

Гибридные полимер-неорганические нанокомпозиты

А.Д.Помогайло

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

Впервые с единых позиций рассмотрены способы получения органо-неорганических нанокомпозитов, обсуждены основные проблемы развития этого нового направления материаловедения, возникшего на стыке науки о полимерах, коллоидной химии и физико-химии ультрадисперсного состояния. Проанализированы способы формирования композиционных материалов и полимер-неорганических сетчатых гибридов со взаимопроникающими сетками. Основное внимание уделено золь-гель-методам синтеза, в том числе темплатным процессам, протекающим в условиях строгой стереохимической ориентации реагентов, интеркаляции мономеров и полимеров в пористые и слоистые матрицы, их внутрикристаллическим и пост-интеркаляционным превращениям. Обсуждены методы синтеза и свойства металлополимерных полимолекулярных пленок Ленгмюра–Блоджетт — своеобразных супрамолекулярных ансамблей, включающих наноразмерные металло-содержащие частицы. Показана общность процессов образования органо-неорганических нанокомпозитов в объектах живой и неживой природы и рассмотрены области их применения.

Библиография — 566 ссылок.

Оглавление

I. Введение	60
II. Получение гибридных нанокомпозитов золь-гель-методом	61
III. Получение наногибридных материалов мультиметаллического типа золь-гель-методом	66
IV. Получение темплатных синтетических нанобиокомпозитов золь-гель-методом	70
V. Интеркаляция полимеров в пористые и слоистыеnanoструктуры	72
VI. Нанокомпозиты включения «халькогениды металлов – полимер»	75
VII. Металлополимерные пленки Ленгмюра – Блоджетт — самоорганизованные гибридные нанокомпозиты	76
VIII. Основные области применения гибридных нанокомпозитов	80
IX. Заключение	82

I. Введение

Наука о нанокомпозитах — классе композиционных материалов, характерной чертой которых является нанометровый размер их структурных элементов (частиц металлов и металлоидов, их оксидов, халькогенидов и т.п.) — возникла в последние годы на стыке различных областей знаний. Вероятно, впервые термин «нанокомпозиты» был предложен Ченгом в 1970 г.¹ В литературе для обозначения материалов, состоящих из органической фазы (полимера) и нанодисперсной минеральной фазы, чаще всего используют термины «гибридные нанокомпозиты», «наногибиды», «наноструктурные композиты», реже — «металломатричные композиты», «монофазные гибиды» и др. Если составной частью либо предшественником таких полимер-неорганических материалов являются полимеры биологического происхождения, то используют термин «нанобиокомпозиты».

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

Область научных интересов: химия металломономеров и макромолекулярных металлокомплексов, физико-химия наноразмерных частиц и кластеров, гибридные наноструктурные композиции, катализ металлополимерными системами.

Дата поступления 10 января 1999 г.

Органическая фаза может захватывать металло содержащие частицы в своеобразную «ловушку» — оксополимерную сетку или полимерное звено. В качестве неорганических соединений-предшественников (прекурсоров) используют оксиды кремния, алюминия, титана, циркония, ванадия, молибдена, стекла, глины, слоистые силикаты и цеолиты, фосфаты и халькогениды металлов, оксихлорид железа, графит. Особый интерес представляют цеолиты (молекулярные сита), методы регулирования размеров пор которых хорошо известны. В качестве полимерной составляющей применяют не только карбоцепные, но и элементоорганические, как правило кремнийорганические, полимеры. В формирующихся нанокомпозитных материалах расстояния между сетками и слоями, образованными полимерными и неорганическими ингредиентами, размеры образующихся частиц, в том числе и металло содержащих — нанометровые.^{2,3}

Гибридные нанокомпозиты, как правило, проявляют синергизм свойств исходных компонентов, они отличаются повышенной механической прочностью и термостабильностью, обеспечивают оптимальный теплоперенос.^{4,5} В металломатричных композитах прочность и твердость мягких металлов, например алюминия, усилены. Эти материалы обладают хорошими термохимическими, реологическими, электрическими и оптическими свойствами.^{6–8} Их используют в качестве хроматографических носителей, мембранных материалов,⁹ оптических и магнитных материалов, компонентов полимерных композиций, носителей и катализаторов различных реакций (см. раздел VIII).

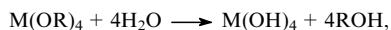
Существует множество способов получения нанокомпозитных материалов. Основные синтетические подходы (испарение атомарного металла с нанесением его на полимерные матрицы, полимеризация в плазме, вакуумное испарение металлов, термическое разложение прекурсоров в присутствии полимеров, восстановление ионов металлов различными методами, включая электрохимические и т.п.) были недавно обобщены в обзорах^{2,3}. Однако при получении гибридных нанокомпозитов этими способами бывает трудно достичь равномерного распределения ингредиентов, что приводит к неоднородности свойств материала. Наиболее распространены три основных метода: 1) золь-гель-метод; 2) интеркаляция полимеров и наночастиц в слоистые структуры (включая полимеризацию *in situ*) с использованием подходов, принятых в химии внутрикристаллических структур (системы «гость – хозяин»); 3) сочетание процессов полимеризации и формирования наноразмерных частиц (НРЧ), обеспечивающее гомогенное диспергирование неорганического компонента (часто являющегося специфическим наполнителем) в полимерной матрице.

В последнее десятилетие этим методам, особенно первому и второму, уделяется пристальное внимание. Активно изучаются свойства и методы синтеза металлополимерных пленок Ленгмюра – Блоджетт. Результаты исследования в этой области суммированы в целом ряде монографий и обзоров,^{10–34} а также в специальных выпусках журналов.^{35–37} Заметим, что с помощью описанных методов удобно получать нанокомпозиты, содержащие не только синтетические, но и природные, в том числе биологически активные макромолекулы. Такими способами на основе ферментов созданы биосенсоры, ферментные электроды и другие материалы, которые уже сегодня находят применение в биохимии, медицине, биотехнологии и технологиях охраны окружающей среды.

В настоящем обзоре предпринята попытка с единых позиций рассмотреть способы получения гибридных органо-неорганических нанокомпозитов и показать общность процессов их образования в объектах живой и неживой природы. Благодаря помощи коллег из разных стран, откликнувшихся на просьбу автора и приславших оттиски своих последних работ, в обзоре представлена новейшая информация; использованные литературные источники в основном относятся к последнему десятилетию.

II. Получение гибридных нанокомпозитов золь-гель-методом

С экологической точки зрения оптимальными являются бессточные способы получения композиционных материалов, в частности, золь-гель-метод (sol-gel или spin-on-glass process). Этот метод позволяет исключить многочисленные стадии промывки, так как в качестве исходных веществ используют соединения, не вносящие примеси в состав конечного продукта. Золь-гель-метод — удобный путь получения дисперсных материалов, часто называемых керамерами. Он основан на реакциях полимеризации неорганических соединений (формирование металлооксополимеров в растворах) и включает следующие основные стадии: 1) приготовление раствора, 2) образование геля, 3) сушка, 4) термообработка. Обычно исходными веществами служат аллоксиды металлов $M(OR)_n$ ($M = Si, Ti, Zr, VO, Zn, Al, Sn, Ce, Mo, W$, лантаниды и др., $R = Alk, Ar$), которые гидролизуются при добавлении воды; реакцию проводят в органических растворителях. Последующая полимеризация (конденсация) приводит к формированию геля. Например, при $n = 4$

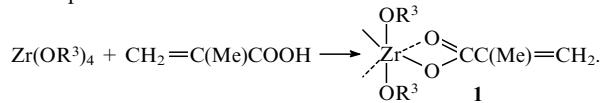


Иногда такой метод называют «одностадийным», поскольку обе реакции — и гидролиз, и конденсация — катализируются одним и тем же веществом (кислотой или основанием, а иногда нуклеофильным катализатором типа NaF).^{14,38} Подобные реакции с участием $Si(OR)_4$ известны давно; получение монодисперсных частиц TiO_2 гидролизом аллоксидов, вероятно, впервые было описано в работах^{39,40}.

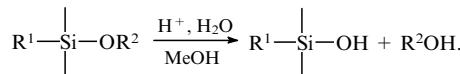
Разумеется, реальный процесс намного сложнее и проходит по многомаршрутному механизму. В качестве промежуточных соединений, как правило, образуются оксо-аллоколяты металлов $MO_n(OR)_m$, в том числе и полиядерные. Так, гидролиз $Ti(OR)_4$ протекает в две стадии:^{27,41} нуклеофильное замещение аллоксигруппы на гидроксильную и конденсация, в процессе которой формируются оксо- и гидроксо-мостики. Показано, что скорости этих реакций сопоставимы,⁴² выделены и охарактеризованы структуры $Ti_xO_y(OR)_{4x-2y}$ (см.⁴³). Контролируемый синтез гибридных нанокомпозитов на основе аллоксисиланов и аллоксидов циркония обычно проходит по следующей схеме.

Схема 1

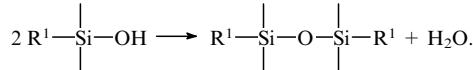
1. Образование комплекса 1



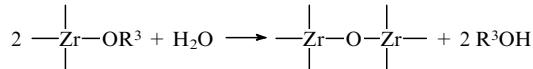
2. Гидролиз



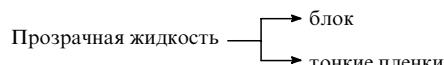
3. Конденсация с образованием латентной воды



4. Добавление комплекса 1, удаление свободной и латентной воды конденсацией



5. Добавление фотоинициатора



Существенное значение имеют условия протекания процесса: использование катализаторов, в том числе полимерного типа (например, полистиролсульфоновой кислоты⁴⁴); природа металла и аллоксигруппы (так, $Ti(OBu)_4$ гидролизуется почти в 150 раз медленнее, чем $Ti(OEt)_4$ (см.⁴⁵); использование аллоксидов смешанного типа, особенно с хелатными (β -дикетонатными, α - или β -гидроксиацидными, полиольными и др.) лигандами; степень ассоциации аллоксидов (например, в случае $[Ti(OEt)_4]_m$, $m = 2$ или 3); формирование в процессе гидролиза оксо- или аллоксокластерных структур (например, $Ti_{18}O_{22}(OBu)_{26}(acac)_2$). Реакционная способность аллоксидов $M^{IV}(OR)_4$ увеличивается в рядах:⁴⁶ $Si \ll Sn \text{ и } Ti < Zr < Ce$. В той же последовательности возрастают: ионный радиус атома M (соответственно 0.04, 0.06 и 0.064, 0.087, 0.102 нм), его координационное число (4, 6 и 6, 7, 8), а также степень его ненасыщенности (разность между координационным числом и валентностью 0, 2 и 2, 3, 4).⁴⁷ Однако первостепенное значение имеет соотношение $H_2O : M(OR)_4$ (γ). Так, в случае $VO(OPr^n)_3$ однородный прозрачный гель с аллоксидной полимерной сеткой образуется в *n*-пропаноле при $\gamma = 3$; если $\gamma > 100$, полученный гель приобретает совершенно иную структуру, не позволяющую формировать соединения включения. Кроме того, на образование геля влияют природа среды, концентрация исходного

раствора алcoxида, наличие стабилизатора, температура проведения реакции.^{48–50} Тепловые эффекты реакций гидролиза $Ti(OR)_4$ в ROH возрастают в интервале $\gamma = 0.2–1$ и далее практически не изменяются. Величина эффекта соответствует тепловому эффекту замещения одной алcoxигруппы на гидроксильную.⁵¹ Твердая фаза состава $TiO_x(OBu)_{4-2x} \cdot yBuOH$ была получена при гидролизе $Ti(OBu)_4$ в бутиловом спирте через промежуточное образование $TiO(OBu)_2$.^{45, 51} Значения x и y возрастают при повышении концентрации алcoxида титана в растворе. К сожалению, в экспериментальных работах уделяют мало внимания тому, как влияет природа растворителя (как правило, спиртов) на эти процессы. Известно, что гидроксилсодержащие соединения (например, $AlkOH$, HOH , R_3SiOH) способны активно участвовать в реакциях переэтерификации в системах



Существенное влияние на эти реакции оказывает природа металла и лиганда в алcoxидах.^{52–54} Так, $Ti(OPr^i)_4$ и $OV(OPr^i)_3$, часто используемые в качестве соконденсатов при получении нанокомпозитов золь-гель-методом,⁵⁵ играют роль катализаторов в реакциях переэтерификации тетраметокси- (ТМОС) и тетраэтоксисилианов (ТЭОС).

Таким образом, золь-гель-процесс включает гидролиз, полимеризацию (химически контролируемую конденсацию) гель-прекурсора, нуклеацию (образование зародышей) и рост частиц с их последующей агломерацией.^{56, 57} В качестве прекурсоров чаще всего используют ТМОС или ТЭОС, которые формируют силикагелевую структуру («хозяин») вокруг донанта («гость») и тем самым создают как бы специфическую клетку-ловушку. Нуклеация протекает через образование полиядерного комплекса, концентрация которого увеличивается, пока не достигается некоторое пересыщение, определяемое его растворимостью. С этого момента начинается рост зародышей, а новые уже не образуются. Другими словами, эти реакции аналогичны процессам формирования НРЧ в полимерах.² На стадии образования геля (желатинизации) можно проводить пропитку гелей ионами различных металлов.

Образующиеся оксополимеры имеют структуру ультратонкой пористой сетки с размерами пор 1–10 нм, подобную структуре цеолитов. Их удельная поверхность ($S_{уд}$) в зависимости от условий синтеза составляет 130–1260 $m^2 \cdot g^{-1}$, насыпная плотность равна 0.05–0.10 $g \cdot cm^{-3}$. Так, золь-гель-методом в присутствии ПАВ получены^{58, 59} молекулярные сита на основе оксидов кремния с различной структурой мезопор и $S_{уд} \sim 1000 m^2 \cdot g^{-1}$. Удельная поверхность порошка, полученного гидролизом $Ti(OEt)_4$, равна 200–300 $m^2 \cdot g^{-1}$, $S_{уд}$ продуктов гидролиза $Ti(OBu)_4$ сильно зависит от концентрации исходного раствора алcoxида и в случае, когда эта концентрация равна 1.0 моль $\cdot l^{-1}$, достигает 490 $m^2 \cdot g^{-1}$ (см.⁴⁵). Концентрированные, агрегативно устойчивые гидрозоли (содержащие до 40 мас.% TiO_2) могут быть получены⁶⁰ вторичным диспергированием ксерогелей, сформированных после сушки золя (содержание $TiO_2 \sim 85$ мас.%) при 100°C в течение 2 ч. Золь содержит кристаллические частицы TiO_2 , имеющие средний размер ~ 3 нм. Они представляют собой смесь двух полиморфных модификаций TiO_2 – рутила и анатаза с небольшим преобладанием последнего. Существенно реже образуется третья модификация – брукит. Монокристаллы фазы анатаза в таких системах часто являются метастабильными. Роль сушивающего агента могут выполнять соединения, включающие лабильную винильную, метакрилатную, эпокси- и другие группы (см. схему 1). Условия сушки, во время которой происходит удаление летучих компонентов, определяют текстуру продукта: при длительной сушке на воздухе из-за срастания частиц геля возможно образование грубодисперсных ксерогелей. Если подобрать условия, при которых

действие капиллярных сил исключено, формируются высокодисперсные аэрогели. Образование структуры и текстуры продукта завершается на стадии термообработки.^{10, 61–65}

Золь-гель-метод с использованием высокопористого силикагеля в полярном растворителе применяют для микрокапсулирования фотохромных флюоресцентных веществ,⁶⁶ сцинцилляторов,¹⁷ порфиринов. Золь-гель-матрицу для капсулирования получают совместным гидролизом $Si(OEt)_4$ – $Zr(OBu)_4$ и других алcoxидов;^{67–69} в ТМОС могут быть введены, например, азокрасители⁷⁰ для получения золь-гель-методом термостабильного материала, используемого в нелинейной оптике. Подобные системы (кроме биологически активных, см. раздел IV) в данном обзоре не рассматриваются, но по методу получения и структуре они сродни нанокомпозитам. Так, при внедрении в ксерогель метилметакрилата (ММА), в котором растворен органический краситель периленового типа, после термической или УФ-полимеризации получают соимпрегнированную композицию SiO_2 –полиметилметакрилат–краситель.^{71, 72} Разработана⁷³ техника сублимационного обезвоживания импрегнированных гелей, позволяющая избежать перераспределения подвижных компонентов в матрице в процессе сушки.

Золь-гель-материалы классифицируют по способу формирования и типам связей между органическим, элементоорганическим и неорганическим компонентами.¹⁷ Органические группы, введенные в $R_n^1Si(OR^2)_{4-n}$, выполняют две функции:^{74, 75} модифицируют сетку (ORMOSIL, organically modified silicates) и образуют сетку (ORMOCER, organically modified ceramics). Однако такая классификация пока не получила всеобщего признания. Низкопроцентные композиты содержат 2–30 об.% керамики, высокопроцентные – до 45–75 об.%. Так, материал под названием «резиновый ормосил» (на основе ТЭОС и полидиметилсилоксана с $M_w = 1700$) содержит более 70 об.% неорганического компонента.^{76, 77}

В основе классификации гибридных нанокомпозитов лежит тип межфазных взаимодействий между компонентами. Так, известны нанокомпозиты, микроструктура которых определяется наличием ван-дер-ваальсовых, водородных связей или гидрофильно-гидрофобных взаимодействий. Это, например, аморфные неорганические нанокомпозиты, полученные из кремний-, титан-, алюмо- или цирконийсодержащих оксополимеров, формирующихся *in situ* в среде растворимого органического полимера. По формальным признакам этот процесс представляет собой гомогенное формирование наноразмерного наполнителя в среде полимера. Для этого используют такие полимеры, как поли(*n*-бутилакрилат), полифосфазен, поливинилпирролидон (ПВПр), поли(*N,N*-диметилакриламид) и др.^{78–82} Альтернативным способом является внедрение полимера (или его прекурсора) в оксогель, сформированный при смешении алcoxидов металлов или их импрегнировании в поры сетки оксидного ксерогеля. В структуру нанокомпозитов другого типа органические молекулы либо полимеры внедряются в качестве «гостей».

Примером одностадийного формирования оксогеля и полимера служит золь-гель-полимеризация (в том числе электрохимическая) так называемых силанизованных мономеров – *N*–[3-(триметоксисилил)пропил]пиррола,^{83, 84} 2,5-бис(триметоксисилил)тиофена⁸⁵ и производных триметоксисилилферроцена.⁸⁶

Особое внимание уделяется гибридным сетчатым композитам, в которых органический и неорганический компоненты связаны ковалентными или ионными связями. Такие сетки обычно получают двумя способами: 1) в функционализованных соответствующим образом первичных сетках формируют вторичные сетки; 2) осуществляют одновременное формирование двух различных сеток (в том числе и взаимопроникающих) из молекулярных прекурсоров, имеющих

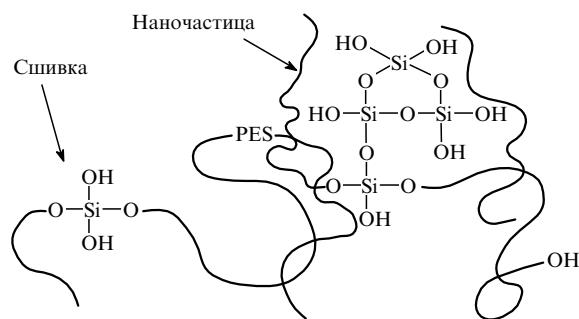
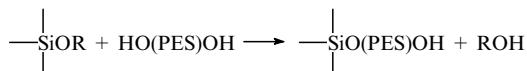


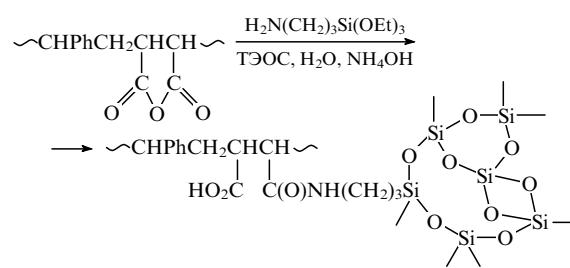
Рис. 1. Формирование гибридного нанокомпозита при взаимодействии PES и мостиковых групп $-\text{SiO}_2-$.

разную природу и вступающих в разные реакции (полиприсоединение, поликонденсация, метатезисная полимеризация, гидролиз-конденсация и т.п.). Исследования в этом направлении лишь начинают развиваться, число достоверных примеров реализации такого подхода невелико.^{87–89} Вначале пытались использовать растворы полимеров, однако при образовании геля происходило неконтролируемое разделение фаз и формирование неоднородного материала. Более однородные золь-гель-материалы получают⁹⁰ кислотно катализируемым гидролизом с одновременной конденсацией $\text{HO}(\text{PES})\text{OH}$ (PES — поли(эфирсульфон)) и ТЭОС или ТМОС в ДМФА.



Между неорганическими и полимерными составляющими существует глубокое взаимодействие: поли(эфирсульфоновые) цепи сшиты звеньями $-\text{SiO}_2-$, конденсация которых приводит к формированию наночастиц (рис. 1).⁹¹

Связывание ТЭОС, дистоксидиметилсилана или их смеси с сульфогруппами перфторалкилсульфонатных иономеров Нафцион (комерческое название «Nafion»), в которых группировки SO_3H^+ образуют кластеры размером 3–5 нм, приводит к формированию гибридного гетерогенного материала Nafion/ SiO_2 (Nafion/ORMOSIL).^{92–96} Исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии показали, что широкий эндотермический пик при 215°C исходного Nafion H^+ смещается в область более низких температур при изменении соотношения компонентов реакционной смеси. Это связано с протеканием конденсации между сульфогруппами Nafion и силенольными группами. В ходе золь-гель-процесса с участием ТЭОС и сополимера стирола с малеиновым ангидридом в присутствии связующего агента — (3-аминопропил)триэтиоксисилана — также наблюдалось образование ковалентной связи между полимерными и неорганическими компонентами.⁹⁷ При этом формировались частицы с размерами < 20 нм.



Золь-гель-методом, исходя из SiO_2 и сополимера метилметакрилата с 3-(триметоксисилил)пропилметакрилатом, получена серия монолитных гибридных материалов, содержание неорганического компонента в которых составляет 23–100 об.%.^{98,99}

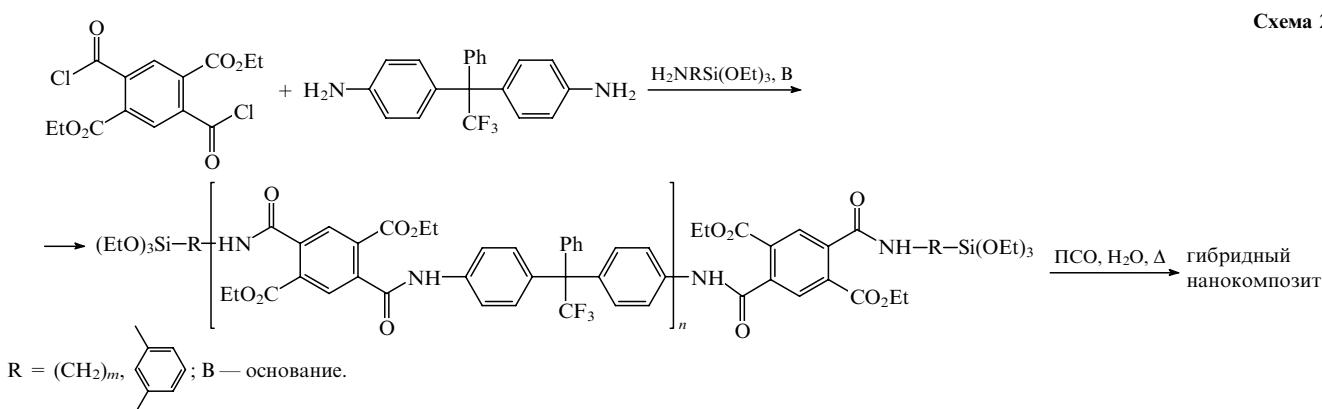
Полиимидные композиционные материалы, включающие наноразмерные частицы SiO_2 или TiO_2 , обладают высокой механической прочностью благодаря способности формировать трехмерные неорганические сетки.^{100,101} Для получения полиимид-полисилесквиоксановых[†] композитов проводят, например, конденсацию 1,1-бис(4-аминофенил)-1-фенил-2,2,2-трифторэтана с производным пирромелитового ангидрида и аминофенилтриметоксисиланом (с одновременной имидацией при 250–350°C).^{104–107} При этом получают пленки гибридных нанокомпозитов, содержащие 32–70% гомогенно диспергированного SiO_2 с размером частиц 0.5–7 нм (схема 2). Композиции полиамид- SiO_2 готовят *in situ*, супендируя при высокой температуре наночастицы SiO_2 (иногда предварительно модифицированные аминомасляной кислотой) в полимеризующемся ε -капроламиде.^{108,109} Такой подход обеспечивает гомогенное распределение SiO_2 , за счет чего улучшаются механические свойства нанокомпозитов, повышаются температура стеклования и скорость кристаллизации.

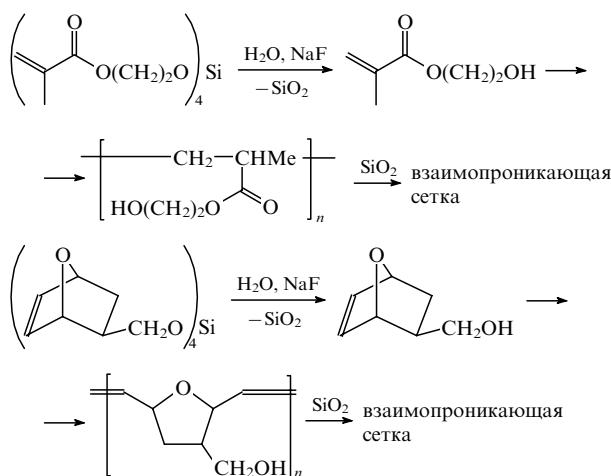
Подобные нанокомпозиты получены¹⁷ и на основе аналогов полиимидов — полиоксазолинов, в том числе содержащих триэтиоксисилановые группы.^{110–112}

Оптимальным способом синтеза гибридных нанокомпозитов SiO_2 -полимер, обладающих минимальной усадкой, оказалась метатезисная полимеризация с раскрытием цикла и свободнорадикальным присоединением циклических спиртов.^{31,113–115} Синхронное формирование взаимопроникающих сеток происходит в результате одновременного протекания реакций полимеризации и гидролиза алкооксида кремния под действием нуклеофильного катализатора NaF с последующей конденсацией.

[†] Полисилесквиоксаны (ПСО) — класс трехмерных кремнийорганических олигомеров общей формулы $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ с неорганическим кубическим ядром Si_8O_{12} . Они обладают полиздрической структурой с различной степенью симметрии и являются ключевыми интермедиатами при формировании различных нанокомпозитов (см., например,¹⁰²). Так, недавно описаны¹⁰³ синтез и свойства высокоэластичных материалов, полученных сополимеризацией 4-метилстирола и олигомерных силесквиоксановых макромеров.

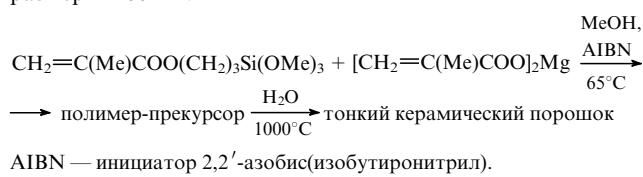
Схема 2





Как известно, золи — термодинамически нестабильные системы с высокой свободной поверхностной энергией. Их необходимо стабилизировать особым способом, например, управляя величиной pH системы. При использовании золь-гель-метода стабилизацию НРЧ или их прекурсоров проводят за счет адсорбции на поверхности золя специальных молекул-мономеров.^{116–119} Так, карбоновые кислоты (в том числе и полимерные^{106, 120}) прочно связываются с поверхностью частиц SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 или Al_2O_3 ; амины специфически адсорбируются на металлоочастицах Pd или Au ; еще более специфическими реагентами для Au являются тиолы. При использовании бифункциональных молекул, содержащих помимо гидролизуемых силановой или ZrOR -групп еще и двойную связь (см. схему 1), после проведения контролируемого гидролиза получают соответствующие прекурсоры. Они включают частицы ZrO_2 размером ~ 2 нм, способные сополимеризоваться, например, с метакриловой кислотой (МАК), одновременно выполняя роль поверхностного модификатора, благодаря наличию в ней двойной связи. Алкоксид $\text{Zr}(\text{OR})_4$ легко подвергается гидролизу, при прямом проведении которого выпадает осадок $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, не пригодный для приготовления гомогенного композиционного материала. В сильнокислых средах на поверхности этих частиц имеется рыхлый гидратированный гель-слой,

вносящий существенный вклад в агрегативную устойчивость.¹²¹ Полагают,¹²² что он обеспечивает возможность повторной пептизации ZrO_2 из ксерогеля. При связывании с МАК $\text{Zr}(\text{OR})_4$ гидролизуется медленнее, поэтому в присутствии латентной воды происходит образование хорошо диспергируемых НРЧ ZrO_2 . Силаны, модифицированные МАК, сополимеризуются, при этом полученный кремнийсодержащий полимер используют как матричный материал для наноразмерных циркониевых частиц (рис. 2).⁷⁶ Удобным методом синтеза таких нанокомпозитов является дисперсионная сополимеризация мономеров, содержащих триалкоксисилильные группы.^{123–127} Так, при статистической сополимеризации кремний-магниевых мономеров образуются бусинки размером 100–500 нм, из которых нагреванием до 1000°C в присутствии влажного воздуха удаляют органические вещества; конечные частицы имеют размер ~ 100 нм.¹²⁸



Получен⁷⁶ нанокомпозитный материал на основе метакрилосиланов. При взаимодействии эквимольных количеств $\text{Zr}(\text{OR})_4$ и МАК образуется продукт, который смешивают с предварительно гидролизованным и конденсированным в присутствии 0.5 М HCl силаном и добавляют H_2O . В образовавшуюся смесь вводят фотоинициатор и спирт для регулирования вязкости и погружают в нее подложку, нанося тонкую пленку фоточувствительного материала.

