

УДК 541.64:547.538.141:537.2

## КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО ПОЛИСТИРОЛА И КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ПОЛУПРОВОДНИКОВ

© 2020 г. Я. И. Дериков<sup>а,\*</sup>, Г. А. Шандрюк<sup>а</sup>, О. Н. Карпов<sup>а</sup>, Р. В. Тальрозе<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

\*e-mail: derikov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 22.03.2019 г.

После доработки 15.04.2019 г.

Принята к публикации 30.04.2019 г.

Разработана методика получения нанокомпозигов посредством связывания полистирола с концевой карбоксильной группой и квантовых точек на основе CdSe и ZnS. Концевую функциональную группу в полимер вводили путем радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи с использованием тритиокарбоната. Изучено влияние условий реакции и строения агента обратимой передачи цепи на содержание квантовых точек в нанокомposite. Показано, что квантовые точки типа ядро CdSe и типа ядро–оболочка CdSe/ZnS обладают разной активностью при связывании с полимером.

DOI: 10.31857/S2308113920020023

### ВВЕДЕНИЕ

Квантовые точки (КТ), представляющие собой кристаллы полупроводников нанометрового размера, являются объектами повышенного внимания ученых и инженеров благодаря своим уникальным оптическим свойствам. Методы получения полупроводниковых КТ значительно продвинулись за последние годы [1, 2], и на замену однокомпонентным КТ типа ядро пришли несколько более сложные в синтезе, но значительно превосходящие по квантовому выходу двухкомпонентные КТ типа ядро–оболочка [3]. В типичном синтезе КТ покрыты низкомолекулярными стабилизирующими лигандами, такими как триоктилфосфин и олеиновая кислота. Эти КТ обладают достаточной стабильностью в среде неполярного растворителя, но для расширения области применения требуются более эффективные стабилизаторы, в частности полимерные. Ввести полимерные стабилизаторы в оболочку КТ можно за счет реакции лигандного обмена [4–9], посредством нековалентных взаимодействий высокомолекулярного стабилизатора с уже имеющимся лигандом [10, 11] или использованием лигандов, несущих функциональную группу для дальнейшей модификации [12]. Перечисленными способами можно придать КТ новую функциональность [4, 10], сделать их амфифильными или водорастворимыми [5, 6, 11, 13, 14], улучшить диспергируемость в полимерной матрице [7, 12], повысить устойчивость к внешним воздействиям

[8, 9]. Полимеры в качестве стабилизаторов КТ вводят либо с помощью прививки макромолекул на поверхность КТ [15–18], либо осуществляя реакцию полимеризации с поверхности [19–21]. В первом случае применяют функционализированные макромолекулы, взаимодействующие с КТ, во втором – иницирующие системы, сорбированные на поверхности КТ и запускающие рост цепи непосредственно от поверхности квантовой точки.

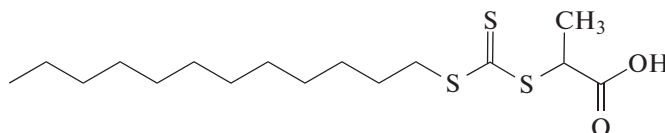
Цель настоящей работы – синтезировать и охарактеризовать композиты на основе полистирола с концевой карбоксильной группой и полупроводниковых КТ двух типов: CdSe типа ядро и CdSe/ZnS типа ядро–оболочка. Необходимость карбоксильной концевой группы обоснована дальнейшим использованием таких макромолекул в качестве промежуточного звена в двойных композитах полупроводниковых КТ с плазмонными наночастицами золота. Остаток тритиокарбоната на одном конце цепи в исходной либо восстановленной до тиогруппы форме должен обеспечивать связывание с наночастицами золота, а карбоксильная группа на другом конце отвечает за связывание с полупроводниковыми КТ. Полистирол, выбранный в качестве диэлектрического связующего между КТ и наночастицами, должен задавать расстояние между ними, позволяя существенно влиять на оптические свойства квантовых точек.

