

Ионные жидкости в синтезе нанобъектов

Н.П.Тарасова, Ю.В.Сметанников, А.А.Занин

*Институт химии и проблем устойчивого развития
Российского химико-технологического университета им. Д.И.Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9, факс (499) 973–2419*

Обзор посвящен анализу использования нового класса «зеленых» растворителей — ионных жидкостей — для синтеза нанобъектов или их стабилизации. Материал сгруппирован по конечным продуктам процессов: наночастицам благородных металлов, наночастицам на основе неметаллов, наночастицам оксидов и халькогенидов металлов, нанокомпозитам и полимерам. Приведенные данные свидетельствуют о том, что ионные жидкости являются одним из ключевых факторов, определяющих строение и физико-химические свойства нанобъектов. Библиография — 82 ссылки.

Оглавление

I. Введение	516
II. Синтез наночастиц благородных металлов	517
III. Синтез наночастиц оксидов, халькогенидов и галогенидов металлов	521
IV. Синтез наночастиц на основе неметаллов	525
V. Синтез нанокомпозитов	526
VI. Синтез высокодисперсных полимеров	529

I. Введение

В настоящее время в промышленности актуальным становится переход от методов контроля выбросов и сбросов и уничтожения вредных отходов химических процессов к принципиально иным методам — методам «зеленой» химии. «Зеленая» химия позволяет не просто получить нужное вещество, а получить его таким путем, который не вредит окружающей среде ни на одной стадии производства. Использование методов «зеленой» химии в промышленных процессах приводит к снижению затрат на производство, так как при этом отсутствуют стадии уничтожения и переработки вредных побочных продуктов, использованных растворителей и других отходов. Сокращение числа стадий ведет к экономии энергии, что также положительно сказывается на эколого-экономических показателях производства.¹

Н.П.Тарасова. Член-корреспондент РАН, профессор, директор Института химии и проблем устойчивого развития РХТУ. Телефон: (499) 973–2419, e-mail: nptar@online.ru

Ю.В.Сметанников. Доктор химических наук, профессор кафедры проблем устойчивого развития того же университета.

Телефон: (499) 978–8909, e-mail: smetyv@mail.ru

А.А.Занин. Аспирант той же кафедры. Телефон: (499) 978–7858, e-mail: alexey.zanin@gmail.com

Область интересов авторов: химия высоких энергий, «зеленые» технологии, проблемы устойчивого развития.

Дата поступления 17 марта 2010 г.

Проблема растворителей в рамках общей проблемы перехода к «зеленой» химии оказалась особенно острой. Была поставлена задача проводить химические процессы вообще без растворителей, но так как это, по крайней мере в настоящее время, во множестве случаев невозможно или нерентабельно, то потребовалось найти новые растворители и предложить новые технологические процессы, отвечающие основному принципу «зеленой» химии: «разработке химических продуктов и процессов с целью сокращения или прекращения использования и производства опасных веществ».² К таким растворителям относятся, в частности, ионные жидкости.

Ионные жидкости (ИЖ, ИЛ; низкотемпературные расплавы органических солей) — это вязкие жидкости, которые состоят только из ионов и обладают лиофильными свойствами в широком диапазоне температур (точки плавления находятся в области температур от 233 К, а в некоторых случаях от 183 К, до 343 К). В этом они похожи на ионные расплавы, которые могут быть получены нагреванием обычных солей металлов (например, NaCl) до высоких температур. Органические ионные жидкости являются неводными растворителями.³

Первой ионной жидкостью следует считать нитрат этиламина ([EtNH₃]NO₃; $T_{пл} = 13–14^{\circ}\text{C}$), который был впервые получен и описан в «Известиях Императорской Академии Наук» знаменитым химиком П.Вальденом в 1914 г.⁴ В следующий раз термин «ионная жидкость» («жидкая четвертичная аммониевая соль») упоминается только в 1934 г., когда Грэнахером⁵ был получен патент на новый способ растворения целлюлозы при температуре ниже 100°C. В 1951 г. Хёрли и Виером⁶ была опубликована статья по

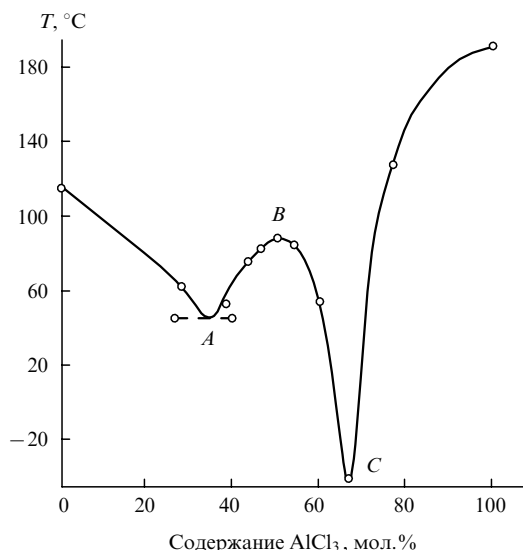


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $[\text{EtPy}]\text{Br} - \text{AlCl}_3$.⁶

В точках A, B и C соотношение $[\text{EtPy}]\text{Br} : \text{AlCl}_3$ равно 1 : 2, 1 : 1 и 2 : 1 соответственно.

изучению систем расплавов солей бромидов этилпиридиния ($[\text{EtPy}]\text{Br}$) и хлоридов металлов (рис. 1) при комнатной температуре, однако перспективы практического использования подобных систем авторами не обсуждались.

После того как было установлено, что ИЖ являются хорошими растворителями, их стали использовать как альтернативу традиционным растворителям, а также в каталитических системах и электрохимии. Преимуществом ИЖ перед традиционными высоколетучими органическими растворителями является низкое давление паров, что делает их пожаробезопасными. Кроме того, благодаря низкой летучести они в меньшей степени загрязняют окружающую среду. Рост интереса к практическому применению ионных жидкостей обусловил появление на рынке химических реактивов ионных жидкостей с разнообразными катионами и анионами, что, в свою очередь, дало исследователям возможность «настраивать» свойства ИЖ под конкретную задачу.

В зависимости от катиона выделяют три основных вида органических ионных жидкостей: имидазольные $[\text{RR}'\text{Im}]^+$, пирролидининовые $[\text{RR}'\text{Pyr}]^+$ и фосфониевые $[\text{R}_3\text{R}'\text{P}]^+$ (R , R' — алкильные группы, Im — имидазоль-катион, Pyr — пирролидиний-катион).⁷ Их основные физико-химические свойства представлены в табл. 1.^{8–10}

Наиболее известными в настоящее время стабильными ионными жидкостями являются 1,3-диалкилимидазольные соли $[\text{RR}'\text{Im}]\text{X}$. Углеводородные заместители R и R' (главным образом, это метильная и *n*-бутильная группы) катиона используются для «настройки» свойств ИЖ. Анионная часть ИЖ может состоять из различных ионов, таких как AlX_4^- ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), PF_6^- , BF_4^- , CF_3CO_2^- , CF_3SO_3^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ и др.

Смешивание галогенида 1,3-диалкилимидазолия с кислотой или солью с соответствующим анионом позволяет получать ИЖ с необходимым набором свойств, например $[\text{Bu}^n\text{MeIm}]^+\text{AlCl}_4^-$ — гигроскопична; $[\text{Bu}^n\text{MeIm}]^+\text{PF}_6^-$ — гидрофобна; $[\text{Bu}^n\text{MeIm}]^+\text{OAc}^-$ — растворима в воде. Практически все известные ИЖ хорошо охарактеризованы; определены основные пути «настройки» их физико-химических свойств.

Таблица 1. Основные физико-химические характеристики ионных жидкостей на основе солей имидазолия, пирролидиния и фосфония.

Ионная жидкость ^a	$M_{\text{ИЖ}}$, г·моль ⁻¹	$\rho_{\text{ИЖ}}$, г·см ⁻³	$\eta_{\text{ИЖ}}$, Пз	$\sigma_{\text{ИЖ}}$, мСм·см ⁻¹
$[\text{Bu}^n\text{MeIm}]\text{O}_3\text{SCF}_3$	288.29	1.30	1.30	—
$[\text{Bu}^n\text{MeIm}]\text{BF}_4$	226.02	1.21	1.21	0.350
$[\text{Bu}^n\text{MeIm}]\text{PF}_6$	284.18	1.36	1.36	0.109
$[\text{EtMeIm}]\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$	391.31	1.52	1.52	0.773
$[\text{HxMeIm}]\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$	612.28	1.56	1.56	—
$[\text{Bu}^n\text{MePyr}]\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$	422.41	1.40	1.40	—
$[\text{Et}_3\text{OcP}]\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$	511.52	1.26	0.129	0.980
$[\text{Et}_3\text{DdP}]\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$	576.63	1.21	0.180	0.470
$[\text{Bu}_3^i\text{OcP}]\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$	595.68	1.18	0.250	0.268
$[\text{Bu}_3^i\text{DdP}]\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$	651.79	1.13	0.303	0.177
$[\text{Bu}_3^i\text{MeP}]\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$	497.50	1.28	0.207	0.416
$[\text{Bu}_3^i\text{OcP}]\text{BF}_4$	402.34	1.02	1.240	0.069
$[\text{Bu}_3^i\text{DdP}]\text{BF}_4$	458.45	0.97	1.310	0.047
$[\text{Bu}_3^i\text{MeP}]\text{O}_2\text{PMe}_2$	567.63	—	—	—

^a Принятые обозначения: Нх — гексил, Ос — октил, Дд — додецил.

Согласно современным представлениям, «чистые» ИЖ на основе солей имидазолия представляют собой надмолекулярные полимерные структуры с высокой степенью самоорганизации. В структуре ИЖ присутствуют трехмерные сетки из анионов и катионов, связанных слабыми взаимодействиями (водородными связями и межмолекулярными силами Ван-дер-Ваальса).

Ионные жидкости могут использоваться вместе с органическими растворителями, в этом случае в результате сольватации катионов и анионов ИЖ происходит их рассредоточение и, как следствие, изменение некоторых физико-химических свойств: уменьшение вязкости и увеличение проводимости раствора. Подбором ионных жидкостей можно добиться выделения продуктов реакции в другую фазу.¹¹ При смешивании с другими растворителями или наночастицами металлов ИЖ образуют наноструктурированные материалы с полярными и неполярными областями.

В настоящем обзоре предпринята попытка обобщить экспериментальный материал по использованию ИЖ для синтеза наночастиц (НЧ) или для их стабилизации.

II. Синтез наночастиц благородных металлов

Наночастицы металлов можно синтезировать химическим восстановлением солей металлов; тепловым, фотохимическим или сонохимическим разложением комплексов металлов(0); гидрированием олефиновых лигандов металлокомплексов; осаждением из паровой фазы и электрохимическим восстановлением металлов в высоких степенях окисления. При формировании наночастиц обычно выделяют следующие этапы: 1) генерирование атомов; 2) зародышеобразование и формирование начального кластера атомов; 3) рост кластера до определенного объема; 4) стабилизация наночастицы для предотвращения агрегации. Общим при получении высокодисперсных систем является присутствие реагентов, способных обеспечить электростатическую или пространственную стабилизацию частиц (рис. 2).

Электростатическая стабилизация наночастиц основана на образовании двойного электрического слоя в результате

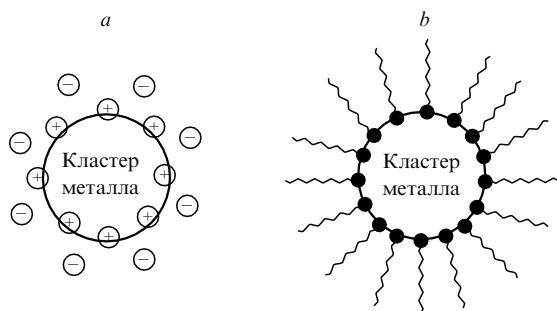


Рис. 2. Механизмы стабилизации наночастиц.¹²
 а — электростатическая стабилизация, б — пространственная стабилизация.

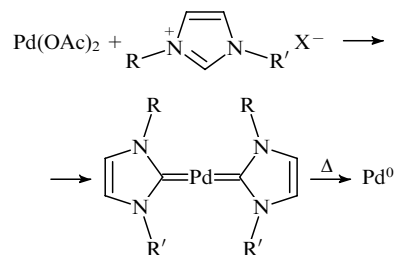
адсорбции на поверхности наночастиц металлов ионов того же самого знака. Объемные противоионы формируют второй слой, препятствующий сближению соседних наночастиц и их агрегации. Одними из наиболее известных стабилизаторов наночастиц являются полимеры, например поливинилпирролидон, циклодекстрины и др. Механизм стабилизации дисперсных частиц большими полимерными молекулами с функциональными группами, обладающими высоким сродством к металлу (тиольными, сульфидными, аминными или фосфиновыми) изучен достаточно подробно. Следует упомянуть и такие стабилизаторы наночастиц, как ионогенные поверхностно-активные вещества, например додецилсульфат натрия и хлорид лаурилтриметиламмония. В 1996 г. Ритц с сотр.¹³ показал, что НЧ палладия (1.3–10.0 нм), стабилизированные тетраалкиламмонием, каталитически активны в реакции Мизороки–Хека.