Гибридные нанокомпозитные материалы получают из металлоксодержащих мономеров, таких как алкоксипроизводные Ti и V общей формулы $\text{Ti}(\text{OR}^1)_3(\text{OR}^2)$ (см.¹²⁹) или $\text{OV}(\text{OR}^1)_{3-n}(\text{OR}^2)_n$ (см.¹³⁰), где OR^2 — остаток монометакрилового эфира этиленгликоля, фурфурилового спирта, 1,1-диметилпент-4-ен-2-ин-1-ола, пропаргилового и других непредельных спиртов, способных к полимеризации. Радикальная полимеризация металломономеров приводит к образованию полимеров, в боковой цепи которых находятся алкоксигруппировки титана¹³¹ или ванадия.¹³² При взаимодействии МАК с алкоксипроизводными титана образуются металломономеры $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{COO}]\text{Ti}(\text{OR})_3$ ($\text{R} = \text{Et}$, CH_2Bu^1 , Bu^1).¹³³ На их основе посредством свободнорадикальной сополимеризации с MMA либо этерификации полученного при этом сополимера и тетраалкоксида титана созданы нетоксичные, самополирующиеся и незагрязняющиеся покрытия.¹³⁴

В одну стадию совместным контролируемым гидролизом (по существу, соконденсации) $\text{Si}(\text{OEt})_4$ и $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_2(\text{acac})_2$ получают политетаносилоксаны.¹³⁴ При этом образуется лестничный полимер, содержащий звенья $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ и $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$. Их соотношение зависит от условий синтеза и может достигать 10:1. Оно определяет время гелеобразования и возможность формирования волоконной керамики при отжиге материала (500–900°C).¹³⁵ Более детально структура, механизм роста и свойства силоксановых композитов, содержащих кремниевую, титановую, а также смешанную титанокремниевую фазы (в том числе и получаемых *in situ*) рассмотрены в обзоре¹³⁶.

Золь-гель-методом получают¹³⁷ титано-кремниевые нанокомпозиты на основе перфторсульфонатных иономеров, а также НРЧ размером 10–50 нм (из $\text{Ti}(\text{OR})_4$ и $\text{Zr}(\text{OR})_4$), помещенные в матрицы сополимера стирола и 4-винилфенола,¹³⁸ и др. Эти же подходы могут быть использованы для активации поверхности полимеров, например перфторированных (типа политетрафторэтилена (ПТФЭ) или сополимеров тетрафторэтилена с гексафтпропиленом

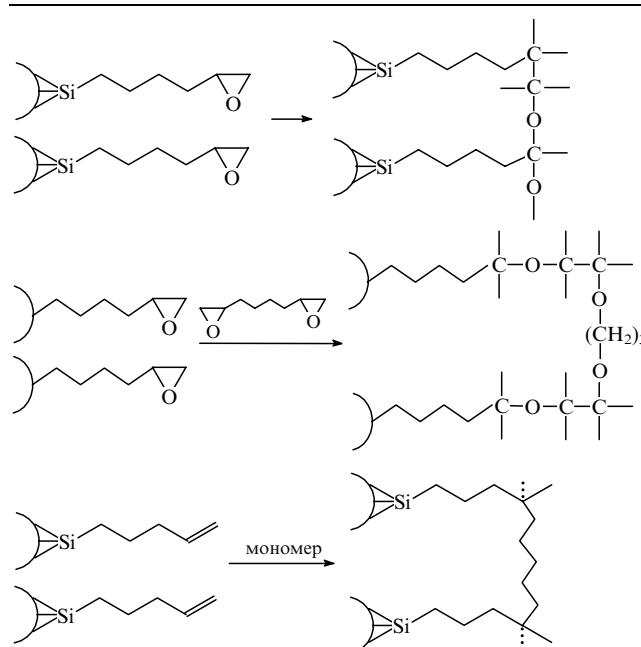


Рис. 2. Использование функционализированных силанов для сшивки органических и неорганических компонентов системы.

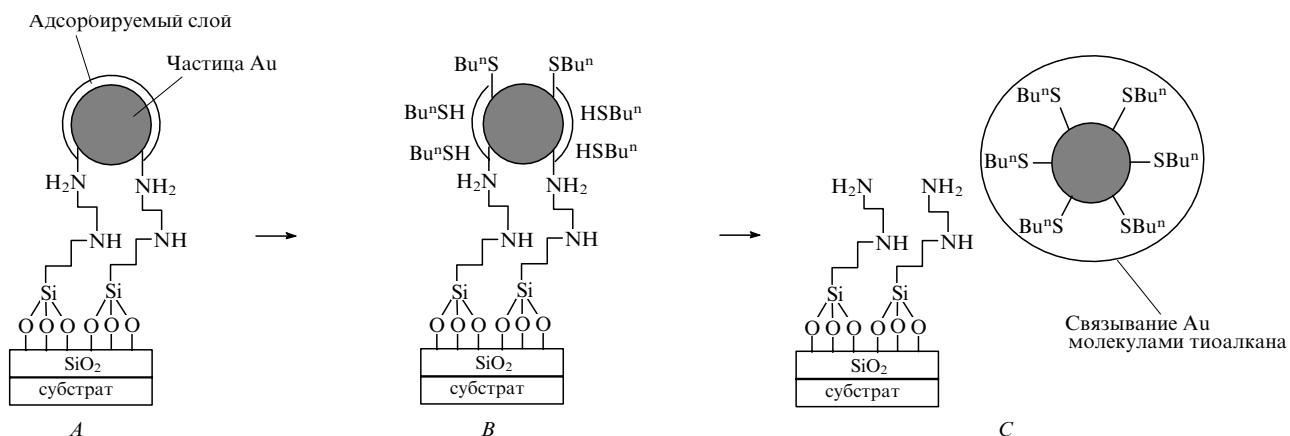


Рис. 3. Получение гибридных материалов с использованием обратных мицелл: A — иммобилизация коллоидных частиц Au, B — обмен молекулами алкантиола и разрыв связей Au — NH₂, C — быстрое возобновление слоя при полном связывании частиц Au.

ном), их обработкой SiCl₄ с последующим проведением контролируемого гидролиза.^{139, 140}

Алcoxиды металлов (в основном титана и кремния) используют как сшивающие реагенты для многих природных полимеров (полисахаридов, производных целлюлозы, растительных масел и др.).^{141, 142} Эти полимеры содержат высокоактивные гидроксильные группы, способные *in situ* формировать оксополимеры. Органические сетки образуются также при взаимодействии (Pr⁴O)₂TiCl₂ и низкомолекулярных соединений, содержащих несколько гидроксильных групп (например, антраценбис(резорцинола) и его производных).¹⁴³

Удобный способ получения телехелевых полимерных сеток — соконденсация макромеров, содержащих триаллоксисилильные группы, с наиболее известными полимерами (модифицированным полистиролом (ПС), полиоксазолином, полииimidом, полиэтиленгликолем (ПЭГ), полиэфиркетонами, полиметилметакрилатом, производными политетраметиленоксида).^{106, 144–150}

Для получения нанокомпозитных материалов также широко используют введение высокодисперсного SiO₂ в полимеризующуюся систему. Хотя эта проблема и выходит за рамки настоящего обзора, все же приведем несколько наиболее показательных, на наш взгляд, примеров. Так, обладающие большой удельной поверхностью сферические частицы SiO₂ в водных средах действуют как особые диспергирующие агенты. Таким способом в системах полианилин–SiO₂ или полипиррол–SiO₂ формируются частицы композита малиноводобной формы с размерами 100–300 нм.^{151–156} В ходе полимеризации, инициированной окислительно–восстановительной системой FeCl₃·6H₂O–(NH₄)₂S₂O₈, в образующийся полипиррол вводят частицы SiO₂ не только сферической, но и волокнистой формы.¹⁵⁷ При варьировании соотношения SiO₂:полипиррол размер частиц изменяется в пределах 80–200 нм.

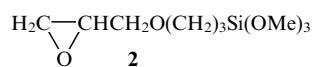
Используемые в литографии композиты на основе SnO₂ получают при проведении окисления и сшивки в пленках.^{158, 159} В качестве прекурсора SnO₂ применяют оловосодержащие полимеры (например, поли(4-[глицидинил]метил)стирол),¹⁶⁰ его синтез описан в работах^{161, 162}. Фотооблучение и последующий пиролиз на воздухе полимеров приводят к одновременному формированию частиц SnO₂ и полимерной сетки, в которую они включаются. При этом происходит разрыв связей C–Sn с образованием радикалов бензильного и триметилстанильного типов; первые из них реагируют с кислородом воздуха на поверхности пленки, вторые рекомбинируют с образованием сеток.

Гибридные нанокомпозиты на основе НРЧ Au (см.¹⁶³) и TiO₂ (см.¹⁶⁴) получают также с использованием обратных мицелл. Поверхностно-активное вещество (например, ди-

додецилдиметиламмонийбромид) добавляли в толуол, в результате чего образовывались обратные мицеллы, в которые вводили AuCl₃ и прекурсор геля — ТЭОС. В качестве восстановливающего агента использовали систему LiBH₄–ТГФ. При дальнейшем гидролизе и конденсации образовывались вкрапленные во влажный гель частицы Au. Их размер зависит от соотношения H₂O:Si и концентрации ПАВ. Коллоидные частицы золота после иммобилизации на поверхности высокодисперсного SiO₂ с помощью бифункционального аминосилана (MeO)₃Si(CH₂)₃NH(CH₂)₂NH₂ (см. обзор¹⁷) стабилизируют додекантиолом.¹⁶⁵ При их последующей обработке тиолом связь с SiO₂ рвется и частицы становятся подвижными; повторение актов иммобилизации–стабилизация приводит к росту двумерных высококоупорядоченных слоев толщиной ~10 нм, в которых частицы связаны воедино (рис. 3).

Для получения обратных мицелл лучше всего использовать натриевую соль бис(2-этилгексил)сульфоянтарной кислоты (АОТ).¹⁶⁶ Например, Ti(OPr)₄ растворяют в обратных мицеллах, образованных изооктаном и АОТ и содержащих расчетное количество воды. При этом алcoxид медленно диффундирует в мицеллы, гидролизуется и конденсируется в них как в микрореакторах. Этим способом получали наночастицы TiO₂, которые экстрагировали и дисперсировали в растворе фторированного полииимида. При нанесении композита полимер–TiO₂ на стеклянную пластинку и последующей термообработке (30 мин при 300°C в атмосфере N₂) был сформирован оптический пленочный волновод. Таким образом, одним из преимуществ получения этих нанокомпозитов в растворе полимера является возможность формирования прозрачных пленок (при этом не образуются желтые комплексы титана). Термическая стабильность описанных материалов (4% TiO₂) почти такая же, как и исходного полимера. Это свидетельствует о том, что пропитка TiO₂ практически не изменяет термических характеристик полимера-«хозяина». В некоторых случаях для образования полимер–неорганического нанокомпозита достаточно простого смешения ингредиентов — раствора полииимида и золь–гель–прекурсора, — приводящего к разделению фаз.

Образовывать сетки могут также соединения с эпоксисилилановыми группами.^{167–170} Так, алcoxисилан **2** является связующим, обеспечивающим совместимость ТЭОС с поликислотами.^{167, 168}



В полученных золь–гель–методом гибридных нанокомпозитах на основе SiO₂ и сополимера этиленоксида с эпихлоргидрином соотношение компонентов находится в пределах

71 : 29 – 29 : 71; в растворе полимера в ТГФ при проведении кислотной конденсации ТЭОС формируется неорганическая сетка.^{171, 172} Для получения подобных сеток можно также использовать аллоксипроизводные алюминия.

Исследованы морфология и фрактальная структура этих материалов. Известно,¹⁷³ что структура агрегатов характеризуется фрактальной размерностью D ($1 \leq D \leq 3$), которая может иметь смысл показателя степени в уравнении, связывающем массу частиц M с их характерным размером R ,

$$M \approx R^D.$$

Для поверхностных фракталов с однородной плотностью $D = 3$. Самоподобие, или масштабная инвариантность фрактального агрегата означает, что на сколь угодно протяженном участке структура агрегата в среднем не меняется и любая его часть похожа на агрегат в целом. Если речь идет о поверхности, то D , равное 2, соответствует гладкой поверхности, а D , равное 3, отвечает максимальной шероховатости.

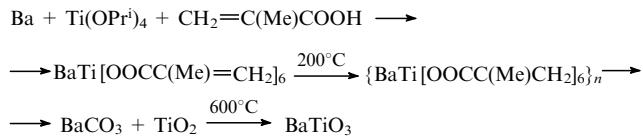
Сопоставлены рассчитанные различными методами фрактальные размерности полимерных и коллоидных образцов аэрогельного TiO_2 с высокой S_{ud} (приготовленных золь-гель-методом и высущенных CO_2 в сверхкритическом состоянии). Они практически одинаковые (2.6–2.8), коллоидные частицы имеют лишь ненамного менее регулярную фрактальную поверхность, чем полимерные аэрогели.¹⁷⁴ Это означает, что на наноразмерном уровне морфология определяется на ранних стадиях процесса и мало зависит от условий синтеза, тогда как на мезоуровне решающее влияние на морфологию оказывают именно условия синтеза.

Изучение конденсации ТЭОС в сетке полисилоксана показало,^{14, 136} что типичные для растворов фрактальные модели не обнаруживаются при полимеризации в матрице. Благодаря большим молекулярным массам матрицы и формирующемуся полимера энтропия смеси уменьшается, что приводит к фазовому разделению. Чтобы система не разделялась на фазы, необходимы определенные условия, однако при концентрации $SiO_2 > 5\%$ фазовое разделение происходит всегда, что увеличивает механическую прочность композитов. При осаждении наночастиц TiO_2 *in situ* наблюдалось образование предельно крупных доменов (до 5% наполнения), прочность таких нанокомпозитов уступала прочности систем с SiO_2 .¹⁷⁵

Следует особо отметить использование золь-гель-метода для осуществления «темплатных синтезов»: нанокомпозиты формируются путем «сборки» из компонентов в условиях строго определенной стереохимической ориентации реагентов. Такие условия и прежде всего малый реакционный объем (из-за чего возможно более тесное, чем в растворе или в твердой фазе, сближение реагирующих молекул) способствуют протеканию так называемого «мягкого» темплатного синтеза, при котором «сборка» происходит в нормальных условиях (иногда уже при комнатной температуре). Этим способом получены,¹⁷⁶ например, трубчатые полупроводниковые наноструктуры на основе TiO_2 (из $Ti(OPr^i)_4$), коммерческие темплатные мембранны на основе Al_2O_3 с диаметром пор 22 и 200 нм,¹⁷⁷ волокнистые структуры на основе ZnO (из ацетата цинка¹⁷⁸) и WO_3 .¹⁷⁹ Такие материалы — превосходные фотокаталитаторы. Более подробно темплатный синтез описан в разделе V. Темплатный золь-гель-синтез в волокнах, в нанотрубках или в микро- и нанопористых мембранных детально рассмотрен в работе¹⁸⁰. С его помощью были получены волокнистые электродные материалы на основе V_2O_5 ,¹⁸¹ полупроводниковые оксидные материалы, такие как MnO_2 ,¹⁸² Co_3O_4 ,¹⁸³ ZnO , WO_3 и др. Темплатный синтез тубулярных наноструктурных композитов типа полупроводник — проводник (в виде нанотрубок или нанопроволок) проводят¹⁷⁶ на основе TiO_2 в порах Al_2O_3 с последующей полимеризацией мономеров.^{184, 185}

III. Получение наногибридных материалов мультиметаллического типа золь-гель-методом

Анализируемым методом могут быть синтезированы нанокомпозиты на основе керамики гетерометаллического типа, например перовскита со структурой ABO_3 . Такие материалы (в основном пленочные, эпитаксиально ориентированные) обладают специфическими ферро-, пьезо- и пироэлектрическими свойствами и широко применяются в электронике и оптоэлектронике.¹⁸⁶ Встречающийся в природе минерал перовскит — $CaTiO_3$ — имеет псевдокубическую кристаллическую решетку. Перовскиты, например $PbTiO_3$, обычно получают, прокаливая при температурах выше 600°C измельченную в вибромельнице смесь PbO и TiO_2 (синтез *ex situ*). Однако PbO токсичен и присутствие его фазы в конечном продукте нежелательно. Золь-гель-технология получения перовскита $PbTiO_3$ свободна от этих недостатков.¹⁸⁷ Смесь $Ti(OPr^i)_4$, $Pb(AcO)_2 \cdot 3H_2O$, этиленгликоля и лимонной кислоты в соотношении 1 : 1 : 40 : 10 перемешивают при 50°C. Далее проводят полимеризацию полученных цитратных комплексов металлов при 130°C и пиролиз при 300°C. Образующийся порошкообразный прекурсор прокаливают на воздухе в течение 2 ч при 400–600°C и получают тонкие пленки $PbTiO_3$, сохраняющие свойства блочного материала. Различные варианты золь-гель-синтезов $PbTiO_3$ подробно описаны в литературе. Так, исследованы полимерные пленки, полученные при смешении $BaTiO_3$ с растворами или с расплавами полимеров,^{188, 189} однако в этом случае происходит негомогенное распределение частиц и их агломерация. Предложен¹⁹⁰ альтернативный гидротермальный способ синтеза таких нанокомпозитов: частицы $BaTiO_3$, полученные из $Ba(OH)_2$ и титандиизопропоксида бис(этилацетоацетата) при температурах < 100°C, выращивают в полимерной матрице (в блочном сополимере полибутиадиен — полистирол и др.).¹⁹¹ Потенциально материалы такого типа могут служить компонентами проводящих композиций (см., например,¹⁹²). Структурно однородные нанокомпозиты $BaTiO_3$ получают только золь-гель-методом.¹⁹³ Один из вариантов его проведения — твердофазная полимеризация металлоорганических прекурсоров с последующим пиролизом.¹⁹⁴



Полимеризацией получают¹⁹⁵ также $BaSnO_3$ со структурой перовскита. Синтез проводят аналогично синтезу $PbTiO_3$ (см. выше), но при других температурах, в качестве исходных веществ используют $BaCO_3$, $SnCl_2 \cdot 4.5H_2O$, этиленгликоль и лимонную кислоту в соотношении 1 : 1 : 40 : 10. Золь-гель-методом получают и другие многокомпонентные керамики типа перовскита: $SrTiO_3$, $NdAlO_3$, $SrBi_2Ta_2O_9$, сверхпроводящую керамику $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (см. ниже). Его использование для синтеза таких материалов (применение металлохелатов, разложение металлоорганических предшественников) подробнее описано в работе¹⁹⁶. Здесь отметим лишь возможность получения таким способом однофазных тонких пленок $KTiOPO_4$, обладающих замечательными оптическими свойствами и высокой термической стабильностью. В качестве прекурсоров используют $Ti(OEt)_4$, $KOEt$ и различные источники фосфора (($EtO_2P(O)(OH)$, $(EtO)P(O)(OH)_2$, $P(OH)_2Me$, $P(OMe)_3$ и т.п.), оптимальным из которых является $(Bu^nO)_2P(O)(OH)$.¹⁹⁷

К группе полиметаллических нанокомпозитов можно отнести гетерополиметаллаты типа кислот Кеггина $H_3PW_{12}O_{40}$ и $H_4SiW_{12}O_{40}$, включенные в органо-неорганиче-

ские структуры.^{17, 117} Они обладают хорошими электрохимическими свойствами и потенциально могут быть использованы в голограмии. Нанокомпозиты на их основе получают двумя путями: смешением полиметаллатов (сферы диаметром ~ 1 нм) с ТЭОС (соотношение (2–6):10) и тетраэтиленгликолем или же введением их в органосилианы.

Специфические кластеры — оксометаллаты, содержащие звенья $W-O-Si$, которые включены в боковую цепь полимера, — синтезированы взаимодействием замещенного трихлорсилана $RSiCl_3$ ($R = CH_2=CH$, $CH_2=CHCH_2$, $CH_2=C(Me)CH_2$, $CH=CHPh$) с полианионом $K_4SiW_{11}O_{39}$. При этом образуются кластерсодержащие мономеры состава $[SiW_{11}O_{40}(SiR_2)_2]^{4-}$ (см.¹⁷). Полимеризацию проводили под действием радикальных инициаторов; продукты охарактеризованы различными методами, в том числе ЯМР ^{13}C и ^{29}Si . Выход полимера и длина цепей зависят от реакционной способности непредельных групп R и увеличиваются в ряду $CH_2=CH \ll CH_2=CHCH_2 < CH_2=C(Me)CH_2 < CH=CHPh$. Схематическая структура этого полимера представлена на рис. 4. Описано также получение оксокластеров переходных металлов $Nb_4(\mu_2-OMc)_4(\mu_2-O)_4(OPr^i)_8$, $Ti_6O_4(OEt)_8(OMc)_8$ (OMc — метакрилат) и $Zr_{10}(\mu_4-O)_2(\mu_3-O)(\mu_3-OH)_4(\mu_2-OPr^i)_8 \cdot (\mu_2-OPr^i)_{10}(AllylAc)_6$ ($AllylAc$ — аллилацетоацетат)¹⁹⁸ контролируемым гидролизом различных металлалоксидов в присутствии комплексообразующих агентов (OMc , $AllylAc$). Они состоят из металлооксидного ядра и расположенных на периферии лигандов, способных полимеризоваться. Последние отвечают за формирование кластерной сетки. Для построения прочных ансамблей наноблоков кластеры должны обладать достаточно большой подвижностью и высокой реакционной способностью. Например, термодинамическая стабильность и устойчивость к гидролизу оксокластеров титана зависят как от размера, так и от соотношения оксо(алкоксогруппа):титан. Для сохранения их молекулярной структуры полимеризацию следует проводить в безводных органических растворителях.¹⁹⁹

В литературе также описан синтез трехмерных оксованадийборофосфатов с открытым каркасом^{200–202} и полиборазиниламинов — прекурсоров металломатричных композитов, включающих бориды и нитриды металлов.²⁰³

Интенсивно изучается возможность модификации различных переходными металлами материалов, полученных золь-гель-методом (см., например,^{204, 205}). Так, на основе молекулярных сит MCM-41 или MCM-48, модифицированных растворами NH_4VO_3 и $ZrOCl_2$ в смеси с полиоксиэтиленовым эфиром стеариновой кислоты, получены мезопористые материалы M41S. Растворы NH_4VO_3 и $ZrOCl_2$ выступают в роли прекурсоров ионов переходных металлов.²⁰⁶ Получены²⁰⁷ наночастицы (50–60 нм) карбида кобальта, иммобилизованные в силиконовую матрицу.

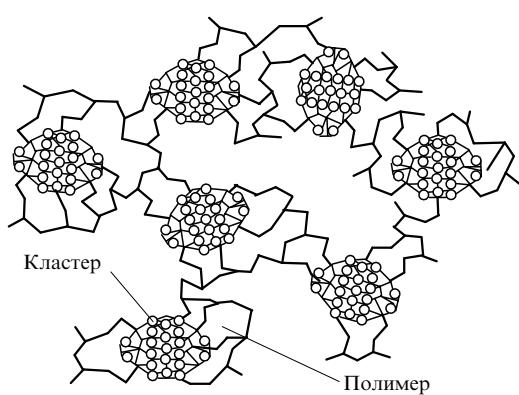
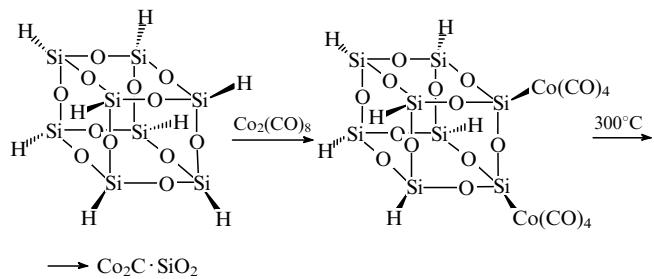
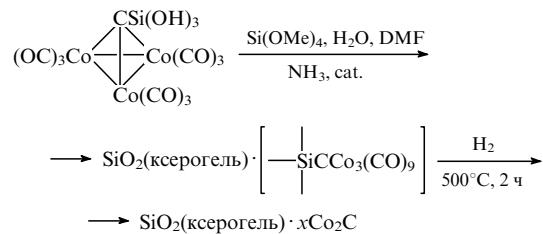


Рис. 4. Структура гибридного полимер-неорганического материала на основе полианиона $\{SiW_{11}O_{40}[Si(CHPh=CH)_2]_2\}^{4-}$.



Мезопоры матриц MCM-41 модифицируют²⁰⁸ комплексами $trans-[Co(en)_2Cl_2]^{+}$ или $[Co(en)_3]^{3+}$ (en — этилендиамин), стабилизированными аммонийными солями.

Гидролитическая конденсация циклопентадиенилтитан-трихлорида с силлесквиоксаном (продуктом неполной конденсации циклопентилтитан-трихлорсилана) с последующей кальцинацией титансодержащего олигосиллесквиоксана приводит к образованию макропористых титан-кремниевых оксидов с $S_{\text{уд}}$ до $780 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (см.²⁰⁹). На стадии золь-гель-полимеризации в нанокомпозиты могут быть введены и металлокластеры. Так, в кластер известного строения — $(\mu^3-HC)Co_3(CO)_9$ — вводили тригидросилильную группу, а затем проводили его гетероконденсацию.²¹⁰



В полученном ксерогеле наблюдалось мономодальное распределение частиц, размер которых составлял 10–46 нм (средний диаметр 25 нм). Аналогичным способом (связыванием в комплекс с бифункциональным лигандом, содержащим реакционноспособную алкокси- или гидрокси-силильную группу) в композит могут быть введены нанокластеры Os_3 , $PtSn$, Fe_2P , Co_2P , Ni_2P .²¹¹ Описано введение ионов Pd^{2+} (см.²¹²), Cu^{2+} (см.²¹³) и др. в готовый полимер(этилтриметилсилан). Изучено строение металлооргано-неорганических дублоковых сополимеров, в частности, блок-сополимера ферроценилдиметилсилан-диметилсилоксан.²¹⁴ В гексановом растворе он существует в виде длинных палочкообразных цилиндрических мицелл, в которых железосодержащее ядро помещено в «футляр» (корону) из блоков полидиметилсилоксана. Мицелла такого типа включает до 2000 полимерных молекул. Под действием ультразвука она разрушается с образованием коротких цилиндров, состоящих почти из 700 молекул.

Для гетерогенизации металлокомплексных катализаторов (см. раздел VIII) соединения металлов связывают с неорганической матрицей через бидентатный фосфорсодержащий лиганд типа $[Ph_2P(CH_2)_2CO_2]EO_x(OR)_{3-2x}$ ($E = Ti$, Zr ; $R = Alk$).²¹⁵ Так, при взаимодействии подобных лигандов с карбонилом вольфрама образуются продукты типа $W(CO)_5[Ph_2PXEO_x(OR)_{3-2x}]$ — потенциальные прекурсоры для золь-гель-синтезов. При проведении соконденсации таких прекурсоров (аналогично описанной выше конденсации кластеров металлов с ТМОС) получают²¹⁶ ксерогелевые нанокомпозиты состава $SiO_2(\text{ксерогель}) \cdot xM_2P_z$ ^{216–218} ($M = Ru$, Ga , In : $y = z = 1$; $M = Pt$: $y = 1$, $z = 2$; $M = Fe$, Co , Ni , Rh : $y = 2$, $z = 1$; $M = Cd$: $y = 3$, $z = 1$; $M = Pd$: $y = 5$, $z = 2$) и даже биметаллические композиты $SiO_2(\text{ксерогель}) \cdot Zn(Cd)GeP_2$ (см.²¹⁷). Иммобилизация в высокодисперсный аморфный ксерогель ($S_{\text{уд}} = 500–1800 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) комплекса $[\eta^6-PhSi(OMe)_3] \cdot Cr(CO)_3$ в ходе золь-гель-полимеризации (катализатор NH_4F) позволяет получить монофазный

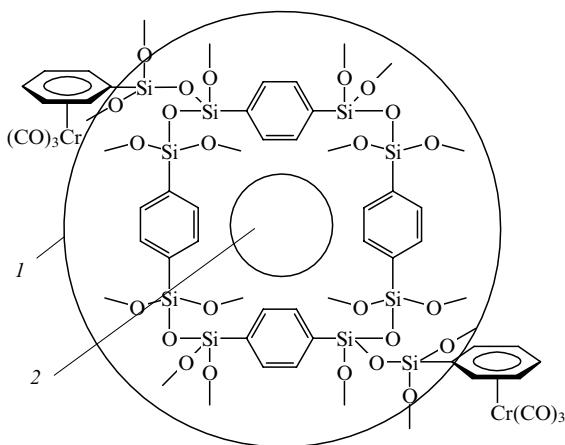
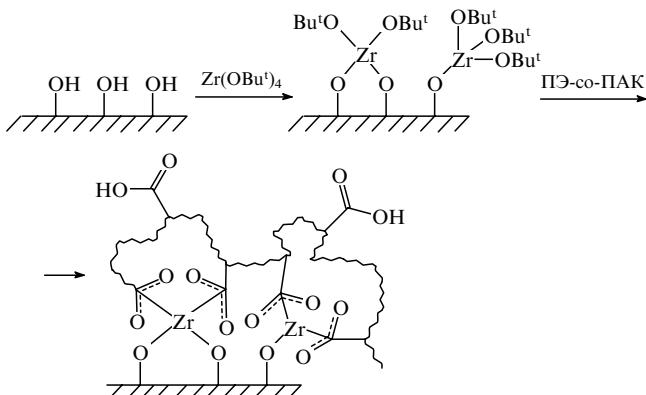


Рис. 5. Строение монофазного гибрида по типу «ядро – оболочка», 1 — оболочка, 2 — наночастица нульвалентного хрома.

