

Теоретическая и Экспериментальная Химия

Научный журнал ♦ Основан в апреле 1965 г. ♦ Выходит 1 раз в 2 месяца

ТОМ 51, № 2, 2015

УДК 678.82:661.857:544(14+77)

Получение, структура и свойства гибридных полимерных композитов, содержащих кластеры и наночастицы серебра

А. Л. Толстов

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Харьковское шоссе, 48, Киев 02160, Украина. E-mail: tolstov.aleksandr@rambler.ru

Рассмотрены основные методы получения Ag-содержащих полимерных композиционных наносистем и закономерности формирования их гибридной структуры. Особое внимание уделено новому классу Ag-содержащих гибридных систем — органо-неорганическому координационным полимерам, получаемым самоорганизацией комплексных соединений серебра. Показана возможность взаимного влияния компонентов на структуру и свойства гибридных композитов.

Ключевые слова: гибридные материалы, полимеры, кластеры и наночастицы серебра, структура, свойства.

Современные тенденции в развитии химической науки и материаловедения направлены на создание новых материалов с улучшенными характеристиками. К таким материалам относятся полимерные композиты с гибридной структурой. Интерес к ним вызван как сочетанием свойств, характерных для каждой из составляющих (неорганической и органической) систем [1—3], так и в некоторых случаях появлением уникальных характеристик, обусловленных специфичностью их структуры [4]. С точки зрения современной науки гибридные органо-неорганические материалы образуются при совмещении компонентов различной химической природы на молекулярном или наноуровне посредством образования химических (ковалентных и нековалентных — водородных, донорно-акцепторных) или более слабых физических (ван-дер-ваальсовых, электроста-

тических) связей [5]. При этом особое внимание уделяется стабильности нанодисперсных составляющих, обусловленной взаимодействием между нанофазой и стабилизаторами разной природы и функциональности [6]. Интерес к гибридным полимерным композиционным материалам (в том числе нанокомпозитам, по своей природе *a priori* являющимся гибридными системами), содержащим серебро, обусловлен комплексом свойств самой матрицы, имеющей во многих случаях гибридную структуру, свойствами серебра в ионной и нанодисперсной форме и новыми свойствами материалов в связи с появлением гибридных структур полимер — Ag [7, 8]. Особый интерес для современной науки представляют бионанокомпозиты на основе биополимеров и наночастиц серебра (НС), характеризующиеся специфичными физико-химическими

свойствами, в частности электро- и фотохимическими, каталитическими, в высокой мере зависящими от размера и полидисперсности нанофазы [9, 10], и биологической активностью, вызванной как ионизацией атомов металла в присутствии H_2O/O_2 , так и взаимодействиями между поверхностью НС и функциональными группами биомолекул различного типа [11].

Принимая во внимание важную роль полимерной матрицы в формировании основных структурных характеристик и свойств серебросодержащих гибридных систем, целесообразным является классификация таких материалов по их химической структуре.

Композиты с наночастицами серебра (НС), диспергированными в полимерной матрице гибридной структуры. Главной отличительной особенностью таких материалов является предварительный синтез гибридной полимерной матрицы, строящейся за счет образования химических связей между органической и неорганической составляющими с последующим введением в систему НС (синтез которых может осуществляться методами как *in situ*, так и *ex situ*).

Гибридные системы с органической полимерной матрицей. К таким наносистемам относятся традиционные нанокомпозиты, состоящие из полимерной матрицы органической природы и диспергированных в ней НС. Необходимо отметить, что такие наноматериалы, наряду с НС, могут содержать и другую высокодисперсную фазу (например, кремнеземные и углеродные наполнители, биомакромолекулы в глобулярной форме и др.), что существенно усложняет их структуру, а на конечные свойства таких наносистем влияет взаимодействие как между НС (или другим нанодисперсным компонентом) и органической матрицей, так и между нанодисперсными фазами нанокомпозитов.

Серебросодержащие координационные полимеры. Относительно новый класс гибридных полимерных систем, образующихся при самоорганизации ряда серебросодержащих координационных соединений в полимерные структуры, в которых отмечается наличие связей металл — металл, что способствует образованию кластеров серебра различной сложности и придает наносистемам характерные свойства (люминесценцию, высокую электропроводность).

В работе представлены основные методы получения Ag-содержащих композиционных наносистем, формирование гибридной структуры которых происходит за счет взаимодействия между неорганической и органической составляющими материалов. Рассмотрены особенности их химической и фазовой структуры, а также их основные свойства, обуславливающие перспективу их возможного применения.

Композиты с НС, диспергированными в полимерной матрице гибридной структуры

Композиционные полимерные системы с НС, диспергированными в гибридной полимерной матрице, являются распространенным типом Ag-содержащих гибридных материалов. Среди методов их получения наибольшее применение получили золь-гель синтез и полимеризационные методы, позволяющие эффективно формировать матрицу гибридного типа [12].

Золь-гель метод использовали при получении многослойных гибридных композитов аминированный ПЭТ/ TiO_2 /хитозан/гепарин, в объеме которых термоиницированным восстановлением Ag^+ в атмосфере N_2 формировали НС, что придает материалу высокую бактерицидную активность [13]. Подобным образом получены покрытия на основе $Si(OC_2H_5)_4$, НС и поливинилового спирта (ПВС) в качестве восстановителя [14]. Кроме того, при формировании Ag-содержащих гибридных систем можно использовать восстановительные свойства низко- [15] и высокомолекулярных гидридов [16, 17], —ОН- и —СООН-функционализированных полимеров [18]. Композиты, полученные на основе ПВС, $H_2N(CH_2)_3Si(C_2H_5O)_3$ и НС, после иммобилизации клеток *Trichosporon cutaneum R57* обладают улучшенной способностью сорбировать ионы Mn^{2+} [19]. Введение фермента амилазы в поверхностный слой таких систем позволяет им катализировать реакцию гидролиза крахмала в широком диапазоне pH [20]. Аминогруппы в структуре гибридных материалов способствуют иммобилизации белковых макромолекул и НС на поверхности композитов [20, 21].

При восстановлении Ag^+ в гибридной матрице, полученной золь-гель методом из $Si(OC_2H_5)_4$, полиэдрального олигомерного силесквioxсана (ПОСС), функционализированного ПЭГ, и триблоксополимера поли(*n*-диоксанон- ϵ -капролактон)-ПЭГ-поли(*n*-диоксанон- ϵ -капролактон), образуются нанокомпозиты, в которых ПОСС-(ПЭГ)₈ играет роль компатибилизатора неорганической ($SiO_2/НС$) и органической (блоксополимер) составляющих [22]. Композиты характеризуются люминесценцией с максимумами при 318 и 631 нм ($\lambda_{экс} = 250$ нм), обусловленной электронными переходами на границе $SiO_2/НС$.

В работе [23] высокостабильные гибридные системы получали восстановлением Ag^+ в матрице сополимера на основе 3-(триметоксисил)пропилметакрилата (ТСМ) и $Ti(OCH_3)_4$. Изменение структуры гибридной матрицы при ее синтезе из $Zr(OCH_3)_4$ и политетраметилгликоля (ПТМГ) ухудшает ее стабилизирующую активность по отношению к НС, что ведет к росту их размеров с 4—6 до 20—80 нм [24]. Несмотря на это, нано-

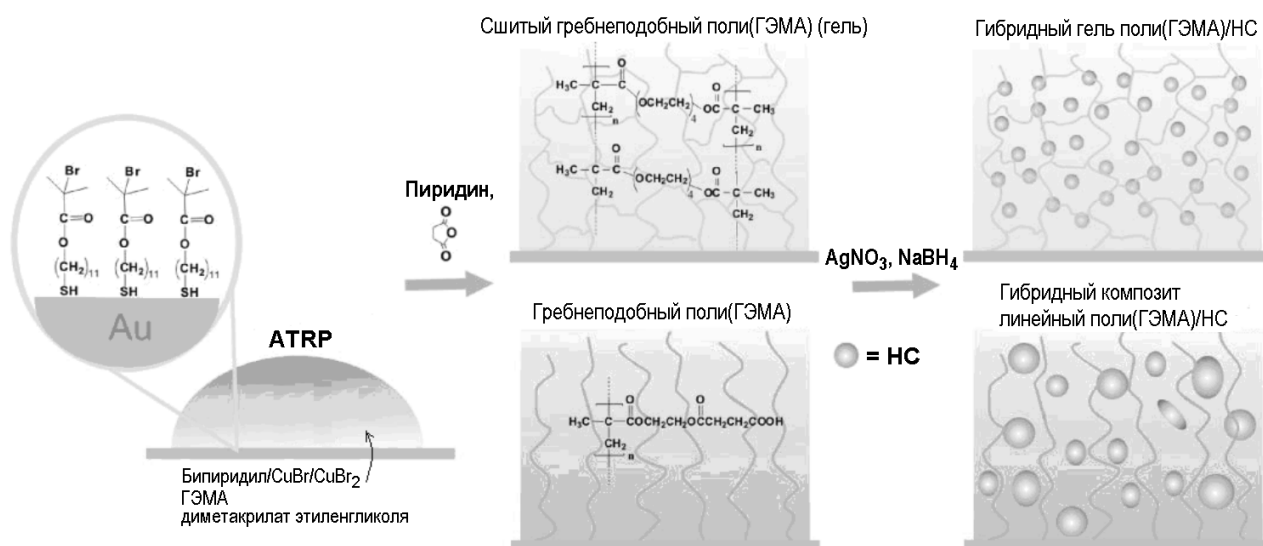


Рис. 1. Схема синтеза гибридных покрытий поли(ГЭМА)/НС с различной структурой матрицы. Перепечатано с разрешения [35]. Copyright © 2010, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, Weinheim.

композиты обладают хорошей атмосферостойкостью, бактери- и фунгицидными свойствами, а гибридные волокна, полученные термоиницированным восстановлением Ag^+ в матрице сополимера на основе $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ и ТСМ, могут катализировать реакцию восстановления красителя метиленового голубого (МГ) [25].

Метод реакционного формования активно используется при формировании гибридных систем. При ультразвуковой обработке смеси бензидина, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ и AgNO_3 получали композиты полибензидин/ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ /НС, сенсорная чувствительность которых к ионам HalO_3^- ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) составляет $(0,086—1,66) \cdot 10^{-6}$ моль [26]. Аналогичным способом при использовании анилина (Ан) можно получить сенсоры H_2O_2 с чувствительностью $\sim 0,75 \cdot 10^{-6}$ моль [27]. Гибридная структура композитов также образуется при отверждении сополимера $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, 3-(глицидилоксипропил)триметоксисилана и $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ в присутствии ПЭГ и AgNO_3 [28]. Изменяя состав гибридных материалов, можно регулировать их оптические (показатель преломления n в пределах 1,475—1,710) и каталитические (в реакциях алкинирования трифторметилкетонов и ароматических альдегидов в водной среде) свойства [17, 28].

Фотополимеризацией фенилмалеимидсодержащего триалкоксисилана (ФМТЭС) и полиуретанакрилата на основе полидиметилсилоксандиола (ПДМС) в присутствии НС с последующим гидролизом получали гибридные системы с регулируемой гидрофобностью, термостабильностью и бактерицидной активностью [29]. Материалы со сходным комп-

лексом свойств получали фотополимеризацией золя, полученного из ПДМС с концевыми триэтоксисилильными группами и ТСМ, алкилдиакрилата и ПДМС-содержащего полиуретанакрилата [30]. Соплимеризацией полиуретанакрилата с золем ТСМ в присутствии НС получали нанокompозиты, механические свойства, термо- и химическая стабильность которых сильно зависят от содержания неорганической фазы [31]. Фотоиницированной полимеризацией N-винилпирролидона (ВП), $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$, олигоуретанакрилата и золя, полученного гидролизом ТСМ и бис-[(4-β-гидроксиэтоксифенил)метилфосфиноксид карбамата с концевыми $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ -группами (золь-гель синтез матрицы широко применяется при формировании композитов такого типа [32]), в присутствии НС получены гибридные системы с улучшенными механическими и бактерицидными свойствами, гидрофильностью и высокой термостабильностью [33]. Композиты, полученные сополимеризацией метакриловой кислоты (МАК), дивинилбензола и НС, модифицированных ТСМ, с использованием метода молекулярного импринтинга, обладают сенсорной чувствительностью к 4-меркаптобензойной кислоте, достигающей 10^{-15} моль [34].

Для получения гибридных материалов активно используются методы контролируемой полимеризации. Модифицирование поверхности золота бифункциональным инициатором $\text{HS}(\text{CH}_2)_{11}\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ позволяет использовать метод радикальной полимеризации с переносом атома (АТРП) для прививки слоя гидрогеля поли(2-гидроксиэтилметакрилата) (поли(ГЭМА)) как эффективного сорбента НС и

получать гибридные наносистемы с высокой термо- и электропроводностью, прочностью, бактерицидной и сенсорной активностью (рис. 1) [35]. Авторы установили, что размер НС и свойства систем можно изменять, варьируя степень сшивки поли(ГЭМА). Прививка поли(ГЭМА) на поверхность стеклянной мембраны и последующая иммобилизация НС придают композиту каталитическую активность в реакции восстановления 4-нитрофенола (4НТ) [36]. Аналогичным образом получали композиты при использовании в качестве полимерной составляющей полиэлектролитов с группами $-\text{N}(\text{R})_3^+$, $-\text{COOH}$ и $-\text{SO}_3\text{H}$ [37]. Наличие четвертичного азота в структуре макромолекул увеличивает бактерицидную активность композитов, а цвиттер-ионная природа полимеров обеспечивает стойкость к образованию бактериальных биопленок.

