Vol. 17. - P.2969-2975

208. Пылаев Т.Е., Ханадеев В.А., Хлебцов Б.Н., Дыкман Л.А., Богатырев В.А., Хлебцов Н.Г. Эффекты формы и заряда коллоидных наночастиц золота при колориметрическом определении ДНК-последовательностей//Коллоидный журнал. – 2011. – Т.73. - №3. – С.364-374.

209. Jain P.K., Eustis S., El-Sayed M.A.//J.Phys.Chem.B. – 2006. – V.110., - P.18243

210. Oldenburg S.J., Genick Ch.C., Clark K.A., Schultz D.A.//Anal. Biochem. – 2002. – V.309. –P.109.

211. Трофимов Б.А., Сухов Б.Г., Александрова Г.П. и др.//Доклады академии наук. – 2003.- Т.393. - №5.-С.634-638.

212. Грищенко Л.А., Медведева С.А., Александрова Г.П. и др.//Журнал органической химии. – 2006. – Т.76. - №7.-С.1159-1166.

213. Лесничая М.В., Александрова Г.П., Феоктистова Л.П. и др.//Известия РАН. – Сер.хим.- 2010.-№12.

214. Александрова Г.П., Грищенко Л.А., Фадеева Т.В. и др.//Нанотехника. – 2010. - №3(23). – С.34-41.

215. Александрова Г.П., Лесничая М.В., Мячин Ю.А., Сухов Б.Г., Трофимов Б.А. Влияние наночастиц серебра на термические характеристики нанокомпозитов галактозосодержащих полисахаридов//Доклады Академии наук. – 2011. –Т.439. - №2. – С.198-200.

216. Лесничая М.В., Александрова Г.П., Феоктистова Л.П., Сапожников А.Н., Сухов Б.Г., Трофимов Б.А. Кинетика формирования наночастиц золота в полисахаридной матрице галатоманнана// Доклады Академии наук. – 2011. –Т.440. - №5. – С.639-642

217. Прозорова Г.Ф., Коржова С.А., Конькова Т.В., Ермакова Т.Г., Поздняков А.С., Сухов Б.Г., Арсентьев К.Ю., Лихошвай Е.В., Трофимов Б.А. Особенности формирования наночастиц серебра в полимерной матрице//Доклады Академии наук. - 2011. - Т.437. - №1. - С.50-52

218. Киприянов Е.С., Кравченко Т.А., Конев Д.В., Калиничев А.И., Хелль В.Х. Восстановительная сорбция молекулярного кислорода из воды нанокompозитом серебро-сульфокатионообменник КУ-23 различной ионной формы//Журнал физической химии. – 2010.- Т.84-№6. – С.1104-1110.

219. Кравченко Т.А., Полянский Л.Н., Калиничев А.И., Конев Д.В. Нанокompозиты металл-ионообменник. М.:Наука, 2009. – 391 с.

220. Кравченко Т.А., Конев Д.В., Пешков С.В., Стародубова С.П., Киприянова Е.С., Хорольская С.В. Кинетика восстановления кислорода нанокompозитом серебро-ионообменник//Журнал физической химии. – 2011. – Т.85. -№7. – С.1302-1307

221. Киприянова Е.С., Конев Д.В., Кравченко Т.А. и др. //Журнал физической химии. – 2012. – Т.86. - №7. – С.1245.

222. Киприянова Е.С., Кравченко Т.А., Конев Д.В. Ионный обмен и редокс-реакция в нанокompозитах металл (Ag,Cu) – ионообменник КУ-23//Журнал физической химии. – 2012. – Т.86. - №8. – С.1405-1410.

223. Carotenuto G., Longo A., Hison C.L. Tuned linear optical properties of gold-polymer nanocomposites //J. Mater. Chem.- 2009. – V.19. – P. 5744-5750

224. Potara M., Gabudean A., Astilean S. Solution-phase, dual LSPR-SERS plasmonic sensors of high sensitivity and stability

based on chitosan-coated anisotropic silver nanoparticles // J. Mater. Chem. – 2011. – V.21. – P. 3625-3633.