гибрид неорганического оксида и органического сетчатого полимера с (1,4-фенилен)силоксановыми мостиками по типу «ядро – оболочка».²¹⁹ Вакуумный термолиз (120°C, 24 ч, <1 Торр) такого композита уже при 116°C приводит к элиминированию карбонильных групп и формированию в порах ксерогеля наночастиц нульвалентного хрома размером 1.0–10.0 нм (рис. 5). В обычных условиях термическое элиминирование карбонильных групп композита протекает лишь при 400°C. При этом образуется хром в низкой степени окисления.²²⁰

В готовый полисилан по методу полимераналогичных превращений вводили трикарбонилмолибденовые группы. Для этого поли(метилфенилсилан) обрабатывали комплексом $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Py}_3$.²²¹

Широко применяется нанослойная силанизация неорганических поверхностей типа TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , в том числе внедрение Fe_2O_3 в мезопоры силикатов,²²² CaCO_3 , BaSO_4 и др. Обычно^{223–226} на неорганические поверхности наносят тонкий слой силанольных производных и диметилсилоксанового масла и нагревают до 250–280°C. При этом силоксановые связи раскрываются, концевые группы полимерной цепи взаимодействуют с гидроксильными группами неорганических поверхностей и происходит сшивка цепей метиленовыми силоксановыми мостиками или олигомерами. За счет этого формируются частицы, устойчивые к гидролизу и экстракции различными растворителями. Так, $\text{Zr}(\text{OBu}^t)_4$ модифицирует поверхность алюминия.²²⁷ Циркониевые группировки сшиваются при обработке сополимером поли(этилен-акриловая кислота) (ПЭ-со-ПАК), содержащим 5 мас.% звеньев акриловой кислоты.²²⁸



Адсорбционные свойства этих материалов изменяются вследствие образования гидрофобного слоя: они становятся

устойчивыми в присутствии влаги. При нанесении на активированную поверхность полидиметилсилоксана слоев Ti и Au толщиной 5 и 50 нм соответственно образуются упорядоченные структуры.^{229, 230}

Покрытие поверхности неорганических частиц (включая металлы или их оксиды) часто применяют в технологии изготовления порошков для формирования структур типа «ядро – оболочка», обладающих дополнительными полезными свойствами. Так, набухающими в воде хелатными полимерами (например, содержащими $\text{In}^{3+} - \text{SiO}_2$ или $\text{In}^{3+} - \text{Sn}^{2+} - \text{SiO}_2$, а также Ag^+) после соответствующей обработки покрывают частицы SnO_2 или In_2O_3 . Такие частицы обладают поверхностной проводимостью, их используют для получения термостойких электропроводящих пленок с антистатическими свойствами и др.^{231–233}

Таким образом, существует несколько способов внедрения полимера в неорганический материал золь-гель-методом. Например, могут использоваться силаны с двумя различными функциональными группами, одна из которых реагирует с мономерным звеном макромолекулы, а вторая — с золь-гель-прекурсором, в результате чего образуется связь между боковой группой полимера и золь-гель-сеткой. Иногда дополнительно добавляют специальные связывающие агенты. Так, поверхность высокодисперсного SiO_2 модифицируют аминомасляной кислотой, полученный продукт сушат, диспергируют в ϵ -капроамиде и осуществляют инициированную полимеризацию при 90°C.²³⁴ Частицы SiO_2 распределены в композите гомогенно, если их содержание ≤ 5 мас.% (расстояние между ними составляет 50–110 нм); при концентрации > 10 мас.% начинается агрегация частиц. Слоистые наногибридные материалы (см. раздел V) получают²³⁵ при взаимодействии $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ZnO или сплава Zn/Al с карбоновыми кислотами или их оксихлоридами; соотношение «гость»: «хозяин» в таких композитах составляет от 0.75:0.25 до 0.9:0.1. В зависимости от природы реагирующих компонентов морфология частиц изменяется от волокнистой до пластинчатой, межслоевое пространство возрастает в интервале 1.61–2.01 нм.

Недавно проанализированы²³⁶ золь-гель-методы получения керамики на основе алюмоксанов — карбоксилатов общей формулы $[\text{Al}(\text{O})_x(\text{OH})_y(\text{OOCR})_z]_n$. На стадии образования в керамику может быть дополнительно введен комплекс $\text{M}(\text{acac})_n$ ($\text{M} = \text{Ca}^{2+}$, Mn^{2+} , Y^{3+} и др.).^{237, 238} В алюмосиликатную матрицу были диспергированы Co , Fe и их сплавы, образующиеся при восстановлении водородом соответствующих нитратов. Матрица, синтезированная золь-гель-методом из $(\text{BuO})_2\text{AlOSi}(\text{OEt})_3$, обладает свойствами диэлектрика. При этом получены нанокомпозиты с размерами частиц ~ 20 нм, обладающие магнитными свойствами²³⁹ (рис. 6).

Одна из новых тенденций, наметившихся в рассматриваемой области, — это использование диоксида углерода в сверхкритическом состоянии в качестве растворителя в ходе золь-гель-полимеризации или на стадии экстракции получен-

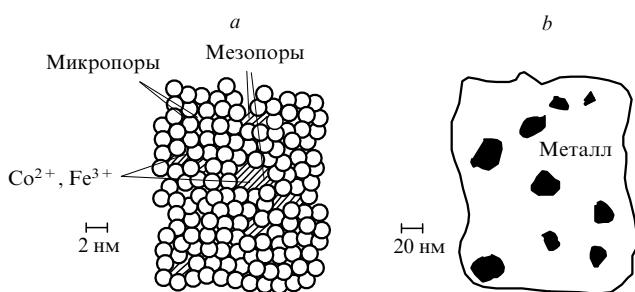


Рис. 6. Диффузия и адсорбция ионов металлов в порах «хозяина» и структура композита до (a) и после (b) термической обработки.

ного продукта. Для проведения золь-гель-процесса этим способом исходный алcoxисилан смешивают с безводной 99%-ной HCO_2H . Затем проводят полимеризацию смеси в автоклаве в сверхкритическом CO_2 (40°C , 41.4 – 55.2 МПа). Формирование геля протекает в течение 12 ч, далее медленно (8 ч) удаляют CO_2 . Это способствует формированию высокопористых монолитных композитов с мезо- и макроархитектурой пор.²⁴⁰ На стадии формирования SiO_2 вводят также компоненты, резко повышающие его способность адсорбировать воду. Например, такие селективные водные сорбенты, как CaCl_2 и LiBr , связывают до 53 мас. % H_2O .^{241, 242}

Коллоидные дисперсии trimеталлических частиц Au-Pb-Cd (диаметр 33 нм), содержащих ядро из золота с мантией из свинца толщиной 18 нм, формируются при γ -облучении солей соответствующих металлов.²⁴³ В этом случае (когда нанокомпозиты содержат три и более металлов, т.е. являются мультиметаллическими наногибридами) исследование структуры таких частиц — весьма трудная задача. В то же время указанные материалы уже применяют в качестве прекурсоров при изготовлении сверхпроводящей керамики, специальных многокомпонентных сталей и т.д. При использовании традиционных подходов полимер формируется в готовой неорганической матрице или внедряется в нее. Мультиметаллические нанокомпозиты образуются в полимерной матрице *in situ* либо одновременно с ней.

Известно, что стандартные методы приготовления шихты для получения высокотемпературной сверхпроводящей (ВТСП) керамики (прямое смешивание оксидов, карбонатов, оксалатов, нитратов и других солей металлов) характеризуются довольно плохой воспроизводимостью. Это вызвано не только неоднородностью размола и размешивания твердых исходных компонентов, но и протеканием при приготовлении образцов сложных физико-химических и механохимических превращений. В результате на микроровнине возникают неоднородности, образуются различные, в том числе и непроводящие, фазы, что приводит к получению низкокачественной ВТСП-керамики с размытым сверхпроводящим переходом (эффект Мейсснера). Структурно однородная сверхпроводящая керамика типа $\text{YBa}_3\text{Cu}_4\text{O}_8$ образуется при перемешивании на молекулярном уровне (в растворе) исходных компонентов (например, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). После испарения растворителя (конгруэнтное выпаривание) получают гомогенную дисперсию прекурсора ВТСП-керамики. Для синтеза композитных материалов либо вводят в полимерную матрицу готовую ВТСП-керамику, либо получают ее в присутствии полимерной матрицы. Например, в первом случае дисперсную фазу ВТСП — $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (керамика Y-123), $(\text{Pb}_x\text{Bi}_{1-x})_2 \cdot \text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$,²⁴⁴ $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$,²⁴⁵ с $T_c \sim 90$, 110 и 125 К соответственно — вводят в полимерную матрицу из полихлортифторэтилена, поливинилхлорида или каучука. Содержание керамики составляет 50–75%. Композиции оптимального состава сочетают преимущества ВТСП (высокое значение T_c , хорошие магнитные свойства, магнитная левитация) и полимеров (механическая прочность, гибкость, простота переработки изделия, устойчивость к воздействию атмосферных факторов, агрессивных сред и т.п.). Кроме того, приготовление композиций позволяет устранить и недостатки ВТСП-керамики — высокую пористость и хрупкость, подверженность деградации и т.п. Однако этим способом в полимер вводят лишь относительно крупные (микрометровые) частицы керамики.

Во втором случае используют полимерную матрицу с диспергированными в ней до молекулярного уровня ионами металлов (в том числе, получая НРЧ в ходе полимеризации или поликонденсации). Например, цитраты различных металлов в водном растворе акриламида полимеризуются до гелеобразного состояния в присутствии радикальных инициаторов и передатчиков цепи (N,N,N',N' -тетраэтилендиамина).²⁴⁶ При этом катионы металлов оказы-

ваются как бы пойманными в ловушку из поликарбонатного геля, подобно тому как это происходит при проведении золь-гель-синтезов. После кальцинации получают ультратонкие мультикомпонентные порошки оксидов, таких как $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ или LaAlO_3 . Для формирования керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ в качестве хелатирующих лигандов используют акриловую или метакриловую кислоту²⁴⁷ либо применяют полимерно-солевые растворы на основе полимерных спиртов и кислот, ПЭГ, ПВП.^{248–250} Размер всех солевых кристаллов, образующихся в присутствии любого полимера, существенно меньше, чем при кристаллизации чисто солевых растворов. Это связано с комплексообразованием в растворах, а также с адсорбцией макромолекул на кристаллических зародышах, хотя не исключено, что одновременно протекает рекристаллизация из-за наличия градиента концентрации компонентов по толщине пленки. Чаще всего образуются гомогенные пленки, так как их формирование происходит не только на поверхности, но и в объеме. Важно, чтобы конечные размеры кристаллитов керамики в полученных порошках приблизительно соответствовали их размерам в пленках.

Методом полимераналогичных превращений получены комплексы Y^{3+} , Ba^{2+} и Cu^{2+} с полиметакриловой кислотой^{251, 252} и YBC-хелаты с полиамидаами^{253, 254} (можно также использовать желатинизацию с поливиниловым спиртом (ПВС)²⁵⁵). Сверхпроводящая керамика из таких металлополимеров имеет $T_c = 80$ – 92 К, критическая плотность тока (J_c) равна 150 – 160 $\text{A} \cdot \text{см}^{-2}$. Из них могут быть изготовлены не только порошки, но и пленки, волокна. Для этих целей также пригодны полученные из эпоксидных полимеров YBC-эпоксикомпозиты.²⁵⁶

Например, из термопластичных гелей на основе керамики Y-123 и ПВС сформированы²⁵⁷ длинные (> 200 см) волокна диаметром 1 мм; прокаленные волокна имеют $T_c = 92$ – 94 К. Эти волокна в зависимости от степени омыления (ОС) и содержания в них керамики Y-123 образуют материалы с различной J_c .^{258–260} Плотность критического тока имеет минимальное значение при ОС = 67 мол. %, максимальное ($J_c = 3.5 \cdot 10^4 \text{ A} \cdot \text{см}^{-2}$, 77 К) — при ОС = 81 мол. %. На этот параметр влияют и условия обработки (отжиг и пиролиза) образцов, что связывают с особенностями распределения керамики на волокнах.

Нанокомпозитные материалы на основе ВТСП получают также полимеризацией акриловой кислоты в смеси с водными растворами нитрата Y^{3+} , ацетатов Ba^{2+} и Cu^{2+} (см.²⁴⁷).

Одним из наиболее перспективных направлений полимерного синтеза ВТСП является сополимеризация металло-содержащих мономеров.²⁶¹ Если вводить ионы металлов в молекулы мономера еще до сополимеризации, они распределяются в полимере более однородно. Для этого акрилаты или акриламидные комплексы Y^{3+} , Ba^{2+} и Cu^{2+} смешивают в мольной пропорции 1:2:3, растворяют в минимальном количестве метанола, высушивают, а затем проводят твердофазную сополимеризацию.²⁶² Тем же способом (проводят сополимеризацию в концентрированных водных растворах) обрабатывают акриламидные комплексы Bi^{3+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} и Cu^{2+} , взятые в мольном соотношении 2:0.3:2:2:3.²⁶³ Из образовавшихся металлосодержащих сополимеров выделяют органическую фазу. Рисунок 7 иллюстрирует свойства таких ВТСП-керамик. Анализ зависимости электрического сопротивления (R) от температуры показывает, что при $T < T_c$ они ведут себя как металл, хотя T_c этих керамик не столь высоки, как у монокристаллов. Как известно, свойства поликристаллического образца в нормальном состоянии больше зависят от качества межзеренных контактов, чем от структуры самого зерна. Ширина сверхпроводящих переходов в интервале 0.1–0.9 от величины, отвечающей полному падению сопротивления, не превышает 2–3 К, что близко к характеристикам лучших образцов ВТСП-керамики. Характер зависимости магнит-

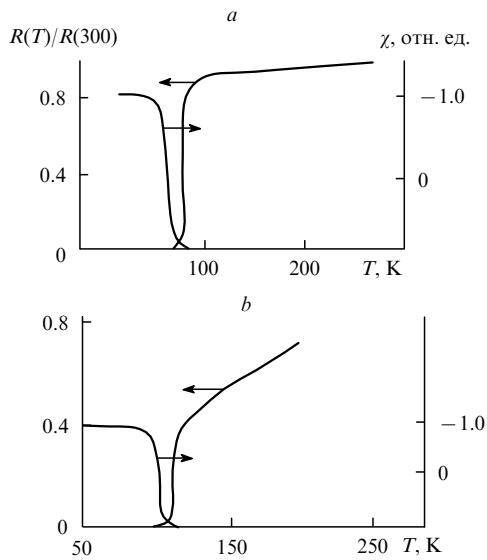


Рис. 7. Температурная зависимость электрического сопротивления и магнитной восприимчивости ВТСП-керамики: *a* — керамика из сополимера акрилатов Y, Ba и Cu; *b* — керамика, полученная спонтанной сополимеризацией акриламидных комплексов Bi, Ca, Sr, Pb и Cu.

ной восприимчивости (χ) от температуры также свидетельствует о резком переходе и о наличии единственной сверхпроводящей фазы. При этом полный объем диамагнитного экранирования фазы, оцениваемый по свинцовому реперу, достигает 100%. Особено важное значение имеют характеристики висмутовых сверхпроводящих купратов, воспроизводимый синтез которых является сложной задачей. Как правило, в них содержится примесь фазы с $T_c = 85$ К, что вызвано неоднородностью керамики на микроуровне и последовательным переходом фаз $2201 \rightarrow 2212 \rightarrow 2223$. Продукты, получаемые спонтанной сополимеризацией, представляют собой хорошо воспроизводимые однофазные образцы с $T_c = 110$ К и плотностью критического тока до $240 \text{ A} \cdot \text{см}^{-2}$. Вероятно, подобный подход может быть использован и для получения других однофазных материалов в нанокристаллическом состоянии.

Важной областью применения наноструктурированных полиметаллических материалов может стать получение мультикомпонентных сталей типа М50 (сплав, включающий 4.0, 4.5, 1.0, 0.8 мас.% Cr, Mo, V, С соответственно, остальное — Fe), используемых главным образом в авиастроении для изготовления опорных подшипников, в газотурбинных двигателях и т.п.^{264, 265} Обычно сталь М50 содержит значительное количество частиц углерода микронных размеров, которые инициируют образование усталостных трещин в материале подшипников. Ождалось, что механические свойства таких структурированных материалов можно улучшить, уменьшив размер зерен, осаждаемых в местах дефектов (заливание микротрещин). В качестве полимерного ПАВ используют ПВП, прекурсорами для стали М50 служат $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Cr}(\text{Et}_x\text{C}_6\text{H}_{6-x})_2$, $\text{Mo}(\text{Et}_x\text{C}_6\text{H}_{6-x})_2$ ($x = 0-4$) и $\text{V}(\text{CO})_6$. Процесс проводят в сухом декалине при ультразвуковом облучении (sonoхимический синтез). После удаления растворителя и газовой фазы образовавшиеся коллоидные частицы имеют средний диаметр 7 нм и представляют собой гомогенный сплав. Другой метод предусматривает восстановление прекурсоров стали М50 (FeCl_3 , MoCl_3 , CrCl_3 и VCl_3) литийтризилборогидридом в ТГФ с последующим удалением образующегося твердого LiCl сублимацией в вакууме при высокой температуре. Возможно, такие подходы окажутся полезными и для создания магнитных материалов, например, на основе полиметалли-

ческих НРЧ типа $\text{LaSrCr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_{4+\delta}$ и т.п. Так, недавно предложен метод²⁶⁶ получения керамики $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6$) предварительным полимерным синтезом, суть которого состоит в связывании в определенных пропорциях нитратов металлов с гелевым прекурсором из ПЭГ (молекулярная масса 20 000). Автозажигание происходит при 300°C, окислителем служили группы NO_3 . При последующей термообработке продукта горения формируется гомогенная фаза перовскита (см. выше). Его морфология и $S_{\text{уд}}$ ($1-7 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, размер кристаллитов 24–150 нм) зависели от соотношения реагентов и условий проведения реакции. С помощью золь-гель-метода из ацетатов металлов и $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ получена керамика с присадками кадмия и лантана состава $\text{Pb}_{0.85}\text{Cd}_{0.05}\text{La}_{0.10}\text{Ti}_{0.975}\text{O}_3$.²⁶⁷ На стадии концентрирования раствора (до сушки) этим материалом можно покрывать тонкие пленки кремния, последующий термолов проводят обычным способом.

IV. Получение темплатных синтетических нанобиокомпозитов золь-гель-методом

Золь-гель-метод предоставляет широкие возможности для получения ряда наногибридных материалов, в которые на стадии формирования керамики, стекол и других неорганических композитов включены (инкапсулированы) биологически активные макромолекулы (см., например,^{268, 269}). Биологическими объектами могут быть белки, ферменты, катализитические антитела, нуклеиновые кислоты, микробные, растительные и животные клетки,^{270–272} используемые в биокатализе, для иммунодиагностики, в качестве биооптических средств, всевозможных адсорбентов и т.п.^{268, 273–275}

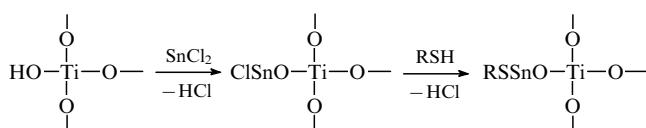
Впервые ферменты были инкапсулированы в золь-гель-матрицу в 1990 г.²⁷⁶ Описано около 40 различных типов гибридных биокерамических материалов, неорганические матрицы которых включают оксиды кремния, титана, циркония, композиты TiO_2 –целлюлоза и др.²⁷⁷ Недавно опубликован обзор по биокерамическим сенсорам, твердым электролитам, электрохимическим биосенсорам и т.п.²⁷⁸ Умеренные температуры, мягкие условия проведения гидролиза и полимеризации мономерных аллоксидов позволяют на стадии получения матрицы захватывать в ловушку белки, избегая их денатурации. Высокая стабильность захваченных биомолекул, а также инертность, большая удельная поверхность, пористость и оптическая прозрачность матрицы облегчают процедуру гетерогенизации (не требуется ковалентное связывание белков, возможно наблюдение за ходом иммобилизации спектральными методами). Все это делает золь-гель-метод иммобилизации весьма привлекательным. Рассмотрим основные его подходы.

В пористую силикагелевую матрицу, приготовленную золь-гель-методом, инкапсулируют такие белки, как медь-цинк-супероксиддисмутаза, цитохром, миоглобин, гемоглобин и бактериородопсин. Матрица хорошо удерживает эти биомолекулы без потери их биологической активности и изменения спектральных свойств,²⁷⁹ не препятствует подходу малых молекул к реакционному центру и транспорту продуктов реакции. Тем же способом были гетерогенизованы глюкозооксидаза и пероксидаза, используемые в качестве активного твердофазного элемента глюкозосенсора. Гель, содержащий оксалатоксидазу и пероксидазу, изменяет свои спектральные характеристики при выдерживании в водных растворах щавелевой кислоты.

Подобным образом связанные антитела используют в медицине, иммунохроматографии, иммуносенсорах и т.п. Например, захваченные в ловушку иммуноглобулины сохраняют способность связывать внешние антигены из раствора.²⁸⁰ Антитела 14D9, заключенные в золь-гель-матрицы, катализируют различные реакции, включая гидролиз циклических ацеталей, кеталей, эпоксидов и др.²⁸¹ Изучена способность золь-гель-матрицы, содержащей 10% ПЭГ

и антиатразиновые антитела, связывать атразин.²⁸² При этом не происходит выщелачивания антител и неспецифической физической сорбции атразина на керамической матрице. Не наблюдается также падения активности, по крайней мере, в течение 2 мес, тогда как в растворе активность за это время снижается на 40%. Кроме того, применение золь-гель-метода исключает необходимость очистки иммуноглобулина. Подчеркнем и другие преимущества таких материалов: повышенную термическую и pH-стабильность, устойчивость при хранении, возможность многократного использования и др. При их использовании возможно легко следить спектральными методами за протеканием ферментативной реакции как в порах, так и в объеме матриц.²⁸³

Подобным способом были иммобилизованы ферменты, действующие как биореакторы (биодопированные полимеры).^{125–127} Для этого использовали химически активные концевые группы ферментов и активные связи донаторов керамики, например Sn–Cl.²⁸⁴



R — фермент.

По такому механизму внутрь нанотрубок темплатно синтезированного TiO_2 была иммобилизована алкогольдегидрогеназа. При этом она более 4 суток сохраняла активность в окислении этанола (кофактор NAD^+ , фосфатный буфер, pH 8).¹⁸⁰ Поскольку нанотрубки открыты с обоих концов, такая конфигурация позволяет использовать их как реактор проточного типа. Подобные примеры весьма многочисленны, они включают и ковалентное связывание антител для функционализации золь-гель-пленок.²⁸⁰

Значительный интерес представляют методы модификации матрицы (включая поверхность оксидов металлов,²⁸⁵ силикатов, силоксанов, гибридных золь-гель-полимеров) различными полиолами (чаще всего глицерином) и их эфирами с последующим связыванием трипсина, цитохрома *c*, супероксиддисмутазы, глюкозооксидазы, фосфолипазы D и др.²⁸⁶ Биоинкапсулянты проявляют почти такую же активность, как неиммобилизованные ферменты, при этом они обладают высокой стабильностью и существенно лучшими свойствами, чем материалы, полученные стандартным золь-гель-методом. К поверхности частичек SiO_2 прививают винильные группы (обрабатывая аминосиликатель акрилоилхлоридом) и проводят сополимеризацию образовавшегося продукта с акриламидом и акриловой кислотой или *N,N*-диметиламинопропилакриламидом в присутствии сшивющего агента и глюкозооксидазы.²⁸⁷ После удаления из этих нанокомпозитов белка в них остается молекулярный отпечаток (шаблон), «узнающий» глюкозооксидазу в смеси белков.²⁸⁸ Описан так называемый темплатный подход, основанный на формировании золь-гель-методом пористых силикатных пленок вокруг специфического реагента, который затем удаляют. Темплатные пленки, полученные на основе 3-гидрокситирамина,²⁸⁹ имеют более высокое сродство к этому субстрату, чем к структурно родственным молекулам, включая серотонин, дигидроксинафталин и др., и не имеют сродства к отрицательно заряженным или большим молекулам, включая пептид Туг–Gly–Gly. Вероятно, пористость пленки, а также стерические, гидрофобные и электростатические взаимодействия играют важную роль при контролируемом проникновении сквозь нее различных молекул.

Формирование организованной материи золь-гель-методом возможно четырьмя способами:²⁹⁰ 1) получение самособирающихся органических темплат (транскрипционные синтезы); 2) кооперативная сборка ансамблей — темплатных и строительных блоков (синергические синтезы);

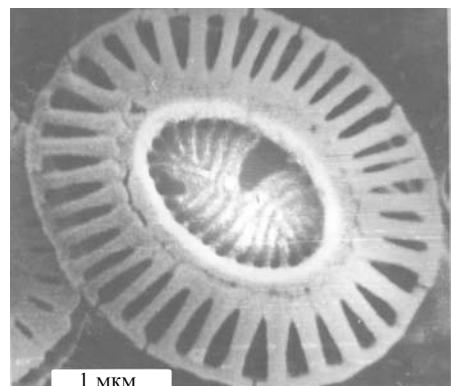


Рис. 8. Электронная микрофотография коккообразной оболочки одноклеточной водоросли *Emiliania huxleyi*.²⁹²

3) морфосинтез, в котором для создания моделей используют организованные нелинейные химические окружения — реакционные поля (статическое, перестроенное, переходное) (см. также²⁹¹); 4) комбинация этих методов (интегрированный синтез). Эта стратегия (реакционный ансамбль → репликация → метаморфизм) напоминает общую схему минерализации, ее можно проиллюстрировать на примерах темплатонаправленных синтезов упорядоченных мезоформ и органоглин, микрокаркасных структур, в том числе с использованием бактериальных темплат. В частности, оболочка одноклеточной водоросли *Emiliania huxleyi* состоит из радиально расположенных одиночных кристаллов кальция в форме молоточков, которые ориентированы кристаллографически и имеют специфическую форму. Кристаллографическая ориентация сохраняется в отпечатках окаменелостей, что свидетельствует о контроле над нуклеацией на молекулярном уровне (рис. 8). Особенno наглядно это проявляется в воспроизводстве иерархически организованных макроструктурированных силикагелей. Примером масштабных органических 3D-темплат могут служить мультиклеточные волокна *Bacillus subtilis* (рис. 9).²⁹² Предварительно полученные наноразмерные магнитные (Fe_3O_4), полупроводниковые (CdS) или TiO_2 -частицы внедряли в макроскопические нити при набухании в коллоидных золях.²⁹³ Высушенные волокна (диаметр 500 нм) покрывали тонким (30–70 нм) слоем агрегированных коллоидных частиц, причем отрицательно заряженные магнитные коллоиды обладали хорошей проницаемостью и воспроизводили бактериальную надструктуру. Нейтральный CdS частично проникал внутрь, но преимущественно оставался на поверхности нити; положительно заряженные золи TiO_2 образовывали лишь поверхностное покрытие. Удаление при нагревании бактериального компонента из магнитного композита приводило к структурному колапсу.

Наногибридные материалы широко распространены и играют огромную роль как в неживой, так и в живой природе.^{2,268,273} При их участии происходит связывание и разложение различных органических веществ, круговорот

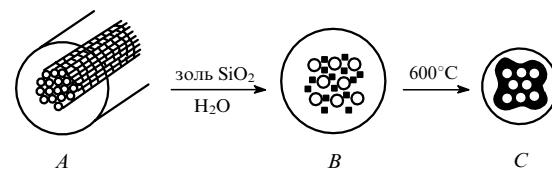


Рис. 9. Схема образования организованной макропористой SiO_2 -структуры с использованием бактериальных темплат: A — бактериальные нити со структурой мультиклеточных волокон, B — минерализация межволоконных пространств нити, C — образование макропористой реплики при высушивании.

веществ и энергии в природе, формирование многих полезных ископаемых. Широкие перспективы открываются в области конструирования молекулярно-организованных самособирающихся систем, в том числе и нанобиоматериалов. Белковое окружение способствует получению сложноорганизованных (как по форме, так и по составу) продуктов. Например, в процессы биоагрегирования могут быть вовлечены²⁹⁴ перовскиты (BaTiO_3 , SrTiO_3 , NaNbO_3), синтетические аналоги которых были рассмотрены в разделе III. Полагают,^{295, 296} что на основе бактериальных объектов можно формировать тонкоизмельченные монодисперсные прекурсоры ВТСП-керамик.

V. Интеркаляция полимеров в пористые и слоистыеnanoструктуры

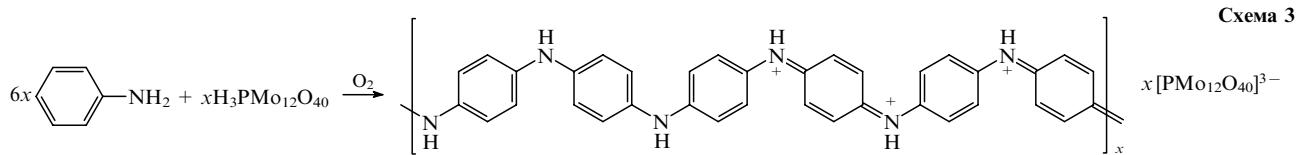
Иногда продукты, полученные золь-гель-методом или интеркаляцией, различаются только их предысторией. К 1994 г. было опубликовано не менее 5000 работ, посвященных проблемам интеркаляции органических, металлоорганических и неорганических соединений, а также свойствам образующихся продуктов,²⁹⁷ хотя основной объем исследований приходится на последние 5–10 лет.

Чаще всего для получения рассматриваемых нанокомпозитов применяют слоистые природные силикаты, так называемые смектиты (или смектитовые глины). Их строению, некоторым физико-химическим свойствам, природе активной поверхности посвящены обзор²⁹⁸, а также монографии^{20, 299}. Это очень распространенные минералы, к числу которых относятся гекторит и монтмориллонит $[\text{AlMg}(\text{OH})_2(\text{O})_4]^{5-}[\text{Si}_2\text{O}_3]^{4+}[\text{Na}_n\text{H}_2\text{O}]^+$ (ММН) со структурой типа слюды. Кристаллы ММН состоят из чередующихся тетраэдрических силикатных слоев катионов, конденсированных с отрицательно заряженными октаэдрическими слоями оксидов металлов. Однако, в отличие от слюды, в этих минералах катионы легко обмениваются, в том числе на ионы переходных металлов. Обмен в основном происходит в слоях, содержащих сольватированные катионы натрия. Внутрикристаллические полости могут разбухать при их заполнении органическими растворителями, причем степень набухания зависит от природы катионов внутри слоев, а также от плотности отрицательного заряда на слоях силиката. Алюмосиликаты и магнийсиликаты — примеры глин, природа которых определяется типом октаэдрического металла: изоморфными заместителями в пределах решетки являются Mg^{2+} для Al^{3+} или Al^{3+} для Si^{4+} . Катионы гидратированы, и слои легко набухают, вмешая большие катионы или значительное количество воды. Кроме того, у большинства неорганических оксидов имеются поверхностные гидроксильные группы, активно связывающие ионы металлов. Достаточно хорошо изучены кристаллические жесткие матрицы «хозяина» с регулируемой системой переколяционных пор нанометровых размеров, которые могут быть заняты атомными или молекулярными структурами «гостей» (клusterами, НРЧ, неорганическими координационными полимерами типа CdS , большими молекулами типа фуллеренов C_{60} , звеньями полимеров, синтезируемыми *in situ*^{20, 300–303}). Так, описана интеркаляция функционализованного этилендиамином фуллерена в слюдоподобный силикат типа фторогекторита.³⁰⁰ Известно много способов введения полимеров в матрицы «хозяина». Такие гибридные нанокомпозиты представляют технологический интерес, так как их свойства существенно улучшены по сравнению со свойствами материалов, наполненных обычным методом.^{304–306} Например, подобные материалы, полученные термическим синтезом, обычно метастабильны (в частности, из-за отслаивания полимера от неорганического компонента).