Шринивасан и сотр.¹⁴ наблюдали образование наночастиц Pd при растворении ацетата палладия в 1,3-дибутил-имидазолиевых солях. Авторы предполагают, что рост наночастиц начинается с образования гетероциклического карбенового комплекса палладия. Китайские исследователи¹⁵ также наблюдали образование N-гетероциклического палладий-карбенового комплекса *in situ* в реакции Мизороки–Хека с участием ацетата палладия (источник палладия) и бромида 1-(*n*-бутил)-3-метилимидазолия [BuⁿMeIm]Br (ИЖ 1). Авторы считают, что катализатором реакции Мизороки–Хека является наноразмерный палладий. Авторы работы¹⁶ сообщают об образовании наночастиц Pd в стереоспецифической реакции алкилирования алкенов в ИЖ в присутствии ацетата палладия (реакция Мизороки–Хека).

В работе¹⁷ обнаружено, что восстановление комплекса Pt₂(dba)₃ (dba — дибензилиденацетон), растворенного в гексафторфосфате 1-(*n*-бутил)-3-метилимидазолия [BuⁿMeIm]PF₆ (ИЖ 2), молекулярным водородом (4 атм) при 75°C приводит к образованию устойчивых наночастиц Pt(0), средний размер которых составляет 2.0–2.5 нм.

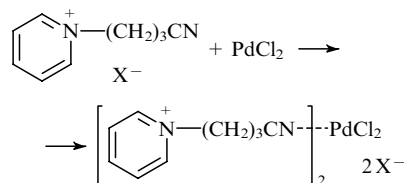
Детальное исследование поведения наночастиц Pt(0) в ионной жидкости 2 и их окружения указывает на взаимодействие ионной жидкости с наночастицами. Изолированные наночастицы Pt(0) могут быть повторно диспергированы в ионной жидкости или в ацетоне либо использованы в реакциях гидрирования алкенов и аренов без растворителей при умеренных условиях (4 атм, 75°C). Диспергированные наночастицы платины могут неоднократно использоваться в реакции гидрирования в ионной жидкости без значительной потери каталитической активности.

Авторы работы¹⁸ для получения каталитических систем на основе наночастиц Pd тоже использовали соли имидазолия. Размер катиона, определяемый размером *n*-алкильного заместителя, оказывает значительное влияние на электростатическую стабилизацию, размер и растворимость наночастиц. При достаточно высокой температуре имидазолиевые ионные жидкости легко образуют N-гетероциклические карбеновые комплексы с атомами Pd за счет депротонирования имидазолиевых солей. Такие карбеноподобные лиганды могут связываться с поверхностными атомами палладия наночастиц или образовывать одноядерные бискарбеновые комплексы.



R = *n*-Alk, R' = Me, Buⁿ.

Соли *N*-бутиронитрилпиридиния реагируют с PdCl₂ с образованием динитрильных комплексов, которые при добавлении трибутилфенилстаннана восстанавливаются с образованием наночастиц Pd. Полагают, что нитрильная группа координируется атомами Pd, находящимися на поверхности, что и является причиной стабилизации наночастиц.¹⁹

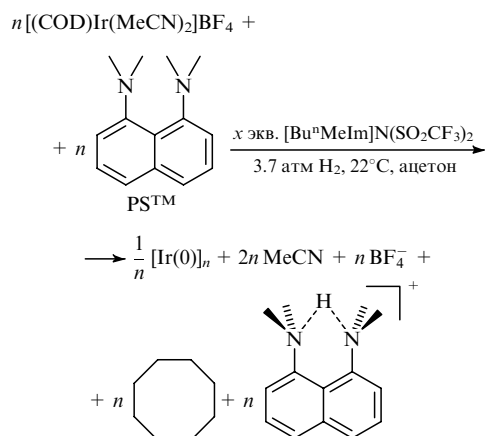


X = PF₆, BF₄, N(SO₂CF₃)₂; X = BF₄, PF₆, N(SO₂CF₃)₂.

В работе²⁰ описан синтез бинарных наночастиц Pt/Pd. Соединения металлов предварительно растворяли в ИЖ 2 и восстанавливали молекулярным водородом (4 бар, 348 К). Наночастицы металла выделяли из раствора центрифугированием. Результаты исследований структуры частиц Pt/Pd методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеноструктурного анализа (РСА) показали, что описанный процесс приводит к формированию устойчивых частиц Pt/Pd (50% Pd и 50% Pt) и частиц Pt диаметром ~2.5 и ~4.0 нм соответственно.

Диспергированные наночастицы Ir(0), стабилизированные метилсульфонатом тригексил(тетрадецил)фосфония [Hx₃TdP]O₃SMe (Td — тетрадецил) (ИЖ 3), были получены восстановлением карборанового комплекса иридия (Ph₃P)₂Ir(H)(7,8-*nido*-C₂B₉H₁₁) водородом (10 бар, 160°C).²¹ Полученные наночастицы иридия оказались активными катализаторами в процессах арилборирования, приводящих к образованию борных кислот. Самый высокий выход продуктов (91%) был достигнут при проведении реакции в микроволновом реакторе при добавлении в качестве основания тетра(2-пиридил)гидразина. Такая каталитическая система может быть использована не менее шести раз с потерей активности не более 0.5%.

Из литературы было известно, что ионные жидкости являются очень хорошими стабилизаторами нанокластеров переходных металлов, однако четкого объяснения этому явлению не давалось. Авторы работы²² поставили задачу экспериментально установить возможные причины этого явления на примере синтеза нанокластеров Ir(0) путем восстановления комплекса иридия [(COD)Ir(MeCN)₂]BF₄ молекулярным водородом в присутствии протонной губки в ацетоне с добавкой различных количеств ионной жидкости — бис(трифторметилсульфонил)имида 1-(*n*-бутил)-3-метил-имидазолия [BuⁿMeIm]N(SO₂CF₃)₂ (ИЖ 4).



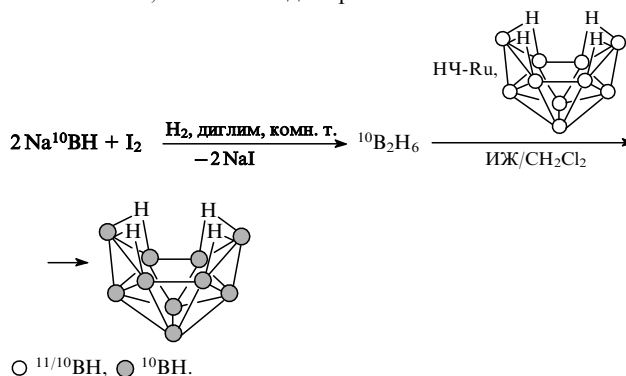
COD — циклоокта-1,5-диен, PSTM — протонная губка.

В контрольном эксперименте без добавления ионной жидкости авторы наблюдали образование объемного металла, в то время как при добавлении в реакционную среду 10 экв. ИЖ 4 происходило формирование нанокластера Ir(0) (2.1 ± 0.6 нм) (темно-коричневый раствор), устойчивого к агрегации в течение 1 года. С помощью метода ЯМР ²H авторы установили, что меченный дейтерием имидазолиевый катион ИЖ 4 взаимодействует с поверхностью нанокластера, образуя карбеноподобные структуры, которые стабилизируют нанокластер. Это первое экспериментальное подтверждение стабилизации наночастиц переходных металлов ионными жидкостями.

Устойчивые наночастицы Ir(0) и Ru(0) с размерами 2.0–2.5 нм были получены химическим восстановлением исходных комплексов в безводной ИЖ 2.²³

Синтез высокодисперсных наночастиц Ru(0), стабилизированных додецилбензолсульфонатом тригексил(тетрадецил)фосфония (5), описан в работе²⁴. Наночастицы рутения получали восстановлением соли [(η⁵-C₅H₅)Ru(η⁵-C₅Me₅)₂]. Ru(η⁵-C₅Me₅)PF₆, растворенной в этиленгликоле, в атмосфере водорода. Образовавшийся красно-коричневый раствор нагревали до 180°C и выдерживали при этой температуре до изменения цвета на черный (приблизительно 5 ч), после чего добавляли ИЖ 5. Далее раствор охлаждали до комнатной температуры. После удаления в вакууме избыточного этиленгликоля и промывания остатка смесью гексана и диэтилового эфира был получен черный клейкий остаток. Для выделения НЧ рутения использовали дихлорметан. Полученные наночастицы рутения имели средний размер 2.5 нм и узкое распределение по размерам. Стабилизированные ионной жидкостью 5 наночастицы рутения были устойчивы в атмосфере аргона более 1 месяца.

Наночастицы Ru(0) способны катализировать реакцию изотопного обмена между дибораном B₁₀H₁₄, обогащенным изотопом ¹⁰B, и обычным дибораном:



В работе²⁵ описано получение наночастиц рутения восстановлением водородом (4 бар, 323 К) комплекса (COD)Ru(CH₂≡CMe≡CH₂)₂, диспергированного в имидазолиевых ионных жидкостях: [BuⁿMeIm]N(SO₂CF₃)₂, [BuⁿMeIm]BF₄, [DcMeIm]N(SO₂CF₃)₂ и [DcMeIm]BF₄ (Dc — децил).

Размеры наночастиц находились в диапазоне 2.1–3.5 нм. Самые мелкие наночастицы были получены в ИЖ, содержащей самый слабый координирующий анион N(SO₂CF₃)₂. Стабилизированные ионной жидкостью наночастицы рутения использовали в реакции бифазного гидрирования аренов. Ионную жидкость, содержащую катализатор, можно было использовать неоднократно без значительной потери активности катализатора.

Авторы отмечают, что размер «растворимых» НЧ металла непосредственно связан с процессами самоорганизации, протекающими в ионной жидкости, и поэтому может регулироваться путем варьирования температуры реакции, длины алкильных заместителей в катионе ИЖ или природы аниона. По мнению авторов работы²⁵, НЧ переходных металлов в имидазолиевых ионных жидкостях стабилизируются оксидным слоем (если он присутствует на поверхности металла), защитным слоем из дискретных супрамолекул {[(RR'Im)_x(X)_{x-n}]ⁿ⁺[(RR'Im)_{x-n}(X)_x]ⁿ⁻} (RR'Im — катион диалкилимидазолия, X — анион ИЖ), объединенных через систему случайным образом связанных анионных группировок, или N-гетероциклических карбенов.

В табл. 2 представлены размеры НЧ, полученных в ИЖ 4 при восстановлении комплекса (COD)Ru.₂(CH₂≡CMe≡CH₂)₂ водородом (4 атм, 50°C).

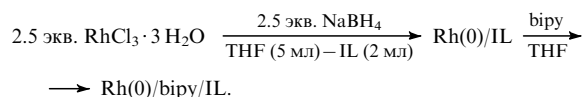
В большинстве случаев НЧ рутения невозможно выделить из раствора ИЖ центрифугированием или добавлением растворителей. Однако в случае коллоидной суспензии

Таблица 2. Размер наночастиц рутения, полученных в присутствии ионной жидкости.

Ионная жидкость	Размер частиц до катализа, нм	Размер частиц после катализа, нм
[Bu ⁿ MeIm]N(SO ₂ CF ₃) ₂	2.1 ± 0.5	2.8 ± 0.6
[Bu ⁿ MeIm]BF ₄	2.9 ± 0.5	3.3 ± 0.5
[DcMeIm]BF ₄	2.7 ± 0.5	3.1 ± 0.5
[DcMeIm]N(SO ₂ CF ₃) ₂	2.1 ± 0.5	3.5 ± 0.5

НЧ-Ru/[BuⁿMeIm]BF₄ добавление ацетона приводит к разделению НЧ и ИЖ в течение 3–7 дней. В отличие от суспензии наночастиц Ru в ионной жидкости [BuⁿMeIm]BF₄ коллоидные суспензии наночастиц рутения в ионных жидкостях [BuⁿMeIm]N(SO₂CF₃)₂, [DcMeIm]BF₄ и [DcMeIm]N(SO₂CF₃)₂ были устойчивы в течение многих недель.

Стабилизированные 2,2'-, 3,3'- или 4,4'-бипиридиновыми (bipy) лигандами наночастицы Rh (размером 2.0–2.5 нм) были получены восстановлением RhCl₃ боргидридом натрия в различных ИЖ.²⁶



Авторы исследовали влияние природы бипиридинового лиганда, а также катиона и аниона ИЖ на структуру координационной сферы НЧ родия и отметили, что в данных системах ИЖ выполняют функции и растворителя, и стабилизатора.

Для синтеза наночастиц Ir, Rh и Ru использовали имидазолиевые (ИЖ 2 или [BuⁿMeIm]BF₄ (6)), *N*-(2-гидроксиэтил)-*N*-додецил-*N,N*-диметиламмониевую, *N*-(*n*-бутил)-*N*-метилпирролидиниевую и 1-(*n*-бутил)-4-метилпиридиниевую ионные жидкости.²⁶

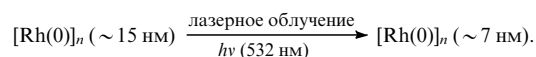
Восстановление исходных солей происходило мгновенно и сопровождалось изменением цвета раствора от красного до черного. Полученные суспензии наночастиц были устойчивы в течение нескольких недель. Наночастицы Rh были использованы в каталитическом гидрировании ароматических соединений. Авторы установили, что селективность процесса гидрирования зависит от природы бипиридинового лиганда. Лучшая селективность достигается при использовании 3,3'- и 4,4'-бипиридинов.