225. Jeon S.-H., Xu P., Zhang B., Mack N. H., Tsai H., Chiang L. Y., Wang H.-L. Polymer-assisted preparation of metal nanoparticles with controlled size and morphology//J. Mater. Chem., 2011, 21, 2550-2554

226. Mao J., Cao X., Zhen J., Shao H., Gu H., Lu J., Ying J. Y. Facile synthesis of hybrid nanostructures from nanoparticles, nanorods and nanowires //J. Mater. Chem. – 2011. – V.21. – P. 11478-11481.

227. Ly W., Wang Y., Feng W., Qi J., Zhang G., Zhang F. Fan X. Robust and smart gold nanoparticles: one-step synthesis, tunable optical property, and switchable catalytic activity//J. Mater. Chem. – 2011. V.21. – P. 6173-6178

228. Jiang C., Qian Y., Qian G., Dong J., Qian W. In Situ controllable preparation of gold nanorods in thermo-responsive hydrogels and their application in surface enhanced Raman scattering //J. Mater. Chem. – 2010. – V.20. – P. 8711-8716.

229. Xu P., Zhang B., Mack N.H., Doorn S.K., Han X., Wang H.-L. Synthesis of homogeneous silver nanosheet assemblies for surface enhanced Raman scattering applications //J. Mater. Chem.. – 2010. – V.20. – P. 7222-7226;

230. Ting Y.P., Neoh K.G., Kang E.T., Tan K.L.//J.Chem Technol. Biotechnol. – 1994. – V.59. – P.31; Li W.G., McCarthy P.A. Liu D.G., Huang Y., Yang S.C., Wang H.-L. //Macromolecules. – 2002. – V.35.- P.9975

231. Gallon B.J., Kojima R.W., Kaner R.B., Diaconescu P.L.//Angew. Chem., Int.Ed. – 2007. – V.46. – P.7251.

232. Tseng R.J., Huang J., Ouyang J., Kaner R.B., Yang Y.// Nano Lett. – 2005. – V.5. – P.1077.

233. Xu P., Zhang B., Mack N.H., Doorn S.K., Han X., Wang H.-L. Synthesis of homogeneous silver nanosheet assemblies for surface enhanced Raman scattering applications //J. Mater. Chem. – 2010. – V.20. – P. 7222-7226

234. Ni Y., Jin L., Zhang L., Hong J. Honeycomb-like Ni@C composite nanostructures: synthesis, properties and

applications in the detection of glucose and the removal of heavy-metal ions //J. Mater. Chem.- 2010. – V.20. – P. 6430-6436

235. Caseri W. Color switching in anocomposites comprising inorganic nanoparticles dispersed in a polymer matrix // J. Mater. Chem.. – 2010. – V.20. – P. 5582-5592.

236. Пахомов П.М., Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Рощина О.А., Комаров П.В. Супрамолекулярный гидрогель медицинского назначения на основе L-цистеина и ионов серебра//Высокомолекулярные соединения. Сер.А. – 2011. – Т.53. - №9. – С.1574-1581.

237. Zhang M., Zhang X., He X., Chen L., Zhang Y. Preparation and Characterization of Polydopamine-coated Silver Core/Shell Nanocables//Chemistry Letters. - V. 39. – 2010 .- No. 6. – P.552-553.

238. Yabu H., Koike K., Motoyoshi K., Higuchi T., Shimomura M. A Novel Route for Fabricating Metal-Polymer Composite Nanoparticles with Phase-Separated Structures//Macromol. Rapid Commun. - V.31.- Issue 14.–P.1267–1271.

239. Colloids and Collid Assemblies. F.Caruso., Wiley-VCH, Weinheim. – 2004

240. Zhang Q., Xu J.J., Liu Y., Chen H.Y.//Lab Chip. – 2008. – V.8. – P.352;

241. Goyal A., Kumar A., Patra P.K., Mahendra S., Tabatabaei S., Alvarez P.J.J., John G., Ajayan // Macromol.Rapid Commun. – 2009. – V.30. – P.1116.