Свойства интеркалированных гибридных нанокомпозитов, зависящие от многих параметров (особенно от размеров

их внутренних открыто-пористых систем) рассматривались во многих обзорах (см., например,^{20, 307–311}). Интеркаляционные системы по архитектуре и свойствам пор делят на два типа.³⁰⁹ Для первого типа характерно наличие жестких пор с постоянным объемом, параллельная изоляция каналов решетки и взаимосвязь каналов сетки. Локализацию, концентрацию и пространственное распределение «гостей» определяют топология, химическая природа и реакционная способность внутренней поверхности «хозяина», матрицу которого можно дополнительно диспергировать и функционализовать или интеркалировать в нее длинноцепочечные ПАВ. Кроме того, выбор «гостей» ограничен минимальным размером сшитых каналов, что приводит к селективной интеркаляции в вынужденных пространственных матрицах (по образцу «молекулярных сит» или мембранных пленок). Для систем второго типа характерна низкая размерность решетки «хозяина», т.е. структура типа «слой» или «цепь». Это делает поры «гибкими», их размеры могут адаптироваться к размерам «гостя». В слоистых системах базальное (внутрислоевое) пространство составляет ~ 5 нм; толщина слоя, например в перовските, меняется в пределах 0.5–2.2 нм. С точки зрения электронных свойств матрична решетка «хозяина» может не оказывать влияния на процесс интеркаляции–дeинтеркаляции (это относится к решеткам изолятов — цеолитов, слоистых алюмосиликатов, металлофосфатов и др., интеркаляционное поведение которых определяется в основном кислотно-основными и обменными свойствами). Особое место занимают решетки «хозяина», обладающие электронной проводимостью (полупроводники, металлы). При интеркаляции в них протекают окислительно-восстановительные реакции с переносом электрона (иона), в результате чего физические свойства матрицы «хозяина» существенно меняются.

Наиболее интересная группа внутрикристаллических химических реакций — включение молекул мономера в поры «хозяина» с их последующим контролируемым превращением в полимерные, олигомерные или гибридосэндивичевые продукты (постинтеркаляционные превращения *in situ*). Эта область достаточно хорошо изучена (см., например,^{312–314}). Интеркаляция подходящего мономера вызывает деламинацию и диспергирование слоев «хозяина». При этом протекает полимеризация, приводящая к формированию линейной или сшитой полимерной матрицы. Таким способом полиэфиры,³¹⁵ ПВПр^{316–318} и полиэтиленоксид (ПЭО)³¹⁹ включают в силикаты; ПВПр,³²⁰ полииimid^{321, 322} и поли(ε-капролактам)^{305, 306} — в каолин. Композиты с каолином представляли собой неделамированные продукты. Наиболее интересные гибридные нанокомпозиты получают из полисопряженных проводящих полимеров (часто рассматриваемых как материал для производства пластичных батарей), таких как полианилин,^{323, 324} поли(2-этиланилин), поли(*n*-фенилен), политиофен, полипиррол^{323, 325} или пиролизованный полиакрилонитрил³²⁶ в различных матрицах.^{327–329} При этом могут быть использованы самые разные приемы: заключение полимера в гель,³³⁰ использование солевых растворов соответствующих полимеров (например, полианилингидрохлорида в кислотно-метанольном растворе или растворимой во многих растворителях сульфониевой соли поли(*n*-фенилена) и др.). Результаты ранних исследований в этой области суммированы в обзоре²⁹⁷. Так, описана окислительная полимеризация пиррола и дитиофена,^{331, 332} тетрагидрофурана,³³³ анилина³³⁴ в решетке FeOCl . Интеркалированный анилин образует водородные связи с атомами хлора и полимеризация осуществляется вдоль диагонали решетки (101), однако электрическая проводимость формирующегося полимера несколько понижена. Такая решетка оказалась пригодной для проведения окислительной полимеризации анилина, вводимого из аprotонного растворителя,^{331, 335, 336} брутто-



состав полученного продукта — $(C_6H_5NH_2)_{0.28}FeOCl$.[‡] Зигзагообразные полимерные цепи с $M_w = 6100$, соизмеримые с решеткой $FeOCl$, располагаются вдоль направления кристалла «хозяина» и водородных связей NH -групп с атомами хлора слоев решетки. Соотношение $Fe^{2+} : Fe^{3+} \approx 1 : 9$, полимерный интеркалят ведет себя как полупроводник *p*-типа (проводимость монокристалла составляет $1.5 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$). При его продолжительном окислении на воздухе образуется смесь полианилина и β - $FeOON$. Недавно³⁴⁰ для получения ламеллярных нанокомпозитов такого типа было предложено использовать матрицу из α - $RuCl_3$, структура которой подобна структуре $FeCl_3$. Продукт окислительной полимеризации в ней анилина имел состав $(C_6H_5NH_2)_xRuCl_3$ ($0.5 < x < 0.6$), его электрическая проводимость при комнатной температуре составляла $\sim 2 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, что более чем на три порядка превышает проводимость исходного α - $RuCl_3$.

Постинтеркаляционную полимеризацию анилина проводили на воздухе при 130°C в фосфатных слоях α - $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$,^{341–343} $VOPO_4$,³⁴⁴ $HU_2PO_4 \cdot 4H_2O$,^{342,345} в слоистых кислых цирконий-медь-фосфатах,¹⁹ слоистых двойных гидроксидах,³⁴⁶ а также в слоях $HM^1M^2O_6 \cdot H_2O$ ($M^1 = Nb$, Ta ; $M^2 = Mo, W$),^{347–349} молибдендисульфида,³⁵⁰ в пористых цеолитах типа морденита,^{351,352} $MCM-41$,³⁵¹ в слоях первоцита,³⁵³ силикатов типа слюды³⁵⁴ и др.³⁵⁵ Полученные продукты, как правило, изоляторы. Полиоксометалллаты как матрицы «хозяина» могут служить идеальными моделями «молекулярных батарей»: они включают небольшое число (обычно 6–8) атомов W или Mo , связанных кислородными мостиками. Их пространственная и электронная структуры хорошо охарактеризованы.³⁵⁶ Описана^{357,358} химическая (электрохимическая) полимеризация пиррола в кетгитовских структурах $H_3PM_{12}O_{40}$ ($M = W, Mo$). Иногда для превращения подобных продуктов в нанокомпозиты проводят дополнительные химические реакции, например восстанавливают водородом в ацетоне $(Bu_4N)_5Na_3[(1,5-COD)M \cdot P_2W_{15}Nb_3O_{62}]$ ($M = Ir, Rh$, 1,5-COD — 1,5-циклооктадиен).^{359,360} Такие гибридные нанокомпозиты могут быть дополнены фосфомолибдатными анионами (схема 3). Состав продукта соответствует формуле $C_6H_5N \cdot [PMo_{12}O_{40}]_{0.116}$. Описана также³¹¹ фотохимическая полимеризация диацетилен — 3,5-октадиена — в слоях фосфатов Mg , Mn или Zn .

Можно предположить, что при соответствующих условиях мономеры занимают практически весь объем пор или все межслоевое пространство. Последующую окислительную полимеризацию («редокс-интеркаляционную полимеризацию»³⁵¹) проводят в присутствии молекулярного кислорода как акцептора электронов и редокс-активного «хозяина» — катализатора переноса электронов. В этой связи особый интерес представляют слоистые силикаты, которые включают инициирующие полимеризацию интеркалированного мономера ионы металлов. Так, в гекторите при замене ионов Na^+ на Cu^{2+} (иногда Fe^{3+}) протекает полимеризация стирола,¹⁶³ причем как в порах, так и на поверхности.

[‡] Метод количественного удаления полимера из неорганического «хозяина», его повторного растворения и исследования мог бы стать важным инструментом для анализа полимеров в таких гибридных материалах. Однако, хотя и появились сообщения об экстракции полимеров из слоистых нанокомпозитов,^{6,336,337,338} эта область еще недостаточно изучена. Недавно была осуществлена³³⁹ быстрая и количественная экстракция ПЭО из композита $K_x(C_2H_4O)_4M_{1-x/2}PS_2$ ($M = Mn, Cd$) водной солью тетраэтиламмония в обычных условиях. Этот процесс детально проанализирован, выявлены кинетические закономерности.

Полимер имеет «щеточную» структуру, которая свидетельствует о том, что неорганическая поверхность обладает ориентирующим эффектом, уменьшающимся по мере роста цепи и удаления ее от поверхности.

N-Винилкарбазол полимеризуется в ММН при 64°C (в бензольном растворе при 50°C) благодаря наличию в составе ММН катионов.^{361,362} Интеркалированный слой частиц «гость – хозяин» имеет толщину 33 ± 10 нм, проводимость такого нанокомпозита ($10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$) на 10 порядков выше проводимости чистого поливинилкарбазола.

Интеркалированный полистирол существует в двух формах,¹⁷⁵ одна из которых обладает повышенной жесткостью, вероятно, из-за более высокой степени упорядочения полимера. Улучшение физико-механических свойств интеркалированного полистирола было отмечено и в модельной системе ПС – ММН.³⁶³

Редокс-интеркаляционная полимеризация анилина, пиррола, дитиофена с использованием ксерогеля V_2O_5 приводит к образованию полисопряженных анизотропных полимеров.^{364–366} Интеркаляции сопутствует полимеризация, причем рост цепей первоначально протекает внутри ксерогеля и связан с транспортом молекулярного кислорода. Ксерогель V_2O_5 действует как катализатор. Электропроводящий полимер с различным соотношением полианилина : V_2O_5 формируется с участием смешанных анионов (V^{4+}/V^{5+}) ламелей «хозяина», упорядоченных в одном направлении. Материал состоит из чередующихся слоев оксида ванадия и полимера. Физико-химические исследования свидетельствуют об образовании полианилина в виде соли. Старение материала на воздухе способствует частичному окислению неорганического каркаса и окислительному связыванию полианилина во внутримолекулярном пространстве. Образующийся полимер как бы «заморожен» за счет образования водородной связи $NH \cdots OV$. Детально проанализировано^{351,367} внедрение анилина, его конкурентная полимеризация в MoO_3 и формирование нанокомпозитных структур $(C_6H_5NH_2)_{0.24} \cdot MoO_3$, в том числе с использованием низкотемпературной интеркаляционной методики.³⁶⁷ Установлено, что полианилиновые цепи расширяют слои и изменяют потенциальную поверхность, уменьшая поляризуемость решетки.[§] Полианилиновые цепочки, интеркалированные в MoO_3 , окисляют $(NH_4)_2S_2O_8$.¹⁹⁷ При окислительной полимеризации анилина, пиррола или тиофеновых мономеров, интеркалированных в слоистые алюмосиликаты, образуются высокоориентированные слои «гость – хозяин». Установлено,³² что радиационная полимеризация акрилонитрила и акриловой кислоты в соединениях включения ММН протекает с образованием стереорегулярных, вероятнее всего синдиотактических, полимеров.

Рассмотрим наиболее интересные приемы синтеза одномерных нанокомпозитов, основанные на интеркаляции в матрицу. В поры фильтрационной мембранны Al_2O_3 (средний диаметр пор 20 нм) вводят водный, стабилизированный лимонной кислотой коллоид Au (размер частиц 12 нм) и проводят в них *in situ* окислительную полимеризацию пиррола, добавляя раствор $Fe(ClO_4)_3$ в воде.^{369,370} После растворения мембранны в 0.5 М KOH получают суспензию одномерных коллоид-полипиррольных наноструктур (рис. 10).

[§] Недавно неэмпирическим методом в приближении Хартри – Фока была исследована геометрическая структура и колебательные свойства комплексов полиенов с атомами алюминия в качестве конституционной проводящей модели.³⁶⁸

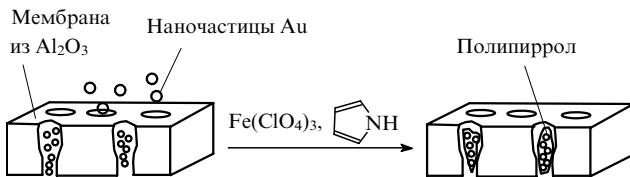


Рис. 10. Темплатный синтез одномерных наноструктур Au–полипиррол в мембране Al_2O_3 .

Для создания твердых светочувствительных солнечных ячеек на поверхности фотохимического электрода формируют частицы TiO_2 размером ~ 20 нм (получены из TiCl_3 , $\text{pH} 2.5$). Одновременно на них оседает полипиррол, образующийся при электрохимической полимеризации пиррола, адсорбированного в порах электрода.^{371,372} Такие структурно контролируемые «темплаты» представляют собой аналоги самособирающихся супрамолекулярных ансамблей. Отметим, что этот способ получения супрамолекулярных систем молекулярного узнавания, которые включают хромофоры, полупроводники и кластерные агрегаты, выполняющие специфические оптические и электронные функции, аналогичен рассмотренному выше способу получения нанобиокомпозитов.^{311,373,374}

В структуры с широкими порами и большими (диаметр ~ 3 нм) каналами можно капсулировать одномерные параллельные полианилиновые цепочки, получаемые *in situ*. При этом они приобретают форму волокон и проявляют микроволновую проводимость.^{351,375,376}

Альтернативой полимеризации *in situ* служит прямая интеркаляция макромолекул в слоистые структуры, чаще всего в силикаты. Внедрение полимерных молекул в слоистые решетки «хозяина» представляет интерес с разных точек зрения. Во-первых, появляется возможность создания органо-неорганических полислоистых композитов. Во-вторых, интересна сама интеркаляционная физико-химия и ее роль в приобретении системой электронной проводимости (например, для создания обратимых электрородов³⁰⁸) или улучшенных физико-механических свойств (нанокомпозиты на основе силикатов,^{377,378} гибридные эпоксидно-глинистые композиты,³²² наноматериалы на основе гекторита и полианилина, политиофена или полипиррола³⁷⁹ и др.).

Одним из немногих примеров прямой интеркаляции полимера является внедрение ПЭО в слои плоских силикатов типа слюды при взаимодействии расплава полимера с Na^+ - или NH_4^+ -обменной решеткой «хозяина».³⁸⁰ Полиэтиленоксид также внедряется в ламеллярные сетки $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, MoO_3 ,^{337,338,381–383} MnPS_3 , CdPS_3 ^{381,384} и др. Так, водный раствор ПЭО (молекулярная масса 10^5) образует композит с водным гелем $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ после удаления воды. При этом межплоскостное расстояние увеличивается от 1.155 до 1.320 нм. Вообще, ионы щелочных металлов с ПЭО образуют соединения включения, которые также могут внедряться в слои ионных силикатов, например в ММН. Так, расстояние между слоями интеркалированных в ММН солевых комплексов ПЭО– Li^+ равно 0.8 нм, цепь ПЭО имеет слегка напряженную геликоидальную конформацию.

Системы ПЭО– LiX находят самое широкое применение в качестве полимерных электрородов и твердых электролитов. Однако эти вопросы выходят за рамки настоящего обзора и более подробно о них можно прочитать, например, в монографиях^{385–387}. Сравнительно часто такие системы используют совместно с керамическими наполнителями (типа LiAlO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 и др.). Приведем лишь один конкретный пример:³⁸⁸ 10% наноразмерных частиц TiO_2 (13 нм) или Al_2O_3 (5.8 нм) диспергируют в ацетонитриле с LiClO_4 и вводят ПЭО (мольное соотношение LiClO_4 :ПЭО = 1:8). Полученный полимер-неорганический нанокомпозит имеет проводимость $10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 50°C и $10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при

30°C . Недавно появилось сообщение³⁸⁹ о создании серии новых гибридных полимер-неорганических электролитов, содержащих атом алюминия в основной цепи и ионы Li^+ , соконденсацией $\text{LiAl}(\text{OR})_2\text{H}_2$ с кремнийорганическими прекурсорами.

Перспективной представляется и интеркаляция полимеров³⁹⁰ (ПС,³⁹¹ ПЭО,³⁸⁰ полипропилен^{392–394} и др.) из их расплавов в решетку силиката. Молекулярно-динамическая модель, теоретический расчет и кинетика образования таких интеркалятов описаны в работе³⁹⁰. Новым направлением является прямая гидротермическая кристаллизация силикатных слоев из геля полимера.^{395,396} Такой подход расширяет круг интеркалируемых полимеров, так как позволяет использовать соединения, не содержащие функциональных групп.

Для рассматриваемых процессов интеркаляции важное значение имеет активация поверхности, слоев и пор «хозяина», в том числе под действием ультразвука. Так, частицы Ni (10–40 нм) наносят на субмикросферический силикагель.³⁹⁷ При облучении ультразвуком $\text{Ni}(\text{CO})_4$ в декалине происходит разрыв связей Ni–C и одновременно активация поверхности SiO_2 (удаление адсорбированной воды, расщепление связей Si–O–Si и образование свободных связей Si–O). Альтернативный способ включает реакцию металлического никеля с активированными поверхностными силианольными группами с образованием связей Si–O–Ni. Эти центры и служат зародышами для дальнейшего роста частиц Ni. Аморфные суперпарамагнитные кластеры Ni при 400°C превращаются в кристаллический ферромагнитный материал. В некоторой степени подобный механизм реализуется и на других дегидратированных поверхностях. Например, Al_2O_3 и карбонилы металлов $\text{M}(\text{CO})_n$ образуют³⁹⁸ структуры Al–O–M. Подобным образом НРЧ золота стабилизируют в монолите силикагеля.³⁹⁹ Термолов карбонила родия на поверхности Al_2O_3 приводит к образованию малых кластеров Rh.⁴⁰⁰

Особого внимания заслуживают самособирающиеся в виде мультислоев $(\text{M}/\text{P})_n$ (M и P — наноразмерные противоположно заряженные слои неорганического компонента и полимера соответственно) нанокомпозиты. Они обладают целым комплексом ценных свойств, которые позволяют использовать их, в частности, в оптической технике при изготовлении дисплеев.^{401–407} Предложены самые разнообразные способы послойной сборки полимерлитов и глин,^{408–413} чешуйчатых цирконийфосфатов,⁴¹⁴ коллоидных частиц металлов.^{415,416} На примере анионного ММН и положительно заряженного поли(диаллилметиламмонийхлорида) (ПДАМАХ) детально рассмотрен механизм формирования подобных материалов на поверхности нанопластинок из стекла, кварца, серебра, золота и даже тефлона и исследованы происходящие при этом процессы образования дефектов.⁴¹⁷ Последовательное погружение пластинок в раствор компонента Р и в суспензию М приводит к увеличению числа слоев n . Каждый такой акт сопровождается увеличением толщины слоя Р на 1.6 нм и слоя М на 2.5 нм. Формирование мультислоев включает несколько стадий. На первой происходит адсорбция Р на поверхности субстрата, обусловленная электростатическими и ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. При этом структурная иерархия слоев М предоставляет неограниченные возможности использования их в качестве темплат для самых разнообразных молекул и кластеров,^{24,418–422} которые могут внедряться между разбухшими слоями или внутри пластинок М, а также располагаться на их поверхности. На второй стадии компонент Мочно и необратимо (что подтверждено физико-химическими исследованиями) адсорбируется на противоположно заряженном полимерном электролите, образуя очень плотный плоско ориентированный слой. Нерегулярные М-слои не могут обеспечить полного покрытия интеркалированных Р-слоев, за счет чего формируются пере-

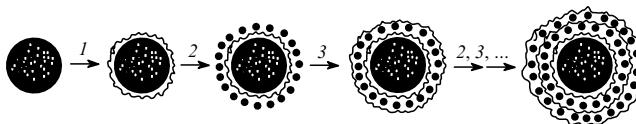


Рис. 11. Схема сборки полислойного композита на основе латекса ПС, SiO_2 и ПДАМАХ; 1 — адсорбция полиэлектролита, 2 — адсорбция SiO_2 , 3 — адсорбция поликариона.

крывающиеся стопки. Межфазные шероховатости, которые не зависят от природы субстрата, превышают толщину М/Р-слоя. Контроль над процессом можно осуществлять, прилагая к системе в ходе самосборки внешнее напряжение. На практике реализованы самые различные варианты таких процессов. Например, на поверхность полистирольного латекса последовательно наносят полиэлектролит ПДАМАХ и наночастицы SiO_2 (диаметр 25 нм). В результате адсорбции формируется трехкомпонентная полислойная конструкция (рис. 11), в которой толщина одного, двух и четырех слоев SiO_2 — полимер составляет соответственно 60, 120 и 240 нм. Метод самосборки мультислоев был использован и при получении нанокомпозитов никельфталоцианин-тетрасульфонат — ПДАМАХ, в которых слой М/Р имеет среднюю толщину 1.05 нм.⁴²³

Слоистые nanoструктуры получали⁴²⁴ с помощью жидкокристаллических полимеров с ионными группами, используя в качестве неорганического компонента ММН или гидротальцит $[\text{AlMg}_2(\text{OH})_2(\text{OH})_4]^+[\text{0.5 CO}_3, \text{OH}, \text{Cl}]^-$. По различным оценкам средняя толщина пары М/Р составляет 4.9 нм. Полагают, что электростатическая сборка способствует тесному контакту между компонентами и достижению такой молекулярной организации, которая позволяет получить новые типы жидкокристаллических структур с необычными свойствами. Вероятно, послойная сборка нанокомпозитов алюмосиликат — полиэлектролит может стать перспективным способом создания новых мембранных материалов.⁴²⁵ Мы не рассматриваем здесь гибридные нанокомпозиты, получаемые, например, эмульсионной или газофазной полимеризацией традиционных мономеров (чаще всего стирола, ММА, анилина, этилена, пропилена и др.) в присутствии различных органофильных минералов, хотя такие подходы, несомненно, представляют самостоятельный интерес (см., например,⁴²⁶). Так, эмульсионная полимеризация эпокси-преполимера (продукт конденсации эквимолярных количеств бисфенола А с эпихлоргидрином) в присутствии Na^+ — ММН сопровождается внедрением полимера в базальное пространство смектитовой глины, которое при этом расширяется от 0.96 до 1.64 нм.⁴²⁷ В объем набухающего в водных средах «хозяина» внедряется не просто мономер, а мицелла с мономером. Полученный композит обладает более высокой термостабильностью, чем соответствующий гомополимер. Тем же способом (сополимеризация *N*-изопропилакриламида и *N,N'*-метиленбисакриламида в качестве сшивющего агента в водных суспензиях ММН) получают гидрогель, содержащий 3.5 мас.% ММН,⁴²⁸ который обладает более низкой критической температурой растворения ($\sim 32^\circ\text{C}$), чем немодифицированный продукт.⁴²⁹

Подробно изучены слоистые соединения внедрения в графит (ССГ). Последний можно рассматривать как макромолекулу ароматического типа: число ароматических колец в ней ~ 1000 , период идентичности (расстояние между параллельными плоскостями) равен 0.335 нм. Так как связи между параллельными углеродными слоями в графите практически отсутствуют (энергия межслоевого взаимодействия составляет всего 16.8 Дж·моль⁻¹), в него можно внедрять мономолекулярные слои различных веществ, в том числе ионы металлов, с образованием слоистых (ламинированных) соединений.⁴³⁰ Соединения внедрения в графит обычно получают взаимодействием графита с парами или с растворами

металлов в сильно ионизирующих растворителях, с низкокипящими хлоридами или катионными комплексами металлов. В зависимости от количества углеродных слоев, разделяющих два ближайших слоя внедренного металла, такие соединения подразделяют на продукты 1-й, 2-й и последующих степеней внедрения. Природа связи в таких ССГ зависит от природы металла. Так, в случае Fe, Co, Ni, Mn, Cu это ван-дер-ваальсовы взаимодействия. Иногда при передаче π -электронной плотности графита на внедренный слой металла углеродная сетка графита становится своеобразным полимерным лигандом. В случае щелочных металлов такая связь образуется в результате передачи электронов от атомов металла в проводящую зону соседнего слоя графита, т.е. вследствие электростатического взаимодействия положительных ионов металла со свободными электронами зоны проводимости графита (подробнее об этом см. в публикации⁴³¹).

Восстановление внедренных ионов металлов может сопровождаться их частичным выходом из слоевых пакетов и протекать на внешней поверхности графита. Таким образом НРЧ, например титана, внедряются в его дефектную решетку.⁴³² Под действием высокого давления в сочетании с деформацией сдвига многие металлы внедряются в графит.⁴³³ Полученные этим способом НРЧ кобальта в решетке графита обладают необычными магнитными и термическими свойствами.⁴³⁴

Таким образом, интеркаляционная химия предоставляет практически неограниченные возможности для создания нанокомпозитов гибридного типа. К настоящему времени выявлены основные эффекты, сопутствующие процессам формирования таких материалов, изучены их структурная организация и основные свойства. Поток исследований в этой области постоянно возрастает, что позволяет прогнозировать создание материалов нового типа. Например, недавно появилось сообщение⁴³⁵ о синтезе нанокомпозитов нового интересного класса — гибридных материалов, включающих азамакроцикли (галийфосфаты и т.п.). Начаты исследования по интеркаляции (методом ионного обмена) в слоистые двойные гидроксиды типа $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ («анионные глины») нуклеозидмонофосфатов ДНК.⁴³⁶ Самостоятельное значение имеют также нанокомпозиты, структурным элементом («хозяином») которых является халькогенид металла.

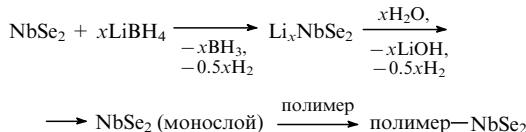
VI. Нанокомпозиты включения «халькогениды металлов — полимер»

Нанокомпозиты включения «халькогениды металлов — полимер» сравнительно хорошо изучены. Результаты исследований обобщены в монографиях^{437, 438}.

Пожалуй, наиболее пристальное внимание уделяется интеркаляции в структуру CdS.⁴³⁹ Для получения пленочных композитов чаще всего используют раствор соответствующих прекурсоров с последующим синтезом *in situ*.⁴⁴⁰ Например, $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ в пропаноле гидролизуют водным раствором уксусной кислоты и вводят растворы ацетата кадмия и тиоцианата аммония;⁴⁴¹ композицию наносят на стеклянную подложку и обрабатывают как при использовании золь-гель-метода (см. раздел II). При криохимической обработке пропитанных солями Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} гелей и последующем сульфидировании сероводородом в газовой фазе в матрице SiO_2 образуются наночастицы сульфидов с размерами от 3–7 до 30–100 нм.⁷³ Формирование дисперсной фазы CuS в полимерной матрице полиакриловая кислота — поливиниловый спирт протекает через стадии образования серосодержащих комплексов меди, ассоциатов, аморфных кластеров и, наконец, кристаллических наночастиц CuS.⁴⁴² Специфическая структура межфазного слоя и ограничения, налагаемые диффузией в набухшей полимерной матрице, определяют особенности формирования мел-

ких (~ 4 нм) частиц, характер их распределения в матрице и агрегативную устойчивость.

Если анион легко поляризуется, а катион обладает сильными поляризующими свойствами, то соединения состава MX_2 имеют слоистую структуру. Характерной особенностью таких слоистых материалов (типа MoS_2 или TaS_2) с низкой плотностью заряда слоя является их способность в соответствующих условиях распадаться на наноразмерные строительные блоки и образовывать коллоидные растворы. В дихалькогениде молибдена слой атомов молибдена располагается между слоями атомов халькогена и из таких тройных слоев формируются пакеты. При этом связи внутри пакетов значительно прочнее, чем между двумя пакетами, которые скреплены лишь ван-дер-ваальсовыми силами.⁴⁴³ Техника «шелушения» (exfoliation procedure) разработана достаточно детально,^{444,445} на основе полученных нанокомпозитов могут быть созданы пластичные сверхпроводящие электромагнитные материалы.⁴⁴⁶ Описана⁴⁴⁷ интеркаляция ПВПр, ПЭО или ПЭГ из водных растворов в монослои суспендированного $NbSe_2$, который, как известно, является одним из лучших сверхпроводников среди слоистых дихалькогенидов ($T_c = 7.2$ К). (Состав и некоторые свойства полученных нанокомпозитов представлены в табл. 1.)



По такому же механизму полимер внедряется и в фазу WS_2 .⁴⁴⁸

При деламинации возможно внедрение полимера по механизму «гость – хозяин». Далее интеркалированные системы осаждают удалением растворителя или повышением концентрации электролита. Описана³⁵¹ прямая интеркаляция полианилина в межслоевое пространство MoS_2 ($d = 1.037$ нм) через образование коллоидных суспензий.

Нанокомпозит полипиррол– MoS_2 — продукт окисительноной полимеризации *in situ* в кинетически ограниченных условиях — является проводником *p*-типа, его электронная проводимость на три порядка выше проводимости исходного MoS_2 .⁴⁴⁹ Осуществлена интеркаляция ПЭО в деламинированную суспензию TiS_2 и MoS_2 ,⁴⁵⁰ в водном растворе получены нанокомпозиты линейного полизтиленимина в слоях MoS_2 , $MoSe_2$, TiS_2 , MPS_3 ($M = Mn, Cd$),⁴⁵¹ а также композиты полизтиленимина или поли(стирол-4-сульфоната) в слоях TiO_2 – PbS , обладающих полупроводниковыми свойствами.⁴⁵²

Нанокристаллы полупроводников на основе халькогенидов металлов, иммобилизованные в полимерные матрицы, проявляют люминесцентные свойства; в первую очередь это относится к нанокристаллам $CdSe$,^{453,454} CdS – Ag ,⁴⁵⁵ ZnS или ZnS – CuS .^{456,457} Композиты на основе ZnS – CuS , содержа-

Таблица 1. Свойства интеркалированных нанокомпозитов полимер– $NbSe_2$.

Композит	d , нм	Термическая устойчивость в N_2 , °C	Проводимость, $Cm \cdot cm^{-1}$	T_c , K
(ПВПр) _{0.14} $NbSe_2$	2.40	310	140	7.1
(ПЭО) _{0.94} $NbSe_2$	1.96	224	250	6.5
(ПЭГ) _{0.80} $NbSe_2$	1.88	233	240	7.0

щие кристаллы размером ~ 2 нм в полимерной матрице, получали сополимеризацией акрилатов соответствующих металлов со стиролом и последующей обработкой раствора образовавшегося сополимера сероводородом в хлороформе.⁴⁵⁸ Такие композиты обладают хорошими фото- и электролюминесцентными свойствами. Следует отметить, что из образующегося почти бесцветного органозоля осадок не выпадал даже через год.