Для получения функционализированного полистирола был выбран метод радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи (ОПЦ) по механизму присоединения–фрагментации с применением ОПЦ-агентов, содержащих карбоксильную группу. Отметим, что подобный подход был использован в работе [22], в которой получали СООН-функционализированный ПММА для

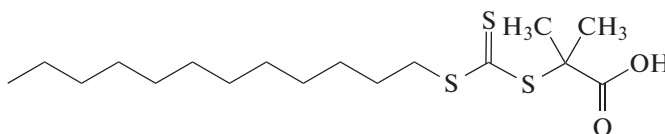
обеспечения взаимодействия полимера с КТ CdSe. В настоящей работе основное внимание уделено композитам полистирола с концевой карбоксильной группой и КТ CdSe/ZnS, которые были синтезированы впервые.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

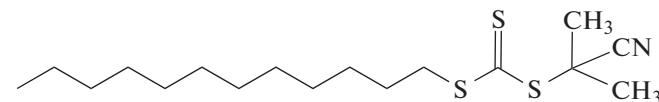
В работе использовали следующие ОПЦ-агенты: (додецилтиокарбонотиоилтио)пропионовую кислоту (ДТПК, 97%, “Aldrich”),



2-(додецилтиокарбонотиоилтио)-2-метилпропионовую кислоту (ДТМПК, 98%, “Aldrich”)



и 2-циано-2-пропилдодецил тритиокарбонат (ЦПДТК, 97%, “Aldrich”)



Для синтеза квантовых точек брали оксид кадмия (“Fluka”), ацетат цинка, селен, серу, олеиновую кислоту (99%, “Strem Chemicals”), триоктилфосфин (97%, abcr GmbH) и октадецен. Перечисленные выше реактивы применяли без дополнительной очистки.

Растворители (толуол, хлороформ, этанол, гексан, бензол, диоксан, ТГФ) перегоняли по стандартным методикам. Стирол перегоняли в вакууме непосредственно перед полимеризацией.

Для синтеза ПС ОПЦ-агент (ДТПК, ДТМПК, либо ЦПДТК) в концентрации от 25 до 150 ммоль/л растворяли в стироле. Раствор переносили в ампулу и дегазировали трехкратным переомораживанием под вакуумом, после чего ампулу запаивали и помещали в термостат при 110°C на трое суток. Полимер очищали трехкратным переосаждением из хлороформа в этанол. С целью минимизировать потери при переосаждении концентрированные вязкие растворы полимеров прикапывали к большому избытку осадителя. Осадок отделяли центрифугированием при 6000 об/мин в течение 10 мин.

КТ CdSe типа ядро синтезировали по методике [1]. Для этого готовили растворы оксида кадмия (1.6 ммоль) и олеиновой кислоты (3.6 ммоль) в октадецене (8 мл) – раствор 1; селена (1.6 ммоль) в триоктилфосфине (1.7 г) – раствор 2. Раствор 1 дегазировали при 150°C под вакуумом, за-

полняли аргоном и нагревали до 220°C. После полного растворения при перемешивании впрыскивали раствор 2. Перемешивали в течение 5 мин и быстро охлаждали до комнатной температуры. КТ очищали четырехкратным переосаждением в ацетон. Диаметр КТ CdSe составлял 3.6 нм.

КТ CdSe/ZnS типа ядро–оболочка синтезировали по методике, описанной в работе [2]. Раствор 1 содержал оксид кадмия (0.63 ммоль), ацетат цинка (6.3 ммоль) и олеиновую кислоту (27 ммоль) в октадецене (30 мл); раствор 2 – селен (0.63 ммоль) и серу (6.3 ммоль) в триоктилфосфине (4.5 мл). Раствор 1 дегазировали при 150°C под вакуумом, заполняли аргоном, поднимали температуру до 280°C и после полного растворения компонентов впрыскивали раствор 2 при перемешивании. Перемешивали в течение 5 мин, после чего быстро охлаждали до комнатной температуры. КТ очищали пятикратным переосаждением из толуола в ацетон и хранили в виде концентрированного золь в толуоле. Диаметр КТ CdSe/ZnS составлял 4.5 нм.

Для получения нанокомпозитов готовили раствор полимера в ТГФ (в ряде случаев в диоксане, бензоле, толуоле, либо хлороформе) с концентрацией 20 мг/мл. При интенсивном перемешивании приливали концентрированный золь КТ CdSe или CdSe/ZnS в толуоле. Раствор перемешивали от 3 мин до 72 ч, после чего композит

очищали трехкратным переосаждением из толуола в гексан.

Композиты на основе КТ CdSe/ZnS концентрировали дробным осаждением: 0.4 г композита растворяли в 10 мл толуола и при интенсивном перемешивании приливали гексан порциями по 100 мкл. Раствор начинал мутнеть после добавления 14.3 мл гексана. В этот момент раствор центрифугировали (6000 об/мин, 15 мин), отделяли осадок – первую фракцию, а к раствору продолжали приливать гексан порциями по 100 мкл с центрифугированием сразу после образования устойчивой мути. Всего было выделено пять фракций.

