

# Гибридные полимер-неорганические наноконпозиты

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 наноконпозитов, 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 наноконпозитов в объектах живой и неживой природы и рассмотрены области их применения.

Библиография — 566 ссылок.

## Оглавление

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

## I. Введение

Наука о наноконпозитах — 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 «наноконпозиты» был предложен Ченгом в 1970 г.<sup>1</sup> В литературе для обозначения материалов, состоящих из органической фазы (полимера) и нанодисперсной минеральной фазы, чаще всего используют термины «гибридные наноконпозиты», «наногриды», «наноструктурные композиты», реже — «металломатричные композиты», «монофазные гибриды» и др. Если составной частью либо предшественником таких полимер-неорганических материалов являются полимеры биологического происхождения, то используют термин «нанобиоконпозиты».

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 металлосодержащие 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 наноконпозитных материалах расстояния между сетками и слоями, образованными полимерными и неорганическими ингредиентами, размеры образующихся частиц, в том числе и металлосодержащих — нанометровые.<sup>2,3</sup>

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

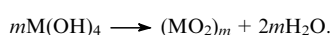
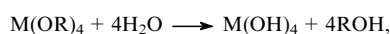
Существует множество способов получения нанокomпозитных материалов. Основные синтетические подходы (испарение атомарного металла с нанесением его на полимерные матрицы, полимеризация в плазме, вакуумное испарение металлов, термическое разложение прекурсоров в присутствии полимеров, восстановление ионов металлов различными методами, включая электрохимические и т.п.) были недавно обобщены в обзорах<sup>2,3</sup>. Однако при получении гибридных нанокomпозитов 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,<sup>10–34</sup> а также в специальных выпусках журналов.<sup>35–37</sup> Заметим, что с помощью описанных методов удобно получать нанокomпозиты, 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 технологии охраны окружающей среды.

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

## II. Получение гибридных нанокomпозитов 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 алкоксиды 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  $n = 4$

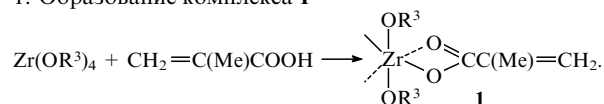


Иногда такой метод называют «одностадийным», поскольку обе реакции — и гидролиз, и конденсация — катализируются одним и тем же веществом (кислотой или основанием, а иногда нуклеофильным катализатором типа NaF).<sup>14,38</sup> Подобные реакции с участием  $Si(OR)_4$  известны давно; получение монодисперсных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

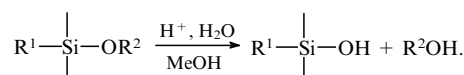
Разумеется, реальный процесс намного сложнее и протекает по многомаршрутному механизму. В качестве промежуточных соединений, как правило, образуются оксоалкоголяты металлов  $MO_n(OR)_m$ , в том числе и полиядерные. Так, гидролиз  $Ti(OR)_4$  протекает в две стадии:<sup>27,41</sup> нуклеофильное замещение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

Схема 1

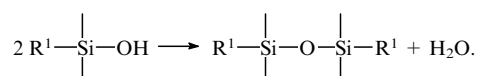
### 1. Образование комплекса 1



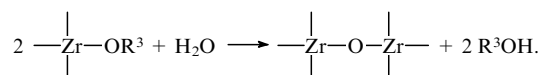
### 2. Гидролиз



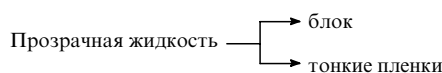
### 3. Конденсация с образованием латентной воды



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

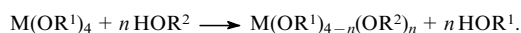


### 5. Добавление фотоинициатора



Существенное значение имеют условия протекания процесса: использование катализаторов, в том числе полимерного типа (например, полистиролсульфоновой кислоты<sup>44</sup>); природа металла и алкоксигруппы (так,  $Ti(OBu)_4$  гидролизует почти в 150 раз медленнее, чем  $Ti(OEt)_4$  (см.<sup>45</sup>)); использование алкоксидов смешанного типа, особенно с хелатными ( $\beta$ -дикетонатными,  $\alpha$ - или  $\beta$ -гидроксикарбоновыми, полиольными и др.) лигандами; степень ассоциации алкоксидов (например, в случае  $[Ti(OEt)_4]_m$   $m = 2$  или 3); формирование в процессе гидролиза оксо- или алкоксоскелетных структур (например,  $Ti_{18}O_{22}(OBu)_{26}(acac)_2$ ). Реакционная способность алкоксидов  $M^{IV}(OR)_4$  увеличивается в рядах:<sup>46</sup>  $Si \ll Sn$  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).<sup>47</sup> Однако первостепенное значение имеет соотношение  $H_2O : M(OR)_4$  ( $\gamma$ ). Так, в случае  $VO(OPr^i)_3$  однородный прозрачный гель с алкоксидной полимерной сеткой образуется в *n*-пропанол 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 алкоксида, наличие стабилизатора, температура проведения реакции.<sup>48–50</sup> Тепловые эффекты реакций гидролиза  $Ti(OR)_4$  в  $RON$  возрастают в интервале  $\gamma = 0.2–1$  и далее практически не изменяются. Величина эффекта соответствует тепловому эффекту замещения одной алкоксигруппы на гидроксильную.<sup>51</sup> Твердая фаза состава  $TiO_x(Obu)_{4-2x} \cdot yBuOH$  была получена при гидролизе  $Ti(Obu)_4$  в бутиловом спирте через промежуточное образование  $TiO(Obu)_2$ .<sup>45, 51</sup> Значения  $x$  и  $y$  возрастают при повышении концентрации алкоксида титана в растворе. К сожалению, в экспериментальных работах уделяют мало внимания тому, как влияет природа растворителя (как правило, спиртов) на эти процессы. Известно, что гидроксильсодержащие 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 алкоксидах.<sup>52–54</sup> Так,  $Ti(OPr^i)_4$  и  $OV(OPr^i)_3$ , часто используемые в качестве соконденсатов при получении нанокомпозитов золь-гель-методом,<sup>55</sup> играют роль катализаторов в реакциях переэтерификации тетраметокси- (ТМОС) и тетраэтоксисиланов (ТЭОС).

Таким образом, золь-гель-процесс включает гидролиз, полимеризацию (химически контролируемую конденсацию) гель-прекурсора, нуклеацию (образование зародышей) и рост частиц с их последующей агломерацией.<sup>56, 57</sup> В качестве прекурсоров чаще всего используют ТМОС или ТЭОС, которые формируют силикагелевую структуру («хозяин») вокруг допанта («гость») и тем самым создают как бы специфическую клетку-ловушку. Нуклеация протекает через образование полярного 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.<sup>2</sup> 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<sup>58, 59</sup> 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 алкоксида и в случае, когда эта концентрация равна 1.0 моль  $\cdot l^{-1}$ , достигает 490  $m^2 \cdot g^{-1}$  (см.<sup>45</sup>). Концентрированные, агрегативно устойчивые гидрозоли (содержащие до 40 мас.%  $TiO_2$ ) могут быть получены<sup>60</sup> 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  $\sim 3$  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 сшивающего 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.<sup>10, 61–65</sup>

Золь-гель-метод с использованием высокопористого силикагеля в полярном растворителе применяют для микрокапсулирования фотохромных флюоресцентных веществ,<sup>66</sup> сцинтилляторов,<sup>17</sup> порфиринов. Золь-гель-матрицу для капсулирования получают совместным гидролизом  $Si(OEt)_4$ – $Zr(Obu)_4$  и других алкоксидов,<sup>67–69</sup> в ТМОС могут быть введены, например, азокрасители<sup>70</sup> 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.<sup>71, 72</sup> Разработана<sup>73</sup> техника субмиллюонной обезживания 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.<sup>17</sup> Органические группы, введенные в  $R_nSi(OR^2)_{4-n}$ , выполняют две функции:<sup>74, 75</sup> 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 «резинный ормосил» (на основе ТЭОС и полидиметилсилоксана с  $M_w = 1700$ ) содержит более 70 об.% неорганического компонента.<sup>76, 77</sup>

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 цирконий-содержащих 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.<sup>78–82</sup> Альтернативным способом является внедрение полимера (или его прекурсора) в оксогель, сформированный при смешении алкоксидов 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 силинизированных мономеров — *N*-[3-(триметоксисилил)пропил]пиррола,<sup>83, 84</sup> 2,5-бис(триметоксисилил)тиофена<sup>85</sup> и производных триметоксисилилферроцена.<sup>86</sup>

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 функционализированных соответствующим образом первичных сетках формируют вторичные сетки; 2) осуществляют одновременное формирование двух различных сеток (в том числе и взаимопроникающих) из молекулярных прекурсоров, имеющих

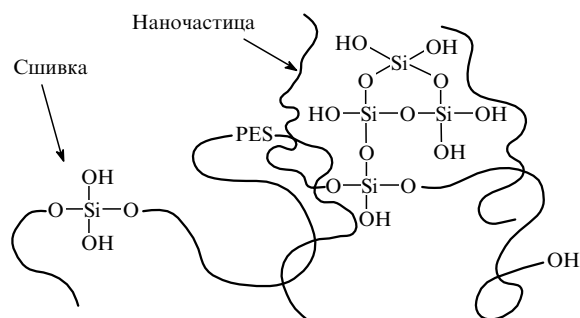
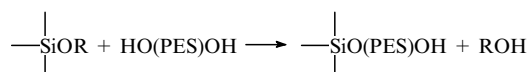


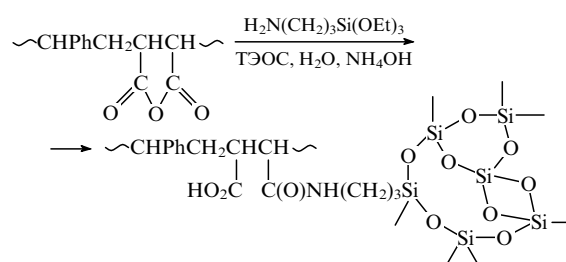
Рис. 1. Формирование гибридного нанокompозита при взаимодействии PES и мостиковых групп  $\text{—SiO}_2\text{—}$ .

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.<sup>87–89</sup> Вначале пытались использовать растворы полимеров, однако при образовании геля происходило неконтролируемое разделение фаз и формирование неоднородного материала. Более однородные золь-гель-материалы получают<sup>90</sup> кислотнo катализируемым гидролизом с одновременной конденсацией HO(PES)OH (PES — поли(эфирсульфон)) и ТЭОС или ТМОС в ДМФА.



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

Связывание ТЭОС, диэтоксидиметилсилана или их смеси с сульфогруппами перфторалкилсульфонатных иономеров Нафлон (коммерческое название «Nafion»), в которых группировки  $\text{SO}_3\text{H}^+$  образуют кластеры размером 3–5 нм, приводит к формированию гибридного гетерогенного материала Nafion/SiO<sub>2</sub> (Nafion/ORMOSIL).<sup>92–96</sup> Исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии показали, что широкий эндотермический пик при 215°C исходного NafionH<sup>+</sup> смещается в область более низких температур при изменении соотношения компонентов реакционной смеси. Это связано с протеканием конденсации между сульфогруппами Nafion и силанольными группами. В ходе золь-гель-процесса с участием ТЭОС и сополимера стирола с малеиновым ангидридом в присутствии связующего агента — (3-аминопропил)триэтоксисилана — также наблюдалось образование ковалентной связи между полимерными и неорганическими компонентами.<sup>97</sup> При этом формировались частицы с размерами < 20 нм.



Золь-гель-методом, исходя из SiO<sub>2</sub> и сополимера метилметакрилата с 3-(триметоксисилил)пропилметакрилатом, получена серия монолитных гибридных материалов, содержащие неорганического компонента в которых составляет 23–100 об.%.<sup>98,99</sup>

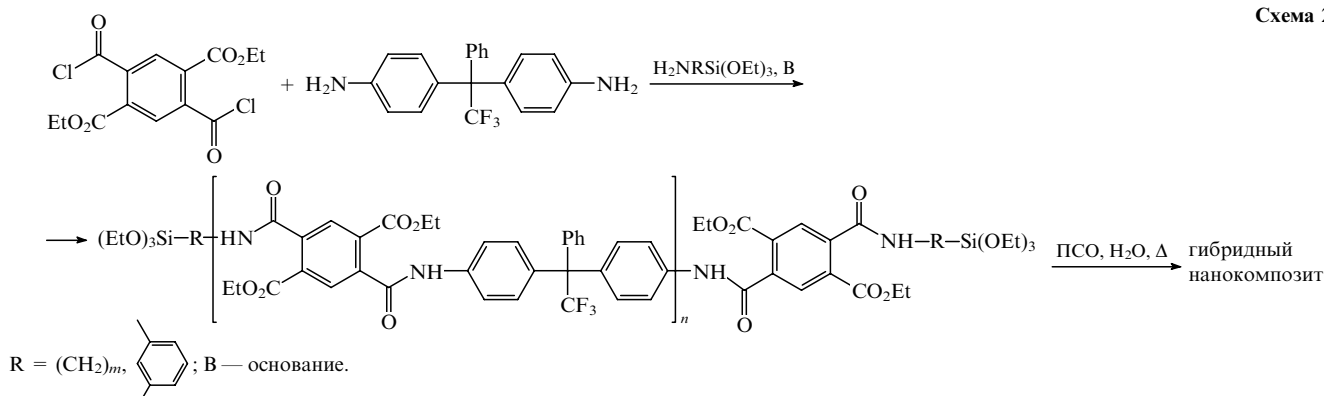
Полиимидные композиционные материалы, включающие наноразмерные частицы SiO<sub>2</sub> или TiO<sub>2</sub>, обладают высокой механической прочностью благодаря способности формировать трехмерные неорганические сетки.<sup>100,101</sup> Для получения полиимид-полисилесквioxановых<sup>†</sup> композитов проводят, например, конденсацию 1,1-бис(4-аминофенил)-1-фенил-2,2,2-трифторэтана с производным пиррометитового ангидрида и аминифенилтриметоксисилоном (с одновременной имидизацией при 250–350°C).<sup>104–107</sup> При этом получают пленки гибридных нанокompозитов, содержащие 32–70% гомогенно диспергированного SiO<sub>2</sub> с размером частиц 0.5–7 нм (схема 2). Композиции полиамид–SiO<sub>2</sub> готовят *in situ*, суспендируя при высокой температуре наночастицы SiO<sub>2</sub> (иногда предварительно модифицированные аминотетракарбонной кислотой) в полимеризующемся ε-капроамиде.<sup>108,109</sup> Такой подход обеспечивает гомогенное распределение SiO<sub>2</sub>, за счет чего улучшаются механические свойства нанокompозитов, повышаются температура стеклования и скорость кристаллизации.