В работе²⁷ описан интересный пример воздействия лазерного излучения на наносистемы. Обнаружено, что воздействие лазера на относительно большие наночастицы Pd(0) и Rh(0), диспергированные в ИЖ 2, стимулирует их фрагментацию на более мелкие частицы с узким распределением по размерам. Исходные наночастицы Rh и Pd получали восстановлением PdCl₂ и [Rh(COD)(μ-Cl)]₂, диспергированных в 1 мл ИЖ 2, молекулярным водородом (4 бар, 75°C). В обоих случаях наблюдалось изменение цвета коллоидного раствора на более темный. Наночастицы Pd(0) и Rh(0), диспергированные в ИЖ после лазерного облучения, имели неправильную форму с мономодальным распределением по размерам: 4.2 ± 0.8 нм для Pd(0) и 7.2 ± 1.3 нм для Rh(0) (данные ПЭМ).

Интересно, что НЧ, отделенные от ИЖ, легко повторно диспергируются лазерным излучением. Коллоидный раствор, полученный таким образом, устойчив в течение многих недель. Авторы предполагают, что ИЖ выполняет различные функции в процессе фрагментации. Известно, что поглощение плазмонов наночастицами металла чувствительно к окружению наночастиц. Ионная жидкость может изменять показатель преломления среды, окружающей НЧ; кроме того, ИЖ может образовывать комплексы с поверхностными атомами металла.

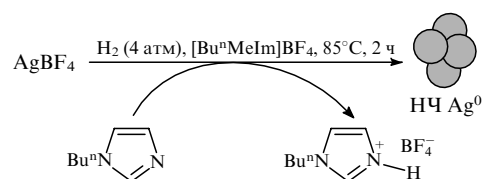
Авторы работы²⁷ впервые продемонстрировали, что лазерное возбуждение представляет собой привлекательный метод генерирования устойчивых металлических коллоидов в ИЖ, а также позволяет регенерировать НЧ небольшого

размера. Например, облучение наночастиц Rh(0), стабилизированных ИЖ 2, приводит к уменьшению их размера.



В работе²⁸ описывается получение пористой пленки серебра в двухстадийном процессе, включающем электрохимическое осаждение пленки бинарного серебряно-цинкового сплава на серебряной поверхности и последующее разложение сплава. Процессы осаждения и разложения пленки сплава проводили в ванне с раствором ZnCl₂ в 1-этил-3-метилимидазолийхлориде при температурах ниже 150°C, без использования коррозионноопасных кислот или оснований. Авторы показали, что температура процесса определяет структуру и морфологию пористой пленки серебра. Разработанная методика позволяет проводить процесс в широком диапазоне рабочих температур и многократно использовать ИЖ.

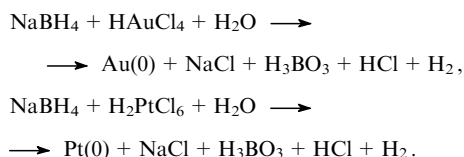
В работе²⁹ стабильные наночастицы серебра были получены восстановлением водородом различных неорганических солей AgX (X⁻ = BF₄⁻, PF₆⁻, CF₃SO₃⁻), растворенных в ионных жидкостях 6, 2, [BuⁿMeIm]O₃SCF₃ и [BuⁿMe₃N].N(SO₂CF₃)₂. Реакции проводили в присутствии *N*-(*n*-бутил)-имидазола как поглотителя побочного продукта (HX). Образование и стабилизация НЧ серебра при восстановлении AgBF₄ молекулярным водородом протекает по следующей схеме:



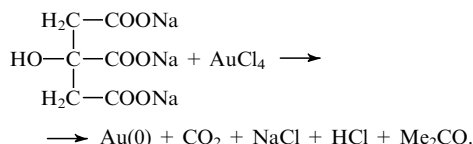
В отсутствие *N*-(*n*-бутил)имидазола суспензия наночастиц в ИЖ была неустойчива (в течение 1–2 ч после реакции частицы осаждались в виде металла). Гранулометрический состав НЧ серебра в этом случае был очень широк (размер частиц колебался от нескольких десятков до сотен нанометров). В присутствии *N*-(*n*-бутил)имидазола устойчивость суспензии увеличивалась (время жизни в атмосфере аргона увеличивалось до 3 дней), а размер наночастиц уменьшался (распределение частиц по размерам сужалось до 2.8–26.1 нм).

Авторы установили, что толщина стабилизирующего слоя вокруг НЧ серебра зависит от молекулярного объема аниона ИЖ, он же определяет и диапазон размеров наночастиц серебра. Такие физико-химические свойства ионных жидкостей, как плотность, вязкость, удельная электропроводность также коррелируют с объемом аниона ИЖ, хотя, по мнению авторов, следует учитывать и вклад супрамолекулярных структур, в формировании которых участвуют катионы ИЖ. Таким образом, ионные жидкости представляют собой тонкий инструмент «настройки» среды.

Авторы работы³⁰ при синтезе НЧ металлов в водном растворе в качестве стабилизаторов использовали хлорид 1-карбоксиметил-3-метилимидазолия и бромид 1-амино-этил-3-метилимидазолия. На размер образующихся наночастиц оказывала влияние и природа восстановителя. Так, самые мелкие наночастицы золота (менее 3.5 нм) и платины (менее 2.5 нм) были получены при восстановлении с помощью NaBH₄.



При использовании в качестве восстановителя цитрата натрия были получены более крупные наночастицы золота (размером от 23 до 98 нм), причем размер частиц зависел от количества восстановителя.

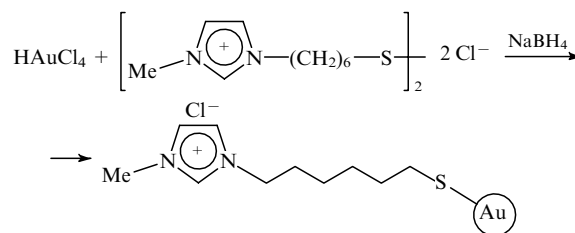


Морфология и поверхностное строение образовавшихся наночастиц были охарактеризованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии, УФ-спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). В рентгеновских фотоэлектронных спектрах поверхности НЧ металла присутствуют сигналы Cl1s- и N1s-электронов ионных жидкостей, смещенные в отрицательную область по сравнению с сигналами, наблюдаемыми в чистых ионных жидкостях. Было найдено,³⁰ что все полученные НЧ металла могут быть использованы для декорирования стенок углеродных нанотрубок. В этом случае молекулы ИЖ действуют как мостики, соединяющие НЧ металла с поверхностью углеродных нанотрубок. По мнению авторов, положительно заряженный имидазольный цикл в катионе ИЖ взаимодействует с π -электронной поверхностью нанотрубок, а функциональные группы в боковых заместителях (карбоксо- или аминогруппы) — с поверхностью НЧ металлов.

Авторы работы³⁰ полагают, что наночастицы золота могут быть стабилизированы тремя возможными способами: 1) за счет электростатического взаимодействия катиона имидазолия ИЖ с отрицательно заряженной поверхностью металла; 2) за счет координации функциональных групп в боковых цепях катиона атомами металла; 3) за счет действия обоих факторов.

Удобный сонохимический метод получения НЧ золота, стабилизированных тиолфункционализированной ИЖ — 3''-меркапто-1''-пропансульфонат-1-(2',3'-димеркаптоацетоксипропил)-3-метиимидазолия (7), — предложен в работе³¹. В качестве исходного соединения авторы использовали водный раствор HAuCl_4 , который добавляли к раствору ИЖ 7, взятой в различных концентрациях (мольные соотношения Au:S равны 2:1, 1:1, 1:2, 1:4 и 1:8), а в качестве восстановителя — 30%-ный раствор пероксида водорода. Установлено, что размер образующихся частиц зависел от соотношения Au:S. Наночастицы золота с узким равномерным распределением по размерам (2.7 ± 0.3 нм) были получены при мольном соотношении Au:S = 1:2 при облучении ультразвуком (40 кГц, 80 Вт) в течение 12 ч (окраска реакционной смеси по мере увеличения времени облучения изменялась от светло-желтой до красной). Красный раствор, содержащий НЧ золота, был устойчив в течение нескольких недель.

В работе³² сообщается о синтезе НЧ золота в присутствии имидазолиевых ИЖ, содержащих дисульфидный фрагмент.



Об образовании НЧ золота судили по изменению цвета раствора от желтого до темно-красного. Гидрофильными или гидрофобными свойствами наночастиц золота, стабилизированных ИЖ, можно управлять, варьируя анион ИЖ. Это одна из первых работ по управлению поверхностными свойствами НЧ золота, стабилизированных имидазолиевыми ионными жидкостями.

Средний размер модифицированных ионной жидкостью наночастиц золота составил 5.0 нм. Данные термогравиметрического и элементного анализа показали, что содержание стабилизатора в НЧ золота составляет 10 мас. %.

В заключение этого раздела отметим, что помимо описанных выше примеров синтеза наночастиц металлов в присутствии ИЖ в литературе имеются сведения о синтезе наночастиц Ir,³³ Ru,³⁴ Te,³⁵ Al,³⁶ Ag,³⁷ Pt³⁸ и Au.³⁹ Ионные жидкости в этих синтезах используются как стабилизаторы и модификаторы поверхности НЧ металлов. Найдено, что функционализированные ионные жидкости (содержащие эфирные,^{40, 41} тиольные^{31, 32, 41, 42} или карбоксильные группы³⁰) значительно лучше стабилизируют водные дисперсии НЧ металлов, чем ИЖ, катионы которых не содержат функциональных групп.

Все НЧ металлов, стабилизированные ионными жидкостями, взаимодействуют с поверхностью необработанных углеродных нанотрубок.

III. Синтез наночастиц оксидов, халькогенидов и галогенидов металлов

Для синтеза наночастиц оксидов и халькогенидов металлов, стабилизированных ИЖ, были использованы разнообразные методы: химическое осаждение, сонохимия, УФ-облучение и др. В последнее время все большее распространение в синтезе наночастиц получает высокочастотный нагрев. Микроволновое облучение в сочетании с применением ионных жидкостей, которые хорошо поглощают микроволны, обуславливает высокие скорости нагревания, что ускоряет и облегчает синтез таких наночастиц.

Микроволновым облучением смеси Bi_2O_3 (или Sb_2O_3), HCl , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и этиленгликоля (или этаноламина) в присутствии ионной жидкости 6 были успешно синтезированы монокристаллические наностержни Bi_2S_3 (или Sb_2S_3).⁴³ Авторы показали, что ионная жидкость оказывает большое влияние на морфологию наноструктур M_2S_3 ($\text{M} = \text{Bi}, \text{Sb}$). Так, в присутствии ИЖ образуются монокристаллические наностержни Sb_2S_3 , а в отсутствие ИЖ — монокристаллические нанолиты. Продукты были охарактеризованы методами РСА, ПЭМ и дифракции электронов.

Образцы Bi_2S_3 , синтезированные высокочастотным нагреванием при 190°C в отсутствие ионной жидкости, имели структуру наностержней с диаметрами в пределах 50–100 нм и с длиной в пределах 300–600 нм. В ряде случаев наблюдалось образование отдельных наностержней.

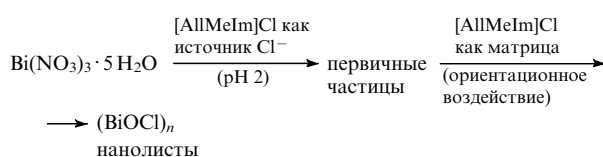
Таблица 3. Морфология наноллистов Bi_2Se_3 , образующихся в условиях микроволнового воздействия, при использовании различных реакционных систем.

Реакционная система	T , °C	t , мин	Морфология наночастиц
Se (0.01 г) + 5 М HNO_3 (р-р, 0.5 мл) + + $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (0.041 г) + + EDAG (41.5 мл)	110	20	Наноллисты и наночастицы
Se (0.01 г) + 5 М HNO_3 (р-р, 0.5 мл) + + $[\text{Bu}^n\text{MeIm}]\text{BF}_4$ (0.5 мл) + + $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (0.041 г) + + EDAG (41 мл)	110	20	Нерегуляр- ные нано- листы
Se (0.01 г) + 5 М HNO_3 (р-р, 0.5 мл) + + $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (0.041 г) + EG (41.5 мл)	180	40	То же
Se (0.01 г) + 5 М HNO_3 (р-р, 0.5 мл) + + $[\text{Bu}^n\text{MeIm}]\text{BF}_4$ (0.5 мл) + + $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (0.041 г) + EG (41 мл)	180	40	Гексагональ- ные нано- листы

В работе⁴⁴ сообщается о синтезе наноллистов Bi_2Se_3 в условиях микроволнового облучения. В качестве исходных реагентов использовали порошок селена, раствор $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ в этилендиамингликоле (ЭДАГ, EDAG) или этиленгликоле (ЭГ, EG), водный раствор HNO_3 и ионную жидкость $[\text{Bu}^n\text{MeIm}]\text{BF}_4$.

Морфология образующихся наноллистов описана в табл. 3. Из приведенных данных видно, что имидазолиевая ионная жидкость **6** играет важную роль в формировании морфологии наноструктур Bi_2Se_3 . В отсутствие ИЖ при использовании ЭДАГ в качестве растворителя были получены наночастицы и наноллисты, тогда как в присутствии ИЖ были получены нерегулярные наноллисты. Авторы полагают, что сочетание ИЖ с микроволновым нагревом может быть применено и для синтеза других бинарных наноструктур.

Наноразмерный слоистый хлорид висмута (BiOCl) был получен⁴⁵ простым гидротермальным методом из азотнокислого висмута в присутствии хлорида 1-аллил-3-метилимидазолия ($[\text{AllMeIm}]\text{Cl}$) по схеме



Авторы отмечают, что в данном синтезе ионная жидкость играет важнейшую роль и как источник аниона Cl^- , и как реакционная среда, и как органический диспергирующий агент, и как наномасштабная матрица.