Спектры поглощения растворов в толуоле снимали на спектрометре USB 2000 (“Ocean Optics”, США), оборудованном галогенным источником света LS-1 и держателем кювет. Данные обрабатывали программным обеспечением SpectraSuite (“Ocean Optics”). В качестве спектра сравнения использовали спектр поглощения чистого толуола. Концентрацию КТ в растворах композитов определяли по интенсивности полосы 553 нм (CdSe) или 548 нм (CdSe/ZnS). Концентрационные зависимости получали последовательным разбавлением золь КТ с известной концентрацией (рис. 1).

Спектры флуоресценции КТ получали на спектрометре USB 2000 (“Ocean Optics”), подключенном к держателю кювет. Нанокompозиты (1.2 мг) растворяли в 1 мл толуола и переносили в кювету. В кювету под углом 90° к оптоволокну, идущему к спектрометру, направляли лазер (405 нм), подключенный к источнику постоянного тока, работающему при 1.5 В и 170 мА. Серию спектров флуоресценции снимали при непрерывном облучении лазером в течение 60 мин. Данные обрабатывали с помощью программного обеспечения SpectraSuite (“Ocean Optics”).

Молекулярно-массовые характеристики полимеров получали на модульном жидкостном хроматографе высокого давления, оснащенный насосом LabAlliance Series 1500 Constant Flow Pump (“Scientific Systems”), детектором Refractive Index Detector 2142 (“LKB Bromma”) и последовательно подключенными колонками Waters WAT054460 (5  $\mu\text{m}$ , 10<sup>5</sup> Å, 50К-4М) и Tosoh Biosep G3000HHR (5  $\mu\text{m}$ , 1-60К), наполненными сшитым ПС. Элюентом служил ТГФ, скорость потока составляла 1 мл/мин. Измерения проводили при 25°C. Данные обрабатывали с использованием программного пакета МультиХром (“Амперсенд”). Молекулярную массу рассчитывали по ПС-стандартам.

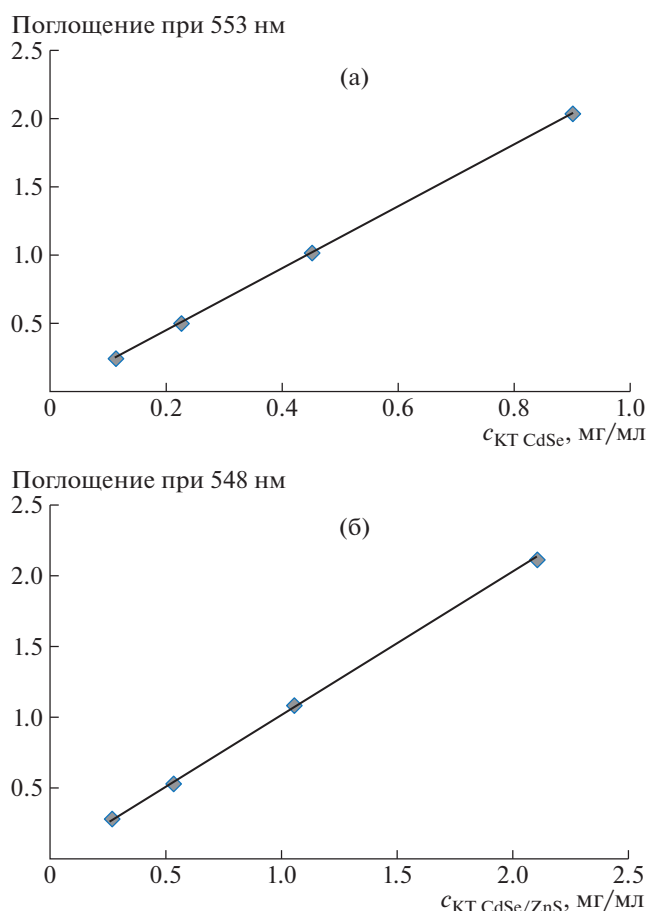


Рис. 1. Зависимость максимума поглощения от концентрации КТ CdSe, 553 нм (а), КТ CdSe/ZnS, 548 нм (б) в растворе толуола.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Выбор ОПЦ-агента