В качестве дополнительных компонентов неорганической природы при синтезе гибридных систем, содержащих НС, широко применяются углеродные наполнители [38—41]. При восстановлении ионов Ag^+ в дисперсии многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), стабилизированных блоксополимером ПЭГ-олигоимид, образуются электроактивные нанокомпозиты, в которых агрегация НС и структурирование матрицы при повышенной температуре способствуют проявлению мостикового эффекта между частицами гибридного наполнителя МУНТ-НС и уменьшают удельное сопротивление R с $2,1 \cdot 10^5$ до $2,0 \cdot 10^{-1}$ Ом·см [42]. Дополнительное введение в такие системы нанокристаллического TiO_2 придает им фотокаталитические свойства [43].

Фотокаталитически активные гибридные системы формировали прививкой графена с иммобилизованными НС на сополимер стирола (Ст) и глицидилметакрилата [44]. Вместо сополимера для получения катализаторов было предложено использовать и углеродные микросферы [45]. Использование эпоксидного связующего для композитного наполнителя графен/нановолокна серебра обеспечивает образование электропроводящих гибридных систем с низким порогом перколяции НС (~10 % мас.) [46]. Ковалентное взаимодействие между функциональными группами на поверхности графена и эпоксидными группами матрицы способствует улучшению термо- и химической стойкости, а также росту механической прочности нанокомпозитов. Кроме того, гибридные нанокомпозиты на основе нановолокон серебра и графена обладают высокой стабильностью [47], оптической прозрачностью (81,5 % при 550 нм) и низким удельным сопротивлением ($R = 32,5$ Ом·см), близким к R электропроводящих стекол на основе твердых растворов $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ [48]. Полимеризацией допамина на сенсорном электроде, полученном

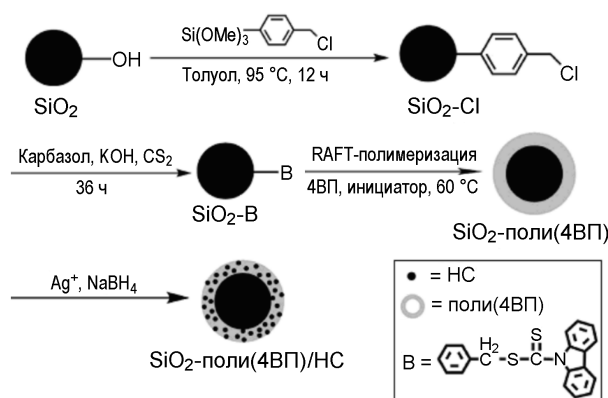


Рис. 2. Схема синтеза гибридных наночастиц со структурой ядро — оболочка на основе SiO_2 и поли(4ВП). Перепечатано с разрешения [52]. Copyright © 2010, American Chemical Society.

иммобилизацией НС на поверхности стеклоуглерода, модифицированного гемоглобином, синтезированы нанокомпозиты с высокой сенсорной активностью по отношению к H_2O_2 , чувствительность которых может достигать $3 \cdot 10^{-7}$ моль [49].

Полимеризация 4-винилпиридина (4ВП) по RAFT-механизму [50, 51] на поверхности частиц SiO_2 позволяет получать гибридные наносистемы типа ядро — оболочка (рис. 2) [52]. Высокое сродство азотсодержащих гетероциклов поли(4ВП) [52] и амидных групп полиакриламида (поли(ААм)) [53] к серебру обеспечивает эффективную иммобилизацию НС, образующихся при восстановлении Ag^+ в полимерном слое, на поверхности высокодисперсного SiO_2 . Гибридные композиты с бактерицидными свойствами могут быть получены и при гибридации НС, стабилизированных полистиролсульфоновой кислотой, с микрочастицами CaCO_3 [54].

Среди синтетических полимеров широко используются продукты полимеризации виниловых (в том числе акрилатных) мономеров. Сочетанием перспективных подходов контролируемой полимеризации и клик-химии были получены нанокомпозиты на основе наночастиц SiO_2 и N-изопропилакриламида (ИПААм) или 3-азидопропилакриламида [55]. После удаления «ядер» SiO_2 гибридных частиц образуются полимерные капсулы, в структуре которых формируются НС методом *in situ* (рис. 3). Градиент концентрации НС в термочувствительной полимерной оболочке нанокapsул является следствием разной плотности сшивки макроцепей вблизи внутренней и внешней поверхности полимерных структур, а стабильность наночастиц обусловлена их взаимодействием с амидными группами полимерной составляющей.

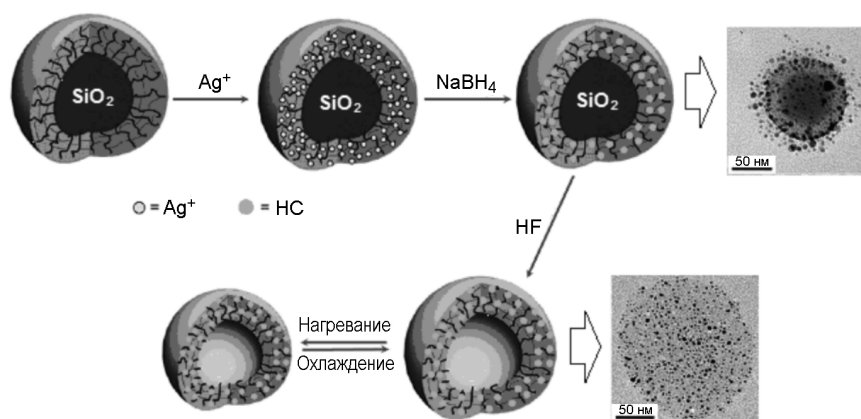


Рис. 3. Получение термочувствительных гибридных нанокapsул поли(ИПААМ)/НС. Перепечатано с разрешения [55]. Copyright © 2011, American Chemical Society.

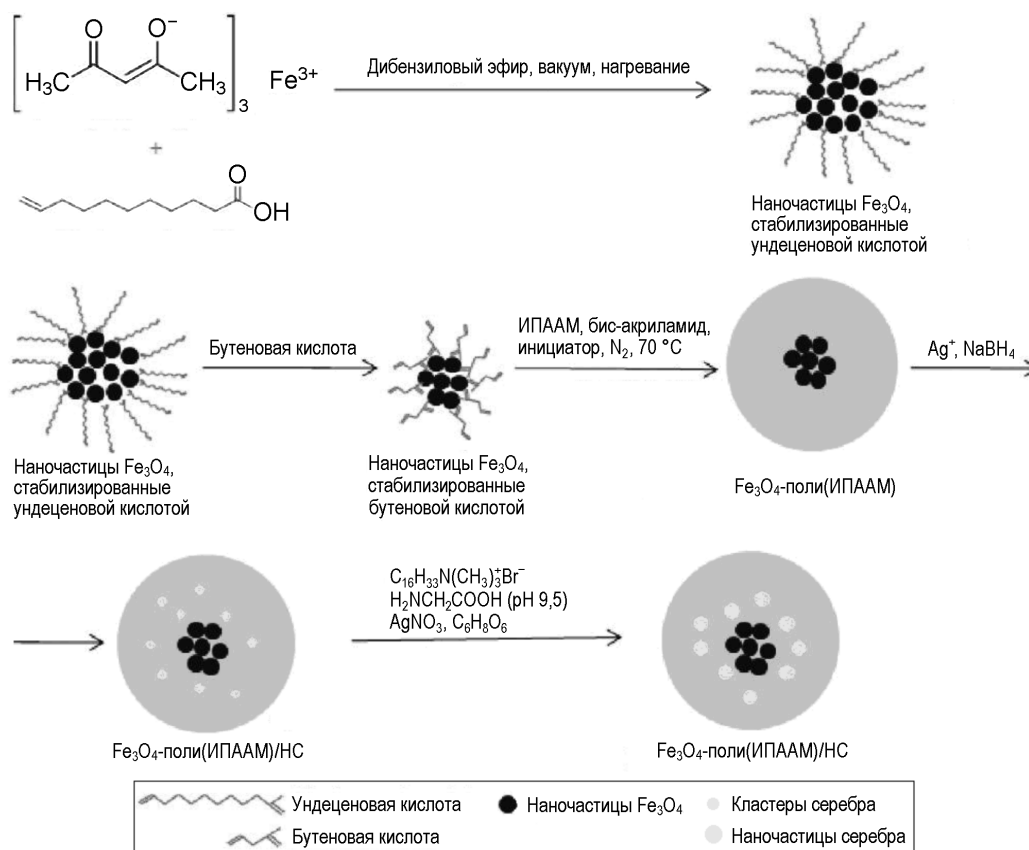


Рис. 4. Схема синтеза гибридных систем на основе наночастиц магнетита (Fe_3O_4) и серебра, иммобилизованных в матрице поли(ИПААМ). Перепечатано с разрешения [60]. Copyright © 2011, American Chemical Society.

Уникальное сочетание магнитных, химических, флуоресцентных, бактерицидных свойств и биосовместимости делает перспективными гибридные материалы на основе Fe_3O_4 и НС [56—58]. Восстановление Ag^+ на поверхности наночастиц Fe_3O_4 , модифицированных ПЭГ, обеспечивает образование высокодисперсных гибридных частиц

для использования в качестве бактерицидного наполнителя и биомаркеров в магнитно-резонансных исследованиях [56]. Дополнительная иммобилизация фермента липазы придает таким наносистемам каталитическую активность в реакции гидролиза липидов в широком диапазоне температур и рН [9, 58]. Полимеризацией ИПААм в присутствии Fe_3O_4 и

НС (рис. 4) получены гибридные сенсоры пентахлорфенола и 1-тионафталина, чувствительность которых можно регулировать, изменяя температуру среды [59, 60].

Гибридные системы с органической полимерной матрицей

Гибридные полимерные композиты, в которых НС используются в качестве неорганического компонента, являются самым распространенным типом гибридных материалов [61—63]. Для их получения используют природные и синтетические полимеры разнообразной структуры, а также при необходимости придания специфических свойств наночастицы Ag, Au, Pt или Pd [64—81].

Синтез НС в микрогеле поли(ИПААм)/карбоксиметилхитозан (МКХ), модифицированном малеиновой кислотой, позволяет получать гибридные катализаторы восстановления 4НТ [82]. Аналогичным методом получены композиты на основе незамещенного (ААм) (рис. 5) [83] и дизамещенного акриламида [63], а дополнительное введение в матрицу ионообменных составляющих позволяет эффективно регулировать содержание стабилизированных НС [83].

Морфологию и каталитическую активность композитов поли(ИПААм)/НС можно контролировать, изменяя степень сшивки матрицы [82, 84]. Скорость реакции восстановления 4НТ ($0,124\text{—}0,196\text{ л/м}^2\cdot\text{с}$) зависит как от температуры процесса (минимальная скорость реакции отмечена при достижении нижней критической температуры смещения поли(ИПААм) ($34\text{ }^\circ\text{C}$), при которой происходит дегидратация макроцепей полимерного гидрогеля), так и от размера НС [82]. Высокой термочувствительностью также обладает гибридный каталитически активный микрогель, полученный восстановлением Ag^+ в поверхностном слое частиц сополимера N-винилкапролактама и ацетилацетоксиэтилметакрилата (рис. 6) [85]. Температурная чувствительность плазмонных свойств данных систем свидетельствует об изменении характера взаимодействия НС с макроцепями полимера. В случае использования сополимера ИПААм, акриловой кислоты (АК) и 2-гидроксиэтилакрилата (ГЭА) данный эффект не наблюдается вследствие наличия функциональных групп с повышенным сродством к серебру ($-\text{COOH}$) и меньшей чувствительности полимерной матрицы к изменению температуры [86]. Наряду с амидными и карбоксильными функциональными группами [82, 86] в формировании гибридной структуры могут принимать участие концевые дитиоэфирные группы акрилатной матрицы, наличие которых связано с особенностями метода ее синтеза [87].

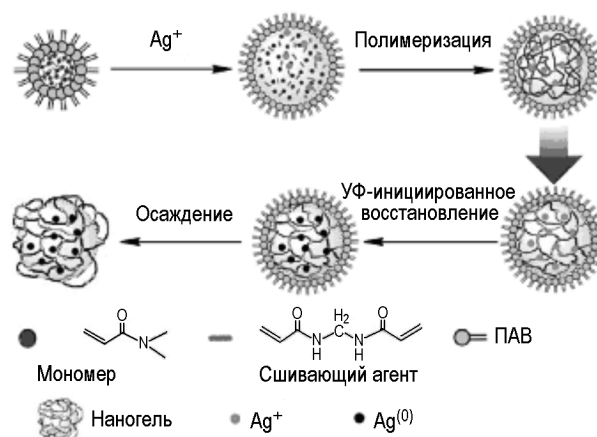


Рис. 5. Синтез серебросодержащих гибридных композитов на основе N,N-диметилакриламида методом обратной микроэмульсионной полимеризации. Перепечатано с разрешения [63]. Copyright © 2013, American Chemical Society.

При формировании гибридной структуры композитов на основе сшитого сополимера ИПААм и АК и НС отмечается сдвиг максимума полосы плазмонного резонанса (ПР) в длинноволновую область [88]. Набухание композитов в воде и увеличение pH среды смещает максимум полосы ПР в коротковолновую область, что свидетельствует о частичном разрушении их гибридной структуры. Чувствительность к pH, согласно результатам спектроскопии УФ- и видимого диапазонов и раман-спектроскопии, также отмечается для композитов с матрицей, обладающей структурой полувзаимопроникающих полимерных сеток (полу-ВПС) на основе сшитого поли(ИПААм) и линейной поли(АК) [89]. Системы, гидрофильность, УФ-абсорбционные и каталитические свойства которых зависят от температуры и pH среды, получены *in situ* при восстановлении Ag^+ в матрице сополимера ИПААм, метакриловой кислоты (МАК) и ААм [90]. Свойства таких гибридных материалов позволяют использовать их при изготовлении сенсоров с различным механизмом чувствительности [89, 90].

Использование интерполимерного комплекса поли(АК)/полиэтиленимин (ПЭИ) в качестве матрицы при радиационно-химическом синтезе НС показало, что взаимодействие $-\text{COO}^-$ -групп полимера с поверхностью НС ведет к образованию гибридных нанокompозитов [81]. Теоретические расчеты свидетельствуют, что в зависимости от электронной структуры атомов серебра изменяется фотоактивность комплексов, образующихся при взаимодействии $-\text{COO}^-$ -групп полимера и кластеров серебра [91].