Халькогениды металлов с более сложной слоистой структурой, например $PbNb_2S_5$ или $SmNb_2S_4$, также могут быть расщеплены и подвергнуты интеркалированию.⁴⁵⁹ В полярных растворителях одномерные фазы «хозяина» образуют коллоидные системы с MMo_3Se_3 ($M = Li, Na, In$). Они содержат монодисперсные отрицательно заряженные конденсированные кластерные цепи ($Mo_3Se_3^-$); структура таких систем (называемых также псевдоодномерными металлами) достаточно хорошо описана.⁴⁶⁰ Они представляют интерес для создания материалов с нанопроволочной (или молекулярнопроволочной) морфологией. Для этого проводят блочную радикальную полимеризацию в присутствии сивающего агента низкоконцентрированных (10^{-3} – 10^{-4} моль·л⁻¹) растворов таких «жестких палочек» в сильватирующем мономере (винилиденкарбонате).^{461,462} Система быстро затвердевает, полимерная матрица обеспечивает захват, ассоциацию и изоляцию неорганической фазы. Формирующийся нанокомпозит содержит индивидуальные изотропные нанопроволоки диаметром 0.6–2 нм и длиной 5–10 нм. При полимеризации более концентрированных растворов (10^{-2} моль·л⁻¹) нанокомпозит формируется в виде ориентированных мультипроволок («нанокабелей») диаметром 2–4 нм и длиной ~ 500 –1500 нм. Каждый «нанокабель» содержит 5–20 «нанопроволок» (рис. 12, *a, b*). Молекулярная масса неорганической цепочки — проволоки — оценивается как $\sim 10^5$, проводимость составляет 10^2 – 10^3 $Cm \cdot cm^{-1}$, т.е. приблизительно равна проводимости пленки ($LiMo_3Se_3$).

Таким образом, интеркаляция полимеров в межслоевые пространства халькогенидов — это активно и плодотворно развивающаяся область технологии получения нанокомпозитов, хотя многие проблемы, особенно касающиеся механизма внедрения и взаимодействий «гость – хозяин», пока до конца не решены. В заключение приведем еще несколько

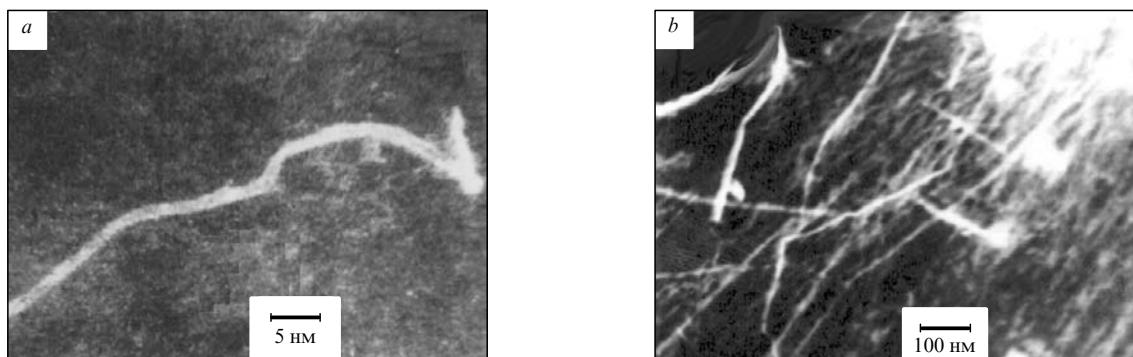


Рис. 12. Электронные микрофотографии «нанопроволок» (*a*) и «нанокабеля» (*b*).

примеров подобных нанокомпозитов. Описаны полимерные пленки, полученные на основе НРЧ (10–16 нм) халькогенидов ZnS, а также Cu₂S–CdS–ZnS и различных полимеров;⁴⁶³ CdS⁴⁶⁴ и β-циклогексстрина. Внутренний диаметр полости последнего равен 1.53 нм,⁴⁶⁵ что намного меньше размеров НРЧ, тем не менее при этом формируются моно-дисперсные комплексные структуры с участием β-циклогексстрина. Полагают,⁴⁶⁴ что они образуются в результате связывания моно-дисперсных комплексов в агрегаты CdS–β-циклогексстрин–S²⁻ избыточными сульфидными анионами и ионами кадмия.

VII. Металлополимерные пленки Ленгмюра–Блоджетт — самоорганизованные гибридные нанокомпозиты

Еще одним перспективным материалом для создания нанокомпозитов являются металлокомплексные пленки Ленгмюра–Блоджетт (ПЛБ). Развитые в последние годы методы синтеза самоорганизованных композитов «неорганический компонент – ПАВ» позволили получить новые двумерные композиционные материалы,^{58, 466, 467} размеры элементов которых, как правило, не превышают 2–10 нм.

Полимолекулярные ПЛБ используют для создания высоко-коориентированных ультратонких пленок со специальными свойствами, обусловленными их супрамолекулярной структурой. В такие самоорганизованные слои могут быть введены различные сенсорные группы или их прекурсоры, обладающие нелинейными оптическими свойствами (иногда вводят металлокомплексы, кластеры, НРЧ). Наконец, ПЛБ применяют для моделирования поверхностных и биологических процессов (см., например,⁴⁶⁸). Супрамолекулярные ансамбли с мезоразмерной периодичностью (промежуточное звено между материалами с атомными и макроскопическими размерами) являются предметом исследований супрамолекулярной химии — конструкционной химии межмолекулярных связей.

Хотя данное направление лишь начинает развиваться, уже разработана его методология. Применительно к ней изменена технология получения пленок Ленгмюра–Блоджетт. Гетерогенные полярные монослои получают на поверхности субфазы (деионизированной воды) при постоянном заданном поверхностном давлении π , имеющем размерность $\text{мН}\cdot\text{м}^{-1}$. Его измеряют с помощью весов Вильгельми, в специально сконструированных установках с двухсекционными ваннами, управляемыми микропроцессорными электронными блоками и ЭВМ, при постоянном автоматическом мониторинге технологического процесса.⁴⁶⁹ Последовательный перенос (методами вертикального лифта Ленгмюра–Блоджетт либо горизонтального лифта Ленгмюра–Шефера) таких слоев в жидкокристаллическом состоянии на твердую подложку позволяет создавать достаточно сложные молекулярные планарные структуры, обладающие различными свойствами. Металлочастицы в ПЛБ могут представлять собой «двумерный газ» (если их концентрация на поверхности невелика и они не взаимодействуют между собой). По мере его сжатия формируются трехмерные состояния: «газообразное» (расстояние между молекулами существенно превышает их размеры), «жидкое» (расстояния между молекулами сравнимы с их размерами), «жидкокристаллическое» (сохраняется подвижность молекулы в плоскости монослоя) и «твердое».

Различают два пути формирования НРЧ в таких пленках. Первый из них основан на сочетании принципов коллоидной химии и самоорганизации и роста монослоев.^{470–472} При этом формирование НРЧ (например, химическим или фотохимическим восстановлением водных растворов солей металлов) осуществляют в присутствии стабилизаторов и компонентов, формирующих ПЛБ. Образующиеся слои

выполняют роль своеобразных темплат.^{472–474} Этот подход представляет интерес и в плане изучения биомиметических процессов минерализации, в том числе с использованием рассмотренного выше золь–гель–метода.

Второй способ состоит в нанесении ПЛБ на поверхность стабилизированных НРЧ и внедрении таких НРЧ в полислои (с участием функциональных групп), включая слои неорганической природы. Например, ПЛБ на основе амфи菲尔ных комплексов Ru²⁺ была иммобилизована на монослое гекторита.⁴⁷⁵ При этом образуются ламеллярные пленки и полислои. Пленки Ленгмюра–Блоджетт с заданной организацией либо формируются непосредственно на поверхности коллоидных частиц, либо — на поверхности воды; затем их переносят на подложку из НРЧ с использованием техники Ленгмюра–Блоджетт.^{476–479} Так, гидрозоль золота, стабилизированный 4-карбокситофером, был иммобилизован электростатическим методом на монослое октадециламина;⁴⁸⁰ величину заряда на пленке регулировали, изменяя pH. Таким способом могут быть получены мультислойные пленки с различной плотностью кластеров Au–октадециламин, размер которых составляет 10 ± 3 нм; пленки включают от 2 до 20 монослоев (поверхностное давление в монослое составляет $25 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$, площадь пленки (A) равна $0.37 \text{ нм}^2\cdot\text{молекула}^{-1}$). По-видимому, способ иммобилизации НРЧ на ПЛБ имеет целый ряд преимуществ по сравнению с химическим методом внедрения ионов металлов в ПЛБ с последующей сборкой кластеров: предотвращается деформация пленок, не нарушается упорядоченность ламеллярной фазы, создается возможность использовать разнообразные НРЧ, в том числе би- и полиметаллические частицы за счет выбора соответствующих гидрозольных смесей. При иммобилизации частиц на ПЛБ имеет место не просто адсорбция или химическое взаимодействие, а достигается более высокий, распознавательный уровень. Примером может служить самоорганизация монослоев алкилсилоксанов, жирных кислот, диалкил-сульфидов или тиолов на поверхностях Al, Au, SiO₂ и др.^{481, 482} Так, на мозаичной поверхности Au–Al₂O₃ происходят два процесса: распознавание «своей» подложки (избирательная адсорбция) и самоорганизация на ней дифильных тиолов (на участках Au) и кислоты (на Al₂O₃).

Большинство исследований, однако, посвящено самоорганизованным гибридным нанокомпозитам на основе моноядерных комплексов (в частности CdS), методам сборки из них НРЧ, изучению квантовых размерных эффектов, характерных для полупроводниковых наночастиц, и практическому применению таких нанокомпозитов.^{483, 484} Показано, что дисперсия стабилизированных додецилбензосульфоновой кислотой частиц CdS (2.65–3.4 нм) в CHCl₃ растекается по поверхности воды с образованием стабильных монослоев НРЧ.^{485, 486} Анализ изотерм сжатия π – A показывает, что увеличение π приводит к переходу от «газообразного» состояния к формированию плотноупакованного монослоя частиц и, в конечном счете, к образованию полислоя. Полученные ПЛБ имеют $A = 0.65–1.1 \text{ нм}^2\cdot\text{частица}^{-1}$, что близко к соответствующим величинам для гексагонально упакованных твердых сфер ($0.608–0.887 \text{ нм}^2\cdot\text{частица}^{-1}$). Перенос таких монослоев на твердую подложку методом Ленгмюра–Блоджетт обеспечивает формирование полислоев размерно квантованных кластеров CdS, оптическая плотность которых линейно растет по мере увеличения числа перенесенных монослоев.

Описано формирование наноразмерных полупроводниковых частиц в ПЛБ *in situ* взаимодействием ионов металлов с H₂S или Na₂S (см., например,^{487–489}). Так, сульфидированием слоев бенгелатов кадмия, цинка или свинца (C₂₁H₄₃COO)₂M были получены пленки, содержащие сульфиды этих металлов, толщиной 100 нм (34 слоя).^{490, 491} Пленки анизотропны, формирующиеся несферические НРЧ (диаметр 5–10 нм) образуют так называемые кластеры

слои, имеющие поры (толщина слоя, составленного из кластеров, равна 1.12 нм). Формирование наночастиц CdSe при обработке пленок арахидата кадмия ($C_{19}H_{31}COO)_2Cd$ парами H_2Se происходит в межламелярном пространстве пленок в твердой фазе и сопровождается их существенными деформациями и даже разрушением ламелярной структуры.⁴⁹²

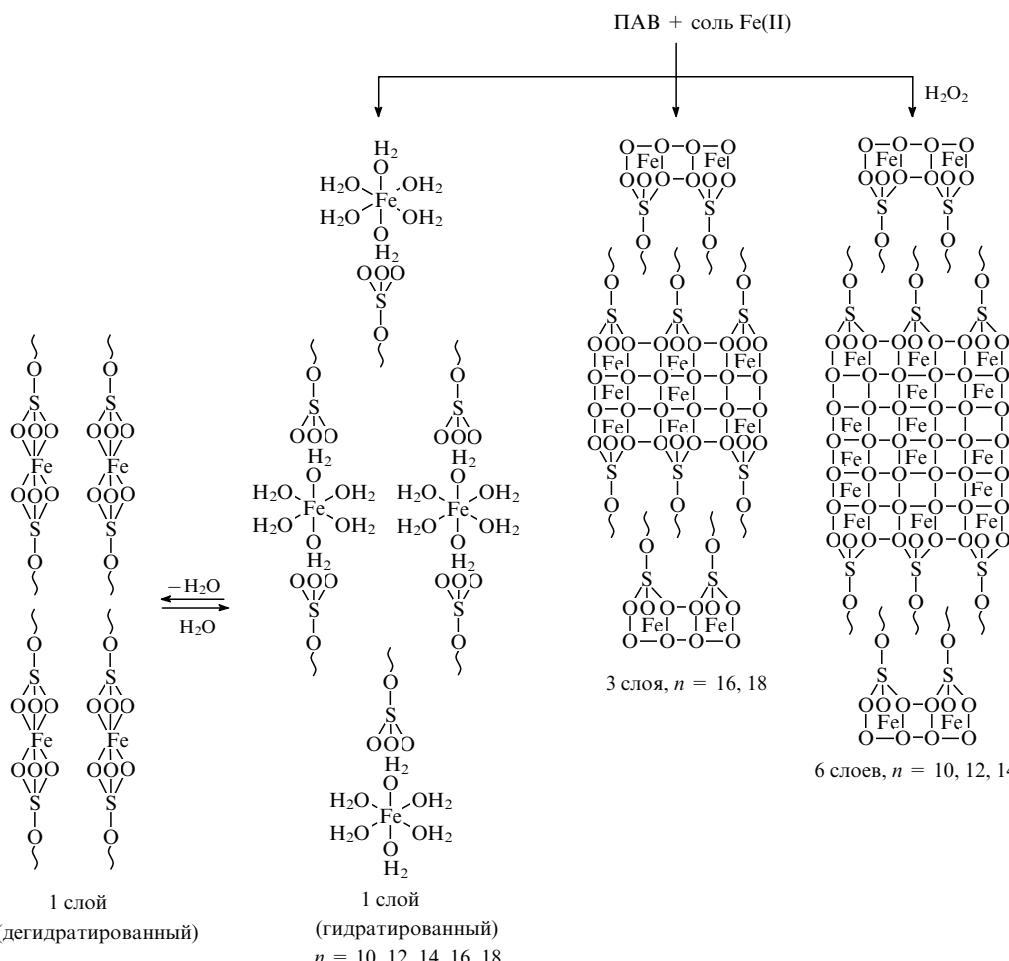
Сравнительно часто мультислойные ПЛБ получают из стеаратов кадмия,⁴⁹³ магния,⁴⁹⁴ α - Fe_2O_3 .⁴⁹⁵ Установлено, что в гидрофобных слоях стеариновой кислоты образуются самоорганизованные структуры в виде пленки стеарата серебра (8–14 слоев). Пленка перемещается на электроды ($\pi = 25 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$) и электрохимически восстанавливается в нейтральном или кислом растворе с образованием двумерных кластеров Ag (диаметр 20–30 нм).⁴⁹⁶ Обнаружено также присутствие в таких пленках кластеров Ag сэндвичевого типа. Сравнительно часто самоорганизованные металлокомплексы, содержащие ансамбли из ПЛБ используют для модификации поверхности электродов на молекулярном уровне.^{497,498} Примером таких ансамблей служат самособирающиеся ПЛБ на основе связанных водородной связью соединений $C_8H_{17}C_6H_4N=NC_6H_4O=-(CH_2)_3COOH$ и $X(CH_2)_2SH$ ($X = OH, COOH$), нанесенных на Au. Эти системы электрохимически стабильны, их поведение предсказуемо и многократно воспроизводимо.

Одно из перспективных направлений электрохимического синтеза — формирование в циркуляционной электрохимической ячейке в ходе кинетически контролируемого электровосстановления двумерных (лэнгмюровских) монослоев НРЧ под монослойными матрицами ПАВ, находящимися на поверхности электролитического раствора.^{499,500} Двумер-

ные агрегаты частиц серебра образуются лишь тогда, когда монослой ПАВ несет отрицательный заряд. Особо отметим возможность использования техники ПЛБ — контролируемого осаждения и гидролиза солей железа в слоях ПАВ⁵⁰¹ — для приготовления наноматериалов нового типа. Толщина слоя определяется концентрацией солей Fe^{2+} и Fe^{3+} , а также их оксидов в водных растворах и окислительно-восстановительным равновесием $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$ (окисление H_2O_2). Свойства самособирающихся нанокомпозитов железо—ПАВ, включающих 1, 2, 3 или 6 слоев оксида железа, зависят от их размеров. Эти композиты проявляют суперферромагнетизм и занимают первую ступень в иерархии нанокомпозитных магнитных материалов (схема 4).

Магнитные ПЛБ могут быть получены на основе гетеробиметаллических оксокомплексов, например $Cr^{3+} - Fe^{2+} - Cr^{3+}$ (см.⁵⁰²), или сульфидированием биметаллических стеаратов Pb—Cd либо Zn—Cd.⁵⁰³

Для получения классических ПЛБ могут быть использованы не только низкомолекулярные, но и полимерные системы. В этом случае, чтобы придать цепи гидрофобность, обеспечивающую формирование монослоев, ее функционализируют с помощью полимераналогичных превращений либо прививают к ней боковые группы, способные отвечать на внешние воздействия. Как и при получении нанокомпозитов других типов, применяют также полимеризацию функциональных мономеров и их сополимеризацию с мономерами, выполняющими роль спейсерных звеньев. В принципе дифильные ПЛБ на основе полимеров имеют преимущества по сравнению с полимолекулярными пленками на основе низкомолекулярных соединений хотя бы из-за их большей стабильности. Они поддерживают необ-



n — число атомов углерода в молекуле ПАВ.

ходимую плотность монослоя при образовании пленки (более строгим критерием термодинамической устойчивости монослоев является равновесное давление их растекания). Для решения некоторых прикладных задач в состав монослоя ПЛБ необходимо вводить функциональные группы различных типов. Ими могут быть, например, компоненты редокс-пары. Однако при использовании низкомолекулярных реагентов возникают серьезные ограничения, так как дифильные вещества не смешиваются на молекулярном уровне, и происходит фазовое разделение. Применение полимеров позволяет сравнительно легко решить эту проблему. Влияние состава и структуры полимеров и сополимеров, а также внешних условий на формирование и свойства организованных полимерных монослоев и ПЛБ на поверхности жидкостей и твердого тела детально проанализировано в обзоре⁵⁰³. Для формирования ПЛБ применяют полимерные металлокомплексы на основе порфиринов и фталоцианинов.^{504, 505} Дифильные свойства полимерам может придать, например, сополимеризация длинноцепочечных α -олефинов с малеиновой кислотой, малеиновым ангидридом и другими соединениями,⁵⁰⁶ так как карбоксильная группа удобна для связывания металлокомплекса. При использовании для раскрытия ангидридного цикла реагентов типа 4-аминометилпиридинина в полимере образуются группы, способные обеспечить донорно-акцепторное связывание металлов, имеющих координационные вакансии. Этим способом⁵⁰⁷ сульфат трис(фенантролино)железа(II) или бис(салцилиденоаминопропил)аминокобальта(II) были связаны с дифильными сополимерами — малеиновая кислота-пиридинмоноамид с октадеценом или малеиновая кислота-пиколинмоноамид с *N,N*-диоктадецилакриламидом. На рис. 13 представлена зависимость поверхностного натяжения π от площади монослоя в расчете на одну молекулу (A) на границе раздела фаз воздух-вода. Вид изотерм образования пленок определяется концентрацией металлокомплекса, так как его размеры намного превышают площадь мономерных звеньев (предполагается, что кубическая молекула комплекса располагается почти параллельно поверхности воды). При концентрациях комплекса выше 10^{-7} моль·л⁻¹ это начинает играть существенную роль в организации монослоя. После сжатия ($\pi = 25$ мН·м⁻¹) образуется стабильный и однородный моносвой, однако при концентрациях $\sim 10^{-4}$ моль·л⁻¹ стабильность исчезает.

Важно, что один моносвой как в часть мультислойной системы могут входить металлокомплексы двух различных типов. Их связывание двумя альтернативными функциональными группами предотвращает фазовое разделение.

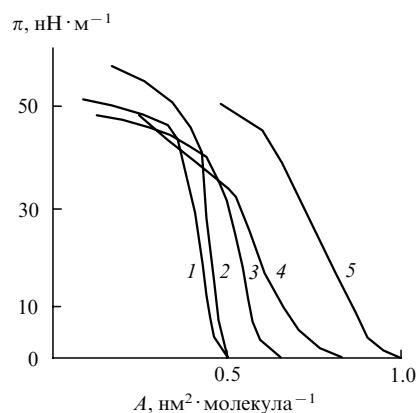


Рис. 13. Изотерма образования пленки сополимера малеиновая кислота-пиридинмоноамид-октадецен на различных субфазах: 1 — водный раствор щелочи с pH 10, 2–5 — растворы бис(салцилиденоаминопропил)аминокобальта(II) с концентрацией, моль·л⁻¹: 2 — 10^{-7} , 3 — 10^{-6} , 4 — 10^{-5} , 5 — 10^{-4} .

Недавно описано получение моно- и полислойных ПЛБ на основе сополиимида с включенными в его цепь группами карбазола как донора электронов и фталоцианина меди.⁵⁰⁸ Ступочная молекулярная организация слоев и небольшие межмолекулярные расстояния в этих ПЛБ обеспечивают высокую подвижность заряда и придают им хорошие фото проводящие свойства.⁵⁰⁹

Регулярные ансамбли типа нанокомпозитов, организованных в мультислоях ПЛБ, конструируют и за счет электростатических взаимодействий между заряженными наночастицами золя, диспергированного в субфазе, и заряженными монослоями поверхности (например, между анионными наночастицами и катионным полизелектролитом).⁴⁰⁸ Таким способом на основе смешанного поликатионного поливинилкарбазола (ПВК), полученного электрохимической полимеризацией *N*-винилкарбазола в присутствии NaClO_4 , и золя оксида таллия (полупроводник *n*-типа) были синтезированы регулярные нанопроволочные композиты Ti_2O_3 –ПВК–арахидиновая кислота.⁵¹⁰ Образующийся полимерный слой (2.7 нм) служит своеобразной темплатой, покрытой регулярно организованными частицами Ti_2O_3 (3.2 нм). Формирующиеся монослои толщиной 5.5 нм могут быть послойно перенесены на гидрофобную поверхность ($\pi = 25$ мН·м⁻¹). Вероятно, этот метод получит широкое распространение, поскольку электрохимическая полимеризация позволяет создавать большое число положительно заряженных проводящих полимеров, например, полианилин, полипиррол, политиофен и др.⁵¹¹

По-видимому, подобный механизм реализуется и при формировании самоорганизованных слоев из TiO_2 на SO_3^2- функционализованной поверхности полимеров,⁵¹² а также упорядоченных слоев TiO_2 на поли(4-стиролсульфонате натрия) (ПСС). Частицы TiO_2 (~3 нм), полученные кислотным гидролизом TiCl_4 , образовывали организованные слоистые структуры на поверхности полимеров катионного типа — сверхтонкого (~1 нм) ПСС либо ПДАМАХ.⁵¹³ Оптически прозрачные, организованные на молекулярном уровне ПЛБ толщиной до 120 слоев (60 бислоев) формировались на поверхности различных субстратов — металла, кремния или полимера, очищенных 5%-ным раствором *N*-2-(2-аминоэтил)-3-аминопропилтриметоксисилана. Толщина бислоя оценивается в 3.6 нм. Полагают, что этот прием позволит реализовывать разнообразные комбинации материалов с полупроводящей структурой металл-изолятор, содержащих наноразмерные узлы *p-n*, *p-n-p*, *n-p-n* и других типов. Недавно взаимодействием поли(4-винилпиридинина) (П4ВП) и НРЧ сульфида кадмия были получены полислойные (2–12 слоев) пленки гибридных нанокомпозитов с координационной связью $\text{N} \rightarrow \text{Cd}$.⁵¹⁴

Для создания металлопленочных материалов, применяемых в электронике, а также для моделирования структуры закрепленных катализаторов представляют интерес нанокомпозиты еще одного типа — кластеры в ленгмюровском монослое. Например, взаимодействие $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCCH}_3)$ с самоорганизованными слоями (3-меркаптоопропил)триметоксисилана на поверхности золота приводит к разрушению хорошо упорядоченной поверхности тиола с образованием агрегатов кластеров (диаметр 1.0–2.2 нм).⁵¹⁵ Послойная адсорбция одно- и двумерных комплексов типа $[\text{Cd}_4\text{L}]^{8+}$ с октаэдрической координацией на мономолекулярных пленках поли(этиленимин)гидрохлорида и полистиролсульфоната на кремнии может рассматриваться как эффективный метод получения новых металло-супрамолекулярных тонких пленок.⁵¹⁶

Особое место отводят металлокластерам в ПЛБ, нанесенных на поверхность высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ). Их применение позволяет решить многие каталитические проблемы, а также создавать устойчивые воспроизводимые туннельные наноструктуры. Методами сканирующей туннельной микроскопии были изуче-

ны⁵¹⁷ сорбированные на ВОПГ из растворов в органических растворителях кластеры $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ и $(\text{NEt}_4)_2[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2+}$. Под действием лазерного облучения происходили декарбонилирование и трансформация таких кластеров в высокодисперсные кристаллиты Pt размером 1.8×0.5 нм,⁵¹⁸ связанные с поверхностью графита. Разработана техника нанесения одиночных «голых» кластеров серебра на поверхность ВОПГ с рельефом 3–5 нм на плоскости и 2–3 нм по высоте и «сборки» их лигандной оболочки из PPh_3 .⁵¹⁹ Изменены вольт-амперные характеристики отдельных кластеров на поверхности свежесколотого ВОПГ. Включением кластеров в монослои стеариновой кислоты и их перенесением на поверхность ВОПГ также получены кластерсодержащие ПЛБ.⁵²⁰ В перенесенном монослое кластерные молекулы образуют упорядоченную двумерную решетку. Таким путем удалось решить проблему фиксации кластеров на поверхности и реализовать воспроизводимый одноэлектронный режим туннелирования при комнатной температуре. Закономерности встраивания кластерных молекул (Pd_3 , Pt_5 , Pd_{10}) в ПЛБ и их вольт-амперные характеристики проанализированы в работе⁵²¹. Мультислойной ПЛБ из стеарата магния (из монослоя стеариновой кислоты на поверхности водных растворов MgCl_2) переносят на поверхность ВОПГ в разрушенном состоянии; площадь, приходящаяся на одну молекулу, составляет 0.15 нм^2 , $\pi = 36 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$ (см.⁴⁹⁴).

Приведенные примеры показывают, что металлосодержащие пленки Ленгмюра–Блоджетт, в том числе на основе НРЧ и кластеров, представляют значительный интерес для получения гибридных организованных нанокомпозитов.

ВIII. Основные области применения гибридных нанокомпозитов

При обсуждении синтетических проблем мы уже обращали внимание на свойства формирующихся нанокомпозитов и возможности их практического использования. Несомненно, эти вопросы заслуживают самостоятельного рассмотрения. Здесь мы лишь кратко проанализируем основные из них.

Гибридные нанокомпозиты в первую очередь используют для получения пластичных материалов, обладающих полупроводниковыми и сверхпроводящими свойствами. В их число входят нанопроволоки на полимерной матрице, пленки со специальными свойствами,³⁰⁹ а также керамика различного назначения, включая мембранны, люминофоры, просветляющие и отражающие покрытия на оптических элементах, носители и катализаторы, усиливающие агенты для пластиков и резин, связующие, адсорбенты для фармацевтической и косметической промышленности и др.^{116, 522–527} Один только недавний обзор²⁷⁸, посвященный применению в электрохимии материалов, полученных золь-гель-методом, включает более 300 ссылок. На основе гибридных полимер-неорганических наноматериалов, полученных тем же методом и обладающих улучшенными термическими и механическими свойствами по сравнению с исходными полимерами, созданы оптические волноводы.^{164, 528, 529}

Наночастицы, например SiO_2 , TiO_2 , CdS , CaCO_3 , BaSO_4 , применяемые в качестве специфических наполнителей, позволяют улучшать свойства материалов при том, что их концентрация в матрице существенно ниже, чем при использовании обычных наполнителей. Так, при введении наполнителей в композиции механическим диспергированием на смесительном оборудовании (размер частиц ~ 1 мкм) для достижения требуемого эффекта усиления необходимо, чтобы на 100 мас.% полизопропилен приходилось до 40–50 мас.% наполнителя, а такой же эффект достигается введением всего лишь 0.6–0.8 мас.% наполнителя *in situ*.⁵³⁰ Высоконаполненные (до 75%) композиционные материалы на основе НРЧ высокотемпературного сверхпроводника $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($T_c = 125$ К) и полихлортиофторэтилена обладают улучшенными физико-механичес-

кими и теплофизическими характеристиками, устойчивостью к атмосферной влаге.⁵³¹ Такие материалы могут быть использованы для создания криоэлектронных приборов, левитирующих устройств, магнитных экранов.

В последние годы предпринимаются попытки учесть специфику взаимодействия сегментов макромолекул с активными центрами наночастиц при описании вязкоупругих свойств композита. Уравнение Кернера, связывающее модуль упругости композита при простом растяжении с долей φ неорганической фазы, было модифицировано⁵³² применительно к системам с сильным взаимодействием между наночастицами и полимером. На основе теории скейлинга описаны равновесные механические свойства комплекса коллоидных частиц и макромолекул, часть сегментов которых адсорбирована на активных центрах поверхности частиц, являющихся как бы «полиузлами» сетки нанокомпозита.⁵³³ При деформации и изменении температуры часть сегментов покидает поверхность, и участок цепи макромолекулы, соединяющий поверхности двух частиц, увеличивается на такое же число сегментов. Учет этого обстоятельства приводит к двум нетривиальным выводам: 1) упругие свойства композита определяются не только объемной долей наполнителя, но и находятся в обратной пропорциональной зависимости от линейного размера частиц; 2) при экстраполяции температуры к нулю модуль сдвига нанокомпозита, в отличие от модуля сдвига ненаполненных полимерных сеток, не стремится к нулю. Эти выводы хорошо согласуются с результатами изучения релаксационных механических свойств композита, а также с зависимостью его вязкости от таких молекулярных и структурных параметров, как энергия взаимодействия сегмента макромолекулы с активным центром наночастицы, число сегментов макромолекулы и их размер, величина φ , размер частиц (диаметр ≤ 30 нм) и температура.⁵³³

Кратко рассмотрим электропроводящие свойства гибридных нанокомпозитов. Они проявляются лишь при определенных соотношениях неорганический компонент: полимер, когда в полимерной матрице по той или иной причине возникают токопроводящие каналы из фрактальных металлосодержащих кластеров. Наибольшая проводимость достигается в тех случаях, когда композит превращается в сеть взаимосвязанных токопроводящих цепочек, т.е. имеет переколяционную структуру (см., например,⁵³⁴). Иными словами, существуют критические концентрации наполнителя (порог переколяции) φ_{kp} , выше которых ($\varphi > \varphi_{kp}$) наблюдается резкое возрастание электропроводности.