ОПЦ-агент выбирали с целью обеспечения связывания макромолекул с поверхностью КТ. В качестве функциональной группы, способной к взаимодействию с кадмием и цинком и на поверхности КТ CdSe и CdSe/ZnS, использовали карбоксильную группу. Выбор ОПЦ-агентов (строение приведено в Экспериментальной части) был продиктован разной функциональностью при близком строении. Так, ДТПК и ДТМПК имеют в составе карбоксильную группу и отличаются лишь на одну метильную группу. Ожидаемые различия в связывании КТ с полистиролом на основе ДТПК и ДТМПК требуют экспериментальной проверки, поскольку оба ОПЦ-агента эффективны в полимеризации стирола и могут быть использованы для получения композитов. ЦПДТК не содержит функциональных групп, обеспечивающих связывание с КТ, и

**Таблица 1.** Молекулярно-массовые характеристики синтезированных полимеров стирола

Полимер	ОПЦ-агент	[M] <sub>0</sub> : [ОПЦ] <sub>0</sub>	M <sub>n</sub> × 10 <sup>-3</sup>			M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	Конверсия, %
			теория	ГПХ	ЯМР		
ПС-1	ЦПДТК	58 : 1	6.0	11.9	10.3	1.07	94
ПС-2	ДТМПК	58 : 1	6.0	5.7	—	1.05	93
ПС-3	ДТПК	58 : 1	5.6	5.5	4.2	1.05	87
ПС-4	ДТПК	169 : 1	15.8	15.6	13.1	1.05	88
ПС-5	ДТПК	337 : 1	31.9	30.1	23.6	1.07	90

его применяли для синтеза ПС как образца сравнения.

ОПЦ-полимеризацией стирола в массе с использованием термоинициирования (без добавления инициатора) были синтезированы образцы ПС с концевой карбоксильной группой и без нее (табл. 1). Молекулярную массу полимера регулировали соотношением концентраций мономера и ОПЦ-агента [23, 24]:

$$M_n^{\text{теор}} = \frac{[M]_0}{[\text{ОПЦ}]_0} q M_M + M_{\text{ОПЦ}},$$

где [M]<sub>0</sub> и [ОПЦ]<sub>0</sub> – начальная концентрация мономера и ОПЦ-агента (моль/л), *q* – конверсия мономера, *M<sub>M</sub>* и *M<sub>ОПЦ</sub>* – ММ мономера и ОПЦ-агента. Условия синтеза выбирали таким образом, чтобы достигалась высокая конверсия мономера.

Узкое ММР синтезированных полимеров в диапазоне 1.05–1.07 и близкие значения теоретической и экспериментальной ММ для ПС-3–ПС-5 свидетельствуют о протекании реакции по ОПЦ-механизму. ЦПДТК оказался менее эффективным ОПЦ-агентом, чем остальные исследованные третиокарбонаты, так как при одинаковой концентрации ОПЦ-агентов в случае ЦПДТК об-

разуется ПС с *M<sub>n</sub>* выше теоретической примерно в два раза.

Связывание КТ с полимером изучали вначале на примере ПС-1–ПС-3. В одинаковых условиях приготовили три нанокомпозита с исходным содержанием КТ в смеси 20 мас. % от массы композита. После переосаждения оказалось, что содержание КТ в композите низкое (табл. 2). При этом прослеживались следующие закономерности. При использовании для синтеза полимера ДТПК концентрация КТ в нанокомпозите была в 3 раза выше, чем в случае ДТМПК, что может быть связано со стерическими затруднениями и электронными эффектами в концевых заместителях макромолекул, содержащих группу СООН. Содержание КТ в композитах на основе ПС без карбоксильной группы, как и ожидалось, не превышает ошибки измерения. На основании полученных результатов для дальнейших экспериментов был выбран ДТПК как ОПЦ-агент.

#### *Влияние условий реакции на содержание КТ в композитах*

С целью повышения концентрации КТ в композитах изучали влияние среды, времени реакции и молекулярной массы полимера на концентрацию КТ в композите. С использованием ДТПК был синтезирован ПС разных молекулярных масс (табл. 1) и по описанной выше методике были получены нанокомпозиты с КТ CdSe/ZnS. Независимо от молекулярной массы используемого полимера массовая доля КТ в композитах равна 0.6 ± 0.1 мас. % (табл. 2). Для более точной оценки влияния ММ полимера на связывание с КТ были рассчитаны мольные концентрации КТ в композитах. Молекулярная масса КТ CdSe/ZnS, определенная по методике [25], составила 132.1 × 10<sup>3</sup> для КТ диаметром 4.5 нм. С повышением ММ полимера мольная доля КТ в композите растет пропорционально. Иными словами, на одну квантовую точку приходится тем больше макромолекул, чем меньше ММ полимера. Поскольку взаимодействие макромолекулы с КТ происходит по единственной концевой карбоксильной груп-