Подобные нанокompозиты получены<sup>17</sup> и на основе аналогов полиимидов — полиоксазолинов, в том числе содержащих триэтоксисилановые группы.<sup>110–112</sup>

Оптимальным способом синтеза гибридных нанокompозитов SiO<sub>2</sub>–полимер, обладающих минимальной усадкой, оказалась метатезисная полимеризация с раскрытием цикла и свободнорадикальным присоединением циклических спиртов.<sup>31,113–115</sup> Синхронное формирование взаимопроникающих сеток происходит в результате одновременного протекания реакций полимеризации и гидролиза алкоксида кремния под действием нуклеофильного катализатора NaF с последующей конденсацией.

<sup>†</sup> Полисилесквioxаны (ПСО) — класс трехмерных кремнийорганических олигомеров общей формулы  $(\text{RSiO}_{1.5})_n$  с неорганическим кубическим ядром Si<sub>8</sub>O<sub>12</sub>. Они обладают полиэдрической структурой с различной степенью симметрии и являются ключевыми интермедиатами при формировании различных нанокompозитов (см., например,<sup>102</sup>). Так, недавно описаны<sup>103</sup> синтез и свойства высокоэластичных материалов, полученных сополимеризацией 4-метилстирола и олигомерных силесквioxановых макромеров.

Схема 2





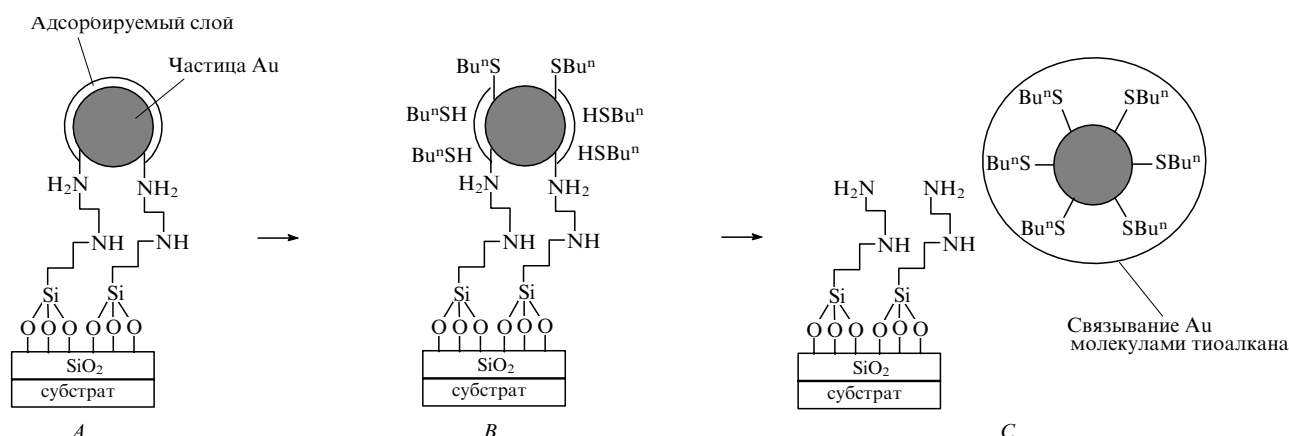


Рис. 3. Получение гибридных материалов с использованием обратных мицелл: А — иммобилизация коллоидных частиц Au, В — обмен молекулами алкантиола и разрыв связей Au—NH<sub>2</sub>, С — быстрое возобновление слоя при полном связывании частиц Au.

ном), их обработкой SiCl<sub>4</sub> с последующим проведением контролируемого гидролиза.<sup>139, 140</sup>

Алкоксиды металлов (в основном титана и кремния) используют как сшивающие реагенты для многих природных полимеров (полисахаридов, производных целлюлозы, растительных масел и др.<sup>141, 142</sup>). Эти полимеры содержат высокоактивные гидроксильные группы, способные *in situ* формировать оксополимеры. Органические сетки образуются также при взаимодействии (Pr<sup>i</sup>O)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> и низкомолекулярных соединений, содержащих несколько гидроксильных групп (например, антраценбис(резорцинола) и его производных).<sup>143</sup>

Удобный способ получения телехелевых полимерных сеток — соконденсация макромеров, содержащих триалкоксисилильные группы, с наиболее известными полимерами (модифицированным полистиролом (ПС), полиоксазолином, полиимидом, полиэтиленгликолем (ПЭГ), полиэфиркетонами, полиметилметакрилатом, производными политетраметиленоксида).<sup>106, 144 — 150</sup>

Для получения нанокомпозитных материалов также широко используют введение высокодисперсного SiO<sub>2</sub> 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 SiO<sub>2</sub> в водных средах действуют как особые диспергирующие агенты. Таким способом в системах полианилин—SiO<sub>2</sub> или полипиррол—SiO<sub>2</sub> формируются частицы композита малиноподобной формы с размерами 100–300 нм.<sup>151–156</sup> В ходе полимеризации, инициированной окислительно-восстановительной системой FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O—(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, в образующийся полипиррол вводят частицы SiO<sub>2</sub> не только сферической, но и волокнистой формы.<sup>157</sup> При варьировании соотношения SiO<sub>2</sub>:полипиррол размер частиц изменяется в пределах 80–200 нм.

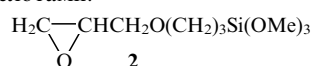
Используемые в литографии композиты на основе SnO<sub>2</sub> получают при проведении окисления и сшивки в пленках.<sup>158, 159</sup> В качестве прекурсора SnO<sub>2</sub> применяют оловосодержащие полимеры (например, поли(4-((триметилстанил)метил)стирол,<sup>160</sup> его синтез описан в работах<sup>161, 162</sup>). Фотооблучение и последующий пиролиз на воздухе полимеров приводит к одновременному формированию частиц SnO<sub>2</sub> 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.<sup>163</sup>) и TiO<sub>2</sub> (см.<sup>164</sup>) получают также с использованием обратных мицелл. Поверхностно-активное вещество (например, ди-

додецилдиметиламмонийбромид) добавляли в толуол, в результате чего образовывались обратные мицеллы, в которые вводили AuCl<sub>3</sub> и прекурсор геля — ТЭОС. В качестве восстанавливающего агента использовали систему LiBH<sub>4</sub>—ТГФ. При дальнейшем гидролизе и конденсации образовывались вкрапленные во влажный гель частицы Au. Их размер зависит от соотношения H<sub>2</sub>O:Si и концентрации ПАВ. Коллоидные частицы золота после иммобилизации на поверхности высокодисперсного SiO<sub>2</sub> с помощью бифункционального аминсилана (MeO)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (см. обзор<sup>17</sup>) стабилизируют додекантиолом.<sup>165</sup> При их последующей обработке тиолом связь с SiO<sub>2</sub> рвется и частицы становятся подвижными; повторение актов иммобилизации — стабилизация приводит к росту двумерных высокоупорядоченных 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).<sup>166</sup> Например, Ti(OPr<sup>i</sup>)<sub>4</sub> растворяют в обратных мицеллах, образованных изеооктаном и АОТ и содержащих расчетное количество воды. При этом алкоксид медленно диффундирует в мицеллы, гидролизует и конденсируется в них как в микрореакторах. Этим способом получали наночастицы TiO<sub>2</sub>, которые экстрагировали и диспергировали в растворе фторированного полиимида. При нанесении композита полимер—TiO<sub>2</sub> на стеклянную пластинку и последующей термообработке (30 мин при 300°C в атмосфере N<sub>2</sub>) 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% TiO<sub>2</sub>) почти такая же, как и исходного полимера. Это свидетельствует о том, что пропитка TiO<sub>2</sub> практически не изменяет термических характеристик полимера-«хозяина». В некоторых случаях для образования полимер-неорганического нанокомпозита достаточно простого смешения ингредиентов — раствора полиимида и золь-гель-прекурсора, — приводящего к разделению фаз.

Образовывать сетки могут также соединения с эпокси-лановыми группами.<sup>167–170</sup> Так, алкоксисилан **2** является связующим, обеспечивающим совместимость ТЭОС с поликислотами.<sup>167, 168</sup>



В полученных золь-гель-методом гибридных нанокомпозитах на основе SiO<sub>2</sub> 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.<sup>171, 172</sup> Для получения подобных сеток можно также использовать алкоксипроизводные алюминия.

Исследованы морфология и фрактальная структура этих материалов. Известно,<sup>173</sup> 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.

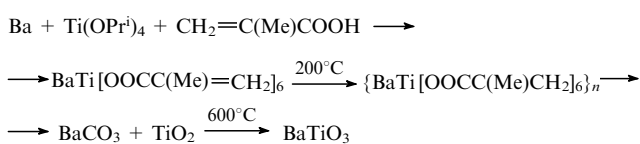
Сопоставлены рассчитанные различными методами фрактальные размерности полимерных и коллоидных образцов аэрогеля  $\text{TiO}_2$  с высокой  $S_{\text{уд}}$  (приготовленных золь-гель-методом и высушенных  $\text{CO}_2$  в сверхкритическом состоянии). Они практически одинаковые (2.6–2.8), коллоидные частицы имеют лишь ненамного менее регулярную фрактальную поверхность, чем полимерные аэрогели.<sup>174</sup> 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,<sup>14, 136</sup> что типичные для растворов фрактальные модели не обнаруживаются при полимеризации в матрице. Благодаря большому молекулярным массам матрицы и формирующегося полимера энтропия смеси уменьшается, что приводит к фазовому разделению. Чтобы система не разделялась на фазы, необходимы определенные условия, однако при концентрации  $\text{SiO}_2 > 5\%$  фазовое разделение происходит всегда, что увеличивает механическую прочность композитов. При осаждении наночастиц  $\text{TiO}_2$  *in situ* наблюдалось образование предельно крупных доменов (до 5% наполнения), прочность таких нанокомпозитов уступала прочности систем с  $\text{SiO}_2$ .<sup>175</sup>

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,<sup>176</sup> например, трубчатые полупроводниковые наноструктуры на основе  $\text{TiO}_2$  (из  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ ), коммерческие темплатные мембраны на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с диаметром пор 22 и 200 нм,<sup>177</sup> волокнистые структуры на основе  $\text{ZnO}$  (из ацетата цинка<sup>178</sup>) и  $\text{WO}_3$ .<sup>179</sup> Такие материалы — превосходные фотокатализаторы. Более подробно темплатный синтез описан в разделе V. Темплатный золь-гель-синтез в волокнах, в нанотрубках или в микро- и нанопористых мембранах детально рассмотрен в работе<sup>180</sup>. С его помощью были получены волокнистые электродные материалы на основе  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,<sup>181</sup> полупроводниковые оксидные материалы, такие как  $\text{MnO}_2$ ,<sup>182</sup>  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,<sup>183</sup>  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$  и др. Темплатный синтез тубулярных наноструктурных композитов типа полупроводник – проводник (в виде нанотрубок или нанопроволок) проводят<sup>176</sup> на основе  $\text{TiO}_2$  в порах  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с последующей полимеризацией мономеров.<sup>184, 185</sup>