Конечный продукт представлял собой слоистые кристаллические наночастицы BiOCl тетрагональной структуры. Средняя толщина НЧ составила 55–70 нм.

Преимущества использования ИЖ в синтезе новых материалов, и особенно наноструктур, были недавно продемонстрированы на примере синтеза наночастиц TiO_2 .^{46–48} Полученные в ионных жидкостях наночастицы обладали сферической формой вместо ожидаемых нанопроволоки и наностержней. Преимущества ИЖ особенно заметны, когда они используются в сочетании с высокочастотным нагревом, что связано со способностью положительных ионов ИЖ к поляризации.

Гидролизом четыреххлористого титана в соляной кислоте в присутствии бромида 1-этил-3-метилимидазолия $[\text{EtMeIm}]\text{Br}$ (ИЖ **8**) были получены наночастицы чистого рутила и композита анатаз–рутил.⁴⁸ Было найдено, что ИЖ **8** играет определяющую роль в управлении кристаллической структурой и морфологией наночастиц TiO_2 . Фазовый состав продуктов (отношение рутила к анатазу) зависел от объемного содержания ионной жидкости. Наночастицы TiO_2 с заданным фазовым составом синтезировали по схеме, представленной на рис. 3.

Структурные и морфологические исследования полученных образцов показали, что наночастицы анатаза имеют линейный размер в диапазоне 4–6 нм, а нанопроволока из чистого рутила имеет диаметр 3–6 нм и длину 20–60 нм.⁴⁸ Авторы обнаружили, что катионы $[\text{EtMeIm}]^+$ способны взаимодействовать с (110)-гранями рутила. Во-первых, возможно электростатическое взаимодействие катиона $[\text{EtMeIm}]^+$ с поверхностью TiO_2 . Следует отметить, что при pH 3.5 ионы H^+ конкурируют с ионами $[\text{EtMeIm}]^+$ за электростатическую адсорбцию на поверхности TiO_2 , причем ионы H^+ обладают более высокими электростатическим эффектом и кислотностью. Однако вероятность адсорбироваться на поверхности TiO_2 больше у иона $[\text{EtMeIm}]^+$, по крайней мере, на второй стадии реакции, поскольку HCl и вода постепенно улетучиваются из системы. Во-вторых, помимо электростатических взаимодействий, существуют и другие факторы, благоприятствующие взаимодействию $[\text{EtMeIm}]^+$ с поверхностью TiO_2 . Так, объемные ионы $[\text{EtMeIm}]^+$ препятствуют диффузии ионов H^+ к поверхности TiO_2 ; кроме того, имеет место взаимодействие соседних имидазолиевых колец друг с другом; наконец, возможно образование водородной связи между поверхностными атомами О рутила и атомами Н(С) имидазолиевого кольца. Взаимодействие связанных с рутилом имидазолиевых колец друг с другом облегчает формирование стержнеподобных структур. Авторы полагают, что этот метод может стать промышленным способом синтеза различных наночастиц оксидов металлов.

Синтез наночастиц кристаллического анатаза TiO_2 в ионных жидкостях был осуществлен рядом научных групп. Например, нанокристаллы анатаза однородной формы с узким распределением по размерам синтезировали путем микроволнового нагрева TiCl_4 в ИЖ **8**.⁴⁸ Авторы сообщают, что адсорбционная конфигурация плоскости анатаза (101) близка к плоскости рутила (110). Способность к самосборке за счет взаимодействия имидазолиевых катионов зависит от длины алкильного заместителя в ИЖ. Так при использовании 1-(*n*-бутил)- (ИЖ **1**) и 1-гексадецил-3-метилимидазолий-бромидов (ИЖ **9**) для синтеза наночастиц TiO_2 чистый рутил был получен при концентрациях ИЖ **1** и **9**, равных 0.1 и 0.05 моль $\cdot$ л⁻¹ соответственно. Полученные образцы представляли собой нанопроволоку с диаметром приблизительно 6 нм и длиной более 100 нм.

Авторы работы⁴⁹ впервые показали, что нанопроволока Ti может быть получена также электрохимическим осаждением из ионного электролита TiCl_4 – ИЖ **4**. Проволока росла при постоянном токе в течение 20 мин и характеризовалась узким распределением по размерам (диаметр 2 нм и длина более 100 нм).

Интересный пример возможного практического применения нанокристаллов TiO_2 , полученных с использованием ИЖ, приведен в работе⁵⁰. Ячейки Гретцеля (солнечные элементы, сенсibilизированные красителями) с мезопористой сеткой из таких нанокристаллов обладают высоким КПД.

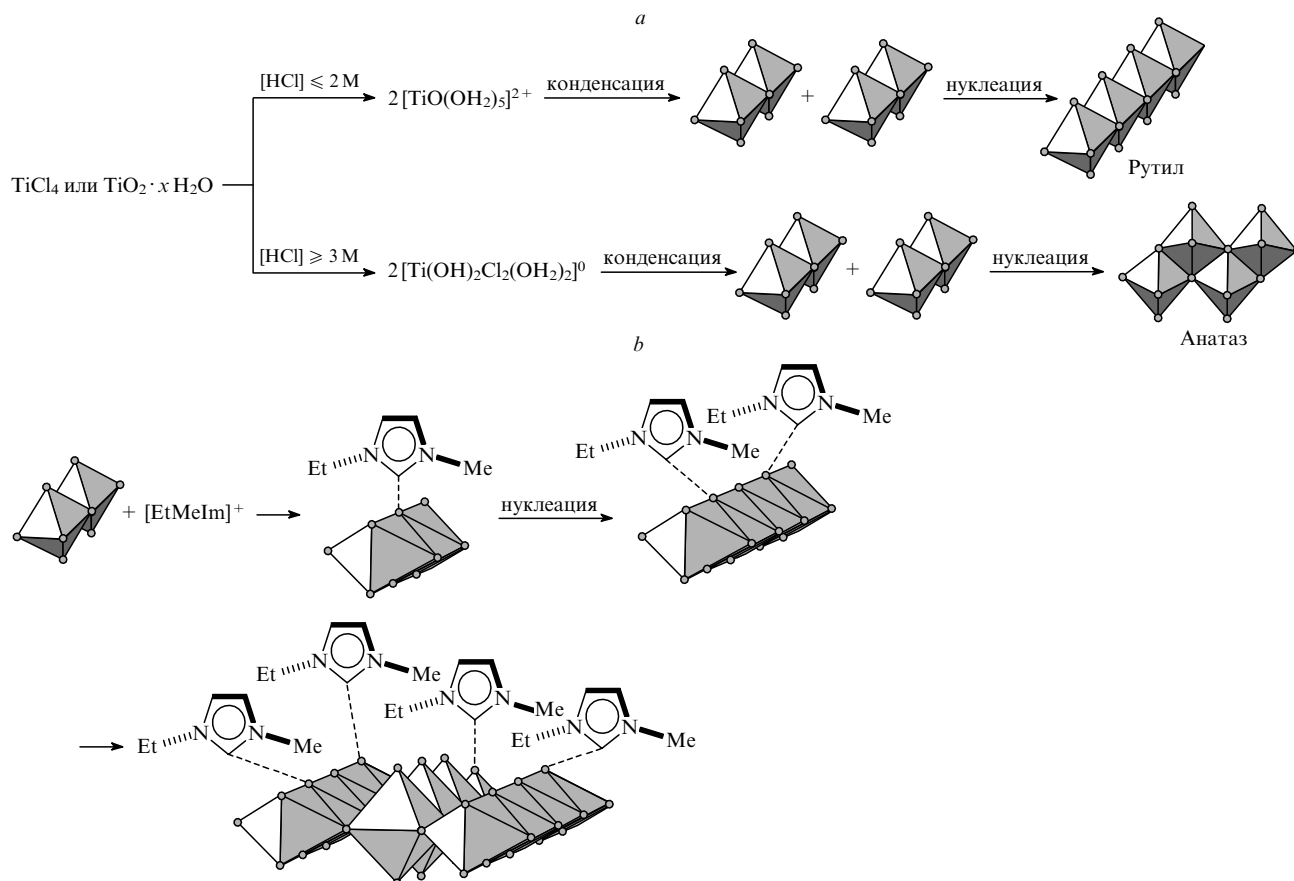


Рис. 3. Схема синтеза наноконкомпозитов TiO₂ с различным содержанием рутила.⁴⁸
a — в отсутствие [EtMeIm]Br, *b* — в присутствии [EtMeIm]Br.

По-видимому, они могут стать дешевой заменой неорганическим фотоэлектрическим устройствам.

В работе⁵¹ сообщается о простом одноступенчатом низкотемпературном методе синтеза наноструктур ZnO с контролируемой формой в присутствии ИЖ. Авторы исследовали влияние катионов ионных жидкостей на форму наноструктур ZnO и механизм формирования частиц ZnO в ИЖ. Полученные результаты представлены в табл. 4.

Все наночастицы ZnO имеют средний диаметр приблизительно 10–20 нм, а нанопроволока ZnO характеризуется диаметром ~30–50 нм и длиной 500–1500 нм.

Исследования позволили определить предпочтительную ориентацию оси роста кристалла.

Влияние структуры ИЖ на морфологию частиц ZnO прослежено на примере образцов, синтезированных в трех различных ИЖ при одинаковых условиях (см. табл. 4, опыты 2, 6 и 8).⁵¹ При использовании [EtMeIm]BF₄ получены наностержни ZnO с длиной приблизительно 500–1500 нм, а при применении [BuⁿMeIm]BF₄ — наностержни существенно меньшей длины (200–600 нм). Этот результат указывает на то, что более длинные алкильные заместители в положении 1 имидазольного цикла препятствуют росту 1D-ZnO. Наностержни становятся более короткими из-за пространствен-

Таблица 4. Образцы ZnO с различной морфологией, полученные в различных ионных жидкостях.⁵¹

Ионная жидкость	Опыт	Соотношение Zn(Ac) ₂ ·2 H ₂ O : NaOH	T, °C	Морфология	Средний диаметр, нм	Длина, нм
[EtMeIm]BF ₄	1	1:2	80	Наночастицы	10–20	
	2	1:4	80	Наностержни	30–50	500–1500
	3	1:4	100	Нанопроволока	30–40	1000–2000
	4	1:4	60	Наностержни	50–80	500–800
[Bu ⁿ MeIm]BF ₄	5	1:2	80	Наночастицы	30–40	
	6	1:4	80	Наностержни	100–200	200–600
[Bu ⁿ Me ₂ Im]BF ₄	7	1:2	80	Наночастицы	10–20	
	8	1:4	80	»	20–50	
	9	1:4	60	»	20–40	
	10	1:4	100	»	40–60	

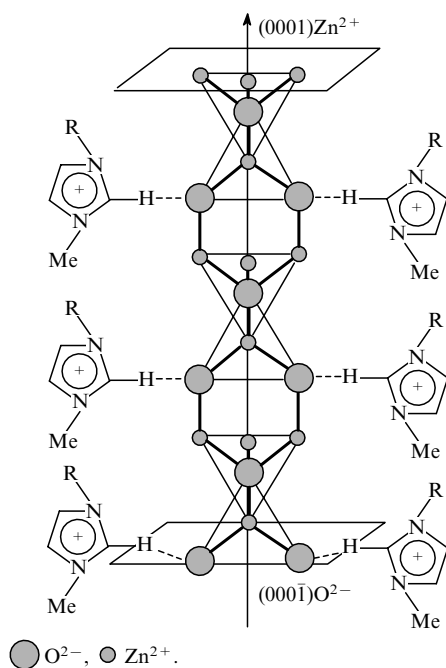


Рис. 4. Схема роста 1D-наноструктур ZnO.⁵¹

ных затруднений, вызванных длинными заместителями. Следует отметить, что при использовании 1-(*n*-бутил)-2,3-диметилимидазолия ([BuⁿMe₂Im]BF₄ (**10**)) формируются образцы совершенно другой морфологии, представляющие собой сферические наночастицы. По-видимому, атомы водорода в положении 2 имидазолиевого кольца определяют направление преимущественного роста наноструктур ZnO. Однако отсутствие систематических исследований механизма формирования наноструктур ZnO в различных ИЖ не позволяет сделать окончательные выводы. Известно, например, что размер образцов зависит от скорости зародышеобразования и скорости роста образца. Введение в реакционную систему ионной жидкости может привести, с одной стороны, к ингибированию процесса агломерации частиц, при этом самосборка молекул будет протекать с небольшой скоростью и скорость зародышеобразования будет выше скорости роста. С другой стороны, особенности структуры ИЖ могут стимулировать преимущественный рост кристаллических ядер ZnO в определенном направлении, что позволит осуществлять самоорганизацию наночастиц в желаемые наноструктуры. Принципиальная схема роста 1D-наноструктур ZnO в имидазолиевой ионной жидкости показана на рис. 4.

Влияние структуры катиона имидазолия на процесс формирования водородных связей проиллюстрировано на рис. 5. Катионы имидазолия могут легко адсорбироваться на поверхности оксидных наночастиц, содержащих анионы O₂²⁻, за счет электростатических сил. Важную роль могут играть также и водородные связи, образуемые атомами водорода, находящимися в положении 2 имидазолиевого кольца, и атомами кислорода на поверхности наночастиц ZnO. Водородные связи, формирующиеся между ионной жидкостью [EtMeIm]BF₄ или [BuⁿMeIm]BF₄ и кристаллами ZnO, довольно прочные.