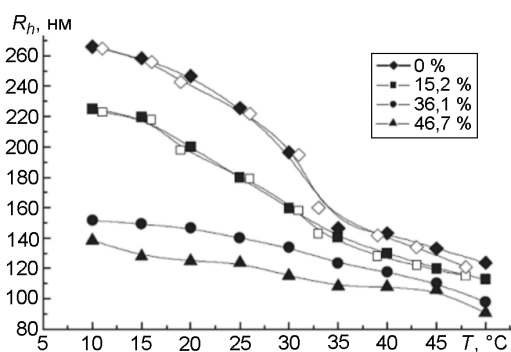


Рис. 6. Температурная зависимость гидродинамического радиуса частиц гибридного микрогеля на основе термочувствительного сополимера винилкапролактама и ацетоацетоксиэтилметакрилата и НС. Перепечатано с разрешения [85]. Copyright © 2006, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, Weinheim.

Гибридные композиты на основе сополимеров Ст и его производных также получили широкое распространение [34, 83, 84, 92—95]. Осаждением НС на поверхность микросфер поли(Ст), модифицированных ClSO_3H , получены нанокомпозиты, в которых стабилизация НС происходит за счет их взаимодействия с $-\text{SO}_3\text{H}$ -группами полимерной матрицы [92]. Фотохимическое восстановление Ag^+ (Pd^{2+}) в присутствии частиц поли(Ст) (или сополимера Ст и ИПААм), содержащих поли(метилфенилсилан), приводит к осаждению НС на поверхность полимера и образованию гибридных катализаторов восстановления 4НТ, активность которых уменьшается с увеличением размера частиц металла [93, 94]. Аналогичные материалы можно получать и прививкой полимера на поверхность НС [95, 96], однако их стабильность уменьшается даже при малых концентрациях НС ($>1\%$ мас.) [95].

Заметное влияние на структуру гибридных систем оказывает метод синтеза НС. Введение предварительно полученных НС в дисперсию частиц сополимера Ст и метакрилата ПЭГ (метод *ex situ*) не приводит к образованию гибридной структуры, а НС локализованы в пространстве между частицами полимера, тогда как в случае синтеза *in situ* происходит осаждение слоя НС на поверхность частиц полимера и формирование гибридной структуры композитов [97].

Процесс самоорганизации мицелл блоксополимеров поли(изопрен)-поли(АК), поли(Ст)-поли(4ВП), а также сополимера Ст и 4ВП при формировании гибридных систем исследовали в работе [98]. В слабополярных средах образование НС ведет к исчезновению мономолекулярных мицелл размером ~ 34 нм и появлению полимолекулярных мицелл размером ~ 120 нм, что свидетельствует об участии

НС в процессах межмолекулярной сшивки при синтезе наногибридных систем. Полимерные мицеллы также играют роль нанореакторов, и, изменяя их размер, можно контролировать морфологию образующихся НС [99]. При нанесении дисперсии гибридных частиц блоксополимер/НС на поверхность субстрата происходит их самоорганизация с образованием ячеистых покрытий, свойства которых зависят от концентрации полимера, состава среды и природы субстрата. Использование сополимеров различного строения и функциональности дает возможность контролировать морфологию НС, структуру и свойства гибридных композитов [98—100]. Например, высокое содержание силоксановых фрагментов в структуре блоксополимера поли(метилметакрилат) (поли(ММА))-ПДМС придает нанокомпозитам на его основе улучшенную гидрофобность и термостабильность, однако для придания материалам бактерицидной активности необходима высокая ($>7\%$ мас.) концентрация НС [101].

Новый способ регулирования морфологии гибридных систем, полученных осаждением НС на поверхность пленки блоксополимера поли(Ст)-поли(ММА), предложен в работе [79]. При УФ-облучении нанокомпозита поли(Ст)-поли(ММА)/НС, микрофазовая структура матрицы которого представляет собой цилиндрические домены поли(ММА) диаметром 20 нм, распределенные в непрерывной фазе поли(Ст), происходит фотодеструкция поли(ММА) и частичное удаление связанных с ним агрегатов НС. В данном случае показано, что во взаимодействии с НС принимают участие сложноэфирные группы фрагментов MMA, несмотря на то что энергия связи $\text{Ag}\cdots\text{ROOC}$ — достаточно мала [79, 101]. В зависимости от химического строения поли(ММА) и способа его получения в образовании гибридной структуры могут участвовать и другие функциональные группы. В частности, образование связи $\text{Ag}-\text{S}$ с прочностью >200 кДж/моль [102] отмечено при формировании композитов на основе НС и блоксополимера поли(Ст)-поли(ММА), модифицированного этилсульфидом [103] или поли(ММА), полученным *RAFT*-полимеризацией [70]. В последнем случае концевые дитиобензоатные группы (их наличие обусловлено использованием дитиоэфиров в качестве агентов передачи цепи) поли(ММА) [70, 104] подвергали полимераналогичному превращению путем взаимодействия с *n*-бутиламином с образованием полимера с концевыми $-\text{SH}$ -группами, имеющими высокое сродство к серебру. Такие гибридные системы характеризуются хорошими электропроводностью [79], оптическими [103] и бактерицидными [70, 103]

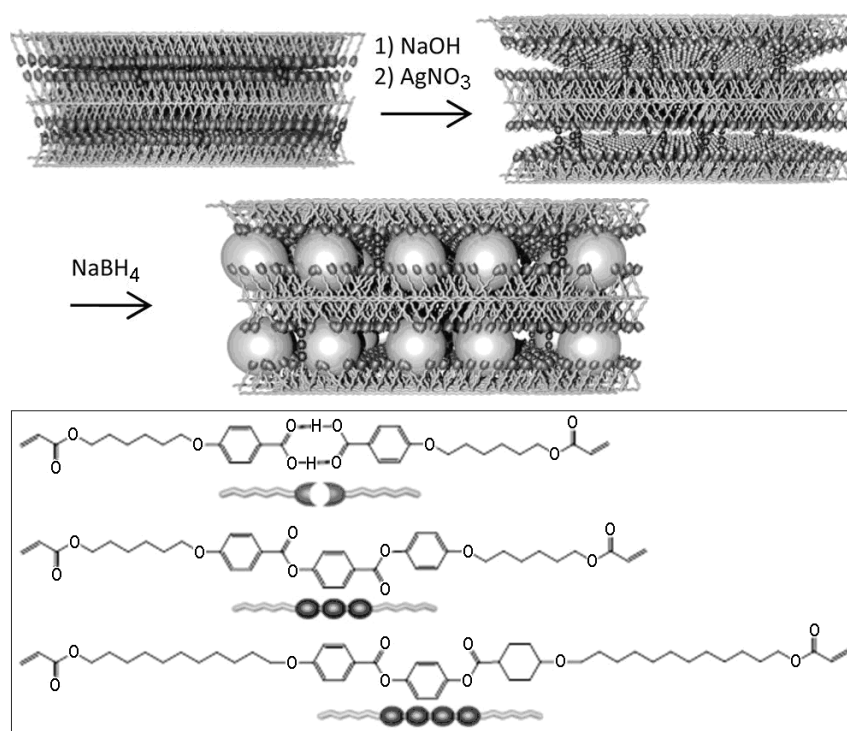


Рис. 7. Формирование НС в межслоевом пространстве нанопористой матрицы смектического жидкокристаллического полимера [106]. Copyright © 2013, American Chemical Society.

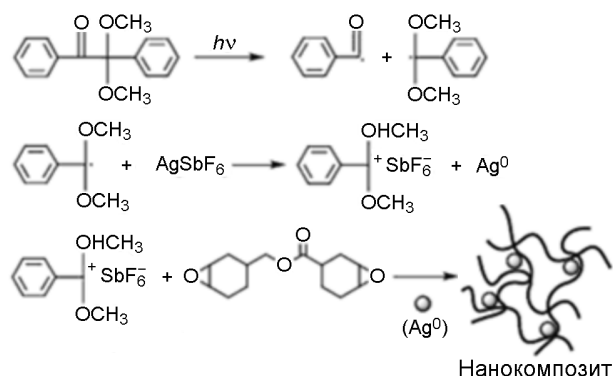


Рис. 8. Фотоиницированный *in situ* синтез гибридных наноккомпозитов на примере систем эпоксидный полимер/НС. Перепечатано с разрешения [115]. Copyright © 2009, FSCT and OCCA.

свойствами, а введение частиц NaYF_4 , допированных Yb^{3+} и Er^{3+} , и их взаимодействие с НС придают материалам люминесцентные свойства [105].

Нанопористые системы, органическая фаза которых представляет собой смектическую жидкокристаллическую полимерную сетку, образующуюся при сополимеризации 4-(6-метакрилоилгексаметиленокси)бензойной кислоты и диакрилатов различной структуры, исследованы в работе [106]. Синтез

наноккомпозитов проводили путем разрушения межслоевых Н-связей матрицы сополимера вследствие набухания в буферном растворе с последующим введением в гидрогель ионов Ag^+ и их восстановлением (рис. 7). Формирование гибридной структуры в таких системах происходит за счет взаимодействия между НС и —COOH -группами сополимера в депротонированной форме (механизм взаимодействия поверхностного слоя атомов серебра с низкомолекулярными органическими соединениями (алифатическими и ароматическими кислотами) [107—109], а также полимерами [110], содержащими COOH -группы, был детально изучен ранее, а энергия такого взаимодействия может достигать 58 кДж/моль [109]). Межслоевое пространство полимерной матрицы, регулируемое структурой используемых акрилатных мономеров, обеспечивает материалам относительную эластичность и играет роль нанореактора при синтезе НС.

Гибридные наносистемы на основе ПВС или поливинилацетата и НС, полученные *in situ*, обладают бактерицидной и сенсорной активностью [111—114]. Темплатный синтез аналогичных композитов, основанный на самоорганизации макромолекул ПВС с привитыми фрагментами *o*-дигидроксибензола в трехмерную высокопористую полимерную структуру и участия фенольных групп матрицы в

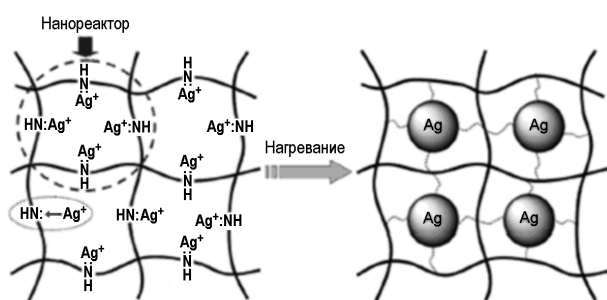


Рис. 9. Схема формирования НС в наноразмерных пустотах реакционноспособной полимерной матрицы. Перепечатано с разрешения [121]. Copyright © 2013, American Chemical Society.

восстановлению Ag^+ , позволяет получать сенсорные и каталитически активные материалы [113].

Применение комплексного инициатора 2,2-диметокси-2-фенилацетофенон/ AgSbF_6 , при фотолизе которого образуются НС, свободные радикалы и катионы (рис. 8), позволяет инициировать полимеризацию непредельных мономеров и эпоксидных соединений, а также формировать гибридные системы с разнообразными свойствами [115]. Для отверждения эпоксидов также можно использовать (нано)частицы серебра, поверхность которых модифицирована $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ [116]. Бифункциональность окислительно-восстановительной системы AgNO_3 /этиленгликоль, играющей роль как инициатора полимеризации N-винилпирролидона (ВП), так и прекурсора НС, позволяет оптимизировать метод получения гибридных нанокомпозитов [117]. Полимеризацией винилциннамата в газовой фазе и восстановлением Ag^+ получены гибридные композиты поли(винилциннамат)/НС [118].

При формировании композитов на основе НС и π -конъюгированного поли(*n*-фениленэтинила) (ПФЭ) отмечается сдвиг максимума полосы флуоресценции ПФЭ в область меньших λ и ее сужение, что связано с конформационными преобразованиями макроцепей ПФЭ и вкладом ПР наночастиц в энергетические характеристики флуоресценции матрицы [119].

Гетероцепные азотсодержащие полимеры, такие как полиуретаны (ПУ), полиамиды, полиамидоамины (ПАдАм), полиимиды (ПИ) и другие, широко применяются при получении серебросодержащих гибридных наносистем. Такие композиты вследствие взаимодействия Ag^+ /НС с N- и O-содержащими функциональными группами полимеров характеризуются равномерным распределением дисперсной фазы в полимерной матрице, улучшенными механическими свойствами и термостабильностью [120].

При восстановлении Ag^+ в составе полимерного комплекса с амфифильным ПАдАм, полученным амидированием ПЭИ пальмитиновой кислотой, образуются композиты, бактерицидные свойства которых проявляются при удельной концентрации НС $\sim 10^{-6}$ г/см² [62]. Малый размер НС (≤ 3 нм), образующихся в глобулах ПАдАм, обусловлен эффективным взаимодействием ионов/кластеров серебра с функциональными группами матрицы (рис. 9) в широком диапазоне концентраций (при соотношении Ag^+/N от 1/64 до 1/2) [121, 122]. При большом избытке Ag^+ или использовании ПАдАм, структура которых способствует локализации азотсодержащих групп на внешней поверхности глобул, кинетический контроль над формированием НС ухудшается, что ведет к образованию наногридов с полидисперсными НС размером 30—200 нм [121]. Степень протонирования $-\text{NH}_2$ -групп, зависящая от рН среды, и реакционноспособные добавки в подобные системы способны изменять морфологию нанодисперсной металлической фазы [123].