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

Анализируемым методом могут быть синтезированы нанокомпозиты на основе керамики гетерометаллического типа, например перовскита со структурой  $\text{ABO}_3$ . Такие материалы (в основном пленочные, эпитаксиально ориентированные) обладают специфическими ферро-, пьезо- и пьезоэлектрическими свойствами и широко применяются в электронике и оптоэлектронике.<sup>186</sup> Встречающийся в природе минерал перовскит —  $\text{CaTiO}_3$  — имеет псевдокубическую кристаллическую решетку. Перовскиты, например  $\text{PbTiO}_3$ , обычно получают, прокаливая при температурах выше  $600^\circ\text{C}$  измельченную в вибромельнице смесь  $\text{PbO}$  и  $\text{TiO}_2$  (синтез *ex situ*). Однако  $\text{PbO}$  токсичен и присутствие его фазы в конечном продукте нежелательно. Золь-гель-технология получения перовскита  $\text{PbTiO}_3$  свободна от этих недостатков.<sup>187</sup> Смесь  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ ,  $\text{Pb}(\text{AcO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , этиленгликоля и лимонной кислоты в соотношении 1:1:40:10 перемешивают при  $50^\circ\text{C}$ . Далее проводят полимеризацию полученных цитратных комплексов металлов при  $130^\circ\text{C}$  и пиролиз при  $300^\circ\text{C}$ . Образующийся порошкообразный прекурсор прокаливают на воздухе в течение 2 ч при  $400$ – $600^\circ\text{C}$  и получают тонкие пленки  $\text{PbTiO}_3$ , сохраняющие свойства блочного материала. Различные варианты золь-гель-синтезов  $\text{PbTiO}_3$  подробно описаны в литературе. Так, исследованы полимерные пленки, полученные при смешении  $\text{BaTiO}_3$  с растворами или с расплавами полимеров,<sup>188, 189</sup> однако в этом случае происходит неомогенное распределение частиц и их агломерация. Предложен<sup>190</sup> альтернативный гидротермальный способ синтеза таких нанокомпозитов: частицы  $\text{BaTiO}_3$ , полученные из  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  и титандиизопрпоксид-бис(этилацетоацетата) при температурах  $< 100^\circ\text{C}$ , выращивают в полимерной матрице (в блочном сополимере полибутадиен–полистирол и др.<sup>191</sup>). Потенциально материалы такого типа могут служить компонентами проводящих композиций (см., например,<sup>192</sup>). Структурно однородные нанокомпозиты  $\text{BaTiO}_3$  получают только золь-гель-методом.<sup>193</sup> Один из вариантов его проведения — твердофазная полимеризация металлоорганических прекурсоров с последующим пиролизом.<sup>194</sup>



Полимеризацией получают<sup>195</sup> также  $\text{BaSnO}_3$  со структурой перовскита. Синтез проводят аналогично синтезу  $\text{PbTiO}_3$  (см. выше), но при других температурах, в качестве исходных веществ используют  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SnCl}_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ , этиленгликоль и лимонную кислоту в соотношении 1:1:40:10. Золь-гель-методом получают и другие многокомпонентные керамики типа перовскита:  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{NdAlO}_3$ ,  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ , сверхпроводящую керамику  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (см. ниже). Его использование для синтеза таких материалов (применение металлохелатов, разложение металлоорганических предшественников) подробнее описано в работе<sup>196</sup>. Здесь отметим лишь возможность получения таким способом однофазных тонких пленок  $\text{KTiOPO}_4$ , обладающих замечательными оптическими свойствами и высокой термической стабильностью. В качестве прекурсоров используют  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ ,  $\text{KOEt}$  и различные источники фосфора ( $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})$ ,  $(\text{EtO})\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ ,  $\text{P}(\text{OH})_2\text{Me}$ ,  $\text{P}(\text{OMe})_3$  и т.п.), оптимальным из которых является  $(\text{Bu}^n\text{O})_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})$ .<sup>197</sup>

К группе полиметаллических нанокомпозитов можно отнести гетерополиметаллаты типа кислот Кеггина  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  и  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ , включенные в орнано-неорганиче-

ские структуры.<sup>17, 117</sup> Они обладают хорошими электрохимическими свойствами и потенциально могут быть использованы в голографии. Нанокмозиты на их основе получают двумя путями: смешением полиметаллатов (сферы диаметром  $\sim 1$  нм) с ТЭОС (соотношение (2–6): 10) и тетраэтиленгликолем или же введением их в органосиланы.

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.<sup>17</sup>). 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  $Nb_4(\mu_2-OMc)_4(\mu_2-O)(OPr^i)_8$ ,  $Ti_6O_4(OEt)_8(OMc)_8$  ( $OMc$  — метакрилат) и  $Zr_{10}(\mu_4-O)_2(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(\mu_2-OPr^i)_8 \cdot (OPr^i)_{10}(AllylAc)_6$  ( $AllylAc$  — аллилацетат)<sup>198</sup> контролируемым гидролизом различных металлалкоксидов 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.<sup>199</sup>

В литературе также описан синтез трехмерных оксованадийборофосфатов с открытым каркасом<sup>200–202</sup> и полиборазиниламинов — прекурсоров металломатричных композиций, включающих бориды и нитриды металлов.<sup>203</sup>

Интенсивно изучается возможность модифицирования различными переходными металлами материалов, полученных золь-гель-методом (см., например,<sup>204, 205</sup>). Так, на основе молекулярных сит MCM-41 или MCM-48, модифицированных растворами  $NH_4VO_3$  и  $ZrOCl_2$  в смеси с полиоксидиленовым эфиром стеариновой кислоты, полученные мезопористые материалы M41S. Растворы  $NH_4VO_3$  и  $ZrOCl_2$  выступают в роли прекурсоров ионов переходных металлов.<sup>206</sup> Получены<sup>207</sup> наночастицы (50–60 нм) карбида кобальта, иммобилизованные в силиконовую матрицу.

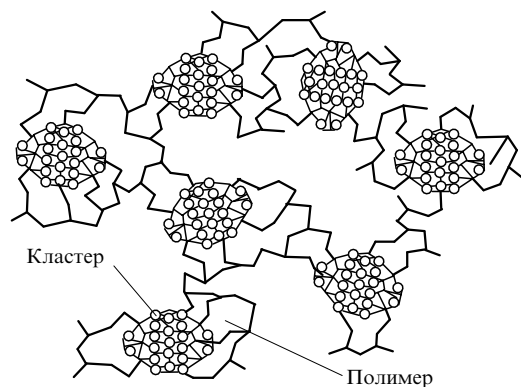
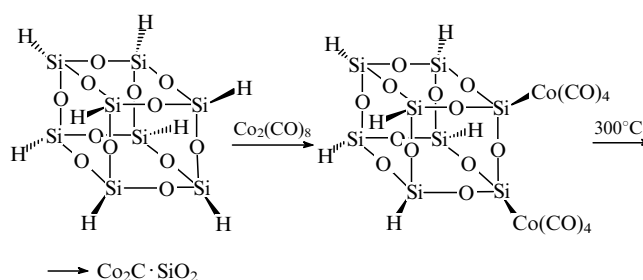
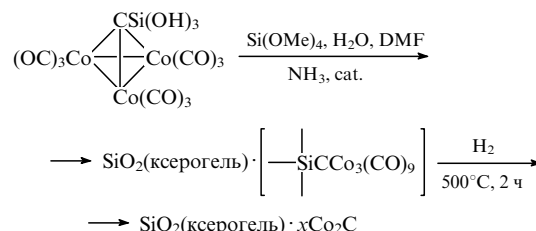


Рис. 4. Структура гибридного полимер-неорганического материала на основе полианиона  $[SiW_{11}O_{40}(Si(CHPh=CH)_2)_2]^{4-}$ .



Мезопоры матрицы MCM-41 модифицируют<sup>208</sup> комплексами  $trans-[Co(en)_2Cl_2]^+$  или  $[Co(en)_3]^{3+}$  ( $en$  — этилендиамин), стабилизированными аммонийными солями.

Гидролитическая конденсация циклопентадиенилтитантрихлорида с силесквиоксаном (продуктом неполной конденсации циклопентилтрихлорсилана) с последующей кальцинацией титансодержащего олигосилесквиоксана приводит к образованию микропористых титан-кремниевых оксидов с  $S_{уд}$  до  $780 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  (см.<sup>209</sup>). На стадии золь-гель-полимеризации в нанокмозиты 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.<sup>210</sup>



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 гидроксисилильную группу) в композиты могут быть введены нанокластеры  $Os_3$ ,  $PtSn$ ,  $Fe_2P$ ,  $Co_2P$ ,  $Ni_2P$ .<sup>211</sup> Описано введение ионов  $Pd^{2+}$  (см.<sup>212</sup>),  $Cu^{2+}$  (см.<sup>213</sup>) и др. в готовый поли(этилтриметилсилан). Изучено строение металлоорганонеорганических диблочных сополимеров, в частности, блок-сополимера ферроценилдиметилсилан-диметилсилоксан.<sup>214</sup> 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  $[Ph_2P(CH_2)_2CO_2]EO_x(OR)_{3-2x}$  ( $E = Ti, Zr$ ;  $R = Alk$ ).<sup>215</sup> Так, при взаимодействии подобных лигандов с карбонилем 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) получают<sup>216</sup> ксерогелевые нанокмозиты состава  $SiO_2(ксерогель) \cdot xM_yP_z$ <sup>216–218</sup> ( $M = Ru, Ga, In$ :  $y = z = 1$ ;  $M = Pt$ :  $y = 1, z = 2$ ;  $M = Fe, Co, Ni, Rh$ :  $y = 2, z = 1$ ;  $M = Cd$ :  $y = 3, z = 1$ ;  $M = Pd$ :  $y = 5, z = 2$ ) и даже биметаллические композиты  $SiO_2(ксерогель) \cdot Zn(Cd)GeP_2$  (см.<sup>217</sup>). Иммобилизация в высокодисперсный аморфный ксерогель ( $S_{уд} = 500–1800 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ) комплекса  $[n^6-PhSi(OMe)_3] \cdot Cr(CO)_3$  в ходе золь-гель-полимеризации (катализатор  $NH_4F$ ) позволяет получить монофазный



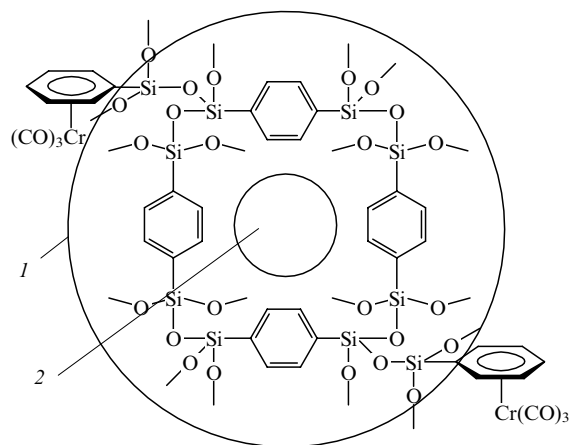
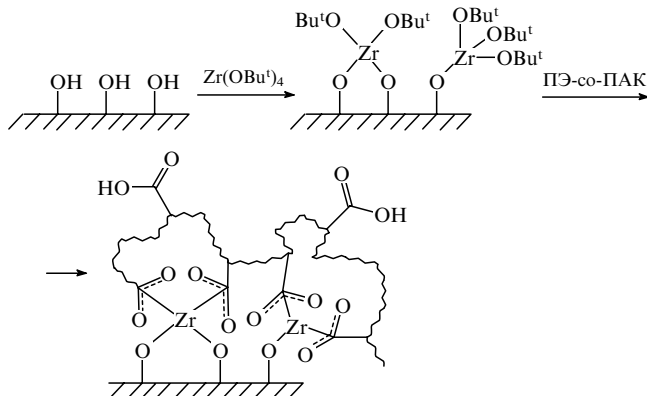


Рис. 5. Строение монофазного гибрида по типу «ядро–оболочка»; 1 — оболочка, 2 — наночастица нульвалентного хрома.

гибрид неорганического оксида и органического сетчатого полимера с (1,4-фенилен)силоксановыми мостиками по типу «ядро–оболочка».<sup>219</sup> 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.<sup>220</sup>

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

Широко применяется нанослойная силинизация неорганических поверхностей типа  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , в том числе внедрение  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в мезопоры силикатов,<sup>222</sup>  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$  и др. Обычно<sup>223–226</sup> 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.<sup>227</sup> Циркониевые группировки сшиваются при обработке сополимером поли(этилен–акриловая кислота) (ПЭ-со-ПАК), содержащим 5 мас.% звеньев акриловой кислоты.<sup>228</sup>



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.<sup>229, 230</sup>

Покрывание 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  $\text{Ag}^+$ ) после соответствующей обработки покрывают частицы  $\text{SnO}_2$  или  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Такие частицы обладают поверхностной проводимостью, их используют для получения термостойких электропроводящих пленок с антистатическими свойствами и др.<sup>231–233</sup>

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 связующие агенты. Так, поверхность высокодисперсного  $\text{SiO}_2$  модифицируют аминотетраацетатом, полученный продукт сушат, диспергируют в  $\epsilon$ -капроамиде и осуществляют иницированную полимеризацию при 90°C.<sup>234</sup> Частицы  $\text{SiO}_2$  распределены в композите гомогенно, если их содержание  $\leq 5$  мас.% (расстояние между ними составляет 50–110 нм); при концентрации > 10 мас.% начинается агрегация частиц. Слоистые наногибридные материалы (см. раздел V) получают<sup>235</sup> при взаимодействии  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{ZnO}$  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 проанализированы<sup>236</sup> золь-гель-методы получения керамики на основе алумоксидов — 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  $\text{M}(\text{асас})_n$  ( $\text{M} = \text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  и др.).<sup>237, 238</sup> 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 нанокompозиты с размерами частиц ~20 нм, обладающие магнитными свойствами<sup>239</sup> (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-

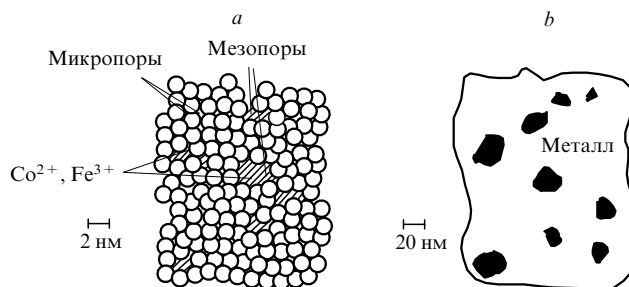


Рис. 6. Диффузия и адсорбция ионов металлов в порах «хозяина» и структура композита до (a) и после (b) термической обработки.