**Таблица 2.** Содержание КТ CdSe/ZnS в композитах в зависимости от природы ОПЦ-агента и молекулярной массы полимера

Полимер	Содержание КТ	
	мас. %	мол. %
ПС-1 КТ	Незначительное	
ПС-2 КТ	0.2	0.009
ПС-3 КТ	0.6	0.025
ПС-4 КТ	0.5	0.059
ПС-5 КТ	0.7	0.16

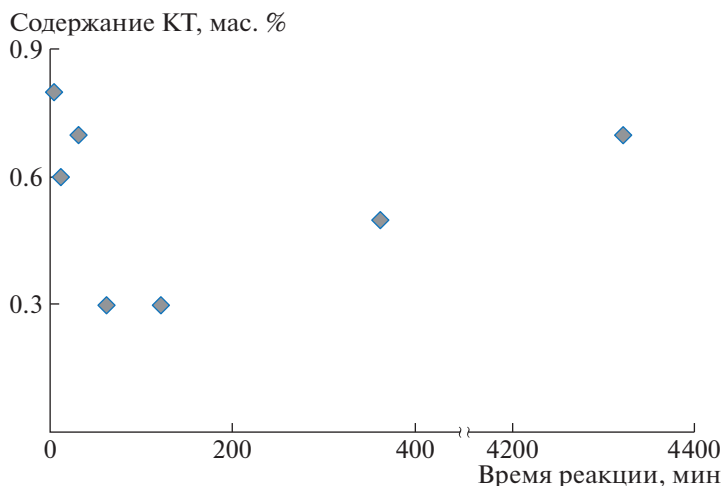


Рис. 2. Зависимость содержания КТ CdSe/ZnS в композитах на основе ПС-5 от времени реакции.

пе, такая закономерность отражает уменьшение доступности карбоксильной группы с увеличением длины цепи.

Для определения оптимального времени, достаточного для протекания лигандного обмена, готовили ряд композитов на основе ПС-5 и КТ CdSe/ZnS. Реакцию останавливали через временные интервалы от 3 мин до 72 ч от начала реакции. Было установлено, что реакция протекает очень быстро, и содержание КТ в композитах, приготовленных в течение 3 мин и 72 ч, практически не отличается (рис. 2).

С целью выбора оптимального растворителя синтез композитов проводили в ТГФ, диоксане, толуоле, бензоле и хлороформе. В качестве полимерного стабилизатора использовали ПС-5, время реакции сократили до 5 мин. Влияния среды на выход реакции обнаружено не было, и массовая доля КТ CdSe/ZnS во всех опытах составила 0.8–0.9 мас. %.

Таким образом, содержание КТ в композитах независимо от условий реакции не превышало 1 мас. % при загрузке в синтез до 20% КТ.

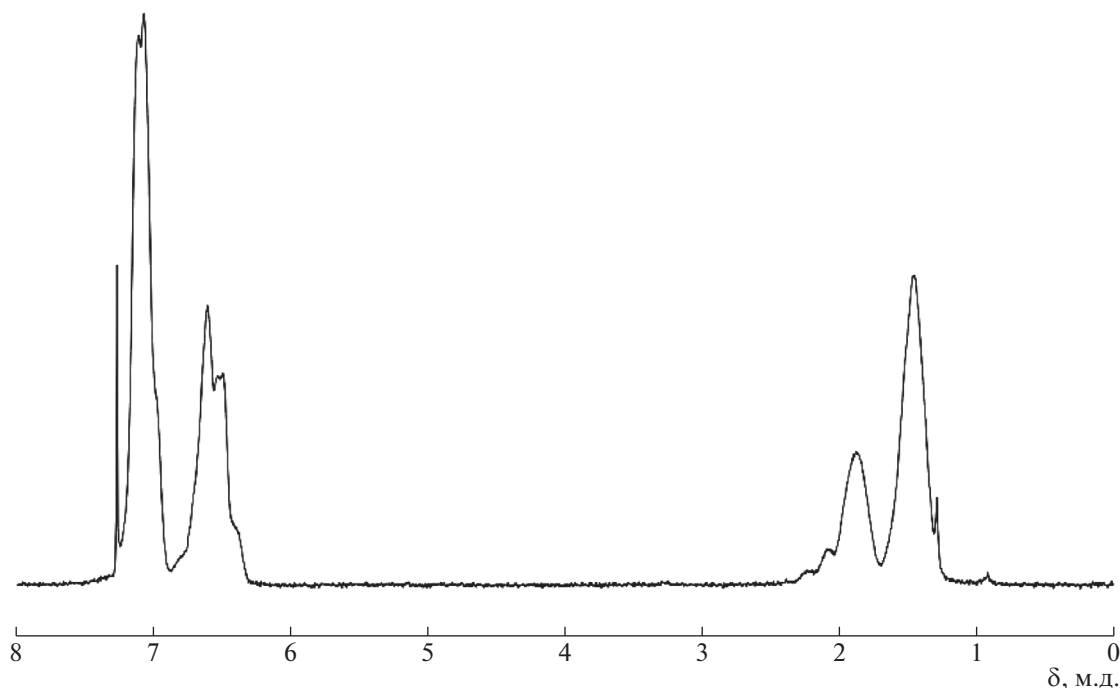
#### *Сравнение КТ CdSe/ZnS и CdSe в композитах с полистиролом*