Восстановление Ag^+ в присутствии ПАдАм, амидированного тиогликолевой и перфторкарбонными кислотами, позволяет получать гибридные наполнители для придания ПУ-композициям бактерицидных свойств [124]. Наличие перфторалкильных и тиолсодержащих заместителей в структуре ПАдАм обеспечивает градиент концентрации НС в ПУ-композитах (концентрация НС на поверхности ПУ может в 5—7 раз превышать их концентрацию в объеме). Взаимодействие ионов Ag^+ и Zn^{2+} и ПАдАм в растворе приводит к получению прекурсора, содержащего как гидроксокомплекс $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, так и полимерный комплекс $(\text{Ag}^+)_n\text{ПАдАм}$ (рис. 10), при термообработке которого образуются наноструктурированные покрытия ПАдАм/НС/ ZnO с бактерицидными и УФ-абсорбционными свойствами [125]. Модифицирование ПЭИ ферроценом (ФЦ) также способствует формированию гибридных наносистем [126]. ФЦ, обладающий высокой химической стабильностью и электронодонорными свойствами, обеспечивает малую скорость восстановления Ag^+ , а аминокислотная матрица способствует формированию НС с низкой полидисперсностью. Практическая ценность таких материалов связана с высокой способностью матрицы к образованию конъюгатов с биомолекулами различной структуры.

Термостойкие гибридные материалы могут быть получены при использовании ПИ в качестве полимерной матрицы [127, 128]. Нанесением гексафторацетилацетоната серебра на слой полиамидокислоты (ПАдК) на основе 2,2-бис(3,4-дикарбокси-фенил)гексафторпропандиангирида и 2,2-бис[4-

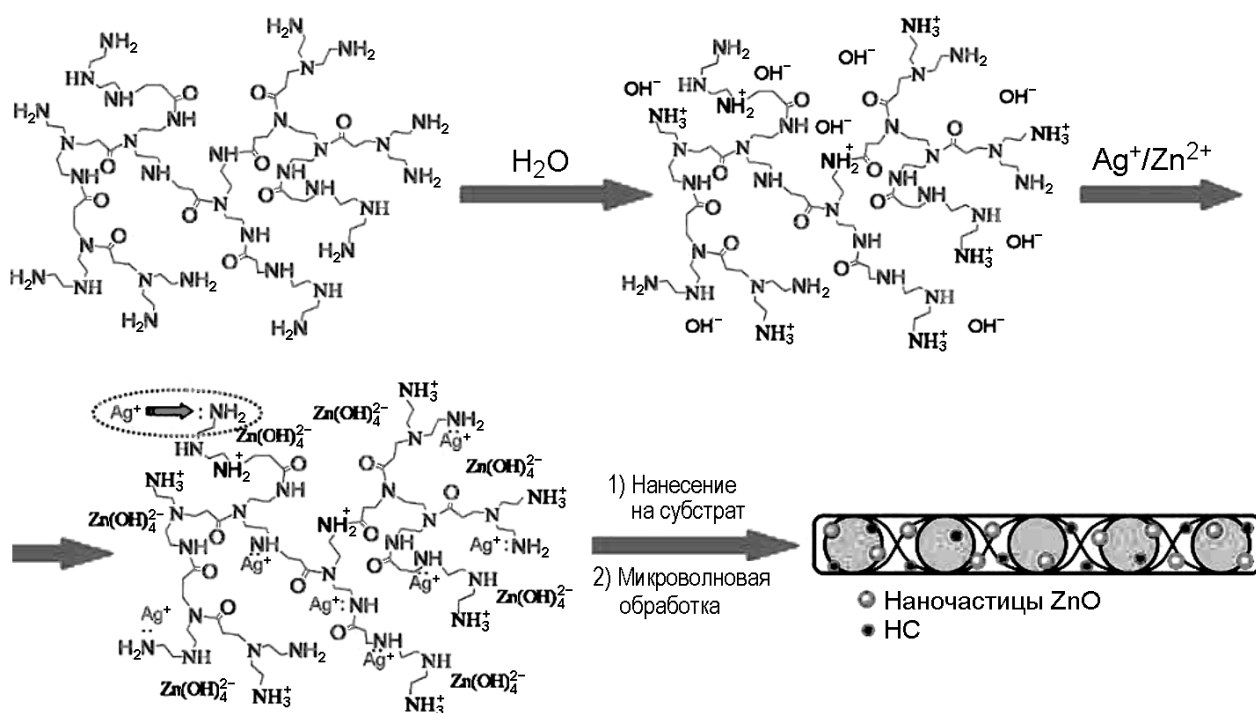


Рис. 10. Получение гибридных композитов, содержащих наночастицы серебра и оксида цинка, и покрытий на их основе. Перепечатано с разрешения [125]. Copyright © 2013, Wiley Periodicals, Inc.

(4-аминофенокси)фенил]гексафторпропана и термообработкой при $300\text{ }^\circ\text{C}$ получены композитные покрытия с высокой отражающей способностью [127]. Взаимодействие НС с $-\text{COOH}$ -группами ПАДК, не принимающими участие в формировании ПИ-матрицы, обеспечивает формирование гибридной структуры композитов и равномерное осаждение наночастиц на поверхности ПИ. Предварительный синтез ПИ препятствует образованию равномерного слоя НС и гибридных систем вследствие пониженной реакционной способности амидных групп и жесткой структуры макроцепей матрицы. Гибридные системы с высокой теплопроводностью получали введением НС в матрицу ПИ с чередующимися сегментами диангидрид 3,3',4,4'-бифенилтетракарбоновой кислоты (ДБТК)/4,4'-тиоданилин (ТДА) и ДБТК/2,2'-бис(трифторметил)-4,4'-диаминобифенил (ТФДБ) [128]. Высокая степень микрофазового разделения в композитах и сродство сегментов ДБТК/ТДА к серебру (вероятно, за счет S-содержащих групп) приводят к преимущественному распределению НС в фазе, обогащенной ДБТК/ТДА, и агрегации НС в непрерывную фазу (рис. 11). Такая структура композитов обеспечивает им уровень теплопроводности до $2,1 \cdot 10^{-7}\text{ м}^2/\text{с}$, повышенную термостойкость и эластичность.

Окислительная полимеризация аминов в присутствии Ag^+ также позволяет получать много-

функциональные гибридные системы. Полимеризацией анилина (Ан) в присутствии Ag^+ получены нанокомпозиты поли(Ан)/НС с регулируемой электропроводностью, УФ-абсорбционными и фотолюминесцентными свойствами [129]. Использование замещенных анилинов в качестве сомономеров улучшает термостойкость композитов, но снижает их электропроводность [130]. Замена поли(Ан) на полипиррол уменьшает стабильность нанокомпозитов, что приводит к высокой степени агрегации НС [131, 132]. Высокую сорбционную емкость по отношению к ионам Ag^+ (до $1,85 \cdot 10^{-2}$ моль/г при эффективности адсорбции $>99,98\%$) и восстановительную активность сополимера Ан и 5-сульфо-2-анидина можно использовать при получении проводящих композитов и сорбентов для концентрирования и выделения серебра из сточных вод [133]. Формирование слоя НС на поверхности волокон интерполимерного комплекса поли(*o*-метоксианилин) (ПоМА)/рибонуклеиновая кислота (РНК) придает композитам полупроводниковые свойства, что обусловлено спецификой переноса заряда между матрицей и НС [134]. ПоМА в таких системах играет роль восстановителя Ag^+ и стабилизатора НС.

Электроактивные гибридные композиты можно получать и окислительной полимеризацией серо-содержащих гетероциклических соединений, напри-

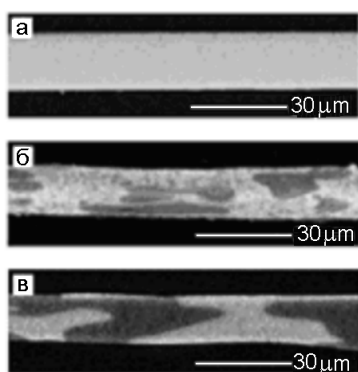


Рис. 11. Микрофотографии среза электроактивных гибридных систем на основе ПИ различного строения и НС (индекс отображает молярное соотношение структурных фрагментов композитов): *a* — (ДБТК/ТДА)¹⁰⁰/НС⁴⁰, *б* — (ДБТК/ТДА)⁷⁰/(ДБТК/ТФДБ)³⁰/НС⁴⁰, *в* — (ДБТК/ТДА)⁵⁰/(ДБТК/ТФДБ)⁵⁰/НС⁴⁰. Перепечатано с разрешения [128]. Copyright © 2010, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, Weinheim.

мер тиофенов. Имобилизацией НС в слое поли-тиофена на поверхности стеклоуглерода получены многослойные композиты с улучшенной проводимостью [135]. Полимеризацией 3,4-этилендиокситиофена в водном растворе AgNO_3 , играющего роль соокислителя, получены композиты, проводимость которых за счет эффективной передачи заряда между НС и матрицей достигает 1,25 См/см [136]. Нанокompозиты на основе поли(3-гексилтиофена), [6,6]-фенил- C_{61} -бутилбутирата и НС, полученные *in situ*, использовали при изготовлении электродов для фотоэлектрических преобразователей (солнечных батарей), эффективность которых достигает 4,3 % [137].

Диспергирование композитного наполнителя МУНТ-НС, полученного иммобилизацией НС на поверхности МУНТ, модифицированных бифильным спейсером $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SH}$, и микрочастиц серебра (МС) в поливинилиденфториде (ПВДФ) приводит к формированию электропроводящих гибридных полимерных покрытий [138]. Данные материалы являются эффективными сенсорами деформации, поскольку их проводимость в диапазоне деформаций 0—140 % снижается с 5710 до 20 См/см. При концентрации МС >8,6 % мас. отмечается усиление микрофазового разделения и ухудшение свойств гибридных систем. Замена НС на поли(Ан) при модифицировании поверхности МУНТ уменьшает проводимость и сенсорную активность композитов [139].

Кроме электропроводности, можно улучшить и другие свойства композитных наполнителей в составе гибридных систем. Катионообменные группы

SiO_2 -содержащего минерала бентонита позволяют успешно вводить в его структуру НС, а полученный гибридный наполнитель при его введении в полимеры (например, в поли(ММА)) за счет частичной эксфолиации придает материалам высокую бактерицидную активность [140]. Нанокompозиты, полученные введением BaTiO_3 с иммобилизованными НС в матрицу ПВДФ, обладают диэлектрической проницаемостью ϵ , более чем в 3 раза превышающей ϵ систем на основе исходного BaTiO_3 [141], а осаждение НС на поверхность высокодисперсного CdSe, модифицированного ПЭГ, придает композитам люминесцентные свойства [142].

Использование простых полиэфиров при получении гибридных систем обусловлено слабыми восстановительными свойствами оксиалкиленовых фрагментов и высокой стабилизирующей активностью по отношению к НС [143]. Нанокompозитные катализаторы получали *in situ* синтезом НС в матрице триблоксополимера ПЭГ-полипропиленгликоль-ПЭГ с последующим введением в реакционную систему α -циклодекстрина (α -ЦД) [144]. Являясь эффективным восстановителем Ag^+ , блоксополимер образует с α -ЦД супрамолекулярные агрегаты типа «гость — хозяин», однако в присутствии НС такое взаимодействие заметно ослабляется вследствие взаимодействия макроцепей ПЭГ с поверхностью наночастиц. Наногибриды с магнитными и флуоресцентными свойствами образуются при введении НС в блоксополимер полиизопрен-ПЭГ, ацилированный α -липоевой кислотой, концевые группы —S—S— которой обеспечивают ковалентную связь между матрицей и НС [145].

Среди природных полимеров большое распространение для синтеза гибридных композитов получили полисахариды, —ОН- и —COОН-группы которых могут участвовать как в восстановлении Ag^+ , так и в стабилизации НС. При осаждении хитозана и НС, играющих роль узлов физической сшивки, наличие которых повышает эластичность и уменьшает гидрофильность систем [146], на инертную подложку получены биосовместимые многослойные покрытия с улучшенной механической прочностью и заметной бактерицидной активностью при удельной концентрации НС $<2 \cdot 10^{-5}$ г/см² [147]. Композиты с улучшенными механическими свойствами и термостабильностью можно получить при использовании смешанной полимерной матрицы на основе полисахарида пуллулана и ПВС и НС [148]. Стойкость композитных волокон хитозан/ПЭГ/НС, улучшенную бактерицидную активность которым придает наличие хитозана и НС (в состав композитов может входить и фотоактивный TiO_2 [149]), к воздействию водных сред может быть существенно

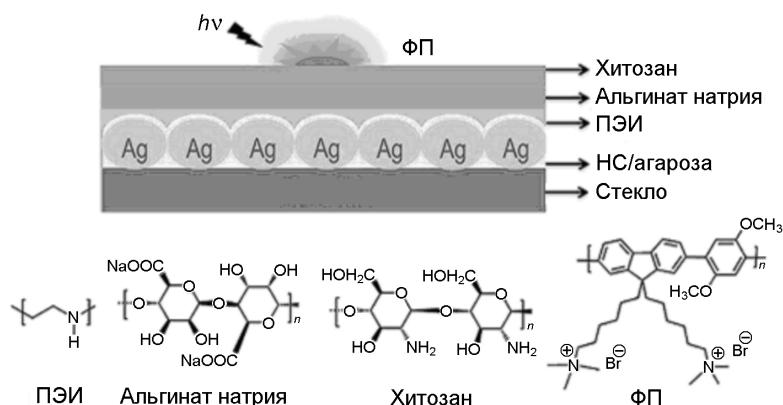


Рис. 12. Структура многослойных гибридных покрытий с улучшенными флуоресцентными характеристиками. Перепечатано с разрешения [154]. Copyright © 2014, Rights Managed by Nature Publishing Group.

