

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №5, 2009 Химический журнал Армении

**ПСЕВДОМАТРИЧНЫЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ, КОНТРОЛИРУЕМЫЙ МАКРО-
МОЛЕКУЛАМИ**

И. М. ПАПИСОВ

Московский автомобильно-дорожный институт
Россия, 125319, Москва, Ленинградский просп., 64

Развитие современных нанотехнологий диктует необходимость фундаментального исследования особенностей синтеза различных наносистем, в том числе нанокompозитов, представляющих собой комплексы наночастиц с макромолекулами или супрамолекулярными полимерными структурами. Основными проблемами синтеза и исследования таких нанокompозитов являются управление их составом, размерными и структурными характеристиками (которые в наибольшей степени определяют уникальные свойства соответствующих материалов), количественная оценка устойчивости нанокompозитов, разработка подходов и методов оценки стабильности структурных характеристик и способов их изменения в нужную сторону.

В настоящем докладе представлены результаты теоретического и экспериментального исследований особенностей взаимодействия наночастиц (на примере наночастиц металлов) с макромолекулами, а также синтеза нанокompозитов, образующихся в процессах формирования новой фазы в полимерных растворах. Золи таких нанокompозитов известны более 150 лет (впервые золь золота, стабилизированный агар-агаром, получил Фарадей). Например, золи металлов характеризуются, как правило, узким распределением по размерам при среднем диаметре наночастиц металла от 1 до 10 нм. Их синтез и свойства интенсивно изучаются в настоящее время в связи с уникальными свойствами. Например, золи металлов являются активными и селективными катализаторами разнообразных химических реакций, причем их активность и селективность сильно зависят от размера наночастиц катализатора (*Hirai H., Toshima N. Polymeric Materials Encyclopedia / Ed. by Salamone J.C. Boca Raton: CRC Press, 1996, v. 2, p. 1310*).

По общему мнению, при формировании новой фазы (например, в результате восстановления ионов металла) в полимерных растворах рост наночастицы прекращается в результате ее взаимодействия с макромолекулой, которая образует на поверхности частицы защитный

экран. Однако условия получения наночастиц нужного размера подбирали эмпирически, т. к. не существовало теоретической базы, на основании которой можно было бы контролировать размер наночастиц в нанокомпозите и его устойчивость в разных условиях. С целью создания такой базы мы использовали подход, основанный на представлениях о кооперативных нековалентных взаимодействиях между макромолекулами и протяженными объектами – другими макромолекулами, частицами и т.д. (*Papisov I.M., Litmanovich A.A., Adv. Polym. Sci., 1989, V.90, P.140*).

Анализ равновесия (рис. 1) при взаимодействии наночастицы и макромолекулы (представленная схема может не отвечать истинной структуре экрана, что не имеет значения) при условии, что длина макромолекулы достаточна для экранирования всей поверхности наночастицы, приводит к уравнению для константы равновесия K_{eq}

$$K_{eq} = \exp(-\pi D^2 \Delta G / kT) = K^{D^2} \quad (1)$$

$$K = \exp(-\pi \Delta G / kT), \quad (2)$$

где ΔG — свободная энергия взаимодействия в расчете на единицу площади поверхности наночастицы (Дж/м²), D – диаметр наночастицы. Из представленной зависимости вытекают важные следствия:

1. Устойчивость макромолекулярного экрана при прочих равных условиях сильно зависит от размера наночастицы.

2. Высокая устойчивость комплексов полимерных цепей с наночастицами, поперечник которых менее 10 нм, может быть обеспечена очень слабыми взаимодействиями (ΔG от -10^{-4} до -10^{-3} Дж/м²).

3. Если наночастица растет в растворе подходящего полимера, то вероятность «взаимного узнавания» наночастицы (Р) и макромолекулы (М), т.е. образования комплекса(РМ), быстро растет практически от нуля до единицы в узком интервале диаметров наночастицы (рис. 1). Это значит, что если «взаимное узнавание» сопровождается экранированием наночастицы и прекращением ее роста, то при формировании новой фазы в полимерном растворе размер образующихся наночастиц контролируется этим «узнаванием». Узкое распределение наночастиц по размерам должно быть характерной особенностью таких процессов, названных нами **псевдоматричными** (при **матричном** синтезе макромолекула матрицы контролирует рост «дочернего» объекта. Например, при матричной полимеризации матрица может влиять на скорость полимеризации, строение дочернего полимера, размер (длину) его цепей. При **псевдоматричном** синтезе макромолекула псевдоматрицы процесс роста объекта не контролирует, но в результате «узнавания» растущего объекта (например, наночастицы) прекращает его рост, определяя этим его размер, т.е. результат «работы» псевдоматрицы похож на матричный эффект.