При переходе от ИЖ **6** к ИЖ **10**, в которой атомы водорода в положении 2 имидазолиевого кольца замещены на

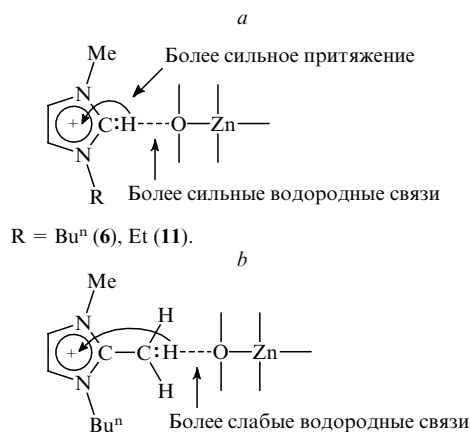


Рис. 5. Формирование водородных связей в ИЖ **6**, **11** (a) и ИЖ **10** (b).⁵¹

метильную группу, условия для образования водородной связи ухудшаются. Взаимодействие имидазолиевого кольца с электронной парой связи C—H уменьшается, что приводит к ослаблению водородной связи. Связь катиона ИЖ **10** с ядром ZnO становится менее прочной, и кристаллические ядра ZnO растут относительно свободно. В результате формируются только наночастицы ZnO.

Авторы работы⁵¹ проследили также влияние температуры реакции на морфологию наноструктур ZnO. При проведении реакции в [EtMeIm]BF₄ (ИЖ **11**) увеличение температуры от 60 до 80°C приводит к изменению формы образцов ZnO от неполностью выраженных наностержней ZnO до хорошо выраженных наностержней. При более высоких температурах (~100°C) образуется только нанопроволока ZnO. Это может быть результатом того, что повышение температуры способствует росту более длинных структур. Влияние температуры на морфологию наноструктур, полученных в ИЖ **10**, является более тонким. Снижение температуры реакции с 80 до 60°C приводит к уменьшению размера образовавшихся наночастиц, а увеличение температуры с 80 до 100°C — к формированию более крупных частиц.

В работе⁵² сообщается о гидротермальном (120°C) синтезе наностержней ZnO в ИЖ **9**. Полученные наностержни ZnO имели диаметр 80–200 нм и длину несколько микрометров.

В работе⁵³ описана супрамолекулярная организация бромидов свинца в имидазолиевых ионных жидкостях. Синтез двух кристаллических бромплатов имидазолия — [EtMeIm]PbBr₃ (**12**) и [BuⁿMeIm]₂PbBr₄ (**13**) — осуществляли нагреванием бромидов 1-этил-3-метил- и 1-(*n*-бутил)-3-метилимидазолия с нитратами свинца(II) в ионотермических условиях (при нагревании в автоклаве под давлением). Оба соединения имеют необыкновенную супрамолекулярную организацию — катионы диалкилимидазолия формируют цилиндрические каналы, в которых осаждаются анионы бромидов свинца (рис. 6, a, b).

Для синтеза соединения **12** использовали ИЖ **8**, циклогексан-1,3-дикарбоновую кислоту и NaOH, а для синтеза соединения **13** — ИЖ **1**, метафталевую кислоту и NaOH. Следует отметить, что в отсутствие карбоновой кислоты или NaOH кристаллические продукты не образуются, а происходит формирование аморфного осадка либо гелеподобных структур.

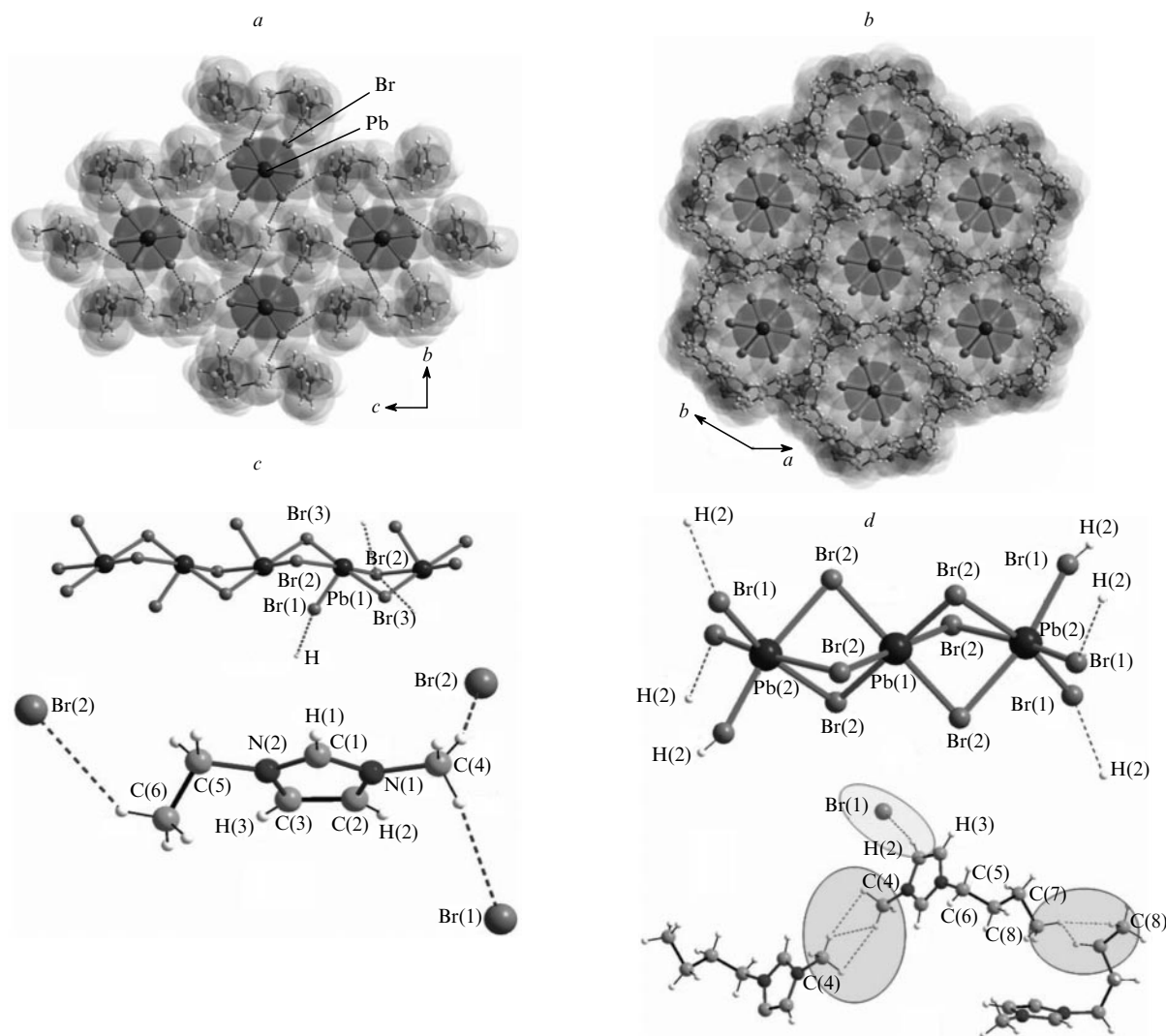


Рис. 6. Супрамолекулярная организация бромидов свинца(II) в имидазольевых жидкостях **8** (a) и **1** (b) и структура образующихся бромплумбатов имидазолия [EtMeIm]PbBr₃ (**12**, c) и [BuⁿMeIm]₂PbBr₄ (**13**, d).⁵³

В кристаллической ячейке соединения **12** присутствуют один катион Pb²⁺, один катион [EtMeIm]⁺ и три аниона Br⁻. Каждый катион Pb²⁺ окружен пятью атомами Br⁻ (hemi-directed geometry). Полиэдры PbBr₅ связываются между собой, образуя 1D-цепи —Pb—Br—Pb—. Катион имидазолия связан с этими цепочками тремя слабыми водородными связями C—H...Br.

В кристаллической ячейке соединения **13** присутствуют два независимых катиона Pb²⁺, один катион [BuⁿMeIm]⁺ и два аниона Br⁻. Один катион Pb²⁺ имеет октаэдрическое, а другой — тетрагонально-бипирамидальное окружение из шести анионов Br⁻ (holodirected geometry).

Полиэдр Pb(1)Br₆ связывается с двумя Pb(2)Br₆-полиэдрами, образуя линейную структуру Pb₃Br₁₂, которая соединена с катионом [BuⁿMeIm]⁺ шестью слабыми CH...Br-связями. Имидазольевые катионы взаимодействуют друг с другом с образованием CH...C-связей.

Различия между каналами в структурах [EtMeIm]PbBr₃ (рис. 6,c) и [BuⁿMeIm]₂PbBr₄ (рис. 6,d) проистекают из-за наличия в молекуле **13**, более длинной скрученной алкильной цепочки (бутильного заместителя) в *gauche*-конформации и

участия атомов водорода имидазольевого цикла в образовании водородных связей C(2)H...Br(1) с анионом PbBr₄.

IV. Синтез наночастиц на основе неметаллов

Авторами работы⁵⁴ разработан простой и удобный метод синтеза нанопроволок и микросфер селена путем химического осаждения при комнатной температуре. В качестве исходных соединений ими были взяты Na₂SeO₃ и гидразингидрат. Осаждение проводили в присутствии тетрафторбората 1,2,3-триметилимидазолия (ИЖ **14**) либо в водной среде при 40°C, либо в смеси вода—этанол при комнатной температуре.

Продукты, полученные в разных реакционных средах, имели различную форму (табл. 5).

В первом случае наблюдалось образование большого количества однородных по размеру микросфер (диаметром 6 мкм), состоящих из агрегированных наностержней. По мнению авторов, состав реакционной среды — единственный фактор, который определяет морфологию продукта. Авторы также отмечают, что этанол играет роль катализатора в реакции окисления—восстановления. Показано, что этанол

Таблица 5. Условия получения различных форм Se в ИЖ 14 (исходные реагенты — 2.3 ммоль Na_2SeO_3 и 1.25 мл $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Реакционная среда	Перемешивание	Морфология наночастиц Se
30 ммоль $[\text{Me}_3\text{Im}]\text{BF}_4$ + + 10 мл H_2O + 50 мл EtOH	Нет	Микросферы (агрегаты наностержней)
30 ммоль $[\text{Me}_3\text{Im}]\text{BF}_4$ + + 60 мл H_2O	»	Булавоподобные микросферы
30 ммоль $[\text{Me}_3\text{Im}]\text{BF}_4$ + + 10 мл H_2O + 50 мл EtOH	Да	Нанонити и небольшое количество наностержней

облегчает рост одномерных наночастиц Se, а также формирование микросфер и наностержней. При проведении реакции в отсутствие ИЖ 14 целевой продукт не образуется. Ионная жидкость 14 играет важную роль в формировании микросфер. Авторы полагают, что этот простой метод позволяет получать и другие неорганические материалы контролируемой формы.

Нанокристаллы элементарных халькогенов получают нагреванием порошков халькогенов (S, Se или Te) и NaBH_4 в имидазольных ионных жидкостях при 180–200°C.⁵⁵ Наностержни и нановолокна Se и Te образуются в ИЖ 2 или 6 с добавлением полиэтиленгликоля (ПЭГ-600) как сорбителя или без него. Нанопроволока Se с включением дендритных наноструктур получена с добавлением ПЭГ-600 и небольшого количества воды при комнатной температуре, а микросферы серы — при нагревании порошка серы в смеси ИЖ 6 и полиэтиленгликоля при 150–250°C. В этих условиях удалось получить кристаллические наноструктуры.

В работе⁵⁵ было исследовано влияние аниона ИЖ и присутствия поверхностно-активных веществ на размер и форму наноструктур S, Se и Te (табл. 6).

Таблица 6. Наноструктуры S, Se и Te, образующиеся при действии NaBH_4 в ионных жидкостях 2 или 6 в разных условиях.

Халькоген	Реакционная среда	Температура, °C (время, ч)	Морфология
S	ИЖ 6 + ПЭГ-600	180 (12)	Микросферы диаметром 18 мкм
Se	ИЖ 2	200 (10)	Структуры, подобные цветку
	ИЖ 2 + ПЭГ-600	200	Наностержни
	ИЖ 6 + ПЭГ-600 + H_2O	75	Пластинчатые структуры
	ИЖ 6 + ПЭГ-600 + H_2O	Комнатная	Нанопроволока (диаметр ~ 150 нм, длина 10 мкм) + дендритные наноструктуры (диаметр ~ 100 нм)
Te	ИЖ 2	200 (10)	Сферические микрокристаллы
	ИЖ 2 + ПЭГ-600	200 (10)	Нанопроволока (диаметр ~ 100 нм)
	ИЖ 2 + триметилцетиламмоний-бромид	200 (10)	Наностержни (диаметр ~ 100 нм, длина 300–400 нм)

V. Синтез нанокомпозитов

В работе⁵⁶ сообщается о синтезе золь–гель-методом чрезвычайно упорядоченного монолитного супермикропористого пластинчатого кремнезема при использовании ряда ионных жидкостей, в частности хлорида 1-алкил-3-метилимидазолия, который служит матрицей в этом методе.