увеличена при их сшивке глутаровым альдегидом [150]. Спектральные исследования композитов свидетельствуют о различной природе взаимодействий между НС и органическими составляющими систем вследствие наличия функциональных групп различной природы. Присутствие НС может изменять фазовую структуру композитов на основе хитозана и желатина, что отмечается по улучшению их механических свойств и ускорению выделения низкомолекулярных добавок (в данном случае лекарственного компонента метронидазола) во внешнюю среду [151]. Кластеры серебра, стабилизированные полимерной матрицей хитозан/поли(АК), придают композитам высокую сенсорную чувствительность (до 10^{-9} моль/л) к органическим дисульфидам [152]. Химизм сенсорной активности связан с образованием связей Ag-S при гомолитическом распаде связей —S—S— в присутствии высокодисперсного серебра, а иммобилизацией ферментов β -глюконазы (глюкозооксидазы) в гибридной системе хитозан/галактоманнан/НС получали сенсоры глюкозы и ее полимеров с чувствительностью до $5 \cdot 10^{-5}$ г/л [153]. При осаждении на стеклянную подложку слоев НС/агароза, ПЭИ, альгината натрия, хитозана и поли[9,9'-бис(6''-(N,N,N-триметиламмоний бромид)гексил)флуорен-2,5-диметокси-1,4-фенилена] (ФП) формируются многослойные гибридные системы с интенсивной флуоресценцией (рис. 12) [154]. Изменяя концентрацию НС и структуру композитов, можно улучшить флуоресцентные свойства композитов, а дополнительная иммобилизация фермента тирозиназы в поверхностном слое систем придает им сенсорную активность к фенолам (чувствительность к бисфенолу А достигает 10^{-8} моль/л).

Восстановительные свойства матрицы использовали при получении гибридных капсул крахмал/НС методом обратной эмульсии [155], причем частичное

окисление поверхности капсул улучшает их адгезионные свойства. Восстановительной активностью обладает и агароза, а эффективность стабилизации НС в системе агароза/НС связана с наличием в полимере —OH- и —COOH- групп [156]. Отсутствие изменений в спектре поглощения в УФ- и видимой области композитов различного состава свидетельствует об эффективности и аналогичном механизме стабилизации НС [157].

Структура нуклеиновых кислот (РНК и дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК)) и наличие в их составе фрагментов гетероциклических соединений (азотистых оснований), атомы азота которых обладают высоким сродством к серебру, позволяют синтезировать на их основе гибридные нанокompозиты с ценными характеристиками [64, 78, 134]. Применение методов компьютерного моделирования показало возможность получения люминесцентных наноматериалов на основе ДНК и кластеров серебра, свойства которых зависят от структуры и состава композитов [158]. Особое значение при этом имеет энергия взаимодействия структурных фрагментов макромолекул ДНК и атомов серебра. В частности, энергия взаимодействия серебра с C=O- группами азотистых оснований не превышает 95 кДж/моль, тогда как в случае образования хелатных структур данный параметр может достигать 413 кДж/моль. Экспериментально результаты моделирования подтверждены при синтезе и исследовании гибридных наночастиц на основе кластеров серебра с оболочкой, состоящей из макромолекул ДНК, компактизованных полиаллиламином [159]. Полимерная оболочка защищает кластеры серебра от сольватации и окисления и обеспечивает стабильность структуры и люминесцентных свойств композитов (две полосы эмиссии с максимумами ~ 590 и ~ 680 нм при $\lambda_{\text{exc}} = 280$ нм). Близкий гидродинамический радиус компактизованных глобул ДНК и нанокompозитов на их

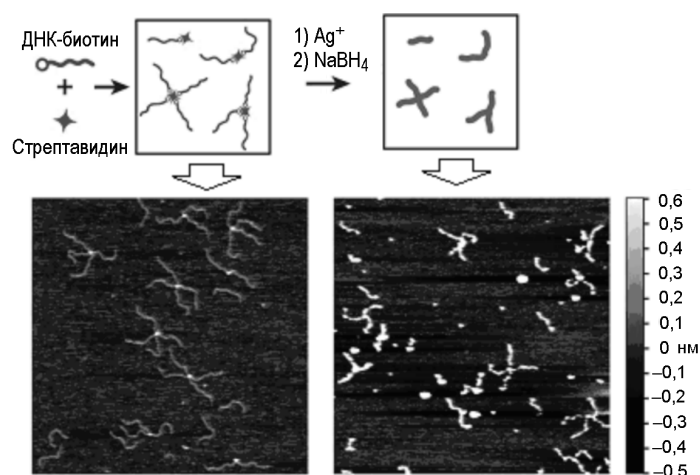


Рис. 13. Получение звездообразных гибридных наноструктур путем осаждения НС на интерполимерные биоконплексы ДНК-стрептавидин. Перепечатано с разрешения [161]. Copyright © 2013, Royal Society of Chemistry.

основе (150 ± 50 нм) свидетельствует об эффективной упаковке гибридных наноструктур как результате взаимодействия кластеров серебра с функциональными группами азотистых оснований макроцепей ДНК. Модифицирование молекул ДНК биотином придает им высокое сродство к белку стрептомидину, а осаждение НС на самоассоциаты стрептомидин-ДНК (стрептомидин может связать до четырех макромолекул ДНК) позволяет получить гибридные полимерные наносистемы (рис. 13) [160, 161]. Средний размер ответвлений ДНК при осаждении на них НС уменьшается со 174—181 до 60—68 нм вследствие конформационных преобразований макроцепей ДНК при их взаимодействии с НС [161].

В процессе синтеза бионаноконпозитов на основе ДНК, ПоМА и AgNO_3 со свойствами широкозонных полупроводников образование НС, по мнению авторов, происходит за счет локализации электронной плотности на Ag^+ при их взаимодействии с ПоМА [162]. Исследование электропроводности гибридных систем показало высокую энергию связи НС и ПоМА, а характер взаимодействия между ДНК и системой ПоМА/НС имеет электростатическую природу.

В настоящее время интенсивно развивается направление по получению гибридных бионаноконпозитов на основе белков или их низкомолекулярных аналогов — пептидов и НС [163, 164]. При взаимодействии аминокислотных структурных единиц белка бактериородопсина (БР) — цистеина, аргинина, лизина (полилизина) и НС [165, 166] отмечается сдвиг максимума полосы ПР в длинноволновую область спектра ($\Delta\lambda$ зависит от структуры аминокислотного спейсера) и повышается ее интенсивность на 4—26 %, что позволяет использовать

конпозиты в качестве сенсibilizаторов фотохимических реакций [167]. Детальные исследования подобных систем показали, что наличие в макромолекулах белка $-\text{NH}_2$ - [61, 168] или $-\text{COOH}$ -групп [169] способствует образованию гибридной структуры без введения дополнительных реакционно-способных компатибилизаторов. Одновременное наличие в структуре белков $-\text{NH}_2$ - и $-\text{COOH}$ -групп обеспечивает стабильность НС в гибридных системах при их концентрации >6 % мас. [170]. При взаимодействии N- и O-содержащих функциональных групп олигопептидов с молекулярной массой (ММ) $6,5 \cdot 10^3$, полученных гидролизом кератина, и НС образуются агрегаты с гибридной структурой и ММ $\sim 2,5 \cdot 10^5$ [164].

Участие во взаимодействии с НС также могут принимать серосодержащие (тиольные, дисульфидные) группы и гетероциклические фрагменты белковых молекул, содержащие электронодонорные атомы. По данным раман-спектроскопии установлено, что в наносистемах L-лизин—L-лизин—L-цистеин/НС взаимодействие между молекулами пептида и НС реализуется за счет образования связи $\text{Ag}-\text{S}$, при этом аминокислотные группы образуют внешнюю чувствительную к кислотности среды оболочку гибридных частиц [171]. При $\text{pH} \approx 2,3$ такие системы образуют стабильные дисперсии с размером частиц 23 ± 13 нм, тогда как при увеличении pH до 10 частицы агрегируют в структуры размером 875 ± 108 нм. Модифицирование олигоглицина 1,10-фенантролином стабилизирует НС и способствует образованию сенсорно- и каталитически активных гибридных систем, тогда как наличие заместителей в структуре гетероциклического модификатора подавляет способность олигоглицина к

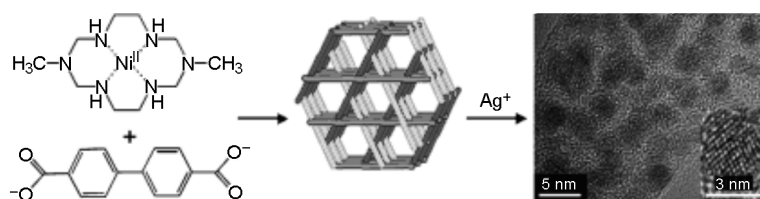
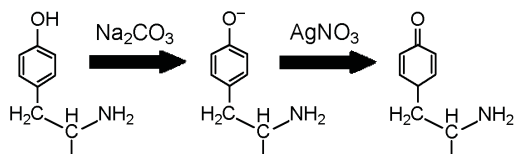


Рис. 14. Схема синтеза монодисперсных НС (~3 нм) в матрице КП с цеолитоподобной пористой структурой. Перепечатано с разрешения [188]. Copyright © 2005, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, Weinheim.

образованию гибридных композитов [172]. Взаимодействие хромофорных групп аминокислотных фрагментов пептидов и кластеров серебра, оказывающее влияние на оптические свойства гибридных систем [173], на практике было использовано при получении гибридных биомаркеров для визуализации гистидинсодержащих белков при биохимических исследованиях [174]. Макромолекулы белков, содержащие в своей структуре фрагменты тирозина (2-амино-3-(4-гидроксифенил)пропионовой кислоты), могут восстанавливать Ag^+ за счет наличия фенольных —ОН-групп согласно схеме [175]



и влиять на кинетику роста НС, что обеспечивает образование наноструктур заданной формы и размеров [176].

В настоящее время внимание исследователей привлекают гибридные системы на основе НС и биомолекул, способных к самоорганизации с образованием нанотрубок [176, 177], вирусоподобных частиц [178] и вирусов [179]. Заполнение серебром полостей нанотрубок, образующихся при самоорганизации молекул пептидов специфичной структуры, позволяет получать композиты с уникальными электропроводностью и электромагнитными свойствами [176, 177]. Подобные наносистемы были получены при осаждении наночастиц металла на поверхность вирусов [180]. Гибридные композиты, полученные осаждением НС на поверхность вируса табачной мозаики, обладают более высокой электропроводностью, чем одностенные углеродные нанотрубки [181]. Дальнейший детальный анализ взаимного влияния ассоциатов белковых макромолекул и НС позволит понять закономерности протекания электрохимических процессов в таких системах с целью улучшения их электрических свойств.

Серебросодержащие координационные полимеры

В последнее время значительный интерес вызвали работы по синтезу и исследованию серебросодержащих гибридных систем, представляющих собой координационные полимеры (КП), в которых установлено наличие связи между атомами серебра (так называемое $d^{10}-d^{10}$ -взаимодействие), в результате чего образуются ди-, три-, тетра- и октамерные кластеры металла, а также полимерные цепи $(\text{Ag})_n$ [182—185].

Гибридные системы на основе металлорганических соединений с полимерной структурой, содержащие кластеры или НС, получены в работах [186—188]. Структурирующую функцию при синтезе НС играет высокопористый КП на основе гексаамакроциклического комплекса Ni^{2+} и 4,4'-бифенилдикарбоксилата натрия (рис. 14) [188]. Аналогичным способом получены гибриды на основе комплекса $[\text{Ni}(1,4,8,11\text{-тетраазациклотетрадекан})_2(1,1'\text{-бифенил-2,2',6,6'}\text{-тетракарбоновая кислота})]_n$ и НС [187]. В обоих случаях в роли восстановителя выступают ионы Ni^{2+} .

Полимерный комплекс $[\text{Ag}_2\text{L}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]_n$ (где $\text{L} = 2\text{-}(2'\text{-пиридил})\text{хиноксалин}$) с линейной структурой получен в работе [189]. Длина связи $\text{Ag}-\text{Ag}$ ($l_{\text{Ag}-\text{Ag}}$) в кластерах Ag_2 составляет 3,06 Å, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов серебра (максимальное расстояние, на котором возможно электростатическое взаимодействие, равно 3,44 Å [190, 191]), но превышает $l_{\text{Ag}-\text{Ag}}$ в металле (2,88 Å) [192]. В комплексе 1,2-бис(3'-пиридил)этина и Ag^+ , способном образовывать двух- (2D) и трехмерные (3D) супрамолекулярные структуры, $l_{\text{Ag}-\text{Ag}}$ между макроцепями КП составляет 3,30 Å, что свидетельствует о слабом взаимодействии между атомами металла вследствие их координации электронодонорными группами лиганда [193]. Однако даже более слабое взаимодействие между атомами серебра (при $l_{\text{Ag}-\text{Ag}} > 3,44 \text{ Å}$) в комплексе Ag^+ -бипиридил позволяет формировать супрамолекулярные 3D-структуры [194].

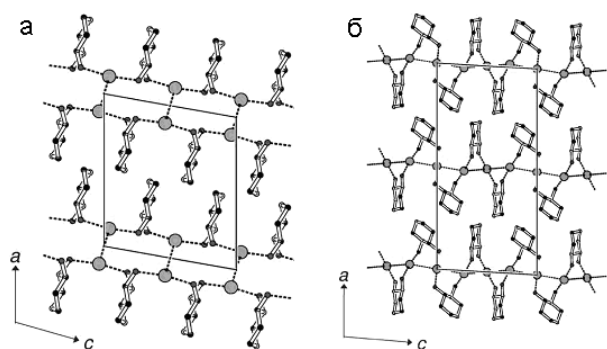


Рис. 15. Фрагменты макроцепей КП с димерными (а) и полимерными (б) кластерами серебра. Перепечатано с разрешения [196]. Copyright © 2006, Royal Society of Chemistry.

Гибридные системы на основе комплекса $\text{Ag}_2\text{ЦК}$ (где ЦК — циануровая кислота) представляют собой связанные Н-связями чередующиеся слои атомов Ag, что придает КП уникальную анизотропию электропроводности (проводимость в параллельном и перпендикулярном направлении к слою Ag различается в 250 раз) и диэлектрические свойства (диэлектрическая постоянная ϵ КП при 27 °C равна $2,2 \cdot 10^4$, что сравнимо с ϵ для BaTiO_3 , составляющей $1,2 \cdot 10^4$) [195].