ного продукта. Для проведения золь-гель-процесса этим способом исходный алкоксисилан смешивают с безводной 99%-ной  $\text{HCO}_2\text{H}$ . Затем проводят полимеризацию смеси в автоклаве в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  (40°C, 41.4–55.2 МПа). Формирование геля протекает в течение 12 ч, далее медленно (8 ч) удаляют  $\text{CO}_2$ . Это способствует формированию высокопористых монолитных композитов с мезо- и макроархитектурой пор.<sup>240</sup> На стадии формирования  $\text{SiO}_2$  вводят также компоненты, резко повышающие его способность адсорбировать воду. Например, такие селективные водные сорбенты, как  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{LiBr}$ , связывают до 53 мас.%  $\text{H}_2\text{O}$ .<sup>241, 242</sup>

Коллоидные дисперсии триметаллических частиц  $\text{Au-Pb-Cd}$  (диаметр 33 нм), содержащих ядро из золота с мантей из свинца толщиной 18 нм, формируются при  $\gamma$ -облучении солей соответствующих металлов.<sup>243</sup> В этом случае (когда нанокompозиты 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 нанокompозиты 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 размолла и размешивания твердых исходных компонентов, но и протеканием при приготовлении образцов сложных физико-химических и механохимических превращений. В результате на микроуровне 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  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$  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 однородную 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),  $(\text{Pb}_x\text{Bi}_{1-x})_2 \cdot \text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ,<sup>244</sup>  $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ,<sup>245</sup> с  $T_c \sim 90, 110$  и  $125$  К соответственно — вводят в полимерную матрицу из полихлортрифторэтилена, 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).<sup>246</sup> При этом катионы металлов оказы-

ваются как бы пойманными в ловушку из полиакриламидного геля, подобно тому как это происходит при проведении золь-гель-синтезов. После кальцинации получают ультратонкие мульткомпонентные порошки оксидов, таких как  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  или  $\text{LaAlO}_3$ . Для формирования керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  в качестве хелатирующих лигандов используют акриловую или метакриловую кислоты<sup>247</sup> либо применяют полимерно-солевые растворы на основе полимерных спиртов и кислот, ПЭГ, ПВПр.<sup>248–250</sup> Размер всех солевых кристаллов, образующихся в присутствии любого полимера, существенно меньше, чем при кристаллизации чисто солевых растворов. Это связано с комплексобразованием 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 получают комплексы  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  с полиметакриловой кислотой<sup>251, 252</sup> и УВС-хелаты с полиамидами<sup>253, 254</sup> (можно также использовать желатинизацию с поливиниловым спиртом (ПВС)<sup>255</sup>). 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 УВС-эпоксикомпозиты.<sup>256</sup>

Например, из термопластичных гелей на основе керамики Y-123 и ПВС сформированы<sup>257</sup> 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  $J_c$ .<sup>258–260</sup> 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 (отжига и пиролиза) образцов, что связывают с особенностями распределения керамики на волокнах.

Нанокompозитные материалы на основе ВТСП получают также полимеризацией акриловой кислоты в смеси с водными растворами нитрата  $\text{Y}^{3+}$ , ацетатов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  (см.<sup>247</sup>).

Одним из наиболее перспективных направлений полимерного синтеза ВТСП является сополимеризация металло-содержащих мономеров.<sup>261</sup> Если вводить ионы металлов в молекулы мономера еще до сополимеризации, они распределяются в полимере более однородно. Для этого акрилаты или акриламидные комплексы  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  смешивают в мольной пропорции 1:2:3, растворяют в минимальном количестве метанола, высушивают, а затем проводят твердофазную сополимеризацию.<sup>262</sup> Тем же способом (проводят сополимеризацию в концентрированных водных растворах) обрабатывают акриламидные комплексы  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , взятые в мольном соотношении 2:0.3:2:2:3.<sup>263</sup> Из образовавшихся металло-содержащих сополимеров выжигают 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-

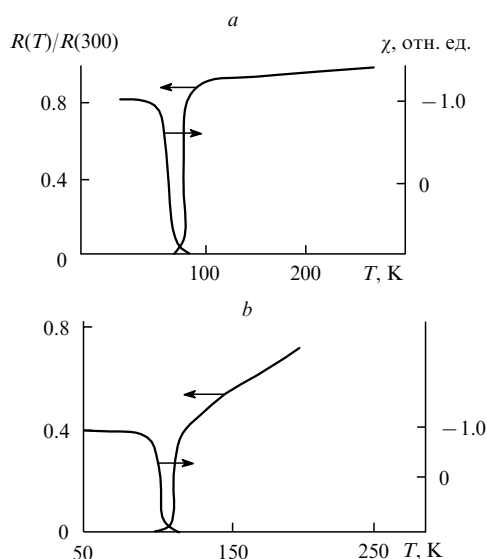


Рис. 7. Температурная зависимость электрического сопротивления и магнитной восприимчивости ВТСП-керамики: *a* — керамика из сополимера акрилатов Y, Ba и Cu; *b* — керамика, полученная спонтанной сополимеризацией акриламидных комплексов Bi, Ca, Sr, Pb и Cu.

ной восприимчивости ( $\chi$ ) 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%. Особенно важное значение имеют характеристики висмутовых сверхпроводящих купратов, воспроизводимый синтез которых является сложной задачей. Как правило, в них содержится примесь фазы с  $T_c = 85$  K, 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  $T_c = 110$  K 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 M50 (сплав, включающий 4.0, 4.5, 1.0, 0.8 мас.% Cr, Mo, V, C соответственно, остальное — Fe), используемых главным образом в авиастроении для изготовления опорных подшипников, в газотурбинных двигателях и т.п.<sup>264, 265</sup> Обычно сталь M50 содержит значительное количество частиц углерода микронных размеров, которые инициируют образование усталостных трещин в материале подшипников. Ожидалось, что механические свойства таких структурированных материалов можно улучшить, уменьшив размер зерен, осаждаемых в местах дефектов (залечивание микротрещин). В качестве полимерного ПАВ используют ПВПр, прекурсорами для стали M50 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 (сонохимический 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 M50 ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{MoCl}_3$ ,  $\text{CrCl}_3$  и  $\text{VCl}_3$ ) литийтриэтилборгидридом 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 метод<sup>266</sup> 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 происходило при  $300^\circ\text{C}$ , окислителем служили группы  $\text{NO}_3$ . 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  $24-150 \text{ нм}$ ) 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  $\text{Pb}_{0.85}\text{Cd}_{0.05}\text{La}_{0.10}\text{Ti}_{0.975}\text{O}_3$ .<sup>267</sup> На стадии концентрирования раствора (до сушки) этим материалом можно покрывать тонкие пленки кремния, последующий термолиз проводят обычным способом.

#### IV. Получение темплатных синтетических нанобиокomпозитов 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,<sup>268, 269</sup>). Биологическими объектами могут быть белки, ферменты, каталитические антитела, нуклеиновые кислоты, микробные, растительные и животные клетки,<sup>270-272</sup> используемые в биокатализе, для иммунодиагностики, в качестве биооптических средств, всевозможных адсорбентов и т.п.<sup>268, 273-275</sup>

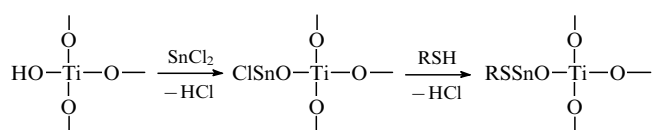
Впервые ферменты были инкапсулированы в золь-гель-матрицу в 1990 г.<sup>276</sup> Описано около 40 различных типов гибридных биокерамических материалов, неорганические матрицы которых включают оксиды кремния, титана, циркония, композиты  $\text{TiO}_2$ -целлюлоза и др.<sup>277</sup> Недавно опубликован обзор по биокерамическим сенсорам, твердым электролитам, электрохимическим биосенсорам и т.п.<sup>278</sup> Умеренные температуры, мягкие условия проведения гидролиза и полимеризации мономерных алкоксидов 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,<sup>279</sup> 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 оксалактоксидазу 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.<sup>280</sup> Антитела 14D9, заключенные в золь-гель-матрицы, катализируют различные реакции, включая гидролиз циклических ацеталей, кеталей, эпоксидов и др.<sup>281</sup> Изучена способность золь-гель-матрицы, содержащей 10% ПЭГ

и антиатразиновые антитела, связывать атразин.<sup>282</sup> 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 матрицы.<sup>283</sup>

Подобным способом были иммобилизованы ферменты, действующие как биореакторы (биодопированные полимеры).<sup>125–127</sup> Для этого использовали химически активные концевые группы ферментов и активные связи допантов керамики, например Sn—Cl.<sup>284</sup>



R — фермент.

По такому механизму внутри нанотрубок темплатно синтезированного  $\text{TiO}_2$  была иммобилизована алкогольдегидрогеназа. При этом она более 4 суток сохраняла активность в окислении этанола (кофактор  $\text{NAD}^+$ , фосфатный буфер, pH 8).<sup>180</sup> 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.<sup>280</sup>

Значительный интерес представляют методы модификации матрицы (включая поверхность оксидов металлов,<sup>285</sup> 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.<sup>286</sup> 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  $\text{SiO}_2$  прививают винильные группы (обрабатывая аминосиликагель акрилохлоридом) и проводят сополимеризацию образовавшегося продукта с акриламидом и акриловой кислотой или *N,N*-диметиламинопропилакриламидом в присутствии сшивающего агента и глюкозооксидазы.<sup>287</sup> После удаления из этих нанокомпозиций белка в них остается молекулярный отпечаток (шаблон), «узнающий» глюкозооксидазу в смеси белков.<sup>288</sup> 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,<sup>289</sup> имеют более высокое сродство к этому субстрату, чем к структурно родственными молекулам, включая серотонин, дигидроксиафталин и др., и не имеют сродства к отрицательно заряженным или большим молекулам, включая пептид  $\text{Tyr}-\text{Gly}-\text{Gly}$ . 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:<sup>290</sup> 1) получение самособирающихся органических темплат (транскрипционные синтезы); 2) кооперативная сборка ансамблей — темплатных и строительных блоков (синергические синтезы);

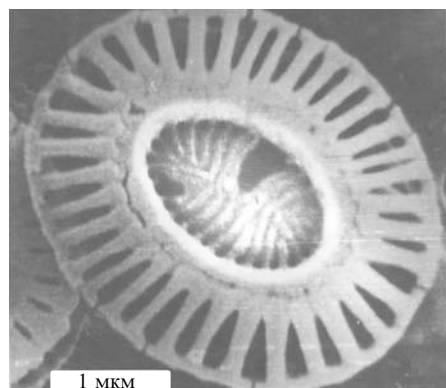


Рис. 8. Электронная микрофотография коккообразной оболочки одноклеточной водоросли *Emiliana huxleyi*.<sup>292</sup>

3) морфосинтез, в котором для создания моделей используют организованные нелинейные химические окружения — реакционные поля (статическое, перестроечное, переходное) (см. также<sup>291</sup>); 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 органолин, микрокаркасных структур, в том числе с использованием бактериальных темплат. В частности, оболочка одноклеточной водоросли *Emiliana huxleyi* состоит из радиально расположенных одиночных кристаллов кальцита 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). Особенно наглядно это проявляется в воспроизводстве иерархически организованных макроструктурированных силикагелей. Примером масштабных органических 3D-темплат могут служить мультিকлеточные волокна *Bacillus subtilis* (рис. 9).<sup>292</sup> Предварительно полученные наноразмерные магнитные ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), полупроводниковые (CdS) или  $\text{TiO}_2$ -частицы внедряли в макроскопические нити при набухании в коллоидных золях.<sup>293</sup> 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  $\text{TiO}_2$  образовывали лишь поверхностное покрытие. Удаление при нагревании бактериального компонента из магнитного композита приводило к структурному коллапсу.

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

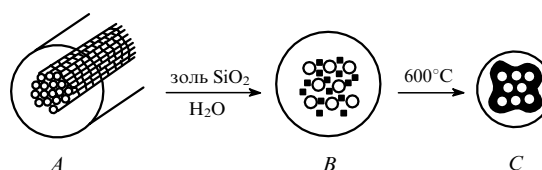


Рис. 9. Схема образования организованной макропористой  $\text{SiO}_2$ -структуры с использованием бактериальных темплат: A — бактериальные нити со структурой мультিকлеточных волокон, B — минерализация межволоконных пространств нити, C — образование макропористой реплики при высушивании.

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 сложно-организованных (как по форме, так и по составу) продуктов. Например, в процессы биоагрегирования могут быть вовлечены<sup>294</sup> перовскиты ( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{NaNbO}_3$ ), синтетические аналоги которых были рассмотрены в разделе III. Полагают,<sup>295, 296</sup> что на основе бактериальных объектов можно формировать тонкоизмельченные монодисперсные прекурсоры ВТСП-керамик.