Зная порог переколяции, можно прогнозировать минимальное необходимое наполнение электропроводящих композитов. Например, φ_{kp} эпоксикремниевой смолы, наполненной сферическими частицами дисперсного никеля, составляет 0.25, и в этом случае критический параметр (X_{kp}), определяемый числом связей проводящих узлов в решетке твердого тела, равен 0.30.⁵³⁵

На проводимость металло полимерных нанокомпозитов существенно влияет степень дисперсности неорганического ингредиента. Различные нанокомпозиты характеризуются разной зависимостью проводимости от содержания металла. Порог переколяции композитов на основе слоистых полипиромеллитидных пленок с внедренными в них частицами серебра достигается при содержании наполнителя > 9 мас.%. В то же время равномерное распределение в объеме пленки НРЧ серебра (10–15 нм), полученных в ходе термолиза преполимера — раствора ацетата серебра в полипиромеллитидной кислоте, — не приводит к появлению у композита проводящих свойств при том же содержании наполнителя. Дизэлектрические показатели пленок сохраняются на высоком уровне ($\sigma = 10^{-15}–10^{-12} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$), что во многом связано с наличием значительной доли дизэлект-

рических полимерных прослоек между проводящими частичками наполнителя.

Электропроводность полимерных композиций удается повысить, формируя наполнитель в виде конструкции «ядро» (проводник или диэлектрик)–«оболочка» (проводник). Это представляет практический интерес, в первую очередь, для технологии приготовления клеев и лаков. Например, проводимость диэлектрических частиц SnO_2 , покрытых слоем серебра (8 об.%) (приготовленных термообработкой прекурсора — полимера, содержащего $\text{Ag}(\text{I})$) существенно возрастает и достигает величины $\sigma = 1 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, в то время как для механической смеси порошков SnO_2 и Ag (16 об.%) $\sigma = 2 \cdot 10^{-7} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ (см.⁵³⁶).

Особое внимание уделяется многокомпонентным металлоксодержащим гибридным нанокомпозитам, которые находят применение в производстве электродных материалов для гальванических батарей,⁵³⁷ ВТСП-керамик и др. Материалы, получаемые золь-гель-методом, используются в качестве пьезоэлектрических керамических наполнителей в акустических преобразователях и в медицинской диагностике. Так, листовой прокаткой (413 К, 20–30 МПа) полимеркерамических смесей поливинилиденфторида с PbTiO_3 (до 65 об.%) были сформированы покрытия с плотной однородной микроструктурой, обладающие повышенной механической прочностью и высокими пьезоэлектрическими характеристиками.⁵³⁸

Представляется перспективным получение, например, электрохимическими методами модифицирующих тонких (3–7 нм) магнитных покрытий. В частности, органосилианы покрывают пленкой, содержащей $\alpha\text{-Fe}$ (70 ат.% Fe), магнетит Fe_3O_4 и примеси Fe_2O_3 .⁵³⁹

Иногда магнитоактивные частицы вводят в различные гели — силиконовый,⁵⁴⁰ полиакриламидный,⁵⁴¹ полиэтиленоксидный⁵⁴² и др.⁵⁴³

Для улучшения электрофизических и магнитных характеристик нанокомпозитов ферропластики часто формируют в магнитных полях. При этом происходит магнитная ориентация. Так, неодимовый феррит получают в полях напряженностью $3 \cdot 10^{-4}$ – $3 \cdot 10^{-3}$ Тс и затем подвергают механохимическому воздействию (прессование,⁵⁴¹ обработка на наковальнях Бриджмена⁵⁴³ или сочетание этих двух способов⁵⁴⁴). Это позволяет создавать магнитно-наполненные матрицы с ориентированными цепочечными структурами, которые находят применение в технологиях получения лаков и пленок и представляют значительный интерес как элементы систем записи информации. Формирование покрытий в условиях отверждения в подвижном магнитном поле позволяет предотвратить оседание наночастиц, которые либо концентрируются ближе к поверхности пленки, либо распределяются равномерно по всему объему. Такие материалы применяют в качестве носителей лекарственных форм, для магнитной записи информации, магнитосепарации, для приготовления композитов с магнитооптическими свойствами, а также магнитных жидкостей (например, олигоорганосилоксанов). Своебразными магнитными свойствами обладают элементоорганические ферромагнетики на основе полиметаллоорганосилоксанов.^{545, 546}

Гибридным полимер-неорганическим нанокомпозитам свойственно уникальное сочетание оптических и полупроводниковых свойств, связанное с чувствительностью плазмонных колебаний (частоты, интенсивности, формы и ширины полосы) не только к природе матрицы и морфологии нанокомпозита, но и к размерам частиц. При уменьшении линейных размеров частиц полупроводника до величин, сопоставимых с длиной волны электрона, существенно изменяется характер взаимодействия электронной и атомной подсистем, и это находит отражение в квантоворазмерных эффектах: нелинейно-оптические эффекты, удвоение частоты падающего излучения (генерация второй гармоники), «голубой сдвиг» экситонной полосы поглощения и др. Спо-

собность таких нанокомпозитов образовывать пленки и легкость их обработки позволяют изготавливать из них диспергирующие оптические элементы, полосовые светофильтры и другие качественные тонкопленочные покрытия (толщиной всего ~ 5 – 20 нм), которые находят применение в оптоэлектронике. Например, производство современных интегральных схем базируется на так называемой планарной технологии, в которой сочетаются процессы нанолитографии (формирование наноразмерных поверхностных рисунков в виде линий и точек) и травления. Чтобы уменьшить размеры элементов оптоэлектронных интегральных схем до величин < 100 нм, используют новые приемы литографии (в частности, электронно- и ионно-лучевой, рентгеновский), а также новые методы сухого травления (плазмохимический, реактивный, ионный и др.).

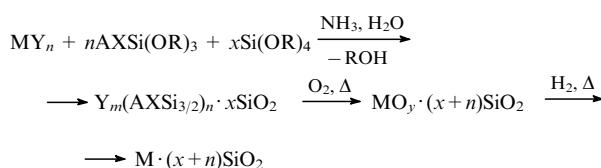
Почти для всех материалов такого рода характерна нелинейность оптических свойств, проявляющаяся в значительном усилении локального электрического поля световой волны. Она количественно характеризуется восприимчивостью третьего порядка, нелинейными показателями преломления, нелинейным абсорбционным коэффициентом. Эти эффекты широко используют в спектроскопической практике (локальные невозмущающие методы диагностики, электронно-оптические преобразователи и т.д.). Особенно это относится к золь-гель-стеклам на основе CdS и наногибридным композитам на основе полимеров и SiO_2 (или V_2O_5), пленкам Ленгмюра–Блоджетт и др.⁵⁴⁷ Если размеры полупроводниковых НРЧ в матрицах намного меньше длины волны возбуждающего поля ($\ll \lambda/20$), нелинейные оптические свойства проявляются в том, что в нанокомпозитах возникают «квантовые точки» (квантовоточечные полимеры).^{548–550} Существует связь между длиной волны возбуждаемого излучения и размерами наночастиц. Возможно применение нанокомпозитов такого типа в качестве активных слоев светоиспускающих диодов.⁵⁵¹

В предыдущих разделах уже упоминались способы введения ионов переходных металлов в полимеры на стадии золь-гель-синтеза или интеркаляции. Получаемые при этом материалы служат, например, для изготовления окрашенных световодов, круг применения которых весьма широк — от элементов памяти до высокочувствительных детекторов.

Рассмотрим теперь использование гибридных нанокомпозитов в каталитических, чаще всего гидрогенизационных, процессах. В условиях формирования катализаторов и адсорбции водорода происходит закрепление дислокаций на межблочных границах наночастиц, стабилизованных полимером. Такие частицы обладают высокоактивной поверхностью и развитой внутренней структурой. Полимерная матрица препятствует сглаживанию множественных дефектов при старении катализатора. В катализе очень важно знать состав поверхности, S_{d} и иметь возможность управлять этими параметрами. Собственный размер НРЧ сопоставим с размерами молекул вещества, которое подвергается каталитическому превращению, и это определяет особенности кинетики и механизма реакций с участием НРЧ. В частности, высокая эффективность коллоидно-металлических катализаторов в многоэлектронных процессах обусловлена тем, что они являются своеобразными резервуарами, в которые могут легко помещаться электроны.

Стабилизированные полимерами наночастицы металлов представляют теоретический интерес, в первую очередь как прекрасные модели для изучения влияния размерных эффектов на каталитическую активность. На их примере можно проверить многие положения базовых теорий катализа. Кроме того, нанокомпозиты, поскольку они участвуют как в гомогенных, так и в гетерогенных каталитических процессах, дают дополнительную возможность выявить связь между гомогенным, гетерогенным и ферментативным катализом.⁵⁵² По ряду признаков они близки к гомогенным

катализаторам, хотя наследуют и основные признаки гетерогенных контактов. Так, гигантские палладиевые кластеры Pd_{561} можно рассматривать как мост между гомогенными и гетерогенными катализаторами.⁵⁵³ К тому же типу катализаторов могут быть отнесены и композиты на основе НРЧ платины или других металлов, инкорпорированных в стеклоуглеродные матрицы.⁵⁵⁴ Особый интерес представляют катализаторы на основе органо-неорганических гибридных материалов, в которых диспергированы включенные в оксидную сетку каталитически активные металлы. Так, известны высокодисперсные гетерогенные катализаторы в сетке SiO_2 , полученные из замещенных алcoxисиланов (см. обзор⁵⁵⁵).



Защитная полимерная оболочка препятствует отравлению металлополимерного катализатора потенциальными катализитическими ядами типа дibenзотиофена.

Нанокомпозиты проявляют высокую катализическую активность в реакции выделения водорода под действием видимого света⁵⁵⁶ (например, система этилендиаминтетраакетат (донор электронов)– Ru^{2+} (биру)3 (фотокатализатор)–метилвиологен (акцептор электронов)). Значительные успехи в разделении зарядов и создании эффективных фотокатализаторов достигнуты при использовании полупроводниковых наноматериалов (в основном на основе TiO_2), полученных золь–гель–методом (см. обзоры^{557, 558}). Дополнительное введение ионов переходных металлов (например, меди^{559, 560}) на стадии формирования таких материалов существенно повышает эффективность фотокатализитической реакции. Подобные системы проявляют высокую активность и в реакции низкотемпературного окисления CO .^{561, 562}

Применение полимер-защищенных наночастиц может привнести новую специфику в катализ. Известными энантиоселективными катализаторами гидрогенизационных процессов являются золь платины, а также Pt на Al_2O_3 .⁵⁶³ Далеко не все потенциальные возможности использования гибридных нанокомпозитов в катализе реализованы.⁵⁶⁴

IX. Заключение

Химия нанокомпозитов развивается весьма активно в самых различных ее аспектах. В ближайшем будущем будут развиты методы синтеза мультикомпонентных материалов, основанные на проведении экологически чистых реакций в твердом теле. Вероятно, окажется перспективным использование в золь–гель–процессах алкоголятов или оксоалкоголятов нетрадиционных металлов, например⁵⁶⁵ Ta^{5+} или Nb^{5+} ; в равной степени это относится и к новым интеркаляционным системам. Будут более детально исследованы пути получения гибридных материалов типа «сетка в сетке», выявлены механизмы их фазового разделения и структура образующихся нанокомпозитов; для формирования таких материалов будут применять мономеры, традиционно используемые для получения сетчатых полимеров, в том числе взаимопроникающих сеток. Продолжится поиск оптимальных вариантов формирования решеток новых типов (компонентов «хозяин» и «гость» в интеркалированных нанокомпозитах), изучение внутрикристаллических взаимодействий «хозяин–гость» и их влияния на электронные свойства комплексных систем. Для этого необходимо выяснить основные механизмы ориентационного воздействия пор и межслоевых образований на степень кристалличности и стереорегулярность формирующегося полимера, что само по себе является одной из фундаментальных проблем физико-химии полимеров и композиционных материалов. Изложенные в настоя-

щем обзоре подходы к получению органо-неорганических нанокомпозитов могут оказаться полезными для синтеза различных однофазных кристаллических нанометалл-керамических продуктов сложного состава, например, систем MgM_2O_4 – α - Al_2O_3 ($M = Al, Cr$) (< 10 нм). В том числе возможно использование для их синтеза реактивов Гриньера. Начатые в работе⁵⁶⁶ теоретические исследования природы связи между металлом (Fe, Ni, Cu, Ag) и поверхностным анионом кислорода в кластерных моделях помогут понять строение таких материалов. Весьма перспективным может оказаться использование в молекулярной электронике ПЛБ с включенными в них отдельными кластерными молекулами или НРЧ. Наконец, нанофазное материаловедение требует соответствующего научного оснащения, т.е. конструирования новых приборов, а также создания технологий для работы с наноразмерными материалами.

Общность многих процессов, протекающих как в живой, так и в неживой природе, может стимулировать исследования нанобиокомпозитов. В настоящем обзоре была представлена широкая, хотя и неполная картина применения нанобиокомпозитов для изучения организованной материи и получения гибридных биокерамических наноматериалов.

Кажутся вполне реальными утверждения, что развитие науки и техники в XXI веке будет происходить на наноразмерном уровне, поскольку во многих традиционных технологиях уже достигнуты нанометровые размеры отдельных элементов (например, плотности расположения микроэлектронных элементов на поверхности кристаллов).

Фундаментальной проблемой современной химии и физики гибридных нанокомпозитов является зависимость «структура–свойство», и для ее решения предстоит еще многое сделать.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 98-03-32353).

Литература

1. B.K.G.Theng. *Clay Miner.*, **18**, 357 (1970)
2. А.Д.Помогайло. *Успехи химии*, **66**, 750 (1997)
3. A.D.Pomogailo. *Plat. Met. Rev.*, **38**, 60 (1994)
4. N.J.Di Nardo. *Nanoscale Characterization of Surfaces and Interfaces*. VCH, Weinheim, 1994
5. *Metal-Ceramic Interfaces*. (Eds M.Ruhre, A.G.Evans, M.F.Ashby, J.P.Hizth). Pergamon Press, Oxford, 1990
6. J.P.Lemmon, M.M.Lerner. *Chem. Mater.*, **6**, 207 (1994)
7. T.Lan, P.D.Kaviratna, T.J.Pinnavaia. *Chem. Mater.*, **6**, 1395 (1994)
8. J.-F.Nicoud. *Science*, **263**, 636 (1994)
9. C.Guisaro, P.Lacan. *New J. Chem.*, **18**, 1097 (1994)
10. C.J.Brinker, G.W.Scherer. *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, New York, 1990
11. *Sol-Gel Science and Technology*. (Eds E.J.A.Pope, S.Sakka, L.C.Klein). American Ceramic Society, Westerville, OH, 1995
12. *Better Ceramics Through Chemistry*. (Eds C.J.Brinker, D.E.Clark, D.R.Ulrich). Materials Research Society, Pittsburg, PA, 1986
13. *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*. (Eds L.L.Hench, D.R.Ulrich). Wiley, New York, 1984
14. D.W.McCarthy, J.E.Mark, D.W.Schaefer. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **36**, 1167 (1998)
15. H.Schmidt. In *Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses*. Springer, Berlin, 1992
16. *Proceedings of the First European Workshop on Hybrid Organic-Inorganic Materials*. (Eds C.Sanchez, F.Ribot). Paris, 1993
17. C.Sanchez, F.Ribot. *New J. Chem.*, **18**, 1007 (1994)
18. *Inorganic and Organometallic Polymers*. (ACS Symp. Ser., Vol. 572). (Eds P.W.Neilson, H.A.Allcock, K.J.Wynne). American Chemical Society, Washington, DC, 1994
19. *Supramolecular Architecture*. (ACS Symp. Ser., Vol. 499). (Ed. Th.Bein). American Chemical Society, Washington, DC, 1992
20. A.J.Jacobson, M.S.Whittingham. *Intercalation Chemistry*. Academic Press, New York, 1982

21. Э.М.Натансон, З.Р.Ульберг. *Коллоидные металлы и металло-полимеры*. Наукова думка, Киев, 1971
22. *Inorganic and Organometallic Polymers with Special Properties. (NATO ASI Ser., Vol. 206)*. (Ed. R.M.Laine). Kluwer Academic, New York, 1992
23. *Science and Technology of Nanostructured Magnetic Materials*. (Eds G.C.Hadjipanayis, G.A.Prinz). Plenum Press, New York, 1991
24. *Fine Particles Science and Technology From Micro to Nanoparticles*. (Ed. E.Pelizzetti). Kluwer Academic, The Netherlands, 1996
25. *Comprehensive Supramolecular Chemistry. Vol. 9*. (Ed. J.-P.Sauvage). Elsevier, New York, 1996
26. *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Diffraction. Vol. 5*. (Eds G.W.Brindley, G.Brown). Mineral Society, London, 1980
27. J.Livage, M.Henry, C.Sanchez. *Progr. Solid State Chem.*, **18**, 259 (1988)
28. E.Ruiz-Hitzky. *Adv. Mater.*, **5**, 334 (1993)
29. *Silicon Based Polymer Science. A Comprehensive Resource. (Advances in Chemistry. Vol. 224)*. (Eds J.M.Ziegler, F.G.Feazon). American Chemical Society, Washington, DC, 1990
30. J.E.Mark, A.B.R.Mayer. *Eur. Polym. J.*, **34**, 103 (1998)
31. M.W.Ellsworth, B.M.Novak. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2756 (1991)
32. О.Л.Главати, Л.С.Полак, В.В.Щекин. *Нефтехимия*, **3**, 905 (1963)
33. G.Kiss. *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 410 (1987)
34. *Interfaces in Polymer, Ceramic and Metal Matrix Composites*. (Ed. H.Ishida). Elsevier, New York, 1988
35. *New J. Chem.*, **18** (10), (1994)
36. *Nanostruct. Mater., Chem. Mater.*, **8**, (8) (1996)
37. *Chem. Mater. (Spec. Issue, Sol-Gel Derived Mater.)*, **9** (11), (1997)
38. D.W.McCarthy, J.E.Mark, S.J.Clarson, D.W.Schaefer. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **36**, 1191 (1998)
39. E.A.Barringer, H.K.Bowen. *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, C199 (1982)
40. E.A.Barringer, H.K.Bowen. *Langmuir*, **1**, 414 (1985)
41. Г.Т.Петровский, В.С.Шапкин, А.К.Яхнинд. *Физика и химия стекла*, **23** (1), 43 (1997)
42. J.Blanchard, S.Barboux-Doeuff, J.Maquet, C.Sanchez. *New J. Chem.*, **19**, 929. (1995)
43. В.Б.Алесковский. *Химия надмолекулярных соединений*. Изд-во СПб ун-та, С.-Петербург, 1996
44. A.B.Brennan, H.H.Wang, G.L.Wieres. *Polym. Prepr.*, **30**, 105 (1989)
45. Н.В.Голубко, М.И.Яновская, С.Г.Прутченко, Е.С.Оболонкова. *Неорг. материалы*, **34**, 1115 (1998)
46. F.Ribot, P.Toledano, C.Sanchez. *Chem. Mater.*, **3**, 759 (1991)
47. R.C.Mehrotra, D.P.Gaur, D.C.Bradley. *Metal Alkoxides*. Academic Press, London, 1978
48. U.Schubert, F.Schwertfeger, C.Görsmann. In *Nanotechnology. Molecular Designed Materials*. (Eds G.-M.Chow, K.E.Gonsales). (ACS Symp. Ser. Vol. 622). American Chemical Society, Washington, 1996. Р. 366
49. B.E.Yoldas. *J. Non-Cryst. Solids.*, **82**, 11 (1986)
50. Q.Xu, M.A.Anderson. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **132**, 41 (1988)
51. Н.В.Голубко, М.И.Яновская, И.П.Ромм. *Журн. физ. химии*, **71**, 1747 (1997); **72**, 1023 (1998)
52. K.L.Walther, A.Wokaun, B.E.Handy, A.Baiker. *J. Non-Cryst. Solids*, **134**, 47 (1991)
53. D.C.M.Dutoit, M.Schneider, A.Baiker. *J. Catal.*, **153**, 167 (1995)
54. D.C.M.Dutoit, M.Schneider, P.Fabrigioli, A.Baiker. *Chem. Mater.*, **8**, 734 (1996)
55. M.D.Curran, T.E.Gedris, A.E.Stiegman. *Chem. Mater.*, **10**, 1604 (1998)
56. A.C.Pierre. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **70**, 1281 (1991)
57. G.W.Scherer. *J. Non-Cryst. Solids*, **87**, 199 (1986)
58. C.T.Kresge, M.E.Leonowicz, W.J.Roth, J.C.Vartuli, J.S.Beck. *Nature (London)*, **359**, 710 (1992)
59. P.T.Tanayev, T.J.Pinnavaia. *Science*, **267**, 865 (1995)
60. Л.И.Грищенко, Н.Г.Медведкова, В.В.Назаров, Ю.Г.Фролов. *Коллоид. журн.*, **55**, 35 (1993)
61. L.L.Hench, J.K.West. *Chem. Rev.*, **90**, 33 (1990)
62. H.D.Gesser, P.C.Goswami. *Chem. Rev.*, **89**, 765 (1989)
63. G.M.Pajonk. *Appl. Catal.*, **72**, 217 (1991)
64. B.O'Regan, J.Moser, M.Anderson, M.Grätzel. *J. Phys. Chem.*, **94**, 8720 (1990)
65. R.Kasemann, H.Schmidt. *New J. Chem.*, **18**, 1117 (1994)
66. Y.Haruvy, S.E.Webber. *Chem. Mater.*, **3**, 501 (1991); **4**, 89 (1992)
67. R.Zusman, C.Rottman, M.Ottolenghi, D.Avnir. *J. Non-Cryst. Solids*, **122**, 107 (1990)
68. B.Dunn, J.I.Zink. *J. Mater. Chem.*, **1**, 903 (1991)
69. L.M.Ellerby, C.R.Nishida, F.Nishida, S.A.Yamanaka, B.Dunn, V.J.Silverstone, J.I.Zink. *Science*, **255**, 1113 (1992)
70. P.-H.Sung, T.-F.Hsu, Y.-H.Ding, A.Y.Wu. *Chem. Mater.*, **10**, 1642 (1998)
71. R.Reisfeld, D.Brusilovsky, M.Eyal, E.Miron, Z.Burstein, J.Ivri. *Chem. Phys. Lett.*, **160**, 43 (1989)
72. E.J.A.Pope, M.Asami, J.D.Mackenzie. *J. Mater. Res.*, **4**, 1018 (1989)
73. С.В.Калинин, А.В.Лукашин, К.В.Томашевич, А.В.Кнотько, М.П.Никифоров, С.Ю.Стефанович, А.А.Вертегел, Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН*, **364**, 207 (1999)
74. H.Schmidt, B.Seiferling. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **73**, 739 (1986)
75. *Inorganic and Organometallic Polymers. (ACS Symp. Ser. Vol. 360)*. (Eds M.Zeldin, K.J.Wynne, H.R.Allcock). American Chemical Society, New York, 1988. Р. 333
76. Y.Hu, J.D.Mackenzie. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **271**, 681 (1992)
77. J.D.Mackenzie, Y.J.Chung, Y.Hu. *J. Non-Cryst. Solids*, **147/148**, 271 (1992)
78. M.Brust, D.Bethell, C.J.Kiely, D.J.Schiffri. *Langmuir*, **14**, 5425 (1998)
79. T.Saegusa, Y.Chujo. *Polym. Prepr.*, **1**, 39 (1989)
80. C.J.T.Landry, B.K.Coltrain, J.A.Wesson, N.Zumbulyadis, J.L.Lippert. *Polymer*, **33**, 1486; 1496 (1992)
81. K.A.Mauritz, C.K.Jones. *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 1401 (1990)
82. M.Tiki, T.Y.Chow, T.Ohnaka, H.Samura, T.Saegusa. *Polym. Bull.*, **29**, 653 (1992)
83. C.Sanchez, B.Alonso, F.Chapusot, F.Ribot, P.Audebert. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2**, 161 (1994)
84. H.Krug, H.Schmidt. *New J. Chem.*, **18**, 1125 (1994)
85. R.J.P.Corriu, J.J.E.Moreau, P.Thepot, M.W.Chi Man, C.Chorro, J.-P.Lere-Porte, J.-L.Sauvajol. *Chem. Mater.*, **6**, 640 (1994)
86. P.Audebert, P.Calas, G.Cerveau, R.J.P.Corriu, N.Costa. *J. Electroanal. Chem.*, **372**, 275 (1994); **413**, 89 (1996)
87. *Sol-Gel Technology; Noyes Publication*. (Ed. L.C.Klein). Park Ridge, New York, 1988
88. P.Calvert. *Nature (London)*, **353**, 501 (1991)
89. Y.Wei, R.Bakthavatchalam, C.K.Whitecar. *Chem. Mater.*, **2**, 337 (1990)
90. K.A.Mauritz, R.Ju. *Chem. Mater.*, **6**, 2269 (1994)
91. N.Juangvanich, K.A.Mauritz. *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 1799 (1998)
92. Q.Deng, Y.Hu, R.B.Moore, C.L.McCormick, K.A.Mauritz. *Chem. Mater.*, **9**, 36 (1997)
93. Q.Deng, R.B.Moore, K.A.Mauritz. *Chem. Mater.*, **7**, 2259 (1995)
94. Q.Deng, R.B.Moore, K.A.Mauritz. *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 747 (1998)
95. Q.Deng, C.A.Wilkie, R.B.Moore, K.A.Mauritz. *Polymer*, **39**, 5961 (1998)
96. *Blends, Ionomers and Interpenetrating Networks. (ACS Symp. Ser. Vol. 395)*. (Eds L.A.Utracki, R.A.Weiss). American Chemical Society, Washington, DC, 1989
97. Z.D.Zhao, Y.C.Ou, Z.M.Gao, Z.N.Qi, F.S.Wang. *Acta Polym. Sin.*, **22**, 228 (1996)
98. W.Zhou, J.H.Dong, K.Y.Qiu, Y.Wei. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **36**, 1607 (1998)
99. Y.Wei, D.Jin, D.J.Brennan, D.N.Rivera, Q.Zhuang, N.J.DiNardo, K.Qiu. *Chem. Mater.*, **10**, 769 (1998)
100. Y.Imai. *J. Macromol. Sci., A*, **28**, 1115 (1991)
101. A.Morikawa, Y.Iyoku, M.Kakimoto, Y.Imai. *Polym. J.*, **24**, 107 (1992)
102. A.Provatas, M.Luft, J.C.Mu, A.H.White, J.G.Matisons, B.W.Skelton. *J. Organomet. Chem.*, **565**, 159 (1998)
103. A.Romo-Uribe, P.T.Mather, T.S.Haddad, J.D.Lichtenhan. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **36**, 1857 (1998)
104. Г.В.Кострелев, М.Ю.Митрофанов, Е.А.Грузинова, В.С.Свищунов, А.И.Захаров, Н.В.Абышева. *Журн. прикл. химии*, **72**, 488 (1999)
105. J.L.Hedrick, H.-J.Cha, R.D.Miller, D.Y.Yoon, H.R.Brown, S.Srinivasan, R.Di Pietro, R.F.Cook, J.P.Hummel, D.P.Klaus, E.G.Liniger, E.E.Simonyi. *Macromolecules*, **30**, 8512 (1997)