242. Scott A., Gupta R., Kulkarni G. U. A Simple Water-Based Synthesis of Au Nanoparticle/PDMS Composites for Water Purification and Targeted Drug Release//Macromol. Chem. Phys.- 2010. – V. 211(15). –P. 1640–1647.

243. Lu Y., Yu M., Walker R., Ballauff M., Drechsler M. 'Nano-tree'-type spherical polymer brush particles as templates for metallic nanoparticles // Polymer. - 2006. - Vol. 47, № 14. - P.4985-4995.

244. Lu Y., Yu M., Drechsler M., Ballauff M. Ag nanocomposite particles: preparation, characterization and application // *Macromol. Symp.* - 2007. - Vol. 254. - P.97-102

245. Sharma A. K., Gupta B. D. Fibre-optic sensor based on surface plasmon resonance with Ag-Au alloy // *Nanotechnology.* - 2006. - Vol. 17, № 1. - P.124-131.

246. Zeng Q., Jiang X., Yu A., Lu G. M. Growth mechanisms of silver nanoparticles: a molecular dynamics study // *Nanotechnology.* - 2007. - Vol. 18, № 3. - P.035708

247. Sharma A. K., Mohr G. J. On the performance of surface plasmon resonance based fibre optic sensor with different bimetallic nanoparticle alloy combinations // *J. Phys. D. Appl. Phys.* - 2008. - Vol. 41. - P.055106.

248. Reinhard B. M., Siu M., Agarwal H., Alivisatos A. P., Liphardt J. Calibration of dynamic molecular rulers based on plasmon coupling between gold nanoparticles // *Nano Lett.* - 2005. - Vol. 5, № 11. - P.2246-2252.

249. van Hulst N. F. Light in chains // *Nature.* - 2007. - Vol. 448. - P.141-142.

250. Maynard A. D. Living with nanoparticles // *Nano Today.* - 2008. - Vol. 3, № 1-2. - P.64.

251. Hoet P. H., Bruske-Hohlfeld I., Salata O. V. Nanoparticles – known and unknown health risks // *J. Nanobiotechnology.* - 2004. - Vol. 2, № 12. - P.1-15.

252. Behra R., Krug H. Nanoparticles at large // *Nat. Nanotechnol.* - 2008. - Vol. 3. - P.253-254. 192 Scheringer M. Nanoecotoxicology: environmental risks of nanomaterials // *Nat. Nanotechnol.* - 2008. - Vol. 3. - P.322-323.

253. Искаков Р.М., Шмаков С.Н., Бектуров Е.А. Наночастицы серебра, включенные в матрицу гидрогеля//*Вестник КазНУ, серия химическая.* - 2010. - № 3(59).- С.193-195

254. Шмаков С. Н., Искаков Р. М., Жубанов Б. А., Бектуров Е. А. Оптические свойства композиционных материалов на основе поливинилпирролидона и наночастиц серебра // *Изв. НТО "Кахак".* - 2008. - № 1. - С.64-68.

255. Shmakov S. N., Yagovkina T. A., Iskakov R. M., Zhubanov B. A., Bekturov E. A. Synthesis and properties of silver nanoparticles stabilized by polymers // Abstr. III Int. Workshop "Specialty polymers for environment protection, bio-, nanotechnology and medicine". - Almaty, 2008. - P. 14.

256. Шмаков С. Н., Искаков Р. М., Жубанов Б. А., Бектуров Е. А. Влияние природы соли на свойства композиционных материалов на основе поливинилпирролидона и наночастиц серебра // Изв. НАН РК, Сер. хим. - 2008. - № 4. - С.54-58.

257. Шмаков С. Н., Яговкина Т. А., Искаков Р. М., Жубанов Б. А., Бектуров Е. А. Влияние растворителей на формирование наночастиц серебра в композиционных материалах на основе поливинилпирролидона // Вестник КазНУ, Сер. хим. - 2008. - № 2. - С.253-257.

258. Бектуров Е. А, Искаков Р. М., Шмаков С. Н. Наночастицы серебра в гидрогелях // Вестник КазНУ. – Сер.хим. – 2010. - №3. – С.193-196

259. Шмаков С. Н., Искаков Р. М., Жубанов Б. А., Бектуров Е. А. Синтез наночастиц меди, кобальта и никеля в растворах поливинилпирролидона // Материалы 5-го Межд. Симп. "Физика и химия углеродных материалов/Наноинженерия". - Алматы, 2008. - С.75-77.