## V. Интеркаляция полимеров в пористые и слоистые наноструктуры

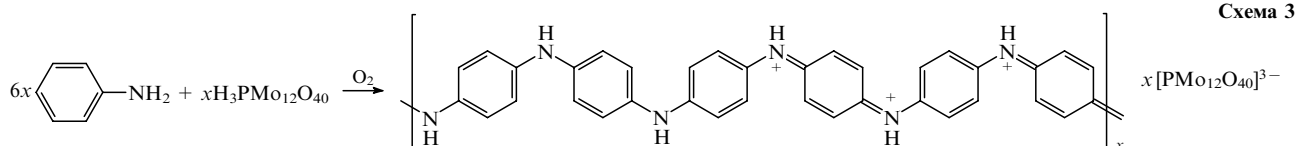
Иногда продукты, полученные золь-гель-методом или интеркаляцией, различаются только их предьсторией. К 1994 г. было опубликовано не менее 5000 работ, посвященных проблемам интеркаляции органических, металлоорганических и неорганических соединений, а также свойствам образующихся продуктов,<sup>297</sup>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

Чаще всего для получения рассматриваемых нанокомпози- тов применяют слоистые природные силикаты, так называемые смектиты (или смектитовые глины). Их строению, некоторым физико-химическим свойствам, природе активной поверхности посвящены обзор<sup>298</sup>, а также монографии<sup>20, 299</sup>. 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. Алумосиликаты и магнийсиликаты — примеры глин, природа которых определяется типом октаэдрического металла: изоморфными заместителями в пределах решетки являются  $\text{Mg}^{2+}$  для  $\text{Al}^{3+}$  или  $\text{Al}^{3+}$  для  $\text{Si}^{4+}$ . Катионы гидратированы, и слои легко набухают, вмещающие 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 перколяционных пор нанометровых размеров, которые могут быть заняты атомными или молекулярными структурами «гостей» (кластерами, НРЧ, неорганическими координационными полимерами типа  $\text{CdS}$ , большими молекулами типа фуллеренов  $\text{C}_{60}$ , звеньями полимеров, синтезируемыми *in situ*<sup>20, 300–303</sup>). Так, описана интеркаляция функционализованного этилендиамином фуллерена в слюдоподобный силикат типа фторогекторита.<sup>300</sup> Известно много способов введения полимеров в матрицы «хозяина». Такие гибридные нанокомпози- ты представляют технологический интерес, так как их свойства существенно улучшены по сравнению со свойствами материалов, наполненных обычным методом.<sup>304–306</sup> Например, подобные материалы, полученные термическим синтезом, обычно метастабильны (в частности, из-за отслаивания полимера от неорганического компонента).

Свойства интеркалированных гибридных нанокомпози- тов, зависящие от многих параметров (особенно от размеров

их внутренних открытопористых систем) рассматривались во многих обзорах (см., например,<sup>20, 307–311</sup>). Интеркаляционные системы по архитектуре и свойствам пор делят на два типа.<sup>309</sup> 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 функционализировать 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 «гостей». В слоистых системах базальное (внутрислойное) пространство составляет ~5 нм; толщина слоя, например в перовските, меняется в пределах 0.5–2.2 нм. С точки зрения электронных свойств матричная решетка «хозяина» может не оказывать влияния на процесс интеркаляции–деинтеркаляции (это относится к решеткам изоляторов — цеолитов, слоистых алумосиликатов, металлофосфатов и др., интеркаляционное поведение которых определяется в основном кислотнo-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 гибридные продукты (постинтеркаляционные превращения *in situ*). Эта область достаточно хорошо изучена (см., например,<sup>312–314</sup>). Интеркаляция подходящего мономера вызывает деляминацию и диспергирование слоев «хозяина». При этом протекает полимеризация, приводящая к формированию линейной или сшитой полимерной матрицы. Таким способом полиэфиры,<sup>315</sup> ПВПр<sup>316–318</sup> и полиэтиленоксид (ПЭО)<sup>319</sup> включают в силикаты; ПВПр,<sup>320</sup> полиимид<sup>321, 322</sup> и поли(ε-капролактамы)<sup>305, 306</sup> — в каолин. Композиты с каолином представляли собой неделамированные продукты. Наиболее интересные гибридные нанокомпози- ты получают из полисопряженных проводящих полимеров (часто рассматриваемых как материал для производства пластичных батарей), таких как полианилин,<sup>323, 324</sup> поли(2-этиланилин), поли(*n*-фенилен), политиофен, полипиррол<sup>323, 325</sup> или пиролизированный полиакрилонитрил<sup>326</sup> в различных матрицах.<sup>327–329</sup> При этом могут быть использованы самые разные приемы: заключение полимера в гель,<sup>330</sup> использование солевых растворов соответствующих полимеров (например, полианилингидрохлорида в кислотнo-метанольном растворе или растворимой во многих растворителях сульфониевой соли поли(*n*-фенилена) и др.). Результаты ранних исследований в этой области суммированы в обзоре<sup>297</sup>. Так, описана окислительная полимеризация пиррола и дитиофена,<sup>331, 332</sup> тетрагидрофурана,<sup>333</sup> анилина<sup>334</sup> в решетке  $\text{FeOCl}$ . 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 апротонного растворителя,<sup>331, 335, 336</sup> брутто-



состав полученного продукта —  $(C_6H_5NH_2)_{0.28}FeOCl$ .<sup>‡</sup> 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  $\beta$ - $FeOON$ . Недавно<sup>340</sup> для получения ламелярных нанокомпозитов такого типа было предложено использовать матрицу из  $\alpha$ - $RuCl_3$ , структура которой подобна структуре  $FeCl_3$ . Продукт окислительной полимеризации в ней анилина имел состав  $(C_6H_5NH_2)_x RuCl_3$  ( $0.5 < x < 0.6$ ), его электрическая проводимость при комнатной температуре составляла  $\sim 2 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ , что более чем на три порядка превышает проводимость исходного  $\alpha$ - $RuCl_3$ .

Постинтеркаляционную полимеризацию анилина проводили на воздухе при  $130^\circ\text{C}$  в фосфатных слоях  $\alpha$ - $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ ,<sup>341–343</sup>  $VOPO_4$ ,<sup>344</sup>  $HUO_2PO_4 \cdot 4H_2O$ ,<sup>342,345</sup> в слоистых кислотных цирконий-медь-фосфатах,<sup>19</sup> слоистых двойных гидроксидах,<sup>346</sup> а также в слоях  $NM^I M^2 O_6 \cdot H_2O$  ( $M^I = Nb, Ta$ ;  $M^2 = Mo, W$ ),<sup>347–349</sup> молибдендисульфида,<sup>350</sup> в пористых цеолитах типа морденита,<sup>351,352</sup> MCM-41,<sup>351</sup> в слоях перовскита,<sup>353</sup> силикатов типа слюды<sup>354</sup> и др.<sup>355</sup> Полученные продукты, как правило, изоляторы. Полиоксометаллаты 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.<sup>356</sup> Описана<sup>357,358</sup> химическая (электрохимическая) полимеризация пиррола в кеттиновских 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).<sup>359,360</sup> Такие гибридные нанокомпозиты могут быть дополнены фосфомолибдатными анионами (схема 3). Состав продукта соответствует формуле  $C_6H_5N^+ (PMo_{12}O_{40})_{0.116}$ . Описана также<sup>311</sup> фотохимическая полимеризация диацетиленов — 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»<sup>351</sup>) 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,<sup>163</sup> 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,<sup>6,336,337,338</sup> эта область еще недостаточно изучена. Недавно была осуществлена<sup>339</sup> быстрая и количественная экстракция ПЭО из композита  $K_x(C_2H_4O)_4M_{1-x/2}PS_2$  ( $M = Mn, Cd$ ) водной солью тетраэтиламония 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  $64^\circ\text{C}$  (в бензольном растворе при  $50^\circ\text{C}$ ) благодаря наличию в составе ММН катионов.<sup>361,362</sup> Интеркалированный слой частиц «гость–хозяин» имеет толщину  $33 \pm 10 \text{ нм}$ , проводимость такого нанокомпозита ( $10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ ) на 10 порядков выше проводимости чистого поливинилкарбазола.

Интеркалированный полистирол существует в двух формах,<sup>175</sup> 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.<sup>363</sup>

Редокс-интеркаляционная полимеризация анилина, пиррола, дитиофена с использованием ксерогеля  $V_2O_5$  приводит к образованию полисопряженных анизотропных полимеров.<sup>364–366</sup> 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 смешанновалентных ( $V^{4+}/V^{5+}$ ) 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 внутрислоевом пространстве. Образующийся полимер как бы «заморожен» за счет образования водородной связи  $NH \cdots OV$ . Детально проанализировано<sup>351,367</sup> 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.<sup>367</sup> Установлено, что полианилиновые цепи расширяют слои и изменяют потенциальную поверхность, уменьшая поляризуемость решетки.<sup>8</sup> Полианилиновые цепочки, интеркалированные в  $MoO_3$ , окисляют  $(NH_4)_2S_2O_8$ .<sup>197</sup> При окислительной полимеризации анилина, пиррола или тиофеновых мономеров, интеркалированных в слоистые алломосиликаты, образуются высокоориентированные слои «гость–хозяин». Установлено,<sup>32</sup> 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 мембраны  $Al_2O_3$  (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.<sup>369,370</sup> После растворения мембраны в 0.5 М КОН 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.<sup>368</sup>

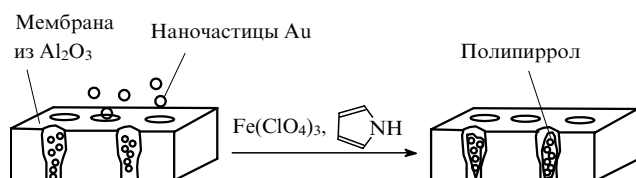


Рис. 10. Темплатный синтез одномерных наноструктур Au–полипиррол в мембране  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Для создания твердых светочувствительных солнечных ячеек на поверхности фотохимического электрода формируют частицы  $\text{TiO}_2$  размером  $\sim 20$  нм (получены из  $\text{TiCl}_3$ , pH 2.5). Одновременно на них оседает полипиррол, образующийся при электрохимической полимеризации пирирола, адсорбированного в порах электрода.<sup>371, 372</sup> 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 нанокомпозитов.<sup>311, 373, 374</sup>

В структуры с широкими порами и большими (диаметр  $\sim 3$  нм) каналами можно капсулировать одномерные параллельные полианилиновые цепочки, получаемые *in situ*. При этом они приобретают форму волокон и проявляют микроволновую проводимость.<sup>351, 375, 376</sup>

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 электродов<sup>308</sup>) или улучшенных физико-механических свойств (нанокомпозиты на основе слоистых силикатов,<sup>377, 378</sup> гибридные эпоксидно-глинистые композиты,<sup>322</sup> наноматериалы на основе гекторита и полианилина, политиофена или полипиррола<sup>379</sup> и др.).

Одним из немногих примеров прямой интеркаляции полимера является внедрение ПЭО в слои плоских силикатов типа слюды при взаимодействии расплава полимера с  $\text{Na}^+$ - или  $\text{NH}_4^+$ -обменной решеткой «хозяина».<sup>380</sup> Полиэтиленоксид также внедряется в ламелярные сетки  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MoO}_3$ ,<sup>337, 338, 381–383</sup>  $\text{MnPS}_3$ ,  $\text{CdPS}_3$ ,<sup>381, 384</sup> 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– $\text{Li}^+$  равно 0.8 нм, цепь ПЭО имеет слегка напряженную геликоидальную конформацию.

Системы ПЭО– $\text{LiX}$  находят самое широкое применение в качестве полимерных электродов и твердых электролитов. Однако эти вопросы выходят за рамки настоящего обзора и более подробно о них можно прочитать, например, в монографиях<sup>385–387</sup>. Сравнительно часто такие системы используют совместно с керамическими наполнителями (типа  $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и др.). Приведем лишь один конкретный пример:<sup>388</sup> 10% наноразмерных частиц  $\text{TiO}_2$  (13 нм) или  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5.8 нм) диспергируют в ацетонитриле с  $\text{LiClO}_4$  и вводят ПЭО (молярное соотношение  $\text{LiClO}_4$ :ПЭО = 1:8). Полученный полимер-неорганический нанокомпозит имеет проводимость  $10^{-4}$  См·см<sup>-1</sup> при 50°C и  $10^{-5}$  См·см<sup>-1</sup> при

30°C. Недавно появилось сообщение<sup>389</sup> о создании серии новых гибридных полимер-неорганических электролитов, содержащих атом алюминия в основной цепи и ионы  $\text{Li}^+$ , соконденсацией  $\text{LiAl(OR)}_2\text{H}_2$  с кремнийорганическими прекурсорами.