Интересная структура отмечена для КП, полученных на основе 1,2-диаминоциклогексана и AgBF_4 (AgNO_3) [196]. В зависимости от условий синтеза полимерных комплексов могут образовываться как димерные Ag_2 ($l_{\text{Ag—Ag}} = 3,11 \text{ \AA}$), так и полимерные кластеры $(\text{Ag})_n$ с различными $l_{\text{Ag—Ag}}$ между соседними атомами металла (3,12 и 3,27 \AA) (рис. 15). Образование $(\text{Ag})_n$ характерно и для супрамолекулярной 3D-структуры полимерного комплекса $[(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4)_3(\text{Ag}_6\text{I}_9)]_n$ [197].

Формирование 3D-структуры в КП на основе производных имидазола и Ag^+ также происходит за счет слабого взаимодействия между атомами Ag ($l_{\text{Ag—Ag}} = 3,12\text{—}3,27 \text{ \AA}$) и Н-связей между гетероциклами [198], причем наличие в структуре лиганда объемных заместителей может разрушать связи Ag—Ag. Аналогичные КП образуются при взаимодействии солей серебра и замещенных пиразолов, причем $l_{\text{Ag—Ag}}$ между соседними атомами серебра в макроцепях (3,37—3,40 \AA) больше, чем $l_{\text{Ag—Ag}}$ между атомами металла соседних макроцепей (3,25—3,27 \AA) [199]. Композиты, полученные при введении КП в полиэтиленовую матрицу, обладают интенсивной люминесценцией с $\lambda_{\text{макс}} = 520 \text{ нм}$, обусловленной переносом заряда $\text{Ag} \rightarrow \text{лиганд}$ и внутрикластерным $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}$ ($d\text{—}s/d\text{—}p$ -переход), и высокой бактерицидной активностью [200]. При самоорганизации комплексов на основе карбоксил-

содержащих пиразолов образуются КП с лестничной или спиралевидной структурой [201], а атомы металла ассоциируются в линейные субъединицы Ag_4 , в которых $l_{\text{Ag—Ag}}$ не превышает 3,23 \AA [202].

Уникальными являются КП, полученные на основе Ag_2O и 4-фторбензойной (ФБК), 1,1-циклопентандикарбоновой (ЦДК) или иминодиуксусной (ИДК) кислот [203]. По результатам рентгеноструктурной кристаллографии установлено, что в состав КП $(\text{Ag}\text{—ФБК})_n$ и $(\text{Ag}_2\text{ИДК})_n$ входят кластеры Ag_2 с $l_{\text{Ag—Ag}} = 2,85$ и 2,93 \AA соответственно, а для структуры $(\text{Ag}_2\text{ЦДК})_n$ характерно наличие кластеров Ag_4 с $l_{\text{Ag—Ag}}$ в пределах 2,79—2,99 \AA . Связь Ag—Ag, равная 2,79 \AA , является наиболее прочной связью между атомами серебра среди всех известных его соединений (в том числе металла). Полученные комплексы обладают исключительно высокой цитотоксичностью для всех видов клеток живых организмов.

Самоорганизация комплексов, образующихся при взаимодействии AgNO_3 и производных пиридина, в гибридные КП может происходить как посредством связей Ag—Ag [204], так и за счет Н-связей между лигандами и противоионами в составе соли серебра (—NO_3^-) [205]. Особенности надмолекулярной структуры КП существенно влияют на характер их термодеструкции. Стабилизация кластеров серебра в матрицах КП различной структуры может осуществляться за счет азот- [206, 207] и серо-содержащих [208] функциональных групп лигандов. Эффективность такого взаимодействия и структурные особенности гетероциклических лигандов придают гибридным системам повышенную термостабильность [205, 208] и люминесцентные свойства [200, 208], а использование термически лабильных лигандов (*o*-сульфобензимида, замещенного этилендиамина) снижает термостойкость систем [209].

Новые КП с 3D-структурой, макроцепи которых состоят из чередующихся структурных фрагментов двух типов (тип А и тип Б), получены при использовании в качестве лиганда 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты (БТК) [210]. Фрагменты А содержат кластеры Ag_2 с $l_{\text{Ag—Ag}} = 2,98 \text{ \AA}$, стабилизированные системой из двух бидентатных и одного монодентатного —COO^- -ионов (аналогичный тип координации субъединиц Ag_2 в КП на основе AgNO_3 и 3-аминобензойной кислоты [211]). Фрагменты Б обладают более сложной структурой, в которой линейные кластеры Ag_4 стабилизированы системой связей Ag—O и Ag—Ag. Взаимодействие между структурными фрагментами А и Б осуществляется посредством связи Ag—Ag, результатом чего является образование полимерных цепей $(\text{Ag})_n$. Такая структура гибридных КП обеспечивает им

электропроводность до $1,06 \cdot 10^{-6}$ См/см, полупроводниковые, а также люминесцентные свойства ($\lambda_{\text{макс}} = 460$ нм при $\lambda_{\text{экс}} = 360$ нм). Наличие субъединиц Ag_3 также придает КП на основе комплекса $[\text{Cu}(1,3\text{-диаминопропан})_2][\text{Ag}_3(\text{CN})_5]$ люминесцентные свойства ($\lambda_{\text{макс}} = 495$ нм при $\lambda_{\text{экс}} = 313$ нм) [212].

Супрамолекулярная организация комплекса, полученного на основе AgNO_3 , Du_2O_3 и никотиновой кислоты, приводит к образованию гибридного КП, пространственная структура и пористость которого аналогична цеолитам, а наличие кластеров Ag_2 и гетерометаллическая природа комплекса придают КП люминесцентные свойства [213].

Многофункциональные гибридные системы можно получить на основе НС и комплексов других металлов, используя их восстановительные [214] и стабилизирующие [214, 215] свойства. Для композитов, представляющих собой наноразмерные ассоциаты молекул комплексного соединения с осажденными на их поверхность НС, характерен синергизм плазмонных [216, 217] и фотосенсибилизирующих [218, 219] свойств компонентов. Чувствительность люминесцентных свойств гибридных систем к присутствию микроколичеств O_2 позволяет использовать их в качестве сенсоров кислорода [215].

Заключение

Как показывает анализ литературы, использование современных методов синтеза и модифицирования низко- и высокомолекулярных соединений, разнообразие химической структуры полимеров природного и синтетического происхождения, а также использование их восстановительных свойств и способности к самоструктурированию позволяют получать многофункциональные серебросодержащие полимерные композиты с гибридной структурой.

Природа, химическое строение и фазовая структура полимерной матрицы при введении в нее нанодисперсного серебра обеспечивает стабилизацию наночастиц металла за счет его взаимодействия с функциональными группами матрицы посредством образования химических (ковалентных, водородных) или физических (ион-дипольных, диполь-дипольных) связей и вклад собственных характеристик в конечные свойства композитов. Изменяя химическую структуру полимерной составляющей, можно увеличивать ее сорбционную емкость по отношению к ионам и стабилизирующий эффект по отношению к наночастицам серебра, а также контролировать распределение нанодисперсного наполнителя в матрице композита.

Исключительно интересными с научной и практической точек зрения являются органо-неоргани-

ческие гибридные матрицы, сочетающие свойства как органической (механическая прочность, эластичность, лиофильность, прозрачность), так и неорганической (твердость, жесткость, термостойкость, тепло- и электропроводность) составляющих. Наночастицы серебра придают таким композитам свои специфические (бактерицидные, плазмонные, люминесцентные) характеристики. Имобилизация наночастиц металла на поверхности субстратов обеспечивает стабильность нанодисперсного компонента и улучшение характеристик (тепло- и электропроводности, люминесценции) функционального субстрата. В случае использования нанодисперсного серебра как самостоятельной неорганической составляющей гибридных систем его эффективность в качестве узлов физической сшивки между макромолекулами полимеров позволяет улучшить и механические свойства полученных гибридных материалов. Отмеченный синергизм свойств наночастиц серебра и полимерной составляющей положительно влияет на конечные характеристики гибридных систем.

Отдельное внимание необходимо уделить комплексным соединениям серебра, которые в зависимости от химического строения лигандов образуют координационные полимеры различной структуры. Атомы серебра, структурирующиеся в кластеры преимущественно линейной структуры, придают материалам уникальные люминесцентные свойства, электропроводность и биоактивность. Особый интерес вызывают координационные полимеры, в которых упаковка атомов серебра плотнее, чем в металле, что может инициировать их использование при получении высокотехнологичных электроактивных композитов.

Полученные в настоящее время серебросодержащие гибридные материалы имеют перспективу применения в качестве бактерицидных и противоопухолевых средств, биомаркеров, люминесцентных, электропроводящих и полупроводниковых систем, катализаторов химических процессов, сенсоров химических веществ и деформации.

Литература

1. *Kickelbick G.* // *Progr. Polym. Sci.* — 2003. — **28**, N 1. — P. 83—114.
2. *Hybrid materials. Synthesis, characterization, and applications* / Ed. G. Kickelbick. — Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
3. *Functional polymer films* / Eds. W. Knoll, R. C. Advincula. — Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.
4. *Drisko G. L., Sanchez C.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* — 2012, N 32. — P. 5097—5105.

5. Aleman J., Chadwick A. V., He J. et al. // Pure Appl. Chem. — 2007. — **79**, N 10. — P. 1801—1829.
6. Оленин А. Ю., Лисичкин Г. В. // Успехи химии. — 2011. — **80**, № 7. — С. 635—662.
7. Rozenberg B. A., Tenne R. // Progr. Polym. Sci. — 2008. — **33**, N 1. — P. 40—112.
8. Karg M. // Colloid and Polym. Sci. — 2012. — **290**, N 8. — P. 673—688.
9. Katz E., Willner I. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2004. — **43**, N 45. — P. 6042—6108.
10. Sapsford K. E., Algar W. R., Berti L. et al. // Chem. Rev. — 2013. — **113**, N 3. — P. 1904—2074.
11. Shemetov A. A., Nabiev I., Sukhanova A. // ACS Nano. — 2012. — **6**, N 6. — P. 4585—4602.
12. Pomogailo A. D. // Colloid J. — 2005. — **67**, N 6. — P. 658—677.
13. Yuan W., Ji J., Fu J., Shen J. // J. Biomed. Mater. Res. B. — 2008. — **85**, N 2. — P. 556—563.
14. Bryaskova R., Pencheva D., Kale G. M. et al. // J. Colloid and Interface Sci. — 2010. — **349**, N 1. — P. 77—85.
15. Rivero P. J., Urrutia A., Goicoechea J. et al. // Nanoscale Res. Lett. — 2011. — **6**, N 1. — P. 305.
16. Shao X., Zhai S.-R., Zhai B., An Q.-D. // J. Sol-Gel Sci. and Technol. — 2013. — **66**, N 2. — P. 264—273.
17. Wang H., Yang K.-F., Li L. et al. // ChemCatChem. — 2014. — **6**, N 2. — P. 580—591.
18. Gao C., Vo C. D., Jin Y. Z. et al. // Macromolecules. — 2005. — **38**, N 21. — P. 8634—8648.
19. Bryaskova R., Georgieva N., Pencheva D. et al. // Colloids and Surfaces A. — 2014. — **444**, N 1. — P. 114—119.
20. Singh V., Ahmad S. // Cellulose. — 2012. — **19**, N 5. — P. 1759—1769.
21. Malenovska M., Neouze M.-A., Schubert U. et al. // Dalton Trans. — 2008. — **34**. — P. 4647—4651.
22. Veerapandian M., Yun K. // Polym. Compos. — 2010. — **31**, N 9. — P. 1620—1627.
23. Aflori M., Simionescu B., Bordianu I.-E. et al. // Mater. Sci. and Eng. B. — 2013. — **178**, N 19. — P. 1339—1346.
24. Azócar I., Vargas E., Duran N. et al. // Mater. Chem. Phys. — 2012. — **137**, N 1. — P. 396—403.
25. Patel A. C., Li S., Wang C. et al. // Chem. Mater. — 2007. — **19**, N 6. — P. 1231—1238.
26. Manivel A., Sivakumar R., Anandan S., Ashokkumar M. // Electrocatalysis. — 2012. — **3**, N 1. — P. 22—29.
27. Manivel A., Anandan S. // J. Solid State Electrochem. — 2011. — **15**, N 1. — P. 153—160.
28. Medda S. K., Mitra M., De G. // J. Chem. Sci. — 2008. — **120**, N 6. — P. 565—572.
29. Oktay B., Kayaman-Apohan N. // Adv. Polym. Technol. — 2013. — **32**. — P. 21341.
30. Oktay B., Kayaman-Apohan N. // J. Coat. Technol. and Res. — 2013. — **10**, N 6. — P. 785—798.
31. Chibac A., Melinte V., Buruiana T. et al. // Chem. Eng. J. — 2012. — **200—202**. — P. 577—588.
32. Guo S., Dong S., Wang E. // Chem. Eur. J. — 2009. — **15**. — P. 2416—2424.
33. Toker R. D., Kayaman-Apohan N., Kahraman M. V. // Progr. Org. Coat. — 2013. — **76**, N 9. — P. 1243—1250.
34. Chang L., Ding Y., Li X. // Biosens. and Bioelectron. — 2013. — **50**. — P. 106—110.
35. Benetti E. M., Sui X. F., Zapotoczny S., Vancso G. J. // Adv. Funct. Mater. — 2010. — **20**. — P. 939—944.
36. Costantini F., Benetti E. M., Tiggelaar R. M. et al. // Chem. Eur. J. — 2010. — **16**. — P. 12406—12411.
37. Hu R., Li G., Jiang Y. et al. // Langmuir. — 2013. — **29**, N 11. — P. 3773—3779.
38. Kumar S., Pawar S. P., Chatterjee K., Bose S. // Mater. Technol. B. — 2014. — **1**, N 1. — P. 59—63.
39. Ozawa H., Ide N., Fujigaya T. et al. // Chem. Eur. J. — 2011. — **17**, N 48. — P. 13438—13444.
40. Tien H.-W., Huang Y.-L., Yang S.-Y. et al. // Carbon. — 2011. — **49**, N 5. — P. 1550—1560.
41. Xu Z., Gao H., Guoxin H. // Ibid, N 14. — P. 4731—4738.
42. Dong R.-X., Liu C.-T., Huang K.-C. et al. // ACS Appl. Mater. and Interfaces. — 2012. — **4**. — P. 1449—1455.
43. Guo S., Dong S., Wang E. // Small. — 2008. — **4**, N 8. — P. 1133—1138.
44. Fang R., Ge X., Du M. et al. // Colloid and Polym. Sci. — 2014. — **292**, N 4. — P. 985—990.
45. Dubey S. P., Dwivedi A. D., Kim I.-C. et al. // Chem. Eng. J. — 2014. — **244**. — P. 160—167.
46. Luan V. H., Tien H. N., Cuong T. V. et al. // J. Mater. Chem. — 2012. — **22**. — P. 8649—8653.
47. Lee D., Lee H., Ahn Y. et al. // Nanoscale. — 2013. — **5**, N 17. — P. 7750—7755.
48. Liu Y., Chang Q., Huang L. // J. Mater. Chem. C. — 2013. — **1**. — P. 2970—2974.
49. Wang Y., Tang M., Lin X. et al. // Microchim. acta. — 2012. — **176**, N 3/4. — P. 405—410.
50. Moad G., Rizzardo E., Thang S. H. // Polymer. — 2008. — **49**. — P. 1079—1131.
51. Moad G., Biccocchi E., Chen M. et al. // ACS Symp. Series. — 2012. — **1100**, N 16. — P. 243—258.
52. Liu J., Zhang L., Shi S. et al. // Langmuir. — 2010. — **26**, N 18. — P. 14806—14813.
53. Fedorchuk S., Zheltonozhskaya T., Gomza Y. et al. // Macromol. Symp. — 2012. — **317/318**. — P. 103—116.
54. Dlugosz M., Bulwan M., Kania G. et al. // J. Nanopart. Res. — 2012. — **14**. — P. 1313.
55. Wu T., Ge Z., Liu S. // Chem. Mater. — 2011. — **23**, N 9. — P. 2370—2380.
56. Wang H., Shen J., Cao G. et al. // J. Mater. Chem. B. — 2013. — **1**, N 45. — P. 6225—6234.
57. Katz E., Willner I. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2004. — **43**. — P. 6042—6108.
58. Konwarh R., Shai M., Medhi T. et al. // Ultrason. Sonochem. — 2014. — **21**. — P. 634—642.
59. Contreras-Cáceres R., Pastoriza-Santos I., Álvarez-Puebla R. A. et al. // Chem. Eur. J. — 2010. — **16**. — P. 9462—9467.
60. Contreras-Cáceres R., Abalde-Cela S., Guardia-Girós P. et al. // Langmuir. — 2011. — **27**, N 8. — P. 4520—4525.
61. Alarcon E. I., Bueno-Alejo C. J., Noel C. W. et al. // J. Nanopart. Res. — 2013. — **15**. — P. 1374.