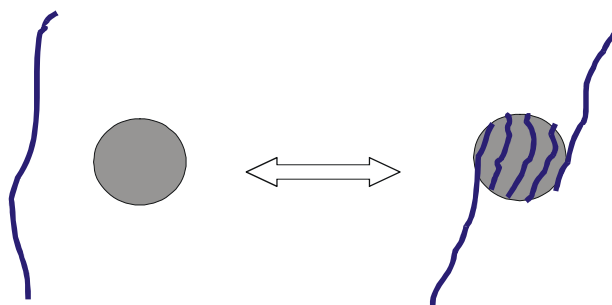


Рис. 1. Схема обратимого взаимодействия наночастицы и макромолекулы.

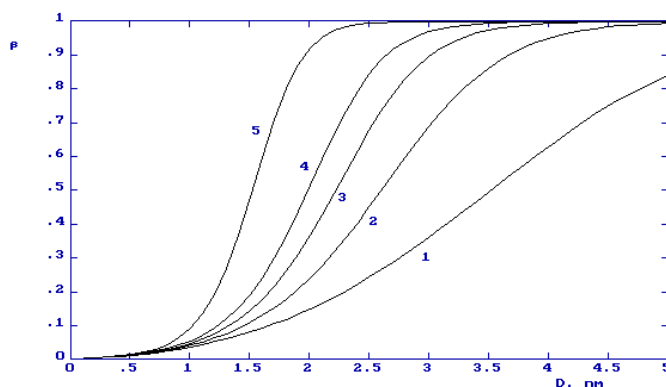


Рис. 2. Теоретические зависимости доли связанных с макромолекулами наночастиц от их диаметра. $T=20^{\circ}\text{C}$, $c=10^{-2}$, $-\Delta G \times 10^{-4} \text{ Дж/м}^2$: 1(1), 3(2), 5(3), 7(4) и 15(5).

4. При условии, что распределение по размерам частиц, образующихся в процессе псевдоматричного синтеза, является узким, средний размер этих наночастиц может служить мерой устойчивости комплекса «полимер – наночастица». ΔG можно рассчитать, исходя из среднего размера наночастиц, сформированных при известных условиях синтеза золя (температуре и концентрации полимера). В самом деле,

$$K_{\text{eq}} = p/(1-p)c, \quad (3)$$

где p – доля наночастиц данного диаметра D , связанных в комплекс с макромолекулами; c – равновесная концентрация свободного полимера (в мольных долях звеньев). Для достаточно узкого распределения наночастиц по размерам можно принять, что средний диаметр D_{av} наночастиц соответствует условию $p=0.5$. Учитывая уравнения (1-3), получим

$$\Delta G = kT \ln c / \pi D_{\text{av}}^2 \quad (4)$$

5. ΔH и ΔS образования комплекса могут быть рассчитаны из температурной зависимости ΔG . Используя величины ΔH и ΔS , можно рассчитать предельную температуру T_{lim} , выше или ниже

же которой (в зависимости от знака ΔH) комплекс неустойчив и образование золя нанокompозита невозможно.

6. Если после синтеза золя нанокompозита изменилась дисперсионная среда (т.е. ΔG), температура или концентрация полимера, то это приведет либо к повышению, либо к понижению устойчивости защитного макромолекулярного экрана наночастицы (схема на рис. 3).

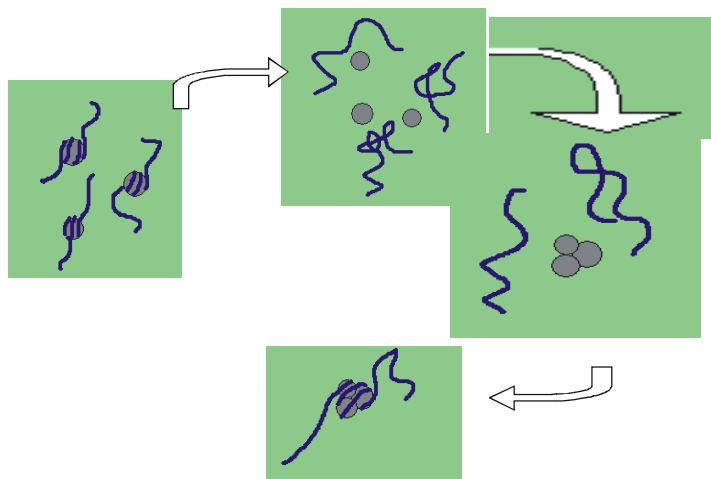


Рис. 3. Схематическое изображение результата изменения условий (температуры, концентрации полимера или состава дисперсионной среды), приведшего к ослаблению взаимодействия наночастиц с макромолекулами.