Перспективной представляется и интеркаляция полимеров<sup>390</sup> (ПС,<sup>391</sup> ПЭО,<sup>380</sup> полипропилена<sup>392–394</sup> и др.) из их расплавов в решетку силиката. Молекулярно-динамическая модель, теоретический расчет и кинетика образования таких интеркалятов описаны в работе<sup>390</sup>. Новым направлением является прямая гидротермическая кристаллизация силикатных слоев из геля полимера.<sup>395, 396</sup> 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.<sup>397</sup> При облучении ультразвуком  $\text{Ni(CO)}_4$  в декалине происходит разрыв связей Ni–C и одновременно активация поверхности  $\text{SiO}_2$  (удаление адсорбированной воды, расщепление связей Si–O–Si и образование свободных связей Si–O). Альтернативный способ включает реакцию металлического никеля с активированными поверхностными силанольными 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,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и карбонилы металлов  $\text{M(CO)}_n$  образуют<sup>398</sup> структуры Al–O–M. Подобным образом НРЧ золота стабилизируют в монолите силикагеля.<sup>399</sup> Термолиз карбонила родия на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приводит к образованию малых кластеров Rh.<sup>400</sup>

Особого внимания заслуживают самособирающиеся в виде мультислоев  $(\text{M/P})_n$  (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.<sup>401–407</sup> Предложены самые разнообразные способы послойной сборки полиэлектролитов и глин,<sup>408–413</sup> чешуйчатых цирконийфосфатов,<sup>414</sup> коллоидных частиц металлов.<sup>415, 416</sup> 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.<sup>417</sup> 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,<sup>24, 418–422</sup> которые могут внедряться между разбухшими слоями или внутрь пластинок М, а также располагаться на их поверхности. На второй стадии компонент М прочно 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-

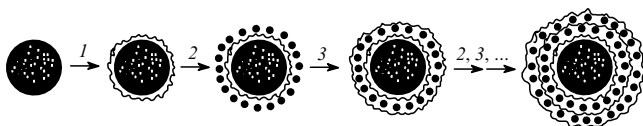


Рис. 11. Схема сборки полислоистого композита на основе латекса ПС,  $\text{SiO}_2$  и ПДАМАХ; 1 — адсорбция полиэлектролита, 2 — адсорбция  $\text{SiO}_2$ , 3 — адсорбция поликатиона.

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  $\text{SiO}_2$  (диаметр 25 нм). В результате адсорбции формируется трехкомпонентная полислоистая конструкция (рис. 11), в которой толщина одного, двух и четырех слоев  $\text{SiO}_2$  — полимер составляет соответственно 60, 120 и 240 нм. Метод самосборки мультислоев был использован и при получении нанокомпозитов никельфталацианинтетрасульфат–ПДАМАХ, в которых слой М/Р имеет среднюю толщину 1.05 нм.<sup>423</sup>

Слоистые наноструктуры получали<sup>424</sup> с помощью жидкокристаллических полимеров с ионными группами, используя в качестве неорганического компонента ММН или гидротальцит  $[\text{AlMg}_2(\text{OH})_2(\text{OH})_4]^+ [0.5 \text{ CO}_3, \text{ OH}, \text{ Cl}]^-$ . 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.<sup>425</sup> 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,<sup>426</sup>). Так, эмульсионная полимеризация эпокси-преполимера (продукт конденсации эквивалентных количеств бисфенола А с эпихлоргидрином) в присутствии  $\text{Na}^+$  — ММН сопровождается внедрением полимера в базальное пространство смектитовой глины, которое при этом расширяется от 0.96 до 1.64 нм.<sup>427</sup> 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'*-метиленисакриламида в качестве сшивающего агента в водных суспензиях ММН) получают гидрогель, содержащий 3.5 мас. % ММН,<sup>428</sup> который обладает более низкой критической температурой разложения ( $\sim 32^\circ\text{C}$ ), чем немодифицированный продукт.<sup>429</sup>

Подробно изучены слоистые соединения внедрения в графит (ССГ). Последний можно рассматривать как макромолекулу ароматического типа: число ароматических колец в ней  $\sim 1000$ , 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  $16.8 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ), в него можно внедрять мономолекулярные слои различных веществ, в том числе ионы металлов, с образованием слоистых (ламинированных) соединений.<sup>430</sup> 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 ступеней 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  $\pi$ -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 публикации<sup>431</sup>).

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.<sup>432</sup> Под действием высокого давления в сочетании с деформацией сдвига многие металлы внедряются в графит.<sup>433</sup> Полученные этим способом НРЧ кобальта в решетке графита обладают необычными магнитными и термическими свойствами.<sup>434</sup>

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 сообщение<sup>435</sup> о синтезе нанокомпозитов нового интересного класса — гибридных материалов, включающих азамacroциклы (галийфосфаты и т.п.). Начаты исследования по интеркаляции (методом ионного обмена) в слоистые двойные гидроксиды типа  $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  («анионные глины») нуклеозидмонофосфатов ДНК.<sup>436</sup> Самостоятельное значение имеют также нанокомпозиты, структурным элементом («хозяином») которых является халькогенид металла.

## VI. Нанокомпозиты включения «халькогениды металлов – полимер»

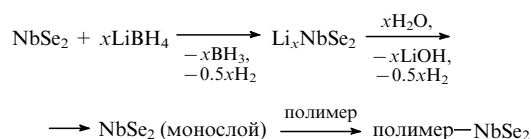
Нанокомпозиты включения «халькогениды металлов – полимер» сравнительно хорошо изучены. Результаты исследований обобщены в монографиях<sup>437, 438</sup>.

Пожалуй, наиболее пристальное внимание уделяется интеркаляции в структуру  $\text{CdS}$ .<sup>439</sup> Для получения пленочных композитов чаще всего используют раствор соответствующих прекурсоров с последующим синтезом *in situ*.<sup>440</sup> Например,  $\text{Zr}(\text{OPr})_4$  в пропанол гидролизуют водным раствором уксусной кислоты и вводят растворы ацетата кадмия и тиоцианата аммония;<sup>441</sup> композицию наносят на стеклянную подложку и обрабатывают как при использовании золь-гель-метода (см. раздел II). При криохимической обработке пропитанных солями  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  гелей и последующем сульфидировании сероводородом в газовой фазе в матрице  $\text{SiO}_2$  образуются наночастицы сульфидов с размерами от 3–7 до 30–100 нм.<sup>73</sup> Формирование дисперсной фазы  $\text{CuS}$  в полимерной матрице полиакриловая кислота–поливиниловый спирт протекает через стадии образования серосодержащих комплексов меди, ассоциатов, аморфных кластеров и, наконец, кристаллических наночастиц  $\text{CuS}$ .<sup>442</sup> Специфическая структура межфазного слоя и ограничения, налагаемые диффузией в набухшей полимерной матрице, определяют особенности формирования мел-



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

Если анион легко поляризуется, а катион обладает сильными поляризующими свойствами, то соединения состава  $\text{MX}_2$  имеют слоистую структуру. Характерной особенностью таких слоистых материалов (типа  $\text{MoS}_2$  или  $\text{TaS}_2$ ) 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 сцеплены лишь ван-дер-ваальсовыми силами.<sup>443</sup> Техника «шелушения» (exfoliation procedure) разработана достаточно детально,<sup>444, 445</sup> на основе полученных наноконкомпозитов могут быть созданы пластичные сверхпроводящие электромагнитные материалы.<sup>446</sup> Описана<sup>447</sup> интеркаляция ПВПр, ПЭО или ПЭГ из водных растворов в монослой суспендированного  $\text{NbSe}_2$ , который, как известно, является одним из лучших сверхпроводников среди слоистых дихалькогенидов ( $T_c = 7.2$  К). (Состав и некоторые свойства полученных наноконкомпозитов представлены в табл. 1.)



По такому же механизму полимер внедряется и в фазу  $\text{WS}_2$ .<sup>448</sup>

При деляминации возможно внедрение полимера по механизму «гость–хозяин». Далее интеркалированные системы осаждают удалением растворителя или повышением концентрации электролита. Описана<sup>351</sup> прямая интеркаляция полианилина в межслоевое пространство  $\text{MoS}_2$  ( $d = 1.037$  нм) через образование коллоидных суспензий.

Наноконкомпозит полипиррол– $\text{MoS}_2$  — продукт окислительной полимеризации *in situ* в кинетически ограниченных условиях — является проводником *p*-типа, его электронная проводимость на три порядка выше проводимости исходного  $\text{MoS}_2$ .<sup>449</sup> Осуществлена интеркаляция ПЭО в деляминированную суспензию  $\text{TiS}_2$  и  $\text{MoS}_2$ ,<sup>450</sup> в водном растворе получены наноконкомпозиты линейного полиэтиленimina в слоях  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{MPS}_3$  ( $M = \text{Mn}, \text{Cd}$ ),<sup>451</sup> а также композиты полиэтиленimina или поли(стирол-4-сульфоната) в слоях  $\text{TiO}_2$ – $\text{PbS}$ , обладающих полупроводниковыми свойствами.<sup>452</sup>

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

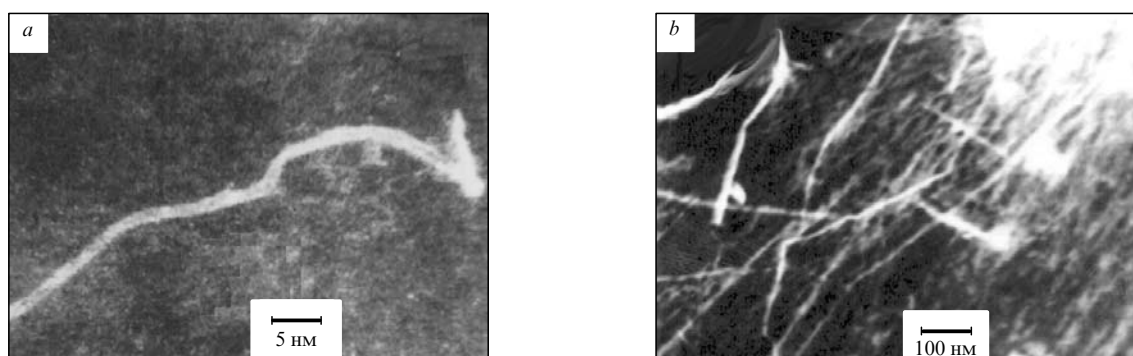
**Таблица 1.** Свойства интеркалированных наноконкомпозитов полимер– $\text{NbSe}_2$ .

Композит	$d$ , нм	Термическая устойчивость в $\text{N}_2$ , °C	Проводимость, $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$	$T_c$ , К
(ПВПр) <sub>0.14</sub> $\text{NbSe}_2$	2.40	310	140	7.1
(ПЭО) <sub>0.94</sub> $\text{NbSe}_2$	1.96	224	250	6.5
(ПЭГ) <sub>0.80</sub> $\text{NbSe}_2$	1.88	233	240	7.0

щие кристаллы размером  $\sim 2$  нм в полимерной матрице, получали сополимеризацией акрилатов соответствующих металлов со стиролом и последующей обработкой раствора образовавшегося сополимера сероводородом в хлороформе.<sup>458</sup> 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  $\text{PbNb}_2\text{S}_5$  или  $\text{SmNb}_2\text{S}_4$ , также могут быть расщеплены и подвергнуты интеркаливанию.<sup>459</sup> В полярных растворителях одномерные фазы «хозяина» образуют коллоидные системы с  $\text{MMo}_3\text{Se}_3$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{In}$ ). Они содержат монодисперсные отрицательно заряженные конденсированные кластерные цепи  $(\text{Mo}_3\text{Se}_3^-)_n$ ; структура таких систем (называемых также псевдоодномерными металлами) достаточно хорошо описана.<sup>460</sup> Они представляют интерес для создания материалов с нанопроволочной (или молекулярно-проволочной) морфологией. Для этого проводят блочную радикальную полимеризацию в присутствии сшивающего агента низкоконцентрированных ( $10^{-3}$ – $10^{-4}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ) растворов таких «жестких палочек» в сольватирующем мономере (виниленкарбонате).<sup>461, 462</sup> Система быстро затвердевает, полимерная матрица обеспечивает захват, ассоциацию и изоляцию неорганической фазы. Формирующийся наноконкомпозит содержит индивидуальные изотропные нанопроволоки диаметром 0.6–2 нм и длиной 5–10 нм. При полимеризации более концентрированных растворов ( $10^{-2}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ) наноконкомпозит формируется в виде ориентированных мультитиповолок («нанокабелей») диаметром 2–4 нм и длиной  $\sim 500$ –1500 нм. Каждый «нанокабель» содержит 5–20 «нанопроволок» (рис. 12, а, б). Молекулярная масса неорганической цепочки — проволоки — оценивается как  $\sim 10^5$ , проводимость составляет  $10^2$ – $10^3$   $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ , т.е. приблизительно равна проводимости пленки  $(\text{LiMo}_3\text{Se}_3)_n$ .

Таким образом, интеркаляция полимеров в межслоевое пространство халькогенидов — это активно и плодотворно развивающаяся область технологии получения наноконкомпозитов, 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 «нанопроволоки» (а) и «нанокабеля» (б).

примеров подобных нанокомпозитов. Описаны полимерные пленки, полученные на основе НРЧ (10–16 нм) халькогенидов  $\text{ZnS}$ , а также  $\text{Cu}_2\text{S}$ – $\text{CdS}$ – $\text{ZnS}$  и различных полимеров;<sup>463</sup>  $\text{CdS}$ <sup>464</sup> и  $\beta$ -циклодекстрина. Внутренний диаметр полости последнего равен 1.53 нм,<sup>465</sup> что намного меньше размеров НРЧ, тем не менее при этом формируются монодисперсные комплексные структуры с участием  $\beta$ -циклодекстрина. Полагают,<sup>464</sup> что они образуются в результате связывания монодисперсных комплексов в агрегаты  $\text{CdS}$ – $\beta$ -циклодекстрин– $\text{S}^{2-}$  избыточными сульфидными анионами и ионами кадмия.

## VII. Металлополимерные пленки Ленгмюра–Блоджетт — самоорганизованные гибридные нанокомпозиты

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

Полимолекулярные ПЛБ используют для создания высокоориентированных 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,<sup>468</sup>). Супрамолекулярные ансамбли с мезоразмерной периодичностью (промежуточное звено между материалами с атомными и макроскопическими размерами) являются предметом исследований супрамолекулярной химии — конструкторной химии межмолекулярных связей.