62. *Aymonier C., Schlotterbeck U., Antonietti L. et al. // Chem. Commun. — 2002. — 24. — P. 3018—3019.*
63. *Chen M., Zhao Y., Yang W., Yin M. // Langmuir. — 2013. — 29, N 51. — P. 16018—16024.*
64. *Bioelectronics / Ed. I. Willner, E. Katz. — Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.*
65. *Sapsford K. E., Algar W. R., Berti L. et al. // Chem. Rev. — 2013. — 113, N 3. — P. 1904—2074.*
66. *Saha K., Bajaj A., Duncan B., Rotello V. M. // Small. — 2011. — 7, N 14. — P. 1903—1918.*
67. *Sailor M. J., Park J.-H. // Adv. Mater. — 2012. — 24, N 28. — P. 3779—3802.*
68. *Liu S., Li J., Li Z.-Y. // Adv. Opt. Mater. — 2013. — 1. — P. 227—231.*
69. *Martínez-Máñez R., Sancenón F., Hecht M. et al. // Anal. and Bioanal. Chem. — 2011. — 399. — P. 55—74.*
70. *Matsumoto K., Tsuji R., Yonemushi Y., Yoshida T. // J. Nanopart. Res. — 2004. — 6. — P. 649—659.*
71. *Meilikhov M., Yussenko K., Esken D. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. — 2010. — 2010, N 24. — P. 3701—3714.*
72. *Morones J. R., Frey W. // J. Nanopart. Res. — 2010. — 12. — P. 1401—1414.*
73. *Moyano D. F., Rotello V. M. // Langmuir. — 2011. — 27, N 17. — P. 10376—10385.*
74. *Perez-Prieto J. // Photochem. and Photobiol. — 2013. — 89. — P. 1291—1298.*
75. *Singh A., Hede S., Sastry M. // Small. — 2007. — 3, N 3. — P. 466—473.*
76. *Song Y., Li Z., Wang L. et al. // Microsc. Res. and Techniq. — 2008. — 71, N 6. — P. 409—412.*
77. *Weickmann H., Tiller J. C., Thomann R., Mulhaupt R. // Macromol. Mater. and Eng. — 2005. — 290, N 9. — P. 875—883.*
78. *Willner I., Basnar B., Willner B. // FEBS J. — 2007. — 274, N 2. — P. 302—309.*
79. *Yufa N., Fronk S., Darling S. B. et al. // Soft Matter. — 2009. — 5, N 8. — P. 1683—1686.*
80. *Zav'yalov S. A., Schoonman J., Pivkina A. N., Gaimutdinov R. V. // Russ. J. Phys. Chem. B. — 2007. — 1, N 2. — P. 171—177.*
81. *Zein A. A., Feldman V. I., Abramchuk S. S. et al. // Polym. Sci. C. — 2011. — 53, N 1. — P. 61—67.*
82. *Zhang J.-T., Wei G., Keller T. F. et al. // Macromol. Mater. and Eng. — 2010. — 295, N 11. — P. 1049—1057.*
83. *El-Sherif H., El-Masry M., Kansoh A. // Macromol. Res. — 2011. — 19, N 11. — P. 1157—1165.*
84. *Lu Y., Mei Y., Ballauff M., Drechsler M. // J. Phys. Chem. B. — 2006. — 110. — P. 3930—3937.*
85. *Pich A., Karak A., Lu Y. et al. // Macromol. Rapid Commun. — 2006. — 27, N 5. — P. 344—350.*
86. *Zhang J., Xu S., Kumacheva E. // J. Amer. Chem. Soc. — 2004. — 126, N 25. — P. 7908—7914.*
87. *Sun Y., Liu Y., Zhao G. et al. // J. Mater. Sci. — 2008. — 43, N 13. — P. 4625—4630.*
88. *Rehman S. U., Shah S. M., Siddiq M. // J. Chem. Soc. Pakistan. — 2013. — 35, N 3. — P. 717—725.*
89. *Liu X., Zhang C., Yang J. et al. // RSC Adv. — 2013. — 3, N 10. — P. 3384—3390.*
90. *Ajmal M., Farooqi Z. H., Siddiq M. // Korean J. Chem. Eng. — 2013. — 30, N 11. — P. 2030—2036.*
91. *Koponen L., Tunturivuori L. O., Puska M. J., Hancock Y. // J. Chem. Phys. — 2010. — 132. — P. 214301.*
92. *Zhang N., Yu X., Hu J. // RSC Adv. — 2013. — 3, N 33. — P. 13740—13747.*
93. *Tamai T., Watanabe M., Teramura T. et al. // Macromol. Symp. — 2009. — 282, N 1. — P. 199—204.*
94. *Tamai T., Watanabe M., Teramura T. et al. // Ibid. — 2010. — 288, N 1. — P. 104—110.*
95. *Bokern S., Getze J., Agarwal S., Greiner A. // Polymer. — 2011. — 52, N 4. — P. 912—920.*
96. *Antoniu E., Voudouris P., Larsen A. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2012. — 116, N 6. — P. 3888—3896.*
97. *Vasile E., Rusen E., Mocanu A. et al. // Colloid and Polym. Sci. — 2012. — 290, N 3. — P. 193—201.*
98. *Meristoudi A., Pispas S., Vainos N. // J. Polym. Sci. B. — 2008. — 46. — P. 1515—1524.*
99. *Pietsch T., Gindy N., Mahltig B., Fahmi A. // Ibid. — 2010. — 48, N 14. — P. 1642—1650.*
100. *Zhao J., Xie X., Zhou X. // Iran. Polym. J. — 2011. — 20, N 10. — P. 845—852.*
101. *Zhou Y.-N., Cheng H., Luo Z.-H. // AIChE J. — 2013. — 59, N 12. — P. 4780—4793.*
102. *Handbook of chemistry and physics / Ed. D. R. Lide. — Boca Raton : CRC Press, 2001.*
103. *Meng X., Fujita K., Zong Y. et al. // Appl. Phys. Lett. — 2008. — 92. — P. 201112.*
104. *Chiefari J., Chong Y. K., Ercole F. et al. // Macromolecules. — 1998. — 31, N 16. — P. 5559—5562.*
105. *Xu W., Zhu Y., Chen X. et al. // Nano Res. — 2013. — 6, N 11. — P. 795—807.*
106. *Dasgupta D., Shishmanova I. K., Ruiz-Carretero A. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 2013. — 135, N 30. — P. 10922—10925.*
107. *Lee M. W., Kim M. S., Kim K. // J. Mol. Struct. — 1997. — 415, N 1/2. — P. 93—100.*
108. *Han H. S., Kim C. H., Kim K. // Appl. Spectroscopy. — 1998. — 52, N 8. — P. 1047—1052.*
109. *Kilin D. S., Prezhdo O. V., Xia Y. // Chem. Phys. Lett. — 2008. — 458, N 1—3. — P. 113—116.*
110. *Izaak T. I., Babkina O. V., Boronin A. I. et al. // Colloid J. — 2003. — 65. — P. 720—725.*
111. *Pencheva D., Bryaskova R., Kantardjiev T. // Mater. Sci. and Eng. C. — 2012. — 32, N 7. — P. 2048—2051.*
112. *Sundaram J., Park B., Kwon Y. // J. Nanosci. and Nanotechnol. — 2013. — 13, N 8. — P. 5382—5390.*
113. *Son H. Y., Ryu J. H., Lee H., Nam Y. S. // ACS Appl. Mater. Interfaces. — 2013. — 5, N 13. — P. 6381—6390.*
114. *Nanomaterials / Ed. M. Rahman. — Rijeka : InTech, 2011.*
115. *Yagci Y. // J. Coat. Technol. and Res. — 2012. — 9, N 2. — P. 125—134.*
116. *Suriati G., Mariatti M., Azizan A. // Polym. Bull. — 2013. — 70, N 1. — P. 311—323.*