В последнем случае комплекс макромолекул с наиболее мелкими наночастицами диссоциирует, и это приведет либо к увеличению размера наночастиц (за счет агрегации «оголенных» наночастиц и повторного экранирования этих агрегатов), либо к разрушению золя. На рис. 4 показано, как изменяется размер наночастиц меди, полученных восстановлением ионов меди гидразинбораном в водном растворе поли-1,2-диметил-5-винилпиридиний метилсульфата (поликатиона), если повышать ионную силу дисперсионной среды путем добавления хлорида натрия. С повышением ионной силы взаимодействие поликатиона с медными наночастицами ослабевает (показано в специальных опытах), т.е. уменьшается абсолютная величина ΔG ; это приводит к увеличению среднего размера наночастиц по механизму, обсужденному выше. Существенно, что размер наночастиц меди в золях при данной ионной силе оказывается практически одинаковым независимо от того, наночастицы в растворе поликатиона синтезированы при данной ионной силе или при нулевой ионной силе с последующим добавлением соли.

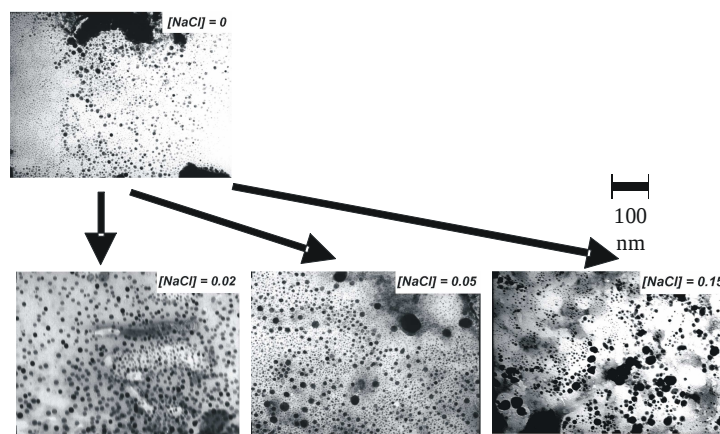


Рис. 4. Влияние концентрации добавленного хлорида натрия на размер наночастиц меди, полученных в растворе поликатиона в отсутствие соли.

Еще одним важнейшим следствием сильной зависимости устойчивости комплекса наночастиц с макромолекулами (см. уравнение (1)) является фундаментальное свойство взаимодействий наночастиц с макромолекулами – их высокая избирательность в отношении химического строения полимерных цепей. Эта избирательность (способность к узнаванию наиболее «сильного» макромолекулярного партнера) может проявляться в реакциях двух типов: узнавания наночастицей макромолекулы определенного строения в смеси полимеров P_1 и P_2 (рис. 5) и замещения одной макромолекулы (P_2) на другую (P_1) в защитном экране наночастицы (рис. 6). Степень избирательности определяется соотношением N_1/N_2 , где N_1 и N_2 – числа наночастиц с диаметром D , связанных в комплекс с макромолекулами P_1 и P_2 , соответственно.

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{c_1}{c_2} \cdot \left(\frac{K_1}{K_2} \right)^{D^2} = \frac{c_1}{c_2} \cdot \exp(-\pi D^2 \Delta\Delta G / kT) \quad (5)$$

где c_1 и c_2 – равновесные концентрации P_1 и P_2 (при больших избытках полимеров эти концентрации практически равны исходным), K_1 и K_2 – соответствующие константы, отнесенные к единице площади поверхности наночастицы, $\Delta\Delta G = \Delta G_1 - \Delta G_2$, где ΔG_1 и ΔG_2 – свободные энергии образования комплексов наночастиц с макромолекулами P_1 и P_2 . Из уравнения (5) следует, что степень избирательности быстро растет с увеличением диаметра наночастиц, причем даже при ничтожных значениях $\Delta\Delta G$ при диаметрах наночастиц 3–10 нм они практически безошибочно «выбирают» для своего защитного экрана более сильного макромолекулярного партнера.