260. Бектуров Е. А., Шмаков С. Н., Искаков Р. М. Влияние молекулярной массы и времени синтеза на размер наночастиц серебра//Изв.НТО КАХАК. – 2010. - №5(30). – С.24-26.

261. Shmakov S. N., Iskakov R. M., Bekturov E. A., Zhubanov B. A. Preparation of poly(vinylpyrrolidone)-based composites containing silver nanoparticles // Abstr. int. conf. "Macromolecular Complexes-12". - Fukuoka, Japan, 2007. - abstr. 2Pa07.

262. Iskakov R. M., Shmakov S. N., Bekturov E. A. New polymeric composites containing silver nanoparticles: syntheses and thermal properties // Abstr. 8th Int. Symp. on polyimides & high performance materials. - Montpellier, France, 2008. - abst. C29-P.56.

263. Bekturov E. A., Iskakov R. M., Shmakov S. N. Polymer Hydrogel Containig Silver Particlars //Abstr. of 1 FAPS Polymer Congress.- Nagoya, Japan. – 2009.

264. Бектуров Е.А. Влияние условий синтеза на размеры наночастиц металлов//Матер.межд.научно-практ.конфер. «Нефтехимия и химические технологии». Алматы, 2012. – С.18-20.

265. Бектуров Е.А. Синтез и свойства наночастиц металлов в растворах полимеров //Матер. междунар. научно-практ. конфер. «Инновационные достижения в химической науке и химической технологии». Павлодар. – 2011. – С.8-12.

266. Nogi M., Iwamoto S., Nakagito A.N., Yano H. Adv.Mater. 2009, V.21, P.1595-1598.

267. А.А.Каипова, Ж.Е.Ибраева, Г.С.Татыханова, С.Е.Кудайбергенов Перспективы использования стабилизированных полимерами наночастиц серебра и золота в полиграфии //Материалы республиканской научно-практической конференции «Развитие науки и перспективных технологий», 8-9 декабря 2009, г.Астана

268. А.А. Каипова, Г.С. Татыханова, Ж.Е. Ибраева, М.А. Асаубеков, С.Е. Кудайбергенов Получение наночастиц серебра и возможности их использования в полиграфии. Вестник КазНТУ, 2010, №1, С.198-203.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Переход экономики Казахстана на инновационный путь развития направлен на достижение максимальной производительности, конкурентоспособности и развитии человеческого капитала. Однако, несмотря на устойчивую тенденцию роста инвестиции в науку и инновации, предпринятые в последние годы, Казахстан, к сожалению, продолжает заметно отставать от мировых лидеров по основным показателям, определяющим уровень научно-технологического развития. В силу ограниченности интеллектуальных ресурсов и недостаточности материально-технического обеспечения, Казахстан пока не в состоянии развивать все направления в области наноматериалов и нанотехнологий, и в этом нет никакой необходимости. Чтобы изменить сложившуюся ситуацию и обеспечить конкурентоспособность национальной экономики в долгосрочном периоде, необходимо организовать процесс согласованного видения нанотехнологического будущего Казахстана. Для этого государство, бизнес, наука и гражданское общество совместными усилиями должны реализовать казахстанскую нанотехнологическую инициативу, исходя из отечественных приоритетов и сложившихся научных школ.

Преимущества нанотехнологии могут быть реализованы в максимальной степени при наличии общенациональной программы, объединяющей усилия исследовательских, промышленных и правительственных организаций на всех уровнях. Основные акценты этой программы должны быть направлены в первую очередь на поддержку долгосрочных научных исследований в области нанотехнологии, нацеленных на фундаментальные открытия новых явлений, процессов и материалов.