117. *Crespy D., Landfester K.* // *Polymer*. — 2009. — **50**. — P. 1616—1620.
118. *Kudoh S., Orii T.* // *Bull. Chem. Soc. Jap.* — 2013. — **86**, N 3. — P. 390—392.
119. *Mahmoud M. A., Poncheri A. J., El-Sayed M. A.* // *J. Phys. Chem. C*. — 2012. — **116**, N 24. — P. 13336—13342.
120. *Melinte V., Buruiana T., Moraru I. D., Buruiana E. C.* // *Dig. J. Nanomater. and Bios.* — 2011. — **6**, N 1. — P. 213—223.
121. *Zhang D. S., Liu X. Y., Li J. L. et al.* // *Langmuir*. — 2013. — **29**, N 36. — P. 11498—11505.
122. *Gladitz M., Reinemann S., Radusch H.-J.* // *Macromol. Mater. Eng.* — 2009. — **294**. — P. 178—189.
123. *Balogh L. P., Redmond S. M., Balogh P. et al.* // *Macromol. Biosci.* — 2007. — **7**. — P. 1032—1046.
124. *Orlicki J. A., Zander N. E., Martin G. R. et al.* // *J. Appl. Polym. Sci.* — 2013. — **128**, N 6. — P. 4181—4188.
125. *Zhang D., Zhang G., Chen L. et al.* // *Ibid.* — **130**, N 5. — P. 3778—3784.
126. *Zhu L.-Z., Zhou W.-B., Ji J.* // *J. Nanopart. Res.* — 2010. — **12**, N 6. — P. 2179—2187.
127. *Davis L. M., Thompson D. S., Dean C. J. et al.* // *J. Appl. Polym. Sci.* — 2007. — **103**. — P. 2409—2418.
128. *Yorifuji D., Ando S.* // *Macromol. Chem. Phys.* — 2010. — **211**, N 19. — P. 2118—2124.
129. *Wankhede Y. B., Kondawar S. B., Thakare S. R., More P. S.* // *Adv. Mat. Lett.* — 2013. — **4**, N 1. — P. 89—93.
130. *Karim M. R., Yeum J. H., Lee M.-Y. et al.* // *Polym. Adv. Technol.* — 2009. — **20**. — P. 639—644.
131. *Functional hybrid materials* / Eds. P. Gómez-Romero, C. Sanchez. — Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004.
132. *Munoz-Rojas D., Oro-Sole J., Ayyadac O., Gomez-Romero P.* // *J. Mater. Chem.* — 2011. — **21**. — P. 2078—2086.
133. *Li X.-G., Feng H., Huang M.-R.* // *Chem. Eur. J.* — 2010. — **16**. — P. 10113—10123.
134. *Routh P., Mukherjee P., Nandi A. K.* // *Langmuir*. — 2010. — **26**, N 7. — P. 5093—5100.
135. *Tassinari F., Tancini E., Innocenti M. et al.* // *Ibid.* — 2012. — **28**, N 44. — P. 15505—15512.
136. *Mumtaz M., Ouvrard B., Maillaud L. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* — 2012. — **2012**. — P. 5360—5370.
137. *Naidu B. V. K., Park J. S., Kim S. C. et al.* // *Solar Energy Mater. and Solar Cells.* — 2008. — **92**. — P. 397—401.
138. *Chun K.-Y., Oh Y., Rho J. et al.* // *Nature Nanotechnol.* — 2010. — **5**. — P. 853—857.
139. *Immonen K., Nattinen K., Sarlin J., Hartikainen J.* // *J. Appl. Polym. Sci.* — 2009. — **114**, N 3. — P. 1494—1502.
140. *Weickmann H., Tiller J. C., Thomann R., Mulhaupt R.* // *Macromol. Mater. and Eng.* — 2005. — **290**, N 9. — P. 875—883.
141. *Fang F., Yang W., Yu S.* // *Appl. Phys. Lett.* — 2014. — **104**. — P. 132909.
142. *Govorov A. O., Bryant G. W., Zhang W. et al.* // *Nano Lett.* — 2006. — **6**, N 5. — P. 984—994.
143. *Толстов А. И.* // *Теорет. и эксперим. химия*. — 2013. — **49**, № 6. — С. 331—353. — [Theor. Exp. Chem. — 2014. — **49**, N 6. — P. 347—370 (Engl. Transl.)].
144. *Ma D., Xie X., Zhang L.-M.* // *J. Polym. Sci. B*. — 2009. — **47**. — P. 740—749.
145. *Schmidtke C., Kloust H., Bastus N. G. et al.* // *Nanoscale*. — 2013. — **5**, N 23. — P. 11783—11794.
146. *George J., Sajeevkumar V. A., Ramana K. V. et al.* // *J. Mater. Chem.* — 2012. — **22**. — P. 22433—22439.
147. *Ghosh S., Ranebennur T. K., Vasan H. N.* // *Int. J. Carbohydr. Chem.* — 2011. — **2011**. — P. 693759.
148. *Islam M. S., Yeum J. H.* // *Colloids and Surfaces A*. — 2013. — **436**. — P. 279—286.
149. *Xiao W., Xu J., Liu X. et al.* // *J. Mater. Chem. B*. — 2013. — **1**, N 28. — P. 3477—3485.
150. *Penchev H., Paneva D., Manolova N., Rashkov I.* // *Macromol. Biosci.* — 2009. — **9**, N 9. — P. 884—894.
151. *Rana V. K., Kushwaha O. S., Singh R. P.* // *Macromol. Res.* — 2010. — **18**, N 9. — P. 845—852.
152. *Huo D., He J., Yang S. et al.* // *J. Colloid and Interface Sci.* — 2013. — **393**. — P. 119—125.
153. *Bagal-Kestwal D. R., Kestwal R. M., Hsieh W.-T., Chiang B.-H.* // *J. Pharm. and Biomed. Anal.* — 2014. — **88**. — P. 571—578.
154. *Wang X., He F., Zhu X. et al.* // *Sci. Rep.* — 2014. — **4**. — P. 4406.
155. *Taheri S., Baier G., Majewski P. et al.* // *J. Mater. Chem. B*. — 2014. — **2**, N 13. — P. 1838—1845.
156. *Ayyad O., Munoz-Rojas D., Oro-Sole J., Gomez-Romero P.* // *J. Nanopart. Res.* — 2010. — **12**. — P. 337—345.
157. *Muthuswamy E., Ramadevi S. S., Vasa H. N. et al.* // *Ibid.* — 2007. — **9**. — P. 561—567.
158. *Ramazanov R. R., Kononov A. I.* // *J. Phys. Chem. C*. — 2013. — **117**, N 36. — P. 18681—18687.
159. *Volkov I. L., Ramazanov R. R., Ubyivovk E. V. et al.* // *ChemPhysChem*. — 2013. — **14**, N 15. — P. 3543—3550.
160. *Chivers C. E., Crozat E., Chu C. et al.* // *Nature Methods*. — 2010. — **7**. — P. 391—393.
161. *Rudiuk S., Venancio-Marques A., Hallais G., Baigl D.* // *Soft Matter*. — 2013. — **9**. — P. 9146—9152.
162. *Dawn A., Nandi A. K.* // *J. Phys. Chem. B*. — 2006. — **110**, N 37. — P. 18291—18298.
163. *Molecular assembly of biomimetic systems* / Ed. J. Li, Q. He, X. Yan. — Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.
164. *Martin J. J., Cardamone J. M., Irwin P. L., Brown E. M.* // *Colloids and Surfaces B*. — 2011. — **88**. — P. 354—361.
165. *Adamov G. E., Levchenko K. S., Kurbangaleev V. R. et al.* // *Russ. J. General Chem.* — 2013. — **83**, N 11. — P. 2195—2202.
166. *Адамов Г. Е., Зиновьев Е. В., Шмелин П. С. и др.* // *Наноинженерия*. — 2013. — **12**. — С. 13—20.
167. *Адамов Г. Е., Голдобин И. С., Гребенников Е. П., Девятков А. Г.* // *Химия высоких энергий*. — 2008. — **42**, N 4. — С. 21—22.
168. *Liu Y., Liu X., Wang X. et al.* // *J. Appl. Polym. Sci.* — 2010. — **116**, N 5. — P. 2617—2625.

169. Alf M. E., Asatekin A., Barr M. C. et al. // Adv. Mater. — 2010. — **22**, N 18. — P. 1993—2027.
170. Apalangya V., Rangari V., Tiimob B. et al. // Appl. Surface Sci. — 2014. — **295**. — P. 108—114.
171. Graf P., Manton A., Foelske A. et al. // Chem. Eur. J. — 2009. — **15**. — P. 5831—5844.
172. Maayan G., Liu L.-K. // Peptide Sci. — 2011. — **96**, N 5. — P. 679—687.
173. Bonačić-Koutecký V., Kulesza A., Gell L. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2012. — **14**, N 26. — P. 9282—9290.
174. Sanader Ž., Mitrić R., Bonačić-Koutecký V. et al. // Ibid. — 2014. — **16**, N 3. — P. 1257—1261.
175. Dong Q., Su H., Cao W. et al. // Mater. Chem. and Phys. — 2008. — **110**. — P. 160—165.
176. Yu L. T., Banerjee I. A., Matsui H. // J. Amer. Chem. Soc. — 2003. — **125**, N 48. — P. 14837—14840.
177. Carny O., Shalev D. E., Gazit E. // Nano Lett. — 2006. — **6**, N 8. — P. 1594—1597.
178. Abbas A., Kattumenu R., Tian L. et al. // J. Nanosci. Lett. — 2012. — **2**, N 10. — P. 1—16.
179. Lee S.-Y., Lim J.-S., Harris M. T. // Biotechnol. and Bioeng. — 2012. — **109**, N 1. — P. 16—30.
180. Plascencia-Villa G., Saniger J. M., Ascencio J. A. et al. // Ibid. — 2009. — **104**, N 5. — P. 871—881.
181. Dujardin E., Peet C., Stubbs G. // Nano Lett. — 2003. — **3**, N 3. — P. 413—417.
182. Khlobystov A. N., Blake A. J., Champness N. R. et al. // Coord. Chem. Rev. — 2001. — **222**, N 1. — P. 155—192.
183. Hamamei S., Yilmaz V. T., Harrison W. T. A. // Struct. Chem. — 2005. — **16**, N 4. — P. 379—383.
184. Young A. G., Hanton L. R. // Coord. Chem. Rev. — 2008. — **252**, N 12/14. — P. 1346—1386.
185. Whitcomb D. R., Rajeswaran M. // J. Coord. Chem. — 2006. — **59**, N 11. — P. 1253—1260.
186. Houk R. J. T., Jacobs B. W., El Gabaly F. et al. // Nano Lett. — 2009. — **9**, N 10. — P. 3413—3418.
187. Suh M. P., Moon H. R., Lee E. Y., Jang S. Y. // J. Amer. Chem. Soc. — 2006. — **128**, N 14. — P. 4710—4718.
188. Moon H. R., Kim J. H., Suh M. P. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2005. — **44**, N 8. — P. 1261—1265.
189. Bi W.-Y., Chai W.-L., Lu X.-Q. et al. // J. Coord. Chem. — 2009. — **62**, N 12. — P. 1928—1938.
190. Bondi A. // J. Phys. Chem. — 1964. — **68**, N 3. — P. 441—451.
191. Li F. F., Ma J. F., Song S. Y. et al. // Inorg. Chem. — 2005. — **44**, N 25. — P. 9374—9383.
192. *Chemistry of the elements* / Eds. A. Earnshaw, N. Greenwood. — Oxford : Pergamon press, 1984.
193. Bosch E., Barnes C. L. // J. Coord. Chem. — 2005. — **58**, N 12. — P. 1021—1027.
194. Etaiw S. E.-D. H., El-Bendary M. M. // Ibid. — 2010. — **63**, N 6. — P. 1038—1051.
195. Rao C. N. R., Ranganathan A., Pedireddi V. R., Raju A. R. // Chem. Commun. — 2000. — **1**. — P. 39—40.
196. Kalf I., Braun M., Wang Y., Englert U. // Cryst. Eng. Commun. — 2006. — **8**, N 12. — P. 916—922.
197. Wei Y., Song Y., Hou H. et al. // J. Coord. Chem. — 2004. — **57**, N 15. — P. 1329—1337.
198. Liu X.-Y., Zhu H.-L. // Synth. and React. Inorg. Metal-Org. and Nano-Metal Chem. — 2005. — **35**, N 2. — P. 155—159.
199. Mohamed A. A. // Coord. Chem. Rev. — 2010. — **254**, N 17/18. — P. 1918—1947.
200. Tabacaru A., Pettinari C., Marchetti F. et al. // Inorg. Chem. — 2012. — **51**, N 18. — P. 9775—9788.
201. Steel P. J., Fitchett C. M. // Coord. Chem. Rev. — 2008. — **252**, N 8/9. — P. 990—1006.
202. Yang J.-H., Zheng S.-L., Yu X.-L., Chen X.-M. // Cryst. Growth Des. — 2004. — **4**, N 4. — P. 831—836.
203. Liu X.-Y., Zhu H.-L. // Synth. and React. Inorg. Metal-Org. and Nano-Metal Chem. — 2005. — **35**, N 4. — P. 325—332.
204. Slenters T. V., Sagué J. L., Brunetto P. S. et al. // Materials. — 2010. — **3**, N 5. — P. 3407—3429.
205. Senel E., Yilmaz V. T., Harrison W. T. A. // Z. Naturforsch. B. — 2005. — **60**, N 6. — P. 659—662.
206. Xie L., Ning A., Li X. // J. Coord. Chem. — 2009. — **62**, N 10. — P. 1604—1612.
207. Zheng S.-L., Tong M.-L., Zhu H.-L. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 2001. — **13**. — P. 2049—2053.
208. Yin X., Xie M.-B., Zhang W.-G., Fan J. // Acta Crystallogr. E. — 2007. — **63**, N 9. — P. 2273.
209. Yesilel O. Z., Kastas G., Darcan C. et al. // Inorg. chim. acta. — 2010. — **363**, N 8. — P. 1849—1858.
210. Sun D., Cao R., Weng J. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 2002. — **3**. — P. 291—292.
211. Wang R., Hong M. C., Luo J. et al. // Inorg. chim. acta. — 2004. — **357**, N 1. — P. 103—114.
212. Wang J.-Y., Zhang L.-Z., Gu W. et al. // J. Coord. Chem. — 2006. — **59**, N 15. — P. 1685—1691.
213. Wu J., Liu J.-Q. // Synth. and React. Inorg. Metal-Org. and Nano-Metal Chem. — 2010. — **40**, N 1. — P. 27—31.
214. Vilvamani N., Gupta T., Gupta R. D., Awasthi S. K. // RSC Adv. — 2014. — **4**, N 38. — P. 20024—20030.
215. Mitsuishi M., Tanaka H., Obata M., Miyashita T. // Langmuir. — 2010. — **26**, N 19. — P. 15117—15120.
216. Kamat P. V. // J. Phys. Chem. B. — 2002. — **106**, N 32. — P. 7729—7744.
217. Rycenga M., Cogley C. M., Zeng J. et al. // Chem. Rev. — 2011. — **111**, N 6. — P. 3669—3712.
218. Zhang S., Yang X., Numata Y., Han L. // Energy Environ. Sci. — 2013. — **6**, N 5. — P. 1443—1464.
219. Jena A., Mohanty S. P., Kumar P. // Trans. Indian Ceram. Soc. — 2012. — **71**, N 1. — P. 1—16.

Поступила в редакцию 14 января 2015 г.

Одержання, структура та властивості гібридних полімерних композитів, що містять кластери та наночастинки срібла

О. Л. Толстов

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, Київ 02160, Україна. E-mail: tolstov.aleksandr@rambler.ru

Розглянуто основні методи одержання Ag-вмісних полімерних композиційних наносистем і закономірності формування їх гібридної структури. Окрему увагу приділено новому класу Ag-вмісних гібридних систем — органо-неорганічним координаційним полімерам, які одержують шляхом самоорганізації комплексних сполук срібла. Показано можливість взаємного впливу компонентів на структуру та властивості гібридних композитів.

Ключові слова: гібридні матеріали, полімери, кластери та наночастинки срібла, структура, властивості.

Preparation, Structure and Properties of Hybrid Polymer Composites with Silver Clusters and Nanoparticles

A. L. Tolstov

Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Kharkivske Shose, 48, Kyiv 02160, Ukraine. E-mail: tolstov.aleksandr@rambler.ru

Basic methods of preparation of silver-containing polymer composite nanosystems and the main regularities of a formation of hybrid structure of the composite materials are observed. Great attention was brought to novel class of silver-containing hybrid systems – organic–inorganic coordination polymers, which are obtained by assembling of silver complexes. An effect of intercomponent interaction on the structure and the properties of hybrid composites was stated.

Key words: hybrid materials, polymers, silver clusters and nanoparticles, structure, properties.