Результаты исследования структуры продукта показали, что стенки пластинчатой мезоструктуры кремнезема параллельны друг другу и характеризуются диаметром пор 1.2–1.5 нм, который меняется в зависимости от длины алкильного заместителя в молекуле ИЖ. Данные атомной силовой и оптической микроскопии подтвердили чрезвычайно упорядоченную пластинчатую фазовую структуру синтезированного кремнезема. Структура кремнезема сохраняется и после удаления матрицы. Образование такой структуры авторы объясняют формированием двумерных структур из молекул ИЖ между соседними стенками кремнезема за счет расположения алкильных цепей ИЖ в пространстве параллельно плоскости имидазола. В результате формируется весьма необычный темплат из упорядоченных ламеллярных супермикропор. Температура золь–гель-процесса оказывает большое влияние на мезоструктуру пор. В частности, при 90°C наблюдалось формирование червеобразных структур.

Описан синтез дисперсий наночастиц кремнезема, использующихся для синтеза нанокомпозитных ионных гелей.⁵⁷ Полученная в бис(трифторметилсульфонил)имиде 1-этил-3-метилимидазолия (ИЖ 15) дисперсия наночастиц кремнезема преобразовывалась в гель даже при низкой концентрации кремнезема (2–3 мас.%), что связано с образованием пространственной сетки кремнезема в ИЖ 15. Дисперсии наночастиц кремнезема в ИЖ получали механическим перемешиванием с последующим дегазированием для удаления воздушных пузырей из образцов. Исследования ионной проводимости и вязкоупругих свойств образовавшихся нанокомпозитных ионных гелей показали, что, несмотря на сходство их поведения с поведением твердого тела, нанокомпозитные ионные гели проявляют высокую ионную проводимость — приблизительно $10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 30°C.

В работе⁵⁸ исследовалась возможность получения стабильных дисперсий немодифицированных и модифицированных полиметилметакрилатом (ПММА) частиц кремнезема в различных имидазольных ионных жидкостях: ИЖ 2, 6 и бис(трифторметилсульфонил)имидах 1-алкил-3-метилимидазолия (рис. 7).

Согласно теоретическим оценкам (с использованием уравнения Дерягина–Ландау–Вервея–Овербека), немодифицированные частицы кремнезема не могут быть стабилизированы и быстро агрегируют во всех ИЖ, используемых в этой работе (нестабильность немодифицированных частиц кремнезема была подтверждена экспериментально). Что же касается модифицированных ПММА частиц кремнезема, то они образуют стабильные дисперсии в ИЖ 2 и бис(трифторметилсульфонил)имидах 1-алкил-3-метилимидазолия, но их дисперсия в ИЖ 6 оказалась неустойчивой. Авторы связывают этот факт с плохой растворимостью привитого ПММА в данной ИЖ. На основании этих наблюдений был сделан вывод о важности эффективной пространственной стабилизации наночастиц кремнезема для получения устойчивых коллоидных растворов.

В работе⁵⁹ описан процесс получения наноструктурированных гибридных материалов на основе каолинита интер-

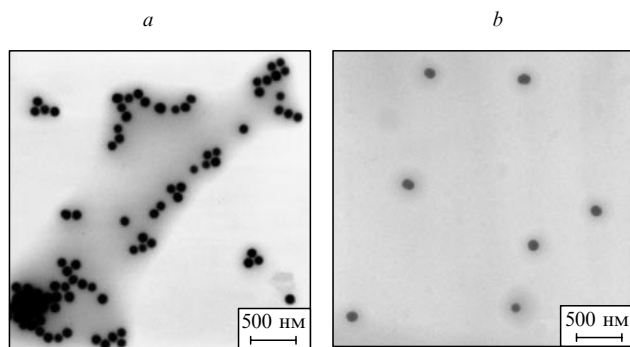


Рис. 7. Дисперсии немодифицированных (а) и модифицированных ПММА (b) частиц кремнезема в ионной жидкости $[\text{EtMeIm}]\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$.⁵⁷

каляцией имидазольевых ионных жидкостей в межслоевое пространство каолинита. Использовали три ИЖ: 1-метил-3-пропилимидазольбромид, 1-метил-3-(2-хлорэтил)имидазольхлорид и 1-метил-3-бензилимидазольхлорид. Соли имидазолия интеркалировали в каолинит методом тонкого включения расплава, используя интеркалят диметилсульфоксид – каолинит (ДМСО-К) как исходный материал (объемное соотношение ИЖ: ДМСО-К составляло 4:1).

Строение, термическое поведение и состав наноструктурированных гибридных материалов были охарактеризованы рядом методов, включая рентгеновскую дифракцию, твердотельный ЯМР, термогравиметрический и элементный анализ. Удельная электропроводность полученных материалов, измеренная при комнатной температуре, составляла $2 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{с}^{-1}$, а максимальное значение удельной электропроводности, равное $4 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{с}^{-1}$, было зафиксировано в относительно небольшом интервале температур — 160–200°C. При дальнейшем повышении температуры удельная электропроводность резко уменьшалась вследствие разложения органического материала, приводящего к деградации структуры. Оптимизация структур трех наноструктурированных гибридных материалов была выполнена с помощью квантово-химических расчетов с использованием полупирического метода РМ6. Показано, что более объемные заместители в имидазольевом кольце блокируют анионоактивные каналы, что приводит к снижению электропроводности.

В работе⁶⁰ предложен одностадийный золь – гель-метод синтеза антимикробных нанокомпозитных порошков Ag/TiO_2 , содержащих нанокластеры серебра. Управляя размером кластеров серебра, можно изменять бактерицидные свойства таких материалов. Для управления размером кластеров Ag используют ИЖ. Высокодисперсные металлические нанокластеры Ag формируются на поверхности наночастиц TiO_2 (анатаза) после кальцинирования геля. В качестве ионной жидкости авторы использовали ИЖ 2, а в качестве источников атомов Ag и частиц TiO_2 — соединения AgNO_3 и $\text{Ti}(\text{OPr})_4$.

Противобактериальные испытания образцов, полученных с использованием ИЖ 2 и содержащих 3.9 и 7.4 мас.% Ag/TiO_2 , показали, что рост количества бактерий замедлялся на 99.9 и 98.8% при концентрации Ag 1.6 и 1.2 $\text{мкг} \cdot \text{мл}^{-1}$ соответственно.⁶⁰ Полное ингибирование достигалось при концентрации Ag , равной 2.4 $\text{мкг} \cdot \text{мл}^{-1}$. Такое различие в ингибировании авторы объясняют разным размером кластеров Ag , адсорбированных на поверхности TiO_2 -частиц.

Авторы считают, что для проявления высокой ингибирующей активности средний размер кластеров Ag должен быть менее 5 нм при одновременно высоком содержании Ag (7.4 мас.%) в композите. В качестве образцов сравнения использовали порошок TiO_2 , а также образец Ag/TiO_2 (содержание Ag 5 мас.%), полученный без использования ИЖ, которые в этих условиях проявляли низкую антибактериальную активность.

Исследования^{61–63} посвящены функционализации поверхности одностенных углеродных нанотрубок (ОСНТ) различными органическими производными в присутствии ионных жидкостей. В работе⁶¹ функционализацию трубок арилдиазониевыми солями осуществляли при комнатной температуре в присутствии ИЖ и K_2CO_3 (рис. 8). Авторы характеризуют свой метод как «метод функционализации нанотрубок в ионных жидкостях с помощью ступки и пестика» и отмечают его быстроту и безопасность. Использовались различные ИЖ и различные условия. Полученные продукты были охарактеризованы с применением современных физико-химических методов.

В работе⁶² продемонстрирована возможность получения нековалентных донорно-акцепторных комплексов доступного диола сапфирина («расширенного» порфирина) с ОСНТ в водной среде и в ионной жидкости 2. Авторы отмечают, что данная ионная жидкость является одной из самых эффективных для эксфолиации (отшелушивания поверхности) нанотрубок. При получении супрамолекулярных комплексов в водной среде очищенные ОСНТ предварительно обрабатывали ультразвуком (УЗ), а в ИЖ нанотрубки просто размалывали пестиком в ступке.

Спектральные исследования и данные электронной микроскопии показали, что модифицированные сапфирином углеродные нанотрубки способны передавать фотовозбуждение за счет внутримолекулярного переноса электрона и, следовательно, поглощать свет.

Авторами работы⁶³ предложен метод электрохимической модификации ОСНТ *N*-сукцинимидилакрилатом (16) в присутствии ИЖ 2. С этой целью ОСНТ смешивали с ИЖ 2 до образования геля, к короткому добавляли модификатор 16, после чего гель переносили в ячейку с проводящим субстра-

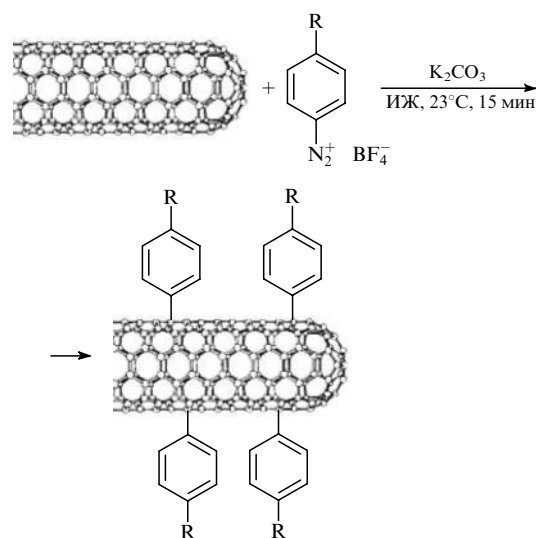


Рис. 8. Функционализация одностенных углеродных нанотрубок арилдиазониевыми солями в присутствии ИЖ и K_2CO_3 .⁶¹

том, таким как золото. После электрохимической обработки, в ходе которой происходила прививка акрилата **16** к поверхности ОСНТ, полученные образцы выделяли из ИЖ **2**, промывали, центрифугировали, обрабатывали ультразвуком в ацетоне, а затем сушили в вакууме. Авторы подчеркивают, что данный метод позволяет получать значительные количества модифицированных ОСНТ.

В работе⁶⁴ показаны преимущества использования фторированных ионных жидкостей для ускорения роста полупроводниковых нанокристаллов InP и CdSe в условиях микроволнового облучения. Кристаллы InP характеризуются низким квантовым выходом фотолюминесценции (<4%), что объясняется присутствием вакансий атомов фосфора в этом материале. Обработка поверхности InP фтористым водородом (протравливание) приводит к удалению вакансий атомов фосфора на поверхности кристалла и к увеличению квантового выхода до 38%. Однако высокий квантовый выход (47%) нанокристаллов InP может быть достигнут и без обработки HF при комбинировании микроволнового воздействия с введением ИЖ, содержащей фторированный анион.⁶⁵ Рост нанокристаллов InP в присутствии такой ионной жидкости, как тетрафторборат 1-гексил-3-метилимидазолия, происходит одновременно с протравливанием поверхности. Оптимизация процесса достигается варьированием скоростей роста и протравливания.

Свойства нанокристаллов InP зависят как от природы аниона в ИЖ (BF_4^- , PF_6^- или Cl^-), так и от ее концентрации. Для образцов, выращенных при мольном соотношении In : ИЖ = 1 : 10, наблюдается тенденция к снижению квантового выхода в ряду



в то время как для образцов, выращенных при соотношении 1 : 1, этот ряд имеет вид



Наблюдаемое изменение степени влияния аниона в зависимости от содержания ИЖ отражает количество образующихся ионов F^- . Следует отметить, что PF_6^- обладает большей способностью к образованию фторид-иона, чем BF_4^- .

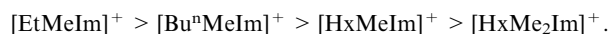
В работе⁶⁵ описан синтез нанослоев нитрида бора в присутствии ИЖ **10** с использованием ионотермального метода. Исходными соединениями служили KBH_4 , NaNH_2 , Li_3N и ИЖ **10**. В этом синтезе ИЖ **10** выполняет сразу несколько функций: она является источником атомов бора, растворителем и матрицей. Полученные образцы были охарактеризованы методами РСА, ФЭС, ИК-Фурье-спектроскопии и ПЭМ. Результаты исследований указывают на участие водородной связи в формировании нанослоев BN.

Авторы полагают, что ионная жидкость **10**, обладая высокой ионной проводимостью, способствует быстрому перемещению электронов от KBH_4 к NaNH_2 ; кроме того, она обуславливает высокую ионную силу реакционной системы, за счет чего улучшается растворимость реагентов и возрастает скорость реакции. Следует отметить, что ионные жидкости, как и вода, проявляют полярные свойства, но в отличие от воды имеют низкое поверхностное натяжение.

В работе⁶⁶ описано получение адгезионных слоев Ta с использованием бис(трифторметилсульфонил)имида 1-(*n*-бутил)-1-метилпирролидиния (ИЖ **17**), содержащего TaF_5 . В этой же публикации говорится о возможности получения нано- и микрокристаллического алюминия в ионных

жидкостях. Показано, что нано- и микрокристаллический алюминий электрохимически осаждается в трех воздухо- и водоустойчивых ионных жидкостях, а именно, в ИЖ **15**, **17** и $[\text{Hx}_3\text{TdP}]\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$. Обнаружено, что при добавлении AlCl_3 в ионные жидкости **15** и **17** в концентрационном диапазоне AlCl_3 от 2.5 до 6.0 моль·л⁻¹ (для ИЖ **15**) и от 1.6 до 2.5 моль·л⁻¹ (для ИЖ **17**) наблюдается расслаивание раствора с образованием двухфазных смесей. Электролитическое осаждение алюминия из ионных жидкостей **15** и **17** при комнатной температуре происходит только из верхней фазы при концентрации $\text{AlCl}_3 \geq 5$ и ≥ 1.6 моль·л⁻¹ соответственно. Слои алюминия, характеризующиеся высокой адгезией, были электрохимически осаждены на поверхность малоуглеродистой стали с использованием ИЖ **15**, содержащей AlCl_3 . В этой же работе⁶⁶ описано получение слоев элементного кремния толщиной 100 нм электрохимическим осаждением кремния на частицы золота в ИЖ **17**. В качестве источника кремния использовался SiCl_4 .