Приоритетными направлениями развития наноматериалов в рамках Национальной программы США являются нанокатализаторы, тонкая конструкционная керамика, высокопрочные сплавы, магнитные наносистемы, материалы с

особыми электрофизическими свойствами, наноструктурированные покрытия и углеродные наноматериалы. В странах ЕС (Германия, Великобритания, Италия, Швеция, Швейцария) – нанокатализаторы, полимерные и металлополимерные нанокомпозиты, жаропрочные сплавы, сплавы сверхбыстрого затвердевания. В Японии – конструкционная тонкая керамика, нанокомпозиты, углеродные и магнитные наноматериалы.

Учитывая особую важность нанотехнологических исследований, крайне необходимо нацелить общественные, научные и промышленные круги на модернизацию, для чего необходимо, в первую очередь, выработать единую общегосударственную стратегию в отношении организации исследований и подготовки «человеческих ресурсов». В условиях Казахстана должны быть быстро выделены основные направления развития наноматериалов и нанотехнологии и сформулированы основные научно-технические цели и показатели, т.е. создан своеобразный «Путеводитель», который позволил бы ориентироваться в ситуации и рационально распределять ресурсы и усилия. Характерной особенностью нанотехнологических исследований является необходимость организации тесного взаимодействия и сотрудничества между большим числом разнообразных организаций и учреждений. Это требует формирование новой, «кластерной» системы исследований и руководства проектами, при которой можно обеспечить быстрый и эффективный обмен информацией между организациями и учеными разных специальностей

На основе анализа литературных источников и форсайтных исследований попробуем обозначить некоторые ключевые направления, способные за короткий срок изменить техносферу и преобразить повседневную жизнь.

Топливный элемент – это устройство преобразования химической энергии в электрическую. Считается, что наиболее перспективны топливные элементы на полимерной электролитической мембране: они энергетически высокоэффективны и экологически безопасны. Для справки

укажем, что эффективность современных кремниевых фотоэлементов достигает 24% (при 0°C). Среди недостатков этих устройств отметим жесткость/хрупкость, ухудшение характеристик в ходе эксплуатации и высокая стоимость изготовления. В ближнесрочной перспективе появятся нанотехнологические изделия, например, органические фотоэлементы, более дешевые, с лучшими механическими характеристиками (гибкость), хотя и с худшей эффективностью (~5%).

Электрохимия/Топливные ячейки/Гальваника.

Технологии интеграции механизмов транспортировки твердого топлива и топливных ячеек в субмиллиметровом масштабе позволят создавать принципиально новые устройства при разработке систем. Например, появятся топливные ячейки с элементами из кристаллического графита, в которых подача топлива и реакции на электроде будут координированы с атомарной точностью. В настоящее время изучению молекулярных деталей основных физических процессов, протекающих в гальванических и топливных ячейках, посвящено большое число работ. Наноструктуры весьма перспективны для приложений в этой области.

Медицина. Прицельная доставка лекарств. Современный период времени характеризуется ростом числа микробных инфекций, в том числе, хирургических и послеоперационных во всех странах мира, независимо от их экономического развития. Появились микроорганизмы, устойчивые к большинству антибиотиков и антисептиков. В связи с развитием явления антибиотико-резистентности микробов, вновь наблюдается усиление интереса к препаратам серебра. Наиболее эффективными являются препараты ультрадисперсного серебра, проявляющие более высокий антимикробный эффект. Весьма перспективны для разработки препараты, содержащие наноразмерные частицы серебра, стабилизированные природными полимерами и инкапсулированные в матрицу полимерных гидрогелей. Нанопакетировка лекарственного препарата позволит оптимизировать процесс его

высвобождения, а распознавание «неправильных» клеток с помощью точных межмолекулярных взаимодействий гарантирует высвобождение лекарства только там, где оно действительно необходимо.

Биосовместимые материалы и искусственные ткани и органы. Формально исследования в этой области не требуют именно атомарной точности, однако понимание и моделирование процессов, происходящих на стыке живой и искусственной материи на молекулярном уровне, позволит существенно ускорить разработку коинически эффективных подходов.