Хотя данное направление лишь начинает развиваться, уже разработана его методология. Применительно к ней изменена технология получения пленок Ленгмюра–Блоджетт. Гетерогенные полярные нанослои получают на поверхности субфазы (деионизованной воды) при постоянном заданном поверхностном давлении  $\pi$ , 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.<sup>469</sup> 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» (расстояние между молекулами сравнимо 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.<sup>470–472</sup> 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.<sup>472–474</sup> 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 амфифильных комплексов  $\text{Ru}^{2+}$  была иммобилизована на монослое гекторита.<sup>475</sup> При этом образуются ламелярные 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.<sup>476–479</sup> Так, гидрозоль золота, стабилизированный 4-карбокситиофеном, был иммобилизован электростатическим методом на монослое октадециламина;<sup>480</sup> величину заряда на пленке регулировали, изменяя pH. Таким способом могут быть получены мультислойные пленки с различной плотностью кластеров Au–октадециламин, размер которых составляет  $10 \pm 3$  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 ламелярной 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,  $\text{SiO}_2$  и др.<sup>481, 482</sup> Так, на мозаичной поверхности Au– $\text{Al}_2\text{O}_3$  происходят два процесса: распознавание «своей» подложки (избирательная адсорбция) и самоорганизация на ней дифильных тиола (на участках Au) и кислоты (на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Большинство исследований, однако, посвящено самоорганизованным гибридным нанокомпозитам на основе мономерных комплексов (в частности  $\text{CdS}$ ), методам сборки из них НРЧ, изучению квантовых размерных эффектов, характерных для полупроводниковых наночастиц, и практическому применению таких нанокомпозитов.<sup>483, 484</sup> Показано, что дисперсия стабилизированных додецилбензолсульфоновой кислотой частиц  $\text{CdS}$  (2.65–3.4 нм) в  $\text{HCl}$  растекается по поверхности воды с образованием стабильных монослоев НРЧ.<sup>485, 486</sup> Анализ изотерм сжатия  $\pi$ – $A$  показывает, что увеличение  $\pi$  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  $\text{CdS}$ , оптическая плотность которых линейно растет по мере увеличения числа перенесенных монослоев.

Описано формирование наноразмерных полупроводниковых частиц в ПЛБ *in situ* взаимодействием ионов металлов с  $\text{H}_2\text{S}$  или  $\text{Na}_2\text{S}$  (см., например,<sup>487–489</sup>). Так, сульфидированием слоев бегенатов кадмия, цинка или свинца ( $\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{COO}$ )<sub>2</sub>M были получены пленки, содержащие сульфиды этих металлов, толщиной 100 нм (34 слоя).<sup>490, 491</sup> 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 арахида 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.<sup>492</sup>

Сравнительно часто мультислойные ПЛБ получают из стеаратов кадмия,<sup>493</sup> магния,<sup>494</sup>  $\alpha-Fe_2O_3$ .<sup>495</sup> Установлено, что в гидрофобных слоях стеариновой кислоты образуются самоорганизованные структуры в виде пленки стеарата серебра (8–14 слоев). Пленка перемещается на электроды ( $\pi = 25 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$ ) и электрохимически восстанавливается в нейтральном или кислом растворе с образованием двумерных кластеров Ag (диаметр 20–30 нм).<sup>496</sup> Обнаружено также присутствие в таких пленках кластеров Ag сэндвичевого типа. Сравнительно часто самоорганизованные металлосодержащие ансамбли из ПЛБ используют для модифицирования электрохимических свойств поверхности электродов на молекулярном уровне.<sup>497, 498</sup> 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.

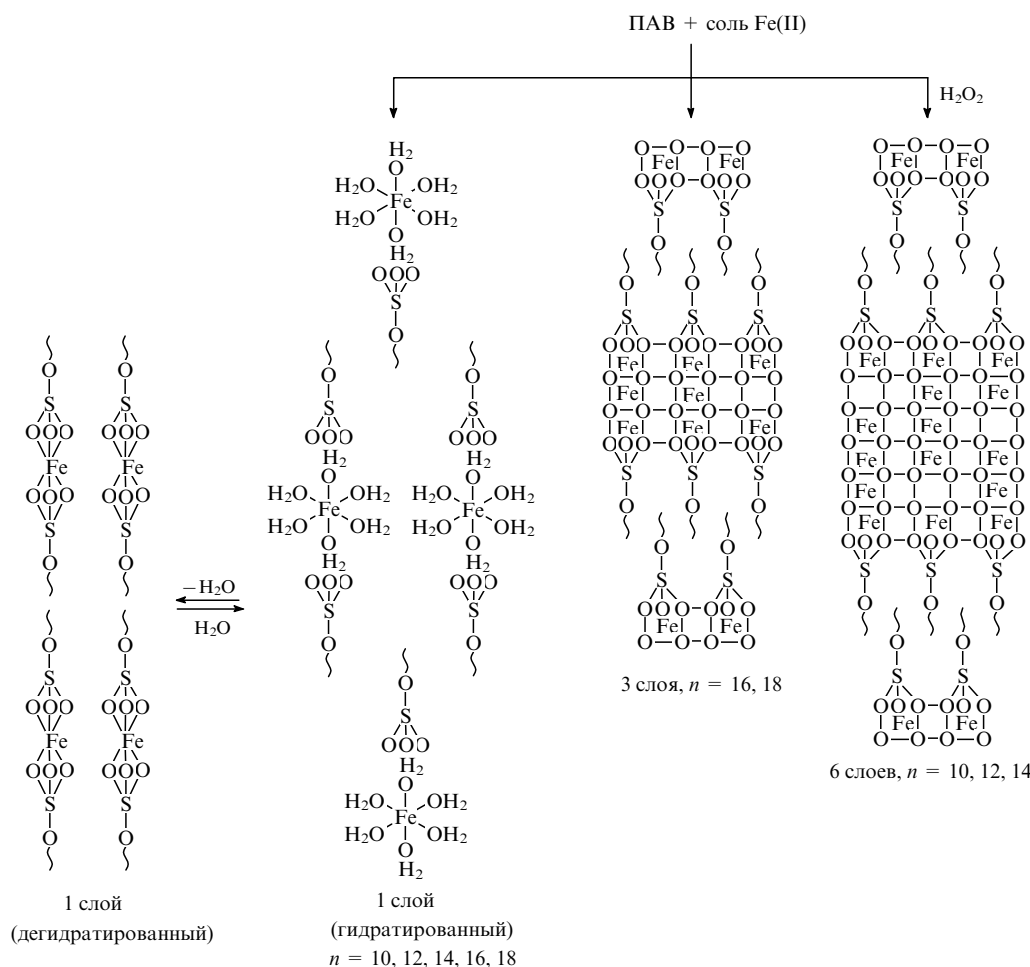
Одно из перспективных направлений электрохимического синтеза — формирование в циркуляционной электрохимической ячейке в ходе кинетически контролируемого электровосстановления двумерных (ленгмюровских) монослоев НРЧ под монослойными матрицами ПАВ, находящимися на поверхности электролитического раствора.<sup>499, 500</sup> 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 ПАВ<sup>501</sup> — 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 нанокмполитов 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 нанокмполитных магнитных материалов (схема 4).

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

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 нанокмполитов 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-

Схема 4



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 обзоре<sup>503</sup>. Для формирования ПЛБ применяют полимерные металлокомплексы на основе порфиринов и фталоцианинов.<sup>504, 505</sup> Дифильные свойства полимерам может придать, например, сополимеризация длинноцепочечных  $\alpha$ -олефинов с малеиновой кислотой, малеиновым ангидридом и другими соединениями,<sup>506</sup> так как карбоксильная группа удобна для связывания металлокомплекса. При использовании для раскрытия ангидридного цикла реагентов типа 4-аминометилпиридина в полимере образуются группы, способные обеспечить донорно-акцепторное связывание металлов, имеющих координационные вакансии. Этим способом<sup>507</sup> сульфат трис(фенантролино)железа(II) или бис(салицилиден-аминопропил)аминокобальт(II) были связаны с дифильными сополимерами — малеиновая кислота–пиридин-моноамид с октадецемом или малеиновая кислота–пиколин-моноамид с *N,N*-диоктадецилакриламидом. На рис. 13 представлена зависимость поверхностного натяжения  $\pi$  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  $\cdot$  л $^{-1}$  это начинает играть существенную роль в организации монослоя. После сжатия ( $\pi = 25$  мН  $\cdot$  м $^{-1}$ ) образуется стабильный и однородный монослой, однако при концентрациях  $\sim 10^{-4}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$  стабильность исчезает.

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

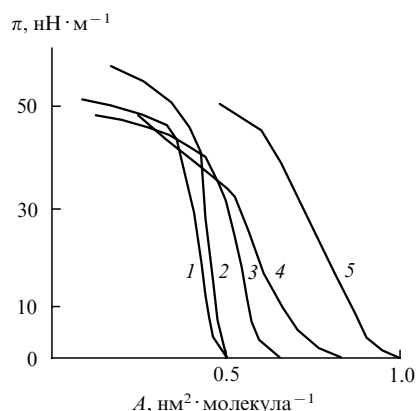


Рис. 13. Изотерма образования пленки сополимера малеиновая кислота–пиридинмоноамид–октадецен на различных субфазах: 1 — водный раствор щелочи с рН 10, 2–5 — растворы бис(салицилиден-аминопропил)аминокобальта(II) с концентрацией, моль  $\cdot$  л $^{-1}$ : 2 —  $10^{-7}$ , 3 —  $10^{-6}$ , 4 —  $10^{-5}$ , 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.<sup>508</sup> Стопчатая молекулярная организация слоев и небольшие межмолекулярные расстояния в этих ПЛБ обеспечивают высокую подвижность заряда и придают им хорошие фотопроводящие свойства.<sup>509</sup>

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 полиэлектролитом).<sup>408</sup> Таким способом на основе сшитого поликатионного поливинилкарбазола (ПВК), полученного электрохимической полимеризацией *N*-винилкарбазола в присутствии  $\text{NaClO}_4$ , и золя оксида таллия (полупроводник *n*-типа) были синтезированы регулярные нанопроволочные композиты  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ –ПВК–арахидиновая кислота.<sup>510</sup> Образующийся полимерный слой (2.7 нм) служит своеобразной темплатой, покрытой регулярно организованными частицами  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  (3.2 нм). Формирующиеся монослои толщиной 5.5 нм могут быть послойно перенесены на гидрофобную поверхность ( $\pi = 25$  мН  $\cdot$  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.<sup>511</sup>

По-видимому, подобный механизм реализуется и при формировании самоорганизованных слоев из  $\text{TiO}_2$  на  $\text{SO}_3$ -функционализированной поверхности полимеров,<sup>512</sup> а также упорядоченных слоев  $\text{TiO}_2$  на поли(4-стиролсульфонате натрия) (ПСС). Частицы  $\text{TiO}_2$  ( $\sim 3$  нм), полученные кислотным гидролизом  $\text{TiCl}_4$ , образовывали организованные слоистые структуры на поверхности полимеров катионного типа — сверхтонкого ( $\sim 1$  нм) ПСС либо ПДАМАХ.<sup>513</sup> 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-винилпиридина) (П4ВП) и НРЧ сульфида кадмия были получены полислойные (2–12 слоев) пленки гибридных нанокомпозитов с координационной связью  $\text{N} \rightarrow \text{Cd}$ .<sup>514</sup>

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

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-

ны<sup>517</sup> 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  $1.8 \times 0.5$  нм,<sup>518</sup> 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  $\text{PPh}_3$ .<sup>519</sup> Измерены вольт-амперные характеристики отдельных кластеров на поверхности свежеосажденного ВОПГ. Включением кластеров в монослой стеариновой кислоты и их перенесением на поверхность ВОПГ также получены кластерсодержащие ПЛБ.<sup>520</sup> В перенесенном монослой 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 ( $\text{Pd}_3$ ,  $\text{Pt}_5$ ,  $\text{Pd}_{10}$ ) в ПЛБ и их вольт-амперные характеристики проанализированы в работе<sup>521</sup>. Мультислойную ПЛБ из стеарата магния (из монослой стеариновой кислоты на поверхности водных растворов  $\text{MgCl}_2$ ) переносят на поверхность ВОПГ в разрушенном состоянии; площадь, приходящаяся на одну молекулу, составляет  $0.15 \text{ нм}^2$ ,  $\pi = 36 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$  (см.<sup>494</sup>).