Интересные катализаторы были получены иммобилизацией трифторацетата 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроценпалладия ($[\text{Pd}(\text{dppf})](\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$) и имидазолиевых солей трифторметилсульфоновой кислоты на поверхности кремнезема.⁶⁷ В качестве ИЖ авторы использовали четыре имидазолиевые соли с уменьшающейся полярностью:



В работе приведены экспериментальные данные, подтверждающие формирование пространственных палладиевых структур в тонкой поверхностной пленке ИЖ.

Показано, что адсорбция молекул ИЖ на поверхности кремнезема сопровождается уменьшением текучести катионов имидазолия. Образцы, приготовленные растворением $[\text{Pd}(\text{dppf})](\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$ и $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ в исходных ИЖ, характеризовались большей вязкостью, чем исходные ИЖ.

Авторы работы⁶⁸ сообщают о модифицировании поверхности НЧ металлов хлоридом 1-метил-3-[3-(триметоксисилил)пропил]имидазолия (ИЖ **18**) с целью придания им полезных свойств. Так гидрофильные НЧ золота после модификации ИЖ **18** приобретают гидрофобность при обработке водным раствором HPF_6 . Немодифицированные наночастицы оксида железа, использующиеся как контрастное вещество для магнитно-резонансной томографии при диагностике болезней печени, после модификации ИЖ **18** могут быть применены для диагностики заболеваний других органов. Авторы обращают внимание на тот факт, что это первое исследование по применению ИЖ *in vivo*. Модифицированные НЧ оксида железа были получены в соответствии со схемой, представленной на рис. 9.

При добавлении 0.5 М водного раствора бис(трифторметилсульфонил)имида калия к водной дисперсии наночастиц Fe_3O_4 в ИЖ **18**, происходит немедленное осаждение наночастиц оксида железа. Анион удаляется при отмывке 1 М раствором NaCl. Токсичность продукта НЧ- Fe_3O_4 /ИЖ **18** была оценена *in vitro* и *in vivo*. Исследования не обнаружили значимых различий между токсикологическими характеристиками НЧ- Fe_3O_4 /ИЖ **18** и контрастным веществом Resovist®. Авторы обращают внимание на еще одну потенциально перспективную область использования модифицированных наночастиц оксида железа. Они могут быть полезны как матрицы для сбора ДНК.

В работе⁶⁹ аналогичный подход был применен для модификации свойств оксида железа с целью получения гибридных материалов.

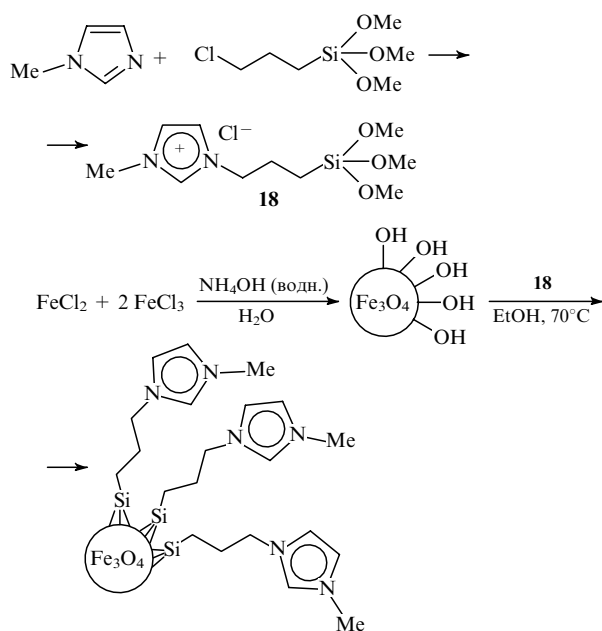


Рис. 9. Схема синтеза модифицированных нанокомпозитов Fe_3O_4 .⁶⁸

VI. Синтез высокодисперсных полимеров

В серии работ^{70–75} изучена возможность синтеза высокодисперсных полимерных форм фосфора (модифицированного красного фосфора) с заданными свойствами.

При исследовании радиационной полимеризации белого фосфора (БФ) в неполярных средах (бензоле, галогенуглеводородах, гексане) авторы работы⁷⁰ показали, что в таких процессах образуются высокодисперсные фосфорсодержащие полимеры микронных размеров с рядом полезных свойств (высокой термостабильностью, низким фосфиновыделением и т.д.).

В работе⁷¹ обнаружено, что при введении в реакционные смеси БФ – ДМСО, БФ – бензол – ДМСО ионной жидкости **15** 100%-ная конверсия по белому фосфору достигается уже при поглощенной дозе 20 кГр. Наблюдаемое увеличение скорости полимеризации фосфора в присутствии ИЖ, вероятно, является следствием образования комплекса $[\text{P}_4\text{--ИЖ}]$.⁷² Авторами показано, что оптимальной реакционной средой для полимеризации БФ является система бензол – ДМСО – ИЖ, в которой происходит структурирование компонентов реакционной системы, приводящее к их агрегации с образованием наноструктур.

Исследовано влияние структуры ионных жидкостей на кинетику процесса полимеризации БФ. Для ионных жидкостей $[\text{Bu}^n\text{MeIm}]^+\text{X}^-$ ($\text{X}^- = \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-$ и CF_3SO_3^-) в диапазоне отношений $[\text{ИЖ}]_0 : [\text{P}_4]_0 = 0\text{--}45$ при переходе $\text{BF}_4^- \rightarrow \text{PF}_6^- \rightarrow \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ наблюдается смещение положения максимума эффективных констант в сторону увеличения относительного содержания ИЖ, т.е. наибольшее изменение величины эффективной константы наблюдается для $[\text{Bu}^n\text{MeIm}]\text{O}_3\text{SCF}_3$. Полученные зависимости эффективных констант от соотношения $[\text{ИЖ}]_0 : [\text{P}_4]_0$ для ИЖ с разными катионами, но одинаковым анионом свидетельствуют об участии в процессе и катионной части ИЖ.

Имидазолиевые и фосфониевые ИЖ способствуют формированию наноразмерных частиц полимерного фосфора, влияют на состав продукта и повышают степень превраще-

ния и радиационно-химический выход фосфорсодержащих полимеров.^{74, 75}

Авторы работы⁷³ показали, что молекула P_4 в реакциях полимеризации ведет себя подобно олефинам, поэтому можно ожидать, что отмеченные выше закономерности будут характерны и для процессов полимеризации различных олефинов в присутствии ИЖ.

В работе⁷⁶ показано, что четыре амфифильных диблок-сополимера поли(бута-1,2-диена) с полиэтиленоксидом (PB – PEO), различающиеся содержанием полиэтиленоксида, в ИЖ **2** агрегируются в мицеллы. В зависимости от условий и состава диблок-сополимера могут быть получены различные мицеллярные структуры: сферическая мицелла, червеобразная мицелла и двухслойный пузырек. Наноструктуры мицелл непосредственно наблюдались с помощью криогенной ПЭМ и динамического светорассеяния. Растворы диблок-сополимеров PB – PEO в ИЖ **2** по сравнению с водными растворами этих же сополимеров проявляют некоторые особенности, например морфология мицелл не зависит от температуры в интервале 25 – 100°C.

В работе⁷⁷ изучена стабильность лиотропных жидких кристаллов неионогенных поверхностно-активных алкильных эфиров полиэтиленоксида C_nE_m с различной длиной алкильных цепей, образующихся в этиламмонийнитрате (ИЖ **19**). Авторы отмечают, что процессы самосборки жидкокристаллической мезофазы в ИЖ **19** полностью аналогичны наблюдаемым в воде. Единственным количественным отличием самосборки C_nE_m в ИЖ от их самосборки в воде является то, что для формирования жидкокристаллической мезофазы в этиламмонийнитрате необходимо наличие более длинных алкильных цепей в молекулах эфиров. Длинные алкильные группы способствуют самосборке C_nE_m в аммонийнитрате в объемные «сольвофобные» структуры.

Микроэмульсии, формирующиеся в системе ИЖ **6** – циклогексан – поверхностно-активное вещество Тритон X-100, изучены в работе⁷⁸. Эта система оказалась аналогичной водно-жировым микроэмульсиям. Данные по рассеянию нейтронов указывают на присутствие нанокapели ИЖ, диспергированных в циклогексане. Приводятся также данные о полимеризации микроэмульсий, содержащих ИЖ **6** (30 мас.%), стирол (47 мас.%) и ПАВ (бромид 1-(2-метилакрилоилоксиундецил)-3-метилимидазолия (23 мас.%)). В результате полимеризации были получены композитные мембраны ИЖ **6**/полистирол, микроструктуры которых были охарактеризованы различными методами. Мембрана, содержащая 5 мас.% ИЖ **6**, представляла собой «сплошную» полистирольную матрицу с вкраплениями капелек ИЖ **6** диаметром ~ 20 нм. Мембрана, содержащая 30 мас.% ИЖ **6**, состояла из отдельных доменов полистирола размером 15–25 нм и длинных сквозных каналов из молекул ИЖ (размером 15–25 нм). Обнаружено интересное явление — у основания некоторые каналы (домены ИЖ) имеют размер внутренних пор ~ 10 нм.

В работе⁷⁹ исследована агрегация катионного фторированного поверхностно-активного вещества FC-4 в ИЖ **2** и **6**. Найдено, что в ионных жидкостях поверхностная активность соединения FC-4 выше, чем других традиционных ПАВ. Анализ зависимости величины поверхностного натяжения от температуры показал, что формирование агрегатов FC-4 в ИЖ **6** при температурах выше 30°C управляется энтальпией, подобно тому как это происходит с мицеллами ПАВ в водном растворе. Результаты термодинамических исследований и ЯМР ^1H показали, что молекулы FC-4 в ИЖ **6** формируют мицеллы, в то время как в ИЖ **2** они образуют

наноклапты. Формирование мицелл в ИЖ 6 обусловлено сольвофобными взаимодействиями между цепями молекул FC-4 (аналогично гидрофобным взаимодействиям в водном растворе). Изучение процессов самосборки FC-4 в ионных жидкостях с различной гидрофильностью позволяет лучше понять механизм самосборки поверхностно-активных веществ в различных ионных жидкостях.

Ряд работ (см., например, работы^{80–82}) посвящен применению ИЖ в классических процессах полимеризации. Так, в статье⁸⁰ сообщается об использовании ИЖ 2 в качестве среды для синтеза НЧ полиметилметакрилата в реакции полимеризации, инициированной пероксидом бензоила. В работе⁸¹ описан электрохимический синтез трубчатых структур полианилина в ИЖ 2, содержащей 1 моль·л⁻¹ трифторуксусной кислоты. Нанотрубки осаждали на модифицированном стекле при комнатной температуре. Трубчатые структуры полианилина диаметром 120 нм исследовали методом растровой электронной микроскопии. Найдено, что образующийся в ИЖ полианилин обладает проводимостью. Варьирование ИЖ позволяет управлять проводимостью полианилина. В работе⁸² описан интересный пример получения наноструктурированных проводящих полимерных материалов — полипиррола и поли(*N*-метилпиррола) — в магнитном тетрафторферрате 1-(*n*-бутил)-3-метилимидазолия (ИЖ 20). Авторы полагают, что предложенный ими метод синтеза позволит получать различные наноразмерные проводящие полимерные материалы через простую самосборку мономеров в ИЖ 20. В данном методе синтеза ИЖ 20 играет роль катализатора, легирующего вещества и растворителя одновременно.

Синтезированные при комнатной температуре НЧ полипиррола имели размер 50–100 нм и почти сферическую форму. С увеличением температуры размер НЧ увеличился (приблизительно до 700 нм при 80°C). Изменение концентрации реагентов и времени полимеризации не оказывало влияния на характеристики полимерных форм. По мнению авторов, в данном случае растворы ИЖ 20 действуют как жидкофазная матрица. Интересно, что самоорганизованные наноструктуры (сферические частицы) проводящего полимера формировались без воздействия магнитного поля. В присутствии магнитного поля наблюдалось образование нанотрубок. Авторы отмечают, что это первый пример получения нанотрубок с использованием процесса самосборки. Показано, что НЧ полипиррола способны выстраиваться вдоль силовых линий внешнего магнитного поля. Таким образом, внешнее магнитное поле воздействует на эти локальные структуры и, следовательно, на конечную структуру полимера. По мнению авторов, магнитные ионные жидкости — новые перспективные растворители для синтеза π -электронных сопряженных полимеров.

* * *

Представленный в обзоре материал иллюстрирует многообразие потенциальных возможностей использования ионных жидкостей для синтеза нанобъектов различной физико-химической природы. Практически все известные ИЖ хорошо охарактеризованы. Их низкая токсичность, высокая растворяющая способность, высокая термическая и радиационная устойчивость и другие характеристики позволяют отнести ИЖ к «зеленым» растворителям. Рынок коммерчески доступных ИЖ постоянно расширяется.