Нанокатализаторы. Из всех современных направлений в области индустрии наносистем и наноматериалов, научное направление, связанное с наносорбентами, является наиболее близким на сегодняшний день к крупномасштабному промышленному освоению. Исследования по созданию наноразмерных каталитических систем в Казахстане развиваются в течение длительного времени, к настоящему времени имеются наработанные и защищенные патентами серия нанокатализаторов, которые необходимы для переработки углеводородного сырья, нефтехимического синтеза и создания новых лекарственных препаратов и биологически активных соединений. В рамках проводимых исследований казахстанскими учеными разработаны нанокатализаторы окисления углеводородов, для тонкого органического синтеза – получения феромонов (вредных для насекомых) и полупродуктов витаминов А, Е, К. Наноразмерные полимер-нанесенные катализаторы осуществляют процессы селективного окисления углеводородов и гидрирования сложных органических соединений в мягких условиях при температурах 20-50⁰С и атмосферном давлении водорода, что является перспективным в плане создания энергосберегающих безотходных технологий. Однако разработанные в лабораторных условиях оригинальные способы синтеза наночастиц металлов и нанокатализаторов не

удается довести до промышленного использования из-за технологической сложности или экономических соображений.

Нанокompозиты. Одним из перспективных направлений в науке о полимерах и материаловедении последних лет является получение полимерных материалов, обладающих комплексом улучшенных или новых свойств. К ним относятся новейшие типы функциональных материалов, называемых полимерными нанокompозитами, которые могут быть использованы в самых разнообразных отраслях применения полимерных материалов. Сочетание таких новых технологий, как наночастицы металлов и полимерные полупроводники обещает обеспечить получение эффективных и дешевых фотоэлектрических элементов. Нанокompозитные устройства, которые могут производиться недорогими методами, в состоянии обеспечить экономически более эффективную добычу солнечной энергии, чем обычные технологии. Можно надеяться, что солнечные батареи этого типа будут конкурентоспособны с традиционными источниками электричества.

Наносорбенты. Привлекательность наносорбентов по сравнению с традиционными молекулярными сорбентами и ионообменными материалами связана с возможностью многократного увеличения их сорбционной емкости и уменьшения на многие порядки характерного времени массообменных процессов за счет развитой поверхности таких материалов. Например, только лишь мономолекулярный адсорбционный слой на поверхности частиц размером 5 нм, неизбежно образующийся при внесении таких частиц в среду сорбируемого вещества, приводит к емкости порядка 10 ммоль/г, что превышает характеристики лучших промышленных сорбентов и ионитов. С другой стороны, переход от размеров частиц в 100 мкм к размерам в 10 нм приводит к уменьшению характерного времени диффузии через поверхности раздела фаз в 1 млн. раз.

Интеграция различных систем человека с электронными (информационными) сетями. Например,

встроенные чипы-анализаторы, посылающие через мобильный телефон на дистанционный пульт охраны здоровья информацию об уровне глюкозы в крови – это уже реализовано в некоторых странах в рамках мониторинга состояния здоровья престарелых граждан. Есть примеры успешной интеграции типа «кремниевый чип – нервная клетка», однако в реализации комплексного подхода связи всей нервной системы с электроникой пока еще остается много трудностей. В основном они связаны с недостаточным пониманием принципов организации информационной системы живого организма.

Нами на основе анализа массива литературных данных ближнего и дальнего зарубежья, а также собственных научных результатов выявлено, что в Казахстане вполне сформировалось новое научное направление – **полимер-протектированные и гель-иммобилизованные наночастицы металлов** – развитие на стыке химии полимеров, катализа и медицины, предполагающее быструю отдачу в кратко- и среднесрочной перспективе в области **нанокатализаторов, нанокompозитов и фармацевтических препаратов**.

Придавая материалам и системам принципиально новые качества, нанотехнология могла бы обеспечить прогресс практически во всех существующих областях деятельности (от автомобилестроения и компьютерной техники до принципиально новых методов лечения), а также, возможно, привести к появлению новых областей. Можно с уверенностью сказать, что в этом столетии нанотехнология станет стратегическим направлением развития науки и техники, что потребует фундаментальной перестройки существующих технологий, а также вызовет глубокие преобразования в организации систем энергоснабжения, охраны окружающей среды, транспорта, связи, вычислительной техники, науки и образования.