106. M.Nandi, J.A.Conklin, L.Salvati Jr., A.Sen. *Chem. Mater.*, **3**, 201 (1991)
107. A.Morikawa, Y.Iyoku, M.Kakimoto, Y.Imai. *J. Mater. Chem.*, **2**, 679 (1992)
108. Y.Ou, F.Yang, J.Chen. *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 2317 (1997)
109. F.Yang, Y.Ou, Z.Yu. *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 355 (1998)
110. Y.Chujo, E.Ihara, H.Ihara, T.Saegusa. *Polym. Bull.*, **19**, 435 (1988)
111. T.Saegusa, Y.Chujo. *Macromol. Chem. Symp.*, **33**, 31 (1990)
112. Y.Chujo, T.Saegusa. *Adv. Polym. Sci.*, **100**, 11 (1992)
113. B.M.Novak, C.Davies. *Macromolecules*, **24**, 5481 (1991)
114. M.W.Ellsworth, B.M.Novak. *Chem. Mater.*, **5**, 839 (1993)
115. B.M.Novak. *Adv. Mater.*, **5**, 422 (1993)
116. P.Judeinstein. *Chem. Mater.*, **4**, 4 (1992)
117. P.Judeinstein, P.W.Oliveira, H.Krug, H.Schmidt. *Chem. Phys. Lett.*, **220**, 35 (1994)
118. H.Schmidt. *Makromol. Symp.*, **101**, 333 (1996)
119. Н.Н.Химич, Б.И.Вензель, И.А.Дроздова, Л.Я.Суслова. *Докл. АН*, **366**, 361 (1999)
120. M.Nandi, J.A.Conklin, L.Salvati Jr., A.Sen. *Chem. Mater.*, **2**, 772 (1990)
121. III.Ю.Доу, В.В.Назаров, Ю.Г.Фролов. *Коллоид. журн.*, **53**, 464 (1991); **54**, 119 (1992)
122. Е.В.Горохова, В.В.Назаров, Н.Г.Медведкова, Г.Г.Каграманов, Ю.Г.Фролов. *Коллоид. журн.*, **55**, 30 (1993)
123. M.Kakihana, M.Yoshimura. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 1427 (1999)
124. Y.Wei, D.C.Yang, L.C.Tang, M.K.Hutchins. *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **14**, 273 (1993)
125. Z.H.Huang, K.Y.Qiu. *Polym. Bull.*, **35**, 607 (1995)
126. Z.H.Huang, K.Y.Qiu. *Acta Polym. Sin.*, **434** (1997)
127. Z.H.Huang, K.Y.Qiu. *Polymer*, **38**, 521 (1997)
128. L.L.Beecroft, C.K.Ober. *Adv. Mater.*, **7**, 1009 (1995)
129. Г.И.Джардималиева, А.Д.Помогайло, А.Н.Шупик. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **451** (1985)
130. А.Д.Помогайло, Н.Д.Голубева, А.Н.Китайгородский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **482** (1991)
131. Г.И.Джардималиева, А.О.Тоноян, А.Д.Помогайло, С.П.Давтян. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **1744** (1987)
132. А.Д.Помогайло, Н.Д.Голубева. *Изв. АН. Сер. хим.*, **2139** (1994)
133. M.Camail, M.Humbert, A.Margaillan, A.Riondel, J.L.Vernet. *Polymer*, **39**, 6525 (1998)
134. M.Camail, M.Humbert, A.Margaillan, J.L.Vernet. *Polymer*, **39**, 6533 (1998)
135. T.Gunji, I.Sopyan, Y.Abe. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **32**, 3133 (1994)
136. J.M.Breiner, J.E.Mark. *Polymer*, **39**, 5483 (1998)
137. P.L.Shao, K.A.Mauritz, R.B.Moore. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **34**, 873 (1996)
138. C.J.T.Landry, B.K.Coltrain, D.M.Teegarden, T.E.Long, V.K.Long. *Macromolecules*, **29**, 4712 (1996)
139. M.A.Mohammed, V.Roszbach. *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 929 (1993)
140. C.Rehwinkel, V.Roszbach, P.Fischer, J.Loos. *Polymer*, **39**, 4449 (1998)
141. J.Kramer, R.K.Prud'homme, P.Wiltzius. *J. Colloid Interface Sci.*, **118**, 294 (1987)
142. J.Kramer, R.K.Prud'homme, P.Wiltzius, P.Mirau, S.Knoll. *Colloid Polym. Sci.*, **266**, 145 (1988)
143. T.Sawaki, T.Dewa, Y.Aoyama. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 8539 (1998)
144. T.H.Mourey, S.M.Miller, J.A.Wesson, T.E.Long, L.W.Kelts. *Macromolecules*, **25**, 45 (1992)
145. Y.Chujo, E.Ihara, S.Kure, K.Suzuki, T.Saegusa. *Makromol. Chem. Makromol. Symp.*, **42/43**, 303 (1991)
146. G.Broze, R.Jerome, P.Tyssie, C.Marko. *Macromolecules*, **18**, 1376 (1985)
147. J.L.W.Noell, G.L.Wilkes, D.K.Mohanty, J.E.McGrath. *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 1177 (1990)
148. R.H.Glaser, G.L.Wilkes. *Polym. Bull.*, **19**, 51 (1988); **22**, 527 (1989)
149. B.K.Coltrain, C.J.T.Landry, J.M.O'Reilly, A.M.Chamberlain, G.A.Rakes, J.S.Sedita, L.W.Kelts, M.R.Landry, V.K.Long. *Chem. Mater.*, **5**, 1445 (1993)
150. H.H.Huang, G.L.Wilkes, J.G.Carlson. *Polymer*, **30**, 2001 (1989)
151. M.Gill, J.Mykytiuk, S.P.Armes, J.L.Edwards, T.Yeates, P.J.Moreland, C.Mollett. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 108 (1992)
152. M.Gill, S.P.Armes, D.Fairhurst, S.N.Emmett, G.Idzorek, T.Pigott. *Langmuir*, **8**, 2178 (1992)
153. S.Maeda, S.P.Armes. *J. Colloid Interface Sci.*, **159**, 257 (1993)
154. S.Maeda, S.P.Armes. *J. Mater. Chem.*, **4**, 935 (1994)
155. S.Maeda, S.P.Armes. *Chem. Mater.*, **7**, 171 (1995)
156. N.J.Terrill, T.Crowley, M.Gill, S.P.Armes. *Langmuir*, **9**, 2093 (1993)
157. R.Flitton, J.Johal, S.Maeda, S.P.Armes. *J. Colloid Interface Sci.*, **173**, 135 (1995)
158. T.Tamai, I.Hashida, N.Ichinose, S.Kawanishi, H.Inoue, K.Mizuno. *Polymer*, **37**, 5525 (1996)
159. N.Ichinose, T.Tamai, S.Kawanishi, I.Hashida, K.Mizuno. *Langmuir*, **13**, 2603 (1997)
160. T.Tamai, N.Ichinose, S.Kawanishi, M.Nishii, T.Sasuga, I.Hashida, K.Mizuno. *Chem. Mater.*, **9**, 2674 (1997)
161. Y.Kawakami, H.Hisada, Y.Yamashita. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **26**, 1307 (1988)
162. N.Kato, N.Yamazaki, Y.Nagasaki, M.Kato. *Polym. Bull.*, **32**, 55 (1994)
163. A.Martino, S.A.Yamanaka, J.S.Kawola, D.A.Loy. *Chem. Mater.*, **9**, 423 (1997)
164. M.Yoshida, M.Lal, N.D.Kumar, P.N.Prasad. *J. Mater. Sci.*, **32**, 4047 (1997)
165. T.Sato, D.Brown, B.F.G.Johnson. *Chem. Commun.*, 1007 (1997)
166. C.Petit, P.Lixon, M.P.Pileni. *J. Phys. Chem.*, **94**, 1598 (1990)
167. L.Mascia, A.Kioul. *J. Mater. Sci.*, **13**, 641 (1994)
168. L.Mascia, A.Kioul. *J. Non-Cryst. Solids*, **175**, 169 (1994)
169. L.Mascia. *Trends Polym. Sci.*, **3**, 61 (1995)
170. M.Popall, H.Durand. *Electrochim. Acta*, **37**, 1593 (1992)
171. R.A.Zoppi, C.M.N.P.Fonseca, M.A.De Paoli, S.P.Nunes. *Acta Polym.*, **48**, 193 (1997)
172. R.A.Zoppi, S.P.Nunes. *Polymer*, **39**, 6195 (1998)
173. B.B.Vandebroek. *Fractal Geometry of Nature*. Freeman, San Francisco, 1982
174. F.Meng, J.R.Schlup, L.T.Fan. *Chem. Mater.*, **9**, 2459 (1997)
175. T.L.Porter, M.E.Hagerman, B.P.Reynolds, M.P.Eastman, R.A.Parnell. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **36**, 673 (1998)
176. B.B.Lakshmi, P.K.Dorhout, C.R.Martin. *Chem. Mater.*, **9**, 857 (1997)
177. Y.Hamasaki, S.Ohkubo, K.Murakami, H.Sei, G.Nogami. *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 660 (1994)
178. S.Sakohara, L.D.Tickanen, M.A.Anderson. *J. Phys. Chem.*, **96**, 11087 (1992)
179. T.Nishide, H.Yamaguchi, F.Mizukami. *J. Mater. Sci.*, **30**, 4946 (1995)
180. B.B.Lakshmi, C.J.Patrissi, C.R.Martin. *Chem. Mater.*, **9**, 2544 (1997)
181. J.B.Bates, G.R.Gruzalski, N.J.Dudney, C.F.Luck, X.Yu. *Solid State Ion.*, **70/71**, 619 (1994)
182. S.Bach, M.Henry, N.Baffier, J.Livage. *J. Solid State Chem.*, **88**, 325 (1990)
183. E.Zhecheva, R.Stoyanova, M.Gorova, R.Alcantara, J.Morales, J.L.Tirado. *Chem. Mater.*, **8**, 1429 (1996)
184. R.V.Parthasarathy, C.R.Martin. *Nature (London)*, **369**, 298 (1994)
185. V.M.Cepak, J.C.Hulteen, G.Che, K.B.Jirage, B.B.Lakshmi, E.R.Fisher, C.R.Martin, H.Yoneyama. *Chem. Mater.*, **9**, 1065 (1997)
186. C.D.Chandler, M.J.Hampden-Smith. *Chem. Mater.*, **4**, 1137 (1992)
187. M.Kakihana, T.Okubo, M.Arima, O.Uchiyama, M.Yashima, M.Yoshimura, Y.Nakamura. *Chem. Mater.*, **9**, 451 (1997)
188. D.Geschke, N.Leister, M.Steffen, H.-J.Gläsel, E.Hartmann. *J. Mater. Sci. Lett.*, **16**, 1943 (1997)
189. K.Nagata, S.Kodama, H.Kawasaki, S.Deki, M.Mizuhata. *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 1313 (1995)
190. D.E.Collins, E.B.Slamovich. *Mater. Res. Symp. Proc.*, **255**, 375 (1992); **457**, 445 (1997)
191. H.Kumazawa, T.Kagimoto, A.Kawabata. *J. Mater. Sci.*, **31**, 2599 (1996)
192. I.A.Tchmutin, A.T.Ponomarenko, V.G.Shevchenko, N.G.Ryvkina, C.Klason, D.H.McQueen. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **36**, 1847 (1998)
193. R.N.Viswanath, S.Ramasamy. *Nanostruct. Mater.*, **8**, 155 (1997)
194. H.-J.Gläsel, E.Hartmann, D.Hirsh, R.Böttcher, C.Klimm, D.Michel, H.-C.Semmelhack, J.Hornes, H.Rumpf. *J. Mater. Sci.*, **34**, 2319 (1999)

195. C.P.Udawatte, M.Kakihana, M.Yoshimura. *Solid State Ion.*, **108**, 23 (1998)
196. R.W.Schwartz. *Chem. Mater.*, **9**, 2325 (1997)
197. K.-i.Noda, W.Sakamoto, K.-i.Kikuta, T.Yogo, S.-i.Hirano. *Chem. Mater.*, **9**, 2174 (1997)
198. C.Sanchez, M.In, P.Toledano, P.Criesmar. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **271**, 669 (1992)
199. P.J.Fagan, J.C.Calabrese, B.Malone. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 9408 (1991)
200. M.I.Khan, L.M.Meyer, R.C.Haushalter, A.L.Schweitzer, J.Zubieta, J.L.Dye. *Chem. Mater.*, **8**, 43 (1996)
201. D.Hagrman, C.Zubieta, D.J.Rose, J.Zubieta, R.C.Haushalter. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 873 (1997)
202. C.J.Warren, R.C.Haushalter, D.J.Rose, J.Zubieta. *Chem. Mater.*, **9**, 2694 (1997)
203. C.K.Narula, P.Czubarow, D.Seyferth. *J. Mater. Sci.*, **33**, 1389 (1998)
204. C.Y.Chen, H.X.Li, M.E.Davis. *Microporous Mater.*, **2**, 17 (1993)
205. A.Corma. *Chem. Rev.*, **97**, 2373 (1997)
206. X.Zhang, Z.Zhang, J.Suo, S.Li. *Chem. Lett.*, 755 (1998)
207. P.G.Harrison, R.Kannengiesser. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2065 (1995)
208. A.-R.Badie, L.Bonneviot. *Inorg. Chem.*, **37**, 4142 (1998)
209. K.Wada, M.Nakashita, M.Bundo, K.Ito, T.Kondo, T.Mitsudo. *Chem. Lett.*, 659 (1998)
210. J.P.Carpenter, C.M.Lukehart, S.R.Stock, J.E.Witting. *Chem. Mater.*, **7**, 2011 (1995)
211. J.P.Carpenter, C.M.Lukehart, S.B.Milne, S.R.Strock, J.E.Witting, B.D.Jones, R.Glosser, J.G.Zhu. *J. Organomet. Chem.*, **557**, 121 (1998)
212. M.V.Russo, A.Furlani, M.Cuccu, G.Polzonetti. *Polymer*, **37**, 1715 (1996)
213. S.Bandyopadhyay, S.Roy, D.Chakravorty. *Solis State Commun.*, **99**, 835 (1996)
214. J.Massey, K.N.Power, I.Manners, M.A.Winnik. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 9533 (1998)
215. A.Lorenz, G.Kickelbick, U.Schubert. *Chem. Mater.*, **9**, 2551 (1997)
216. C.M.Lukehart, S.B.Milne, S.R.Stock. *Chem. Mater.*, **10**, 903 (1998)
217. S.C.Goel, M.Y.Chiang, W.E.Buhro. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 5636 (1990)
218. L.I.Halanou, S.S.Kher, M.S.Lube, S.R.Aubuchon, C.R.S.Hagan, R.L.Wells, L.A.Coury Jr. *ACS Symp. Ser.*, **622**, 178 (1996)
219. K.M.Chi, K.J.Shea. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 9052 (1994)
220. G.Cerveau, R.J.P.Coriu, C.Lepreytre. *Chem. Mater.*, **9**, 2561 (1997)
221. A.J.Wiseman, R.G.Jones, A.C.Swain, M.J.Went. *Polymer*, **37**, 5727 (1996)
222. T.Abe, Y.Tachibana, T.Uematsu, M.Iwamoto. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1617 (1995)
223. R.F.Soares, C.A.P.Leite, W.Bottler Jr., F.Galembek. *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 2001 (1996)
224. K.W.Allen. *J. Adhes. Sci. Technol.*, **6**, 23 (1992)
225. F.D.Osterholtz, E.R.Pohl. *J. Adhes. Sci. Technol.*, **6**, 127 (1992)
226. W.Bottler Jr., R.F.Soares, F.Galembek. *J. Adhes. Sci. Technol.*, **6**, 781 (1992)
227. Y.C.Aronoff, B.Chen, G.Lu, C.Seto, J.Schwartz, S.L.Bernasek. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 259 (1997)
228. S.K.Vander Kam, A.B.Bocarsly, J.Schwartz. *Chem. Mater.*, **10**, 685 (1998)
229. P.Bodo, J.-E.Sundgren. *Thin Solid Films*, **136**, 147 (1986)
230. N.Bowden, S.Brittain, A.G.Evans, J.W.Hutchinson, G.M.Whitesides. *Nature (London)*, **393**, 146 (1998)
231. E.Ruckenstein, L.Hong. *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 1081 (1995)
232. E.Ruckenstein, L.Hong. *Chem. Mater.*, **8**, 546 (1996)
233. L.Hong, E.Ruckenstein. *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 1891 (1998)
234. Y.Ou, F.Yang, Z.-Z.Yu. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **36**, 789 (1998)
235. S.Ogata, Y.Tasaka, H.Tagaya, J.Kadokawa, K.Chiba. *Chem. Lett.*, 237 (1998)
236. R.L.Callender, C.J.Harlan, N.M.Shapiro, C.D.Jones, D.L.Callahan, M.R.Wiesner, D.B.MacQueen, R.L.Cook, A.R.Barron. *Chem. Mater.*, **9**, 2418 (1997)
237. A.Kareiva, C.J.Harlan, D.B.MacQueen, R.L.Cook, A.R.Barron. *Chem. Mater.*, **8**, 2331 (1996)
238. C.J.Harlan, A.Kareiva, D.B.MacQueen, R.L.Cook, A.R.Barron. *Adv. Mater.*, **9**, 68 (1997)
239. E.Mouchon, Ph.Colomban. *J. Mater. Sci.*, **31**, 323 (1996)
240. D.A.Loy, E.M.Russick, S.A.Yamanaka, B.M.Baugh, K.J.Shea. *Chem. Mater.*, **9**, 2264 (1997)
241. J.Mrowiec-Bialon, A.B.Jarzebski, A.I.Lachowski, J.J.Malinowski, Yu.I.Aristov. *Chem. Mater.*, **9**, 2486 (1997)
242. Yu.I.Aristov, M.M.Tokarev, G.Cacciola, G.Restuccia, G.DiMarco, V.N.Parmon. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **457**, 463 (1997)
243. P.Mulvaney, M.Giersig, A.Henglein. *J. Phys. Chem.*, **96**, 10419 (1992)
244. П.А.Возный, Л.В.Галушки, П.П.Горбик, В.В.Дякин, А.А.Левченко, В.В.Левандовский, В.Н.Лысенко, В.М.Огенько, Л.К.Янчевский. *Сверхпроводимость. Физика, химия, техника*, **5**, 1478 (1992)
245. Л.К.Янчевский, В.В.Левандовский, Н.В.Абрамов, П.П.Горбик, П.А.Возный, И.В.Дубровин, М.В.Бакунцева. *Пластичные массы*, (9), 18 (1997)
246. A.Douy, P.Odier. *Mater. Res. Bull.*, **24**, 1119 (1989)
247. I.Valente, C.Sanchez, M.Henry, J.Livage. *Ind. Ceram.*, **836**, 193 (1989)
248. А.А.Остроушко, Л.И.Журавлев, С.М.Портнова, Ю.И.Красилов. *Журн. неорг. химии*, **36**, 3; 1099 (1991)
249. А.А.Остроушко, С.М.Портнова, Ю.И.Красилов, И.П.Остроушко. *Журн. неорг. химии*, **36**, 823 (1991)
250. А.А.Остроушко, Н.В.Миронова, И.П.Остроушко, А.Н.Петров. *Журн. неорг. химии*, **37**, 2627 (1992)
251. J.C.W.Chien, B.M.Gong, J.M.Madsen, R.B.Hallock. *Phys. Rev. B, Solid State, Ser. 3*, **38**, 11853 (1988)
252. J.C.W.Chien, B.M.Gong, X.Mu, Y.Yang. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **28**, 1999 (1990)
253. S.Maeda, Y.Tsurusaki, Y.Tachiyama, K.Naka, A.Ohki, T.Ohgushi, T.Takeshita. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **32**, 1729 (1994)
254. K.Naka, Y.Tachiyama, A.Ohki, S.Maeda. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **34**, 1003 (1996)
255. H.Tamura, H.Hineta, M.Tatsumi, J.Tanishita, S.Yamamoto. *Chem. Lett.*, 1147 (1994)
256. G.Mohazzab, I.M.Low. *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 1679 (1995)
257. P.Catania, W.Hovnanian, L.Cot. *Mater. Res. Bull.*, **25**, 1477 (1990)
258. T.Goto, K.Takahashi. *J. Mater. Res.*, **9**, 852 (1994)
259. H.Tomita, T.Goto, K.Takahashi. *Supercond. Sci. Technol.*, **9**, 363, 1099 (1996)
260. H.Tomita, T.Omori, T.Goto, K.Takahashi. *J. Mater. Sci.*, **33**, 247 (1998)
261. А.Д.Помогайло, В.С.Савостьянов, Г.И.Джардималиева, А.В.Дубовицкий, А.Н.Пономарев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1096 (1995)
262. В.С.Савостьянов, В.А.Жорин, Г.И.Джардималиева, А.Д.Помогайло, А.В.Дубовицкий, В.Н.Топников, М.К.Макова, А.Н.Пономарев. *Докл. АН СССР*, **318**, 378 (1991)
263. В.С.Савостьянов, В.Н.Василец, О.В.Ермаков, Е.А.Соколов, А.Д.Помогайло, Д.А.Крицкая, А.Н.Пономарев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2073 (1992)
264. K.E.Gonsalves, S.P.Rangarajan, C.C.Law, C.R.Feng, G.-M.Chow, A.Garcia-Ruiz. *ACS Symp. Ser.*, **622**, 220 (1996)
265. K.E.Gonsalves, S.P.Rangarajan. *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 2667 (1997)
266. H.-B.Park, H.-J.Kweon, Y.-S.Hong, S.-J.Kim, K.Kim. *J. Mater. Sci.*, **32**, 57 (1997)
267. X.-G.Tang, H.-K.Guo, Q.-F.Zhou, J.-X.Zhang. *J. Mater. Sci. Lett.*, **17**, 1277 (1998)
268. *Biochemical Aspects of Sol-Gel Science and Technology*. (Eds D.Avnir, S.Braun). Kluwer Academic, Boston, 1996
269. D.Avnir, S.Braun, O.Lev, M.Ottolenghi. *Chem. Mater.*, **6**, 1605 (1994)
270. E.J.A.Pope, K.Braun, C.M.Peterson. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **8**, 635 (1997)
271. K.Kawakami. *Biotech. Technol.*, **10**, 491 (1996)
272. P.Andeber, C.Demaille, C.Sanchez. *Chem. Mater.*, **5**, 911 (1993)
273. D.Avnir. *Acc. Chem. Res.*, **28**, 328 (1995)
274. O.Hechal-Segal, S.Rappoport, S.Braun. *Biotechnology*, **13**, 798 (1995)
275. J.E.Mark. *Heterog. Chem. Rev.*, **3**, 307 (1996)
276. S.Braun, S.Rappoport, R.Zusman, D.Avnir, M.Ottolenghi. *Mater. Lett.*, **10**, 1 (1990)

277. B.C.Dave, B.Dunn, J.S.Valentine, J.I.Zink. *Anal. Chem.*, **66**, 1120A (1994)
278. O.Lev, Z.Wu, S.Bharathi, V.Glezer, A.Modestov, J.Gun, L.Rabinovich, S.Sampath. *Chem. Mater.*, **9**, 2354 (1997)
279. J.I.Zink, J.S.Valentine, B.Dunn. *New J. Chem.*, **18**, 1109 (1994)
280. R.Collino, J.Jherasse, P.Binder, F.Chaput, B.-P.Boilot, Y.Levy. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2**, 823 (1994)
281. D.Shabat, F.Grynszpan, S.Saphier, A.Turniansky, D.Avnir, E.Keinan. *Chem. Mater.*, **9**, 2258 (1997)
282. A.Bronstein, N.Aharonson, D.Avnir, A.Turniansky, M.Alstein. *Chem. Mater.*, **9**, 2632 (1997)
283. J.Woodward. *Immobilized Cells and Enzymes*. IPL Press, Oxford, 1985
284. J.F.Kennedy, J.M.S.Cabral. *Solid Phase Biochemistry. Vol. 66*. Wiley, New York, 1983
285. G.E.Brown Jr., V.E.Henrik, W.H.Casey, D.L.Clark, C.Eggleson, A.Felmy, D.W.Goodman, M.Grätzel, G.Maci, M.I.McCarthy, K.H.Nealson, D.A.Sverjensky, M.F.Toney, J.M.Zachara. *Chem. Rev.*, **99**, 77 (1999)
286. I.Gill, A.Ballesteros. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 8587 (1998)
287. M.Burow, N.Minoura. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **227**, 419 (1996)
288. K.Hirayama, M.Burow, Y.Morikawa, N.Minoura. *Chem. Lett.*, 731 (1998)
289. R.Makote, M.M.Collinson. *Chem. Mater.*, **10**, 2440 (1998)
290. S.Mann, S.L.Burkett, S.A.Davis, C.E.Fowler, N.H.Mendelson, S.D.Sims, D.Walsh, N.T.Whilton. *Chem. Mater.*, **9**, 2300 (1997)
291. G.A.Ozin. *Acc. Chem. Res.*, **30**, 17 (1997)
292. S.A.Davis, S.L.Burkett, N.H.Mendelson, S.Mann. *Nature (London)*, **385**, 420 (1997)
293. S.A.Davis, H.M.Patel, E.L.Mayes, N.H.Mendelson, G.Franco, S.Mann. *Chem. Mater.*, **10**, 2516 (1998)
294. H.A.Pohl. In *Coherent Excitation in Biological Systems*. (Eds H.Frolich, F.Kremer). Springer-Verlag, Heidelberg, 1983. P. 199
295. S.Mann. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1 (1993)
296. T.Douglas, D.P.E.Dickson, S.Betteridge, J.Charnock, C.D.Garner, S.Mann. *Science*, **269**, 54 (1995)
297. D.O'Hare. *New J. Chem.*, **18**, 989 (1994)
298. М.И.Розенгарт, Г.М.Выюнова, Г.В.Исагулянц. *Успехи химии*, **57**, 204 (1988)
299. *Synthesis of Porous Materials, Zeolites, Clays and Nanostructures*. (Eds M.L.Occelli, H.Kessler). Marcel Dekker, New York, 1997
300. V.Mehrotra, E.P.Giannelis, R.F.Ziolo, P.Rogalsky. *Chem. Mater.*, **4**, 20 (1992)
301. M.W.Anderson, J.Shi, D.A.Leigh, A.E.Moody, F.A.Wade, B.Hamilton, S.W.Carr. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 533 (1993)
302. A.Gügel, K.Müllen, H.Reichert, W.Schmidt, G.Schön, F.Schüth, J.Spickermann, J.Titman, K.Unger. *Angew. Chem.*, **105**, 618 (1993)
303. A.Gügel, A.Kraus, J.Spickermann, P.Belik, K.Müller. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 559 (1994)
304. E.P.Giannelis. *Adv. Mater.*, **8**, 229 (1996)
305. P.B.Messersmith, E.P.Giannelis. *Chem. Mater.*, **5**, 1064 (1993); **6**, 1719 (1994)
306. P.B.Messersmith, E.P.Giannelis. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **33**, 1047 (1995)
307. T.Lan, T.J.Pinnavaia. *Chem. Mater.*, **6**, 2216 (1994)
308. *Progress in Intercalation Research*. (Eds W.Müller-Warmuth, R.Schöllhorn). Kluwer Academic, Dordrecht, 1994
309. R.Schöllhorn. *Chem. Mater.*, **8**, 1747 (1996)
310. M.Ogawa, K.Kuroda. *Chem. Rev.*, **95**, 399 (1995)
311. G.A.Ozin. *Adv. Mater.*, **4**, 612 (1992)
312. A.Bluenstein. *J. Polym. Sci., Part A*, **3**, 2653 (1965)
313. A.Bluenstein, S.L.Malhotra, A.C.Watterson. *J. Polym. Sci., Part A-2*, **8**, 1599 (1970)
314. Y.Kojima, A.Usuki, M.Kawasumi, A.Okada, T.Kurauchi, O.Kamigaito. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **31**, 983 (1993)
315. J.Wu, M.M.Lerner. *Chem. Mater.*, **5**, 835 (1993)
316. H.Miyata, Y.Sugahara, K.Kuroda, C.Kato. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **83**, 1851 (1987)
317. M.Ogata, M.Inagaki, N.Kodama, K.Kuroda, C.Kato. *J. Phys. Chem.*, **97**, 3819 (1993)
318. A.Hild, J.-M.Sequaris, H.-D.Narres, M.Schwuger. *Colloid. Surf. A*, **123/124**, 515 (1997)
319. P.Arada, E.Ruiz-Hitzky. *Chem. Mater.*, **4**, 1395 (1992)
320. Y.Sugahara, T.Sugiyama, T.Nagayama, K.Kuroda, C.Kato. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100**, 413 (1992)
321. T.J.Pinnavaia, T.Lan, P.D.Kaviratna, M.S.Wang. *Mater. Res. Symp. Proc.*, **346**, 81 (1994)
322. T.Lan, P.D.Kaviratna, T.J.Pinnavaia. *Chem. Mater.*, **6**, 573 (1994)
323. S.P.Armes, S.Gottesfeld, J.G.Beery, F.Garson, S.F.Agnew. *Polymer*, **32**, 2325 (1991)
324. S.Maeda, S.P.Armes. *Synth. Met.*, **73**, 151 (1995)
325. A.Akelah, N.Salahuddin, A.Hiltner, E.Baer, A.Moet. *Nanostruct. Mater.*, **4**, 965 (1994)
326. A.Akelah, A.Moet. *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 153 (1994)
327. G.A.Ozin, A.Kupermann, A.Stein. *Angew. Chem.*, **101**, 373 (1989)
328. G.A.Ozin, A.Kupermann, A.Stein. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **28**, 359 (1989)
329. T.Bein. *Chem. Mater.*, **4**, 819 (1992)
330. B.R.Mattes, E.T.Knolle, P.D.Fuqua, F.Nishida, E.W.Chang, B.M.Pierce, B.Dunn, R.B.Kaner. *Synth. Met.*, **41**, 3183 (1991)
331. M.G.Kanatzidis, L.M.Tonge, T.J.Marks, H.O.Marcy, C.R.Kannewurf. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 3797 (1987)
332. M.G.Kanatzidis, H.O.Marcy, W.J.McCarthy, C.R.Kannewurf, T.J.Marks. *Solid State Ion.*, **32–33**, 594 (1989)
333. C.G.Wu, H.O.Marcy, D.C.DeGroot, J.L.Schindler, C.R.Kannewurf, W.Y.Leung, M.Benz, E.Le Goff, M.G.Kanatzidis. *Synth. Met.*, **41**, 797 (1991)
334. M.G.Kanatzidis, C.G.Wu, H.O.Marcy, D.C.DeGroot, C.R.Kannewurf, A.Kostikas, V.Papaefthymiou. *Adv. Mater.*, **2**, 364 (1990)
335. C.-G.Wu, D.C.DeGroot, H.O.Marcy, J.L.Schindler, C.R.Kannewurf, T.Bacas, V.Papaefthymiou, W.Hirpo, J.P.Yesniowski, Y.-J.Liu, M.G.Kanatzidis. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 9229 (1995)
336. R.Bissessur, D.C.DeGroot, J.L.Schindler, C.R.Kannewurf, M.G.Kanatzidis. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 687 (1993)
337. Y.Liu, D.DeGroot, J.Schindler, C.Kannewurf, M.Kanatzidis. *Chem. Mater.*, **3**, 992 (1991)
338. Y.Liu, D.DeGroot, J.Schindler, C.Kannewurf, M.Kanatzidis. *Adv. Mater.*, **5**, 369 (1993)
339. C.O.Oriakhi, M.M.Lerner. *Chem. Mater.*, **8**, 2016 (1996)
340. L.Wang, P.Brazis, M.Rocci, C.R.Kannewurf, M.G.Kanatzidis. *Chem. Mater.*, **10**, 3298 (1998)
341. K.J.Chao, T.C.Chang, S.Y.Ho. *J. Mater. Chem.*, **3**, 427 (1993)
342. Y.J.Liu, M.G.Kanatzidis. *Chem. Mater.*, **7**, 1525 (1995)
343. *Supramolecular Architecture, Synthetic Control in Thin Films and Solids*. (ACS Symp. Ser. Vol. 449) (Ed. T.Bein), American Chemical Society, Washington, DC, 1992
344. H.Nakajima, G.Matsubayashi. *Chem. Lett.*, 423 (1993)
345. Y.-J.Liu, M.G.Kanatzidis. *Inorg. Chem.*, **32**, 2989 (1993)
346. T.Challier, C.T.Slade. *J. Mater. Chem.*, **4**, 367 (1994)
347. B.E.Koene, L.F.Nazar. *Solid State Ion.*, **89**, 147 (1996)
348. N.S.P.Bhuvanesh, J.Gopalakrishnan. *Inorg. Chem.*, **34**, 3760 (1995)
349. N.S.P.Bhuvanesh, J.Gopalakrishnan. *Mater. Sci. Eng. B*, **53**, 267 (1998)
350. M.G.Kanatzidis, R.Bissessur, D.C.DeGroot, J.L.Schindler, C.R.Kannewurf. *Chem. Mater.*, **5**, 595 (1993)
351. C.-G.Wu, T.Bein. *Science*, **264**, 1757 (1993)
352. P.Enzel, T.Bein. *J. Phys. Chem.*, **93**, 6270 (1989)
353. S.Uma, J.Gopalakrishnan. *Mater. Sci. Eng. B*, **34**, 175 (1995)
354. V.Mehrotra, E.P.Giannelis. *Solid State Ion.*, **51**, 115 (1992)
355. И.П.Суздалев. *Вестн. РФФИ*, (1), 1 (1999)
356. *Polyoxometallates. From Platonic Solids to Antiretroviral Activity*. (Eds M.T.Pope, A.Müller). Kluwer Academic, Dordrecht, 1994
357. P.Gómez-Romero, M.Lira-Cantu. *Adv. Mater.*, **9**, 144 (1997)
358. M.Lira-Cantu, P.Gómez-Romero. *Chem. Mater.*, **10**, 698 (1998)
359. J.D.Aiken III, Y.Lin, R.G.Finke. *J. Mol. Catal.*, **114**, 29 (1996)
360. J.D.Aiken III, R.G.Finke. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 9545 (1998)
361. R.C.Pennwell, B.N.Ganguly, T.W.Smith. *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, **13**, 63 (1973)
362. M.Biswas, S.S.Ray. *Polymer*, **39**, 6423 (1998)
363. E.Manias, W.J.Han, K.D.Jandt, E.J.Kramer, E.P.Giannelis. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **457**, 495 (1997)
364. M.G.Kanatzidis, C.-G.Wu, H.O.Marcy, C.R.Kannewurf. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 4139 (1989)
365. M.G.Kanatzidis, C.-G.Wu, H.O.Marcy, C.R.Kannewurf. *Chem. Mater.*, **2**, 221 (1990)