Возможность «настройки» структуры и физико-химических свойств ИЖ под конкретный процесс синтеза нанобъектов обуславливает расширение области их

применения. Следует, однако, отметить, что исследования по синтезу нанобъектов с использованием ИЖ находятся на стадии первичного накопления данных, которые в настоящий момент позволяют делать только предварительные прогнозы о влиянии природы и строения ИЖ на закономерности формирования и стабилизации наноструктур.

Литература

1. В.В.Луниин, Е.С.Локтева. *Зеленая химия в России*. (Под ред. В.В.Лунина, П.Тундо, Е.С.Локтевой). Изд-во Моск. ун-та, Москва, 2004
2. P.T.Anastas. In *Clean Solvents, Alternative Media for Chemical Reactions and Processing*. (ACS Symp. Ser. Vol. 819). (Eds M.A.Abraham, L.Moens). American Chemical Society, Washington, DC, 2002. P. 1
3. M.Koel, K.Mihkel. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, **49**, 145 (2000)
4. P.Walden. *Bull. Acad. Impér. Sci.*, **8**, 405 (1914)
5. Пат. 1943176 США (1934)
6. F.H.Hurley, T.P.Wier. *J. Electrochem. Soc.*, **98**, 207 (1951)
7. T.Welton. *Chem. Rev.*, **99**, 2071 (1999)
8. K.Tsunashima, M.Sugiya. *Electrochem. Commun.*, **9** (2007)
9. K.Tsunashima, M.Sugiya. *Electrochemistry*, **75** (2007)
10. Л.А.Асланов. *Ионные жидкости в ряду растворителей*. (Под ред. Л.А.Асланова, М.А.Захарова, Н.Л.Абрамычевой). Изд-во Моск. ун-та, Москва, 2005
11. J.S.Wilkes, M.J.Zaworodtko. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 965 (1992)
12. M.Moreno-Maas, R.Pleixats. *Acc. Chem. Res.*, **36**, 638 (2003)
13. M.T.Reetz, R.Breinbauer, K.Wanninger. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 4499 (1996)
14. R.R.Deshmukh, R.Rajagopal, K.V.Srinivasan. *Chem. Commun.*, 1544 (2001)
15. L.Xu, W.Chen, J.Xiao. *Organometallics*, **19**, 1123 (2000)
16. V.Calo, A.Nacci, A.Monopoli, S.Laera, N.Cioffi. *J. Org. Chem.*, **68**, 2929 (2003)
17. C.W.Scheeren, G.Machado, J.Dupont, P.F.P.Fichtner, S.R.Teixeira. *Inorg. Chem.*, **42**, 4738 (2003)
18. D.Astruc. *Inorg. Chem.*, **46**, 1884 (2007)
19. D.Zhao, Z.Fei, T.J.Geldbach, R.Scopelliti, P.J.Dyson. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 15876 (2004)
20. F.Bernardi, M.C.M.Alves, C.W.Scheeren, J.Dupont, J.Morais. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **156–158**, 186 (2007)
21. Y.-H.Zhu, C.Koh, T.P.Ang, A.Emi, W.Monalisa, L.K.-J.Louis, N.S.Hosmane, J.A.Maguire. *Inorg. Chem.*, **47**, 5756 (2008)
22. L.S.Ott, M.L.Cline, M.Deetlefs, K.R.Seddon, R.G.Finke. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 5758 (2005)
23. G.S.Fonseca, A.P.Umpierre, P.F.P.Fichtner, S.R.Teixeira, J.Dupont. *Chem. – Eur. J.*, **9**, 3263 (2003)
24. Y.-H.Zhu, E.Widjaja, S.Lo Pei Sia, W.Zhan, K.Carpenter, J.A.Maguire, N.S.Hosmane, M.F.Hawthorne. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 6507 (2007)
25. M.H.G.Prechtl, M.Scariot, J.D.Scholten, G.Machado, S.R.Teixeira, J.Dupont. *Inorg. Chem.*, **47**, 8995 (2008)
26. B.Leger, A.Denicourt-Nowicki, H.Olivier-Bourbigou, A.Roucoux. *Inorg. Chem.*, **47**, 9090 (2008)
27. M.A.Gelesky, A.P.Umpierre, G.Machado, R.R.B.Correia, W.C.Magno, J.Morais, G.Ebeling, J.Dupont. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 4588 (2005)
28. F.-H.Yen, C.-C.Tai, J.-F.Huang, I.-W.Sun. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 5215 (2006)
29. E.Redel, R.Thomann, C.Janiak. *Inorg. Chem.*, **47**, 14 (2008)
30. H.Zhang, H.Cui. *Langmuir*, **25**, 2604 (2009)
31. Y.Jin, P.Wang, D.Yin, J.Liu, L.Qin, N.Yu, G.Xie, B.Li. *Colloid Surf. A*, **302**, 366 (2007)
32. H.Itoh, K.Naka, Y.Chujo. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 3026 (2004)
33. J.Dupont, G.S.Fonseca, A.P.Umpierre, P.F.P.Fichtner. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 4228 (2002)

34. E.T.Silveira, A.P.Umpierre, L.M.Rossi, G.Machado, J.Morais, G.V.Souares, I.L.R.Baumvol, S.R.Teixeira, P.F.P.Fichtner, J.Dupont. *Chem. – Eur. J.*, **10**, 3734 (2004)
35. Y.-J.Zhu, W.-W.Wang, R.-J.Qi, X.-L.Hu. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 1410 (2004)
36. F.Endres, M.Bukowski, R.Hempelmann, H.Natter. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 3428 (2003)
37. A.I.Bhatt, A.Mechler, L.L.Martin, A.M.Bond. *J. Mater. Chem.*, **17**, 2241 (2007)
38. H.-J.Chen, S.-J.Dong. *Langmuir*, **23**, 12503 (2007)
39. G.-T.Wei, Z.Yang, C.-Y.Lee, H.-Y.Yang, C.R.C.Wang. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 5036 (2004)
40. H.S.Schrekker, M.A.Gelesky, M.P.Stracke, C.M.L.Schrekker, G.Machado, S.R.Teixeira, J.C.Rubim, J.Dupont. *J. Colloid Interface Sci.*, **316**, 189 (2007)
41. K.-S.Kim, D.Dembereinyamba, H.Lee. *Langmuir*, **20**, 556 (2004)
42. S.Gao, H.Zhang, X.Wang, W.Mai, C.Peng, L.Ge. *Nanotechnology*, **16**, 1234 (2005)
43. Y.Jiang, Y.-J.Zhu. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 4361 (2005)
44. Y.Jiang, Y.-J.Zhu, G.-F.Cheng. *Cryst. Growth Des.*, **6**, 2174 (2006)
45. Y.Che, Q.Yang, L.Guo, Q.Wang, T.Ji, Y.Deng. In *The 6th International Conference on Materials Processing, Properties and Performance (MP³-2007)*. Beijing, China, 2007. P. 25
46. K.Yoo, H.Choi, D.D.Dionysiou. *Chem. Commun.*, 2000 (2004)
47. Y.Zhou, M.Antonietti. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 14960 (2003)
48. W.Zheng, X.Liu, Z.Yan, L.Zhu. *ACS Nano*, **3**, 115 (2009)
49. I.Mukhopadhyay, W.Freyland. *Langmuir*, **19**, 1951 (2003)
50. P.Wang, S.M.Zakeeruddin, P.Comte, I.Exnar, M.Grtzel. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 1166 (2003)
51. L.Wang, L.Chang, B.Zhao, Z.-Y.Yuan, G.-S.Shao, W.-J.Zheng. *Inorg. Chem.*, **47**, 1443 (2008)
52. J.Wang, J.-M.Cao, S.-G.Deng, H.-M.Ji, B.-Q.Fang, H.-Y.Wang, J.Tao. In *Book of Abstracts of the 228th ACS National Meeting*. Philadelphia, PA, 2004. P. 562
53. A.Thirumurugan, C.N.R.Rao. *Cryst. Growth Des.*, **8**, 1640 (2008)
54. J.-M.Ma, X.Liu, Y.Wu, P.Peng, W.-J.Zheng. *Cryst. Res. Technol.*, **43**, 1052 (2008)
55. A.Thirumurugan. *Bull. Mater. Sci.*, **30**, 179 (2007)
56. Y.Zhou, M.Antonietti. *Chem. Mater.*, **16**, 544 (2004)
57. K.Ueno, K.Hata, T.Katakabe, M.Kondoh, M.Watanabe. *J. Phys. Chem. B*, **112**, 9013, (2008)
58. K.Ueno, A.Inaba, M.Kondoh, M.Watanabe. *Langmuir*, **24**, 5253 (2008)
59. S.Letaief, T.Diaci, W.Pell, S.I.Gorelsky, C.Detellier. *Chem. Mater.*, **20**, 7136 (2008)
60. H.Zhang, G.Chen. *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 2905 (2009)
61. B.K.Price, J.L.Hudson, J.M.Tour. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 14867 (2005)
62. P.J.Boul, D.-G.Cho, G.M.A.Rahman, M.Marquez, Z.-P.Ou, K.M.Kadish, D.M.Guldi, J.L.Sessler. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 5683 (2007)
63. Y.-J.Zhang, Y.-F.Shen, J.-H.Li, L.Niu, S.Dong, A.Ivaska. *Langmuir*, **21**, 4797 (2005)
64. D.D.Lovingood, G.F.Strouse. *Nano Lett.*, **8**, 3394 (2008)
65. J.Lian, T.Kim, X.Liu, J.Ma, W.Zheng. *J. Phys. Chem. C*, **113**, 9135 (2009)
66. S.Zein El Abedin, F.Endres. *Acc. Chem. Res.*, **40**, 1106 (2007)
67. C.Sievers, O.Jimenez, T.E.Müller, S.Steuernagel, J.A.Lercher. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 13990 (2006)
68. A.Narita, K.Naka, Y.Chujo. In *Ionic Liquid Applications: Pharmaceuticals, Therapeutics and Biotechnology. (ACS Symp. Ser. Vol. 1038)*. America Chemical Society, Washington, DC, 2010. P. 103
69. A.Narita, K.Suzuki, K.Fukumoto, K.Naka, H.Ohno, Y.Chujo. In *Book of Abstract of the EURCHEM Conference on Molten Salts and Ionic Liquids*. Copenhagen, Denmark, 2008. P. B88
70. Н.П.Тарасова, Г.В.Надьярных, В.В.Костиков, В.Н.Чистяков, Ю.В.Сметанников. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **38**, 1467 (1996)
71. N.P.Tarasova, Yu.V.Smetannikov, I.M.Artemkina, A.S.Vilesov. In *Book of Abstracts of the 42nd World Chemistry Congress. Chemistry Protecting Health, Natural Environment and Cultural Heritage*. Turin, Italy, 2007. P. 128
72. Н.П.Тарасова, Ю.В.Сметанников, И.М.Артемкина, И.А.Лавров, М.А.Синайский, В.И.Ермаков. *Докл. АН*, **410**, 640 (2006)
73. N.P.Tarasova, Yu.V.Smetannikov, D.E.Polyansky. In *Green Industrial Applications of Ionic Liquids. (NATO Sci. Ser. II, Vol. 92)*. (Eds R.D.Rodgers, K.R.Seddon, S.Volkov). Kluwer Academic Publ., Dordrecht, 2003. P. 537
74. N.P.Tarasova, Yu.V.Smetannikov, A.S.Vilesov, A.A.Zanin. *Pure Appl. Chem.*, **81**, 2014 (2009)
75. N.P.Tarasova, Yu.V.Smetannikov, I.M.Artemkina, A.S.Vilesov. *Phosphor., Sulfur. Silicon Relat. Elem.*, **183**, 586 (2008)
76. Y.Y.He, Z.B.Li, P.Simone, T.P.Lodge. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 2745 (2006)
77. M.U.Araos, G.G.Warr. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 14275 (2005)
78. S.-M.Yu, F.Yan, X.-W.Zhang, J.You, P.Wu, J.-M.Lu, Q.-F.Xu, X.-W.Xia, G.Ma. *Macromolecules*, **41**, 3389 (2008)
79. N.Li, S.Zhang, L.Zheng, J.Wu, X.Li, L.Yu. *J. Phys. Chem. B*, **112**, 12453 (2008)
80. H.Zhang, K.Hong, J.W.Mays. *Macromolecules*, **35**, 5738 (2002)
81. D.Wei, C.Kvarnstrom, T.Lindfors, A.Ivaska. *Electrochem. Commun.*, **8**, 1563 (2006)
82. J.-Y.Kim, J.-T.Kim, E.-A.Song, Y.-K.Min, H.-O.Hamaguchi. *Macromolecules*, **41**, 2886 (2008)

IONIC LIQUIDS IN THE SYNTHESIS OF NANOOBJECTS

N.P.Tarasova, Yu.V.Smetannikov, A.A.Zanin

Institute of Chemistry and Problems of Sustainable Development

D.I.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

9, Miusskaya pl., 125047 Moscow, Russian Federation, Fax +7(499)973–2419

Data on the usage of the novel green solvents, ionic liquids, in the synthesis of nanoobjects and their stabilization are considered. The information is structured according to the resulting products of the synthetic processes: nanoparticles of noble metals, nanoparticles of non-metals, nanoparticles of metal oxides and chalcogenides, nanocomposites, and highly dispersed polymers. The conclusion is made that the ionic liquids might determine the structure and the properties of the nanoobjects, thus opening new fundamental and technological horizons in nanochemistry.

Bibliography — 82 references.

Received 17th March 2010