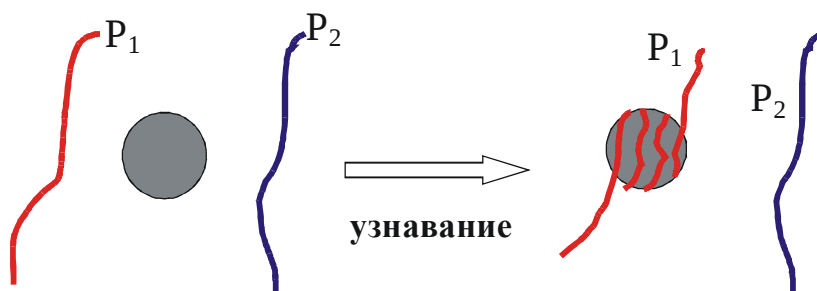


Рис. 5. Схема узнавания наночастицей макромолекулы определенного строения.

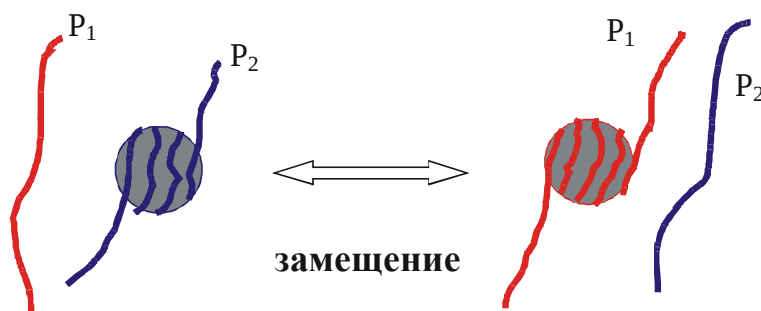


Рис. 6. Схема замещения одной макромолекулы на другую в защитном экране наночастицы.

На рис. 7 приведены результаты изучения электрофореза зольей меди в присутствии двух полимеров – поли-1,2-диметил-5-винилпиридиний метилсульфата (поликатиона) и поли-N-винилпирролидона (ПВП). Восстановление ионов меди в присутствии каждого из этих полимеров в интервале 20-30°C приводит к образованию устойчивых зольей нульвалентной меди, т. е. оба полимера взаимодействуют с поверхностью медных наночастиц с образованием защитного экрана. Частицы золя, защищенные ПВП, практически электронейтральны и в электрическом поле неподвижны. Частицы же золя, защищенные поликатионом, заряжены положительно и перемещаются к катоду. При 20°C устойчивость комплексов наночастиц с макромолекулами обоих полимеров практически одинакова ($\Delta\Delta G \approx 0$), а при 30°C более устойчив комплекс с поликатионом (это следует из сравнения размеров частиц зольей, формирующихся в присутствии каждого из полимеров при указанных температурах). Из рис. 7 видно, что при 20°C одна из фракций золя перемещается к катоду, а другая остается неподвижной. Иными словами, при этой температуре наночастицы в равной степени взаимодействуют с обоими полимерами и избирательность отсутствует. При 30°C картина меняется – все частицы золя перемещаются к катоду, т. е. все частицы связаны с поликатионом, а комплекс наночастиц с ПВП отсутствует. Это значит, что наночастицы избирательно связываются только с поликатионом. Независимость результатов от способа получения золя (синтез в растворе

смеси полимеров или синтез в растворе одного из них с последующим добавлением другого) указывает на обратимость реакций замещения.

УЗНАВАНИЕ И ЗАМЕЩЕНИЕ
ЭЛЕКТРОФОРЕЗ ЗОЛЯ МЕДИ, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО
СМЕСЬЮ ПОЛИКАТИОНА И ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА
(НЕЗАВИСИМО ОТ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ)

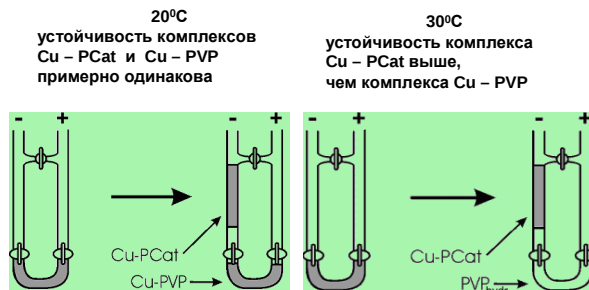


Рис. 7. Влияние температуры на относительную устойчивость комплексов медных наночастиц с макромолекулами ПВП и поликатиона.

Очевидно, что избирательность взаимодействий наночастиц с макромолекулами в отношении их химического строения должна учитываться при дизайне «умных» нанореагентов, предназначенных для адресной доставки фармакологических либо диагностических средств к определенным структурам в живых организмах.

Таким образом, развитые теоретические представления о кооперативных нековалентных взаимодействиях наночастиц с макромолекулами и псевдоматричном синтезе наночастиц позволяют на научной основе подходить к синтезу и использованию нанокомпозитов, представляющих собой комплексы наночастиц и макромолекул.