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

## VIII. 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 используются для получения пластичных материалов, обладающих полупроводниковыми и сверхпроводящими свойствами. В их число входят нанопроволоки на полимерной матрице, пленки со специальными свойствами,<sup>309</sup> а также керамика различного назначения, включая мембраны, 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.<sup>116, 522–527</sup> Один только недавний обзор<sup>278</sup>, 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.<sup>164, 528, 529</sup>

Наночастицы, например  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ , 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  $\sim 1$  мкм) для достижения требуемого эффекта усиления необходимо, чтобы на 100 мас.% полиизопренила приходилось до 40–50 мас.% наполнителя, а такой же эффект достигается введением всего лишь 0.6–0.8 мас.% наполнителя *in situ*.<sup>530</sup> Высоконаполненные (до 75%) композиционные материалы на основе НРЧ высокотемпературного сверхпроводника  $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $T_c = 125 \text{ K}$ ) и полихлорфторэтилена обладают улучшенными физико-механическими

и теплофизическими характеристиками, устойчивостью к атмосферной влаге.<sup>531</sup> 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  $\phi$  неорганической фазы, было модифицировано<sup>532</sup> 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.<sup>533</sup> 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  $\phi$ , размер частиц (диаметр  $\leq 30$  нм) и температура.<sup>533</sup>

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 фактальных металлосодержащих кластеров. Наибольшая проводимость достигается в тех случаях, когда композит превращается в сеть взаимосвязанных токопроводящих цепочек, т.е. имеет перколяционную структуру (см., например,<sup>534</sup>). Иными словами, существуют критические концентрации наполнителя (порог перколяции)  $\phi_{\text{кр}}$ , выше которых ( $\phi > \phi_{\text{кр}}$ ) наблюдается резкое возрастание электропроводности.

Зная порог перколяции, можно прогнозировать минимальное необходимое наполнение электропроводящих композитов. Например,  $\phi_{\text{кр}}$  эпоксикремниевой смолы, наполненной сферическими частицами дисперсного никеля, составляет 0.25, и в этом случае критический параметр ( $X_{\text{кр}}$ ), определяемый числом связей проводящих узлов в решетке твердого тела, равен 0.30.<sup>535</sup>

На проводимость металлополимерных нанокомпозитов существенно влияет степень дисперсности неорганического ингредиента. Различные нанокомпозиты характеризуются разной зависимостью проводимости от содержания металла. Порог перколяции композитов на основе слоистых полипиромеллитимидных 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 термолитиза преполимера — раствора ацетата серебра в полипиромеллитимидокислоте, — не приводит к появлению у композита проводящих свойств при том же содержании наполнителя. Диэлектрические 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 диэлект-

рических полимерных прослоек между проводящими частями 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  $\text{SnO}_2$ , покрытых слоем серебра (8 об.%) (приготовленных термообработкой прекурсора — полимера, содержащего  $\text{Ag(I)}$ ) существенно возрастает и достигает величины  $\sigma = 1 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ , в то время как для механической смеси порошков  $\text{SnO}_2$  и  $\text{Ag}$  (16 об.%)  $\sigma = 2 \cdot 10^{-7} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$  (см.<sup>536</sup>).

Особое внимание уделяется многокомпонентным металлосодержащим гибридным наноккомпозитам, которые находят применение в производстве электродных материалов для гальванических батарей,<sup>537</sup> 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  $\text{PbTiO}_3$  (до 65 об.%) были сформированы покрытия с плотной однородной микроструктурой, обладающие повышенной механической прочностью и высокими пьезоэлектрическими характеристиками.<sup>538</sup>

Представляется перспективным получение, например, электрохимическими методами модифицирующих тонких (3–7 нм) магнитных покрытий. В частности, органосиланы покрывают пленкой, содержащей  $\alpha\text{-Fe}$  (70 ат.% Fe), магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и примеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .<sup>539</sup>

Иногда магнитоактивные частицы вводят в различные гели — силиконовый,<sup>540</sup> полиакриламидный,<sup>541</sup> полиэтиленоксидный<sup>542</sup> и др.<sup>543</sup>

Для улучшения электрофизических и магнитных характеристик наноккомпозитов ферропластики часто формируют в магнитных полях. При этом происходит магнитная ориентация. Так, неодимовый феррит получают в полях напряженностью  $3 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-3} \text{ Тс}$  и затем подвергают механохимическому воздействию (прессование,<sup>541</sup> обработка на наковальнях Бриджмена<sup>543</sup> или сочетание этих двух способов<sup>544</sup>). 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). Своеобразными магнитными свойствами обладают элементоорганические ферромагнетики на основе полиметаллоорганосилоксанов.<sup>545, 546</sup>

Гибридным полимер-неорганическим наноккомпозитам свойственно уникальное сочетание оптических и полупроводниковых свойств, связанное с чувствительностью плазменных колебаний (частоты, интенсивности, формы и ширины полосы) не только к природе матрицы и морфологии наноккомпозита, 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 наноккомпозитов образовывать пленки и легкость их обработки позволяют изготавливать из них диспергирующие оптические элементы, полосовые светофильтры и другие качественные тонкопленочные покрытия (толщиной всего  $\sim 5 - 20 \text{ нм}$ ), 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  $< 100 \text{ нм}$ , используют новые приемы литографии (в частности, электронно- и ионно-лучевой, рентгеновский), а также новые методы сухого травления (плазмохимический, реактивный, ионный и др.).

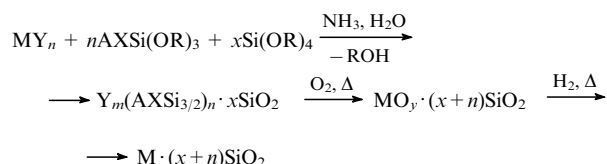
Почти для всех материалов такого рода характерна нелинейность оптических свойств, проявляющаяся в значительном усилении локального электрического поля световой волны. Она количественно характеризуется восприимчивостью третьего порядка, нелинейными показателями преломления, нелинейным абсорбционным коэффициентом. 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  $\text{CdS}$  и наногибридным композитам на основе полимеров и  $\text{SiO}_2$  (или  $\text{V}_2\text{O}_5$ ), пленкам Ленгмюра – Блоджетт и др.<sup>547</sup> Если размеры полупроводниковых НРЧ в матрицах намного меньше длины волны возбуждающего поля ( $\ll \lambda/20$ ), нелинейные оптические свойства проявляются в том, что в наноккомпозитах возникают «квантовые точки» (квантовоточечные полимеры).<sup>548–550</sup> Существует связь между длиной волны возбуждаемого излучения и размерами наночастиц. Возможно применение наноккомпозитов такого типа в качестве активных слоев светоиспускающих диодов.<sup>551</sup>

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 наноккомпозитов в каталитических, чаще всего гидрогенизационных, процессах. В условиях формирования катализаторов и адсорбции водорода происходит закрепление дислокаций на межблочных границах наночастиц, стабилизированных 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,  $S_{\text{уд}}$  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, наноккомпозиты, поскольку они участвуют как в гомогенных, так и в гетерогенных каталитических процессах, дают дополнительную возможность выявить связь между гомогенным, гетерогенным и ферментативным катализом.<sup>552</sup> По ряду признаков они близки к гомогенным

катализаторам, хотя наследуют и основные признаки гетерогенных контактов. Так, гигантские палладиевые кластеры Pd<sub>561</sub> можно рассматривать как мост между гомогенными и гетерогенными катализаторами.<sup>553</sup> К тому же типу катализаторов могут быть отнесены и композиты на основе НРЧ платины или других металлов, инкорпорированных в стеклоглеродные матрицы.<sup>554</sup> 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<sub>2</sub>, полученные из замещенных алкоксисиланов (см. обзор<sup>555</sup>).



Защитная полимерная оболочка препятствует отравлению металлополимерного катализатора потенциальными каталитическими ядами типа дибензотиофена.

Нанокompозиты проявляют высокую каталитическую активность в реакции выделения водорода под действием видимого света<sup>556</sup> (например, система этилендиаминтетраацетат (донор электронов)–Ru<sup>2+</sup> (bipy)<sub>3</sub> (фотокатализатор)–метилвиологен (акцептор электронов)). Значительные успехи в разделении зарядов и создании эффективных фотокатализаторов достигнуты при использовании полупроводниковых наноматериалов (в основном на основе TiO<sub>2</sub>), полученных золь-гель-методом (см. обзоры<sup>557, 558</sup>). Дополнительное введение ионов переходных металлов (например, меди<sup>559, 560</sup>) на стадии формирования таких материалов существенно повышает эффективность фотокаталитической реакции. Подобные системы проявляют высокую активность и в реакции низкотемпературного окисления CO.<sup>561, 562</sup>

Применение полимер-защищенных наночастиц может привести новую специфику в катализ. Известными энантиоселективными катализаторами гидрогенизационных процессов являются золь платины, а также Pt на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>563</sup> Далеко не все потенциальные возможности использования гибридных нанокompозитов в катализе реализованы.<sup>564</sup>

## IX. Заключение

Химия нанокompозитов 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, например<sup>565</sup> Ta<sup>5+</sup> или Nb<sup>5+</sup>; 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 нанокompозитов; для формирования таких материалов будут применять мономеры, традиционно используемые для получения сетчатых полимеров, в том числе взаимопроницающих сеток. Продолжится поиск оптимальных вариантов формирования решеток новых типов (компонентов «хозяин» и «гость» в интеркалированных нанокompозитах), 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 нанокompозитов могут оказаться полезными для синтеза различных однофазных кристаллических нанометалл-керамических продуктов сложного состава, например, систем MgM<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Al, Cr) (< 10 nm). В том числе возможно использование для их синтеза реактивов Гриньяра. Начатые в работе<sup>566</sup> 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 нанобиокompозитов. В настоящем обзоре была представлена широкая, хотя и неполная картина применения нанобиокompозитов для изучения организованной материи и получения гибридных биокерамических наноматериалов.

Кажется 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, плотность расположения микроразмерных элементов на поверхности кристаллов).

Фундаментальной проблемой современной химии и физики гибридных нанокompозитов 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, Pittsburgh, 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. *Organic 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.Pelizetti). 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.И.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.Claron, 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.Шашкин, А.К.Яхкин. *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. P. 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.Tanev, 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.Кнотко, 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. P. 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.Schiffrin. *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.Juanguanich, 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.*, 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.Matison, B.W.Skelton. *J. Organomet. Chem.*, **565**, 159 (1998)
103. A.Romo-Urbe, 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.Свиштунов, 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. Ш.Ю.Дой, 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.Щупик. *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.Rossbach. *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 929 (1993)
140. C.Rehwinkel, V.Rossbach, 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.Flittton, 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.Vandebrot. *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.Tickanan, 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.Hagman, 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.Badiei, 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.Stock, 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. *Solid 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.Halanoui, 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.Choi, K.J.Shea. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 9052 (1994)
220. G.Cerveau, R.J.P.Coriou, C.Lepetire. *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.Souares, C.A.P.Leite, W.Bottler Jr., F.Galembeck. *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.Souares, F.Galembeck. *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.Whiteides. *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.Baughner, 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.Галушко, П.П.Горбик, В.В.Дякин, А.А.Левченко, В.В.Левандовский, В.Н.Лысенко, В.М.Огенко, 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. *Пластические 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.Kwon, 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.Andebert, C.Demaille, C.Sanchez. *Chem. Mater.*, **5**, 911 (1993)
273. D.Avnir. *Acc. Chem. Res.*, **28**, 328 (1995)
274. O.Heichal-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.Henrick, W.H.Casey, D.L.Clark, C.Eggleston, A.Felmy, D.W.Goodman, M.Grätzel, G.Maciel, 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.Вьюнова, Г.В.Исагуляни. *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.Rogalskyj. *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.Blumstein. *J. Polym. Sci., Part A*, **3**, 2653 (1965)
313. A.Blumstein, 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.Knobbe, 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.Суздаев. *Вестн. ПФФП*, (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.Kannewurf, 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.Хайрутдинов. *Успехи химии*, **67**, 125 (1998)
377. A.Usuki, M.Kawasumi, Y.Kojima, A.Okada, T.Kurauchi, O.Kamigato. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **31**, 983 (1993)
378. A.Usuki, M.Kawasumi, Y.Kojima, A.Okada, T.Kurauchi, O.Kamigato. *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.Kannewurf, 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.Kleinfeld, G.S.Ferguson. *Sciences*, **265**, 370 (1994)
409. E.R.Kleinfeld, G.S.Ferguson. *Chem. Mater.*, **7**, 2327 (1995)
410. E.R.Kleinfeld, 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.Новокшенова. *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 Metals.* (Ed. A.Fürstner). VCH, Weinheim, 1996
432. В.Л.Соложенко, И.В.Архангельский, А.М.Гасксов, 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.Гольдманский, Н.С.Ениколопан. *Докл. АН СССР*, **266**, 391 (1982)
434. J.J.Host, V.P.Dravid. *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. *Высокомолекулярные 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.Kannewurf, M.G.Kanatzidis. *Chem. Mater.*, **9**, 875 (1997)
448. H.-L.Tsai, J.Heising, J.L.Schindler, C.R.Kannewurf, M.G.Kanatzidis. *Chem. Mater.*, **9**, 879 (1997)
449. L.Wang, J.L.Schindler, J.A.Tomas, C.R.Kannewurf, 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.Colvin, 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.Potel, R.Chevrel, M.Sergent, 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.Elman. *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.Khosdel. *J. Phys. D, Appl. Phys.*, **20**, 1385 (1987)
469. S.G.Yudin, S.P.Palto, V.A.Kravtchikov. *Thin Solid Films*, **210/211**, 46 (1992)
470. V.L.Colvin, 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.Sastry. *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.Дожилова, Л.А.Царькова, А.А.Рохнянская. В кн. *Химия поверхности и нанотехнология. (Тез. докл. I Всерос. конф.)*. НИИ химии СПбГУ, 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.Schwiegk, 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.Khosdel, 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. *Коллоид. 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.Tedorenko, G.T.Kurbatova, N.I.Shklouskoya, A.A.Chuiko. *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.Левинский, А.Л.Бучаченко. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1432 (1997)
547. L.L.Beecroft, 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.Alsmeier, 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.Parmon. *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. *Mendelev 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*