366. C.-G.Wu, D.C.DeGroot, H.O.Marcy, J.L.Schindler, C.R.Kannevurf, Y.-J.Liu, W.Hirpo, M.G.Kanatzidis. *Chem. Mater.*, **8**, 1992 (1996)
367. T.A.Kerr, H.Wu, L.F.Nazar. *Chem. Mater.*, **8**, 2005 (1996)
368. V.Parente, C.Fredriksson, A.Selmani, R.Lazzaroni, J.L.Bredas. *J. Phys. Chem., B*, **101**, 4193 (1997)
369. C.J.Brumlik, V.P.Menon, C.R.Martin. *J. Mater. Res.*, **9**, 1174 (1994)
370. S.M.Marinakos, L.C.Brousseau III, A.Jones, D.L.Feldheim. *Chem. Mater.*, **10**, 1214 (1998)
371. K.Murakoshi, G.Kano, Y.Wada, S.Yanagida, H.Miyazaki, M.Matsumoto, S.Murasawa. *J. Electroanal. Chem.*, **396**, 27 (1995)
372. K.Murakoshi, R.Kogure, Y.Wada, S.Yanagida. *Chem. Lett.*, 471 (1997)
373. G.D.Stucky. In *Progress in Inorganic Chemistry*. Vol. 40. (Ed. J.Lippard). Wiley, New York, 1992. P. 99
374. V.Ramamurthy. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 1345 (1994)
375. C.-G.Wu, T.Bein. *Chem. Mater.*, **6**, 1109 (1994)
376. Р.Ф.Хайдутдинов. *Успехи химии*, **67**, 125 (1998)
377. A.Usuki, M.Kawasumi, Y.Kojima, A.Okada, T.Kurauchi, O.Kamigaito. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **31**, 983 (1993)
378. A.Usuki, M.Kawasumi, Y.Kojima, A.Okada, T.Kurauchi, O.Kamigaito. *J. Mater. Res.*, **8**, 1174 (1993)
379. M.P.Eastman, J.A.Attuso, T.L.Porter. *Clays Clay Miner.*, **44**, 769 (1996)
380. R.A.Vaia, S.Vasudevan, W.Krawiec, L.G.Scanlon, E.P.Giannelis. *Adv. Mater.*, **7**, 154 (1995)
381. I.Lagadic, A.Léaustic, R.Clément. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1396 (1992)
382. Y.-J.Liu, J.L.Schindler, D.C.DeGroot, C.R.Kannevurf, W.Hiro, M.G.Kanatzidis. *Chem. Mater.*, **8**, 525 (1996)
383. L.F.Nazar, H.Wu, W.P.Power. *J. Mater. Chem.*, **5**, 198 (1995)
384. P.Jeevanandam, S.Vasudevan. *Chem. Mater.*, **10**, 1276 (1998)
385. *Lithium Batteries with Polymer Electrodes*. (Eds N.Furukawa, K.Nishio). Chapman and Hall, London, 1993
386. *Electrochemistry of Novel Materials. Frontiers of Electrochemistry*. (Eds M.Armand, J.Y.Sanchez, M.Gauthier, Y.Choquette). VCH, Weinheim, 1994
387. F.M.Gray. *Solid Polymer Electrolytes — Fundamentals and Technical Applications*. VCH, Weinheim, 1991
388. F.Croce, G.B.Appetecchi, L.Persi, B.Scrosati. *Nature (London)*, **394**, 456 (1998)
389. T.Fujinami, K.Sugie, K.Mori, M.A.Mehta. *Chem. Lett.*, 619 (1998)
390. J.Y.Lee, A.R.C.Baljon, R.F.Loring, A.Z.Panagiotopoulos. *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**, 10321
391. R.A.Vaia, H.Ishii, E.P.Giannelis. *Chem. Mater.*, **5**, 1694 (1993)
392. A.Usuki, M.Kato, A.Okada, T.Kurauchi. *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 137 (1997)
393. M.Kato, A.Usuki, A.Okada. *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1781 (1997)
394. M.Kawasumi, N.Hasegawa, M.Kato, A.Usuki, A.Okada. *Macromolecules*, **30**, 6333 (1997)
395. K.A.Carrado, P.Thiyagarajan, D.L.Elder. *Clays Clay Miner.*, **44**, 506 (1996)
396. K.A.Carrado, L.Xu. *Chem. Mater.*, **10**, 1440 (1998)
397. S.Ramesh, Y.U.Koltypin, R.Prozorov, A.Gedanken. *Chem. Mater.*, **9**, 546 (1997)
398. D.A.Hucul, A.Brenner. *J. Phys. Chem.*, **85**, 496 (1981)
399. L.M.Liz-Marzan, M.Giersig, P.Mulvaney. *Langmuir*, **12**, 4329 (1996)
400. P.Basu, D.Panayotov, J.T.Yates Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 2074 (1988)
401. W.Knoll. *Pure Appl. Chem.*, **67**, 87 (1995)
402. G.Decher. *Science*, **277**, 1232 (1997)
403. S.W.Keller, S.A.Johnson, E.S.Brigham, E.H.Yonemoto, T.E.Mallouk. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 12879 (1995)
404. Л.И.Трахтенберг, Г.Н.Герасимов, Е.И.Григорьев. *Журн. физ. химии*, **73**, 264 (1999)
405. F.Capasso. *Thin Solid Films*, **216**, 59 (1992)
406. J.H.Fendler. *Adv. Polym. Sci.*, **113**, (1994)
407. J.H.Fendler, F.C.Meldrum. *Adv. Mater.*, **7**, 607 (1995)
408. E.R.Kleinfield, G.S.Ferguson. *Sciences*, **265**, 370 (1994)
409. E.R.Kleinfield, G.S.Ferguson. *Chem. Mater.*, **7**, 2327 (1995)
410. E.R.Kleinfield, G.S.Ferguson. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **369**, 697 (1995)
411. N.A.Kotov, I.Dekany, J.H.Fendler. *J. Phys. Chem.*, **99**, 13065 (1995)
412. N.A.Kotov, I.Dekany, J.H.Fendler. *Adv. Mater.*, **8**, 637 (1996)
413. N.A.Kotov, I.Dekany, J.H.Fendler. *Langmuir*, **10**, 3797 (1994)
414. S.W.Keller, H.-N.Kim, T.E.Mallouk. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 8817 (1994)
415. J.Schmitt, G.Decher, W.J.Dressik, S.L.Branduo, R.E.Geer, R.Shashidhal, J.M.Calvert. *Adv. Mater.*, **9**, 61 (1997)
416. R.G.Freeman, K.C.Grabar, K.J.Allison, R.M.Bright, J.A.Davis, A.P.Guthrie, M.B.Hommer, M.A.Jackson, P.C.Smith, D.G.Walter, M.J.Natan. *Science*, **267**, 1629 (1995)
417. N.A.Kotov, T.Haraszti, L.Turi, G.Zavala, R.E.Greer, I.Dekany, J.H.Fendler. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 6821 (1997)
418. R.Lakes. *Nature (London)*, **361**, 511 (1993)
419. A.Laschewsky, E.Wischerhoff, P.Bertrand, A.Delcorte, S.Denzinger, H.Ringsdorf. *Eur. Chem. J.*, **3**, 28 (1997)
420. A.C.Fou, M.F.Rubner. *Macromolecules*, **28**, 7115 (1995)
421. Y.Lvov, K.Agira, I.Ichinose, T.Kunitake. *Langmuir*, **12**, 3038 (1996)
422. I.Ichinose, K.Fujiyoshi, S.Mizuki, Y.Lvov, T.Kunitake. *Chem. Lett.*, 257 (1996)
423. D.Q.Li, M.Lütt, M.R.Fitzsimmons, R.Synowicki, M.E.Hawley, G.W.Brown. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 8797 (1998)
424. D.Cochin, M.Passmann, G.Wilber, R.Zentel, E.Wischerhoff, A.Laschewsky. *Macromolecules*, **30**, 4775 (1997)
425. N.A.Kotov, S.Magonov, E.Tropsha. *Chem. Mater.*, **10**, 886 (1998)
426. Ф.С.Дьячковский, Л.А.Новокшонова. *Успехи химии*, **53**, 200 (1984)
427. D.C.Lee, L.W.Jang. *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1997 (1998)
428. P.B.Messersmith, F.Znidarsich. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **457**, 507 (1997)
429. H.G.Schild. *Prog. Polym. Sci.*, **17**, 163 (1992)
430. M.E.Vol'pin, Yu.N.Novikov, N.D.Lapkina, V.I.Kasatochkin, Yu.T.Struchkov, M.E.Kazakov, R.A.Stukan, V.A.Povitskij, Yu.S.Karimov, A.V.Zvarikina. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3366 (1975)
431. *Aktive Metalls*. (Ed. A.Fürstner). VCH, Weinheim, 1996
432. В.Л.Соложенко, И.В.Архангельский, А.М.Гаськов, Я.А.Калашникова, М.В.Плетнева. *Журн. физ. химии*, **57**, 2265 (1983)
433. В.А.Жорин, Н.И.Алексеев, И.Н.Грознов, В.Д.Кузнецов, А.С.Бакман, В.Г.Нагорный, В.И.Гольданский, Н.С.Ениколопян. *Докл. АН СССР*, **266**, 391 (1982)
434. J.J.Host, V.P.David. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **457**, 225 (1997)
435. D.S.Wragg, G.B.Hix, R.E.Morris. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6822 (1998)
436. J.-H.Choy, S.-Y.Kwak, J.-S.Park, Y.-J.Jeong, J.Portier. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 1399 (1999)
437. *Intercalated Layered Materials*. (Ed. F.Levy). Reidel Publishing, Dordrecht, 1979
438. *NATO ASI Ser. B, Phys.*, **399**, (1994)
439. A.K.Atta, P.K.Biswas, D.Ganguli. In *Polymer and Other Advanced Materials. Emerging Technologies and Business Opportunities*. (Eds P.N.Prasad, J.E.Mark, T.J.Fai). Plenum, New York, 1995. P. 645
440. L.Spanhel, E.Arpac, H.Schmidt. *J. Non-Cryst. Solids*, **147/148**, 657 (1992)
441. M.Zelner, H.Minti, R.Reisfeld, H.Cohen, R.Tenne. *Chem. Mater.*, **9**, 2541 (1997)
442. А.В.Волков, М.А.Москвина, А.Л.Волынский, Н.Ф.Бакеев. *Высокомол. соединения*, **40A**, 1441 (1998)
443. P.Mottner, T.Butz, A.Lerf, G.Ledezma, H.Knözinger. *J. Phys. Chem.*, **99**, 8260 (1995)
444. P.Joensen, R.F.Frindt, S.R.Morrison. *Mater. Res. Bull.*, **21**, 457 (1986)
445. M.A.Gee, R.F.Frindt, P.Joensen, S.R.Morrison. *Mater. Res. Bull.*, **21**, 543 (1986)
446. S.G.Haup, D.R.Riley, J.Grassi, R.-K.Lo, J.Zhao, J.-P.Zhou, J.T.McDevitt. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 9979 (1994)
447. H.-L.Tsai, J.L.Schindler, C.R.Kannevurf, M.G.Kanatzidis. *Chem. Mater.*, **9**, 875 (1997)
448. H.-L.Tsai, J.Heising, J.L.Schindler, C.R.Kannevurf, M.G.Kanatzidis. *Chem. Mater.*, **9**, 879 (1997)
449. L.Wang, J.L.Schindler, J.A.Tomas, C.R.Kannevurf, M.G.Kanatzidis. *Chem. Mater.*, **7**, 1753 (1995)
450. E.Ruiz-Hitzky, R.Jimenez, B.Casal, V.Manriquez, A.Santa Ana, G.Gonzalez. *Adv. Mater.*, **5**, 738 (1993)

451. C.O.Oriakhi, R.L.Nafshun, M.M.Lerner. *Mater. Res. Bull.*, **31**, 1513 (1996)
452. Y.Sun, E.Hao, X.Zhang, B.Yang, M.Gao, J.Shen. *Chem. Commun.*, 2381 (1996)
453. V.L.Colin, M.C.Schlamp, A.P.Alivisatos. *Nature (London)*, **370**, 354 (1994)
454. B.O.Dabbousi, M.G.Bawendi, O.Onitsuka, M.F.Rubner. *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1316 (1995)
455. M.J.Ko, J.Plawsky, M.Birnboim. *J. Mater. Sci. Lett.*, **17**, 917 (1998)
456. J.M.Yang, S.Y.Huang, S.Y.Liu, J.C.Shen. *J. Mater. Chem.*, **7**, 131 (1997)
457. J.M.Yang, S.Y.Huang, S.Y.Liu, J.C.Shen. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 377 (1996)
458. Y.Yang, J.Huang, B.Yang, S.Liu, J.Shen. *Synth. Met.*, **91**, 347 (1997)
459. P.Bonneau, J.L.Mansot, J.Rouxel. *Mater. Res. Bull.*, **28**, 757 (1993)
460. M.Potet, R.Chevrel, M.Sargent, J.C.Armici, M.Decroux, O.Fischer. *J. Solid State Chem.*, **35**, 286 (1980)
461. J.H.Golden, F.J.DiSalvo, J.M.J.Frechet. *Chem. Mater.*, **6**, 844 (1994); **7**, 232 (1995)
462. J.H.Golden, F.J.DiSalvo, J.M.J.Frechet, J.Silcox, M.Thomas, J.Elmans. *Science*, **273**, 782 (1996)
463. B.Cheng, W.Q.Jiang, Y.R.Zhu, Z.Y.Chen. *Chem. Lett.*, 935 (1999)
464. H.-N.Cui, H.-J.Zhang, S.-Q.Xi, R.Wang. *J. Mater. Sci. Lett.*, **17**, 913 (1998)
465. M.L.Bender, M.Komiyama. *Cyclodextrin Chemistry*. Springer-Verlag, Berlin, 1978
466. A.J.Bard. *Integrated Chemical Systems. A Chemical Approach to Nanotechnology*. Wiley, New York, 1994
467. A.Ulman. *An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir–Blodgett to Self-Assembly*. Academic Press, New York, 1991
468. R.H.Tredgold, R.A.Allen, P.Hodge, E.Khoshdel. *J. Phys. D, Appl. Phys.*, **20**, 1385 (1987)
469. S.G.Yudin, S.P.Palto, V.A.Kravichev. *Thin Solid Films*, **210/211**, 46 (1992)
470. V.L.Colin, A.N.Goldstein, A.P.Alivisatos. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5221 (1992)
471. G.Chumanov, K.Sokolov, B.M.Gregory, T.M.Cotton. *J. Phys. Chem.*, **99**, 9466 (1995)
472. J.Yang, F.C.Meldrum, J.H.Fendler. *J. Phys. Chem.*, **99**, 5500 (1995)
473. K.C.Yi, Z.Horvolgyi, J.H.Fendler. *J. Phys. Chem.*, **98**, 3872 (1994)
474. S.Rajam, B.R.Heywood, J.B.A.Walker, S.Mann, R.J.Davey, J.D.Birchall. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **87**, 727 (1991)
475. K.Tamura, H.Setsuda, M.Taniguchi, T.Nakamura, A.Yamagishi. *Chem. Lett.*, 121 (1999)
476. H.S.Mansur, F.Grieser, R.S.Urquhart, D.N.Furlong. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91**, 3399 (1995)
477. J.Leloup, A.Ruadel-Teixier, A.Barraud. *Thin Solid Films*, **210/211**, 407 (1992)
478. F.C.Meldrum, N.A.Kotov, J.H.Fendler. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91**, 673 (1995)
479. F.C.Meldrum, N.A.Kotov, J.H.Fendler. *Langmuir*, **10**, 2035 (1994)
480. K.S.Mayya, V.Patil, M.Sastray. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, 3377 (1997)
481. P.E.Laibinis, J.J.Hickman, M.S.Wrighton, G.M.Whitesides. *Science*, **245**, 845 (1989)
482. S.Schacht, Q.Huo, I.G.Voigt-Martin, G.D.Stucky, F.Schüth. *Science*, **273**, 768 (1996)
483. Y.Tian, C.Wu, J.H.Fendler. *J. Phys. Chem.*, **98**, 4913 (1994)
484. X.K.Zao, S.Xu, J.H.Fendler. *Langmuir*, **7**, 250 (1991)
485. N.A.Kotov, F.C.Meldrum, C.Wu, J.H.Fendler. *J. Phys. Chem.*, **98**, 2735 (1994)
486. F.C.Meldrum, N.A.Kotov, J.H.Fendler. *J. Phys. Chem.*, **98**, 4506 (1994)
487. X.Peng, S.Guan, X.Chai, Y.Jiang, T.Li. *J. Phys. Chem.*, **96**, 3170 (1992)
488. S.X.Ji, C.Y.Fan, F.Y.Ma. *Thin Solid Films*, **242**, 16 (1994)
489. J.K.Pike, H.Byrd, A.A.Morrone, D.R.Talham. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8497 (1993)
490. F.N.Dultsev, L.L.Svechnikova. *Thin Solid Films*, **288**, 103 (1996)
491. Ф.Н.Дульцев, Л.Л.Свешникова. *Журн. структ. химии*, **38**, 803 (1997)
492. R.S.Urquhart, D.N.Furlong, T.Gegenbach, N.J.Geddes, F.Grieser. *Langmuir*, **11**, 1127 (1995)
493. Y.H.Park, B.I.Kim, Y.J.Kim. *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 619, 779 (1997)
494. М.А.Калинина, В.В.Арсланов, В.Д.Дожикова, Л.А.Царькова, А.А.Рохнянская. В кн. *Химия поверхности и нанотехнология. (Тез. докл. I Всерос. конф.)*. НИИ химии СПбТУ, С.Петербург, 1999. С. 70
495. X.Peng, Y.Zhang, J.Yang, B.Zou, L.Xiao, T.Li. *J. Phys. Chem.*, **96**, 3412 (1992)
496. Y.Zhang, Z.Xie, B.Hua, B.Mao, Y.Chen, Q.Li, Z.Tian. *Sci. China B*, **40**, 397 (1997)
497. Z.Liu, C.Zhao, M.Tang, S.Cai. *J. Phys. Chem.*, **100**, 17337 (1996)
498. C.-X.Zhao, J.Zhang, Z.-F.Liu. *Chem. Lett.*, 473 (1997)
499. X.K.Zao, J.H.Fendler. *J. Phys. Chem.*, **94**, 3384 (1990)
500. N.A.Kotov, M.E.D.Zaniquelli, F.C.Meldrum, J.H.Fendler. *Langmuir*, **9**, 3710 (1993)
501. S.H.Tolbert, P.Sieger, G.D.Stucky, S.M.J.Aubin, C.-C.Wu, D.N.Hendrickson. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 8652 (1997)
502. M.Aiai, J.Ramos, C.Mingotaud, J.Amiell, P.Delhaes, A.Jaiswal, R.A.Singh, B.Singh, B.P.Singh. *Chem. Mater.*, **10**, 728 (1998)
503. В.В.Арсланов. *Успехи химии*, **63**, 3 (1994)
504. K.Yase, S.Schwieck, G.Lieser, G.Wegner. *Thin Solid Films*, **210–211**, 22 (1992)
505. M.Rikukawa, M.F.Rubner. *Langmuir*, **10**, 519 (1994)
506. C.S.Winter, R.H.Tredgold, A.J.Vickers, E.Khoshdel, P.Hodge. *Thin Solid Films*, **134**, 49 (1985)
507. J.Nagel, U.Oertel. *Polymer*, **36**, 381 (1995)
508. Y.-S.Chen, Z.-K.Xu, B.-K.Xu, B.-K.Zhu, Y.-Y.Xu. *Chem. J. Chin. Univ.*, **18**, 973 (1997)
509. Z.-K.Xu, Y.-Y.Xu, M.Wang. *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 1403 (1998)
510. J.F.Liu, K.Z.Yang, Z.H.Lu. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 11061 (1997)
511. A.F.Diaz, J.F.Rubinson, H.B.Mark Jr. *Adv. Polym. Sci.*, **84**, 11 (1988)
512. H.Shin, R.J.Collins, M.R.DeGuire, A.H.Heuer, C.N.Sukenik. *J. Mater. Res.*, **10**, 692 (1995)
513. Y.Liu, A.Wang, R.Claus. *J. Phys. Chem., B*, **101**, 1385 (1997)
514. E.Hao, L.Wang, J.Zhang, B.Yang, X.Zhang, J.Shen. *Chem. Lett.*, **5** (1999)
515. A.Morneau, A.Manivannan, C.R.Cabrena. *Langmuir*, **10**, 3940 (1994)
516. T.Salditt, Q.An, A.Plech, C.Eschbaumer, U.S.Schubert. *Chem. Commun.*, 2731 (1998)
517. T.Fujimoto, A.Fukuoka, J.Nakamura, M.Ichikawa. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 845 (1989)
518. T.Fujimoto, A.Fukuoka, M.Ichikawa. *Chem. Mater.*, **4**, 104 (1992)
519. С.П.Губин, Е.С.Солдатов, А.С.Трифонов, В.В.Ханин. *Неорг. материалы*, **32**, 1265 (1996)
520. С.А.Яковенко, С.П.Губин, Е.С.Солдатов, А.С.Трифонов, В.В.Ханин, Г.Б.Хомутов. *Неорг. материалы*, **32**, 1272 (1996)
521. С.П.Губин, В.В.Колесов, Е.С.Солдатов, А.С.Трифонов, С.Г.Юдин. *Неорг. материалы*, **33**, 1216 (1997)
522. J.E.Mark, P.D.Calvert. *Mater. Sci. Eng. C, Biomim. Mater. Sens. Syst.*, **1**, 159 (1994)
523. X.Chen, K.E.Gonsalves, G.M.Chow, T.D.Xiao. *Adv. Mater.*, **6**, 481 (1994)
524. P.Judeinstein, J.Titman, M.Stamm, H.Schmidt. *Chem. Mater.*, **6**, 127 (1994)
525. A.B.Brennan, T.M.Miller. *Chem. Mater.*, **6**, 262 (1994)
526. B.R.Heywood, S.Mann. *Chem. Mater.*, **6**, 311 (1994)
527. *Hybrid Organic–Inorganic Composites. (ACS Symp. Ser. Vol. 585)* (Eds J.E.Mark, C.Y.-E.Lee, P.A.Bianconi). American Chemical Society, Washington, DC, 1995
528. C.J.Wung, Y.Pang, P.N.Prasad, F.E.Karasz. *Polymer*, **32**, 605 (1991)
529. M.Yoshida, P.N.Prasad. *Chem. Mater.*, **8**, 235 (1996)
530. Б.С.Гришин, Т.И.Писаренко, Г.И.Есенькина, В.П.Тарасов, Ф.К.Хитрин, В.Л.Ерофеев, И.Р.Марков. *Высокомол. соединения*, **34A**, 91 (1992)
531. Л.К.Янчевский, В.В.Левандовский, Н.В.Абрамов, П.П.Горбик, П.А.Возный, И.В.Дубровин, М.В.Бакунцева. *Пласт. массы*, (9), 18 (1997)
532. K.Ziegel, A.Romanov. *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 1119 (1973)
533. В.Э.Згаевский. *Докл. АН*, **341**, 758 (1995); **363**, 42 (1998)
534. В.В.Высоцкий, В.И.Ралдугин. *Колloid. журн.*, **58**, 312 (1996); **60**, 729 (1998)
535. Ю.Н.Анисимов, Л.П.Доброва, А.Ю.Анисимов. *Журн. прикл. химии*, **71**, 790 (1998)

536. Р.А.Андреевский, А.М.Глезер. *Физика металлов и металловедение*, **88**, 50 (1999)
537. A.Bukowski. *Polimery*, **61**, 139 (1996)
538. X.Cai, C.Zhong, S.Zhang, H.Wand. *J. Mater. Sci. Lett.*, **16**, 253 (1997)
539. O.M.Mikhailik, V.I.Povstugar, S.S.Mikhailova, A.M.Lyakhovich, O.M.Todoreko, G.T.Kurbatova, N.I.Shkolouskaya, A.A.Chiuko. *Colloid. Surf.*, **52**, 315; 325; 331 (1981)
540. T.Shiga, A.Okada, T.Kurauchi. *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 787 (1995),
541. T.Klapcinski, A.Galeski, M.Kryszewski. *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 1007 (1995)
542. C.J.Twomey, S.H.Chen, T.N.Blanton, A.Schmid, K.L.Marshall. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **32**, 1687 (1994)
543. D.L.Leslie-Pelecky, R.D.Rieke. *Chem. Mater.*, **8**, 1770 (1996)
544. А.Г.Голубков, Н.Р.Евруков. *Пласт. массы*, (3), 22 (1998)
545. А.Л.Бучаченко. *Успехи химии*, **59**, 529 (1990)
546. М.М.Левицкий, А.Л.Бучаченко. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1432 (1997)
547. L.L.Beescroft, C.K.Ober. *Chem. Mater.*, **9**, 1302 (1997)
548. P.Chakraborty. *J. Mater. Sci.*, **33**, 2235 (1998)
549. C.Liu, A.J.Bard. *J. Phys. Chem.*, **93**, 3232 (1989)
550. D.E.Fogg, L.H.Radzilowski, B.O.Dabbousi, R.R.Schrock, E.L.Thomas, M.G.Bawendi. *Macromolecules*, **30**, 8433 (1997)
551. M.Herold, J.Gmeiner, C.Drummer, M.Schwoerer. *J. Mater. Sci.*, **32**, 5709 (1997)
552. A.D.Pomogailo. *Catalysis by Polymer-Immobilized Metal Complexes*. Gordon and Breach, Amsterdam, 1998
553. I.I.Moiseev. In *The 6th International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis*. Pisa, 1989. P. 3
554. N.L.Pocard, D.C.Alsmeyer, R.L.McCreery, T.X.Neenan, M.R.Callstrom. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 769 (1992)
555. U.Schubert. *New J. Chem.*, **18**, 1049 (1994)
556. N.Toshima, T.Takahashi, H.Hirai. *J. Macromol. Sci. A*, **25**, 669 (1988)
557. K.I.Zamaraev, M.I.Khramov, V.N.Parmen. *Catal. Rev.*, **36**, 617 (1994)
558. J.M.Stipkala, F.N.Castellano, T.A.Heimer, C.A.Kelly, K.J.T.Livi, G.J.Meyer. *Chem. Mater.*, **9**, 2341 (1997)
559. M.Hara, T.Kondo, M.Komoda, S.Ikeda, K.Shinohara, A.Tanaka, J.N.Kondo, K.Domen. *Chem. Commun.*, 357 (1998)
560. Y.Sakata, T.Yamamoto, T.Okazaki, H.Imamura, S.Tsuchiya. *Chem. Lett.*, 1253 (1998)
561. M.Okumura, S.Tsubota, M.Iwamoto, M.Haruta. *Chem. Lett.*, 315 (1998)
562. E.A.Trusova, M.V.Tsodikov, E.V.Slivinskii, G.C.Hernandes, O.V.Bukhtenko, T.N.Zhdanova, D.I.Kochubey, J.A.Navio. *Mendeleev Commun.*, 102 (1998)
563. *Chiral Reactions in Heterogeneous Catalysis*. (Eds G.Jannes, V.Dubois). Plenum Press, New York, 1995
564. G.A.Somorjai. *Appl. Surface Sci.*, **121/122**, 1 (1997)
565. Е.П.Туревская, Н.Я.Турова, А.И.Белоконь, Д.Е.Чебуков. *Журн. неорг. химии*, **43**, 1065 (1998)
566. K.H.Johnson, S.V.Pepper. *J. Appl. Phys.*, **53**, 6634 (1982)

HYBRID POLYMER-INORGANIC NANOCOMPOSITES

A.D.Pomogailo

*Institute for Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences
142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(096)515–3588*

The approaches to the production of organic-inorganic nanocomposites are considered from a unified viewpoint for the first time. The main problems associated with this new line of research in materials science, which has arisen at the border of polymer science, colloidal chemistry, and physical chemistry of the ultradispersed state, are discussed. The most important methods for the formation of composite materials and cross-linked polymer-inorganic hybrids with interpenetrating networks are analysed. Primary attention is paid to the sol–gel preparation technique including template processes, which occur with strict stereochemical orientation of reactants, intercalation of polymers or monomers into porous and layered matrices, and intracrystal and post-intercalation transformations. Methods for the synthesis and properties of metallopolymer Langmuir–Blodgett films, which are peculiar supramolecular ensembles incorporating nanosized metal-containing particles, are discussed. The common nature of the processes of formation of organo-inorganic nanocomposites in living and non-living natural objects is demonstrated and the principal applications of nanocomposites are discussed.

Bibliography — 566 references.

Received 10th January 1999