Невысокое содержание КТ CdSe/ZnS в полученных композитах может, с одной стороны, указывать на большое количество “мертвых” цепей, не несущих фрагмент ОПЦ-агента с карбоксильной группой, а с другой — на низкую активность поверхности КТ при взаимодействии с карбоксильной группой полимера. Чтобы исключить первое, были проанализированы спектры ЯМР  $^1\text{H}$  синтезированных полимеров.

На рис. 3 приведен ЯМР-спектр ПС-5. Химические сдвиги при 7.11–6.50 м.д. соответствуют

колебаниям протонов бензольного кольца; при 2.11–1.76 м.д. —  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}$  протонам основной цепи; при 3.26 м.д. — протонам группы  $\text{CH}$  стирола, соединенной с атомом серы тритиокарбонатного фрагмента; при 0.92 м.д. — протонам метильной группы додецила. По отношению сумм площадей сдвигов при 3.26 и 0.92 м.д. к сумме площадей сдвигов 7.11–6.50 и 2.11–1.76 м.д. была определена молекулярная масса полистирола ПС-5, которая составила  $23.6 \times 10^3$  ( $30.1 \times 10^3$  по ГПХ). Аналогичным образом были рассчитаны ММ полимеров ПС-3 и ПС-4 (табл. 1). Достаточно хорошее соответствие ММ, определенных по спектрам ЯМР с учетом того, что каждая макромолекула содержит на концах цепи фрагменты исходного ОПЦ-агента, и данных, полученных методом ГПХ, свидетельствует о том, что подавляющая доля цепей полистирола содержит остаток ОПЦ-агента. Следовательно, решение проблемы ограниченного связывания функционализированного ПС и КТ CdSe/ZnS нужно искать в свойствах КТ.

Ранее нами было установлено, что КТ CdSe типа ядро хорошо взаимодействуют с полимерами, несущими карбоксильные группы в боковых цепях макромолекул [26]. Чтобы убедиться в реакционной способности концевой карбоксильной группы ПС, был поставлен следующий эксперимент. Были приготовлены два композита на основе ПС-5 и квантовых точек CdSe и CdSe/ZnS в одинаковых условиях. По спектрам поглощения растворов композитов (рис. 4) было установлено, что концентрация КТ типа ядро в композите равна 8.4 мас. %, что на порядок выше концентрации КТ типа ядро–оболочка — 0.7%. Таким образом, слабое взаимодействие ПС с КТ CdSe/ZnS определяется природой поверхности КТ, а не функциональностью полимера.

Рис. 3. ЯМР  $^1\text{H}$  спектр ПС-5 в  $\text{CDCl}_3$ .

Композиты на основе ПС-5 и КТ двух типов сравнили между собой с точки зрения интенсивности флуоресценции. На рис. 5 приведены спектры флуоресценции, соответствующие максимальным значениям, которые удалось получить в течение 1 ч облучения лазером с длиной волны 405 нм, а также фотографии флаконов с растворами композитов. Как видно, интенсивность флуо-

ресценции композита с КТ типа ядро–оболочка в 2.3 раза выше, чем композита с КТ типа ядро, несмотря на значительно меньшую концентрацию КТ в первом композите. Наблюдаемая картина хорошо соответствует литературным данным, согласно которым квантовый выход у КТ  $\text{CdSe/ZnS}$  на порядок выше, чем у КТ  $\text{CdSe}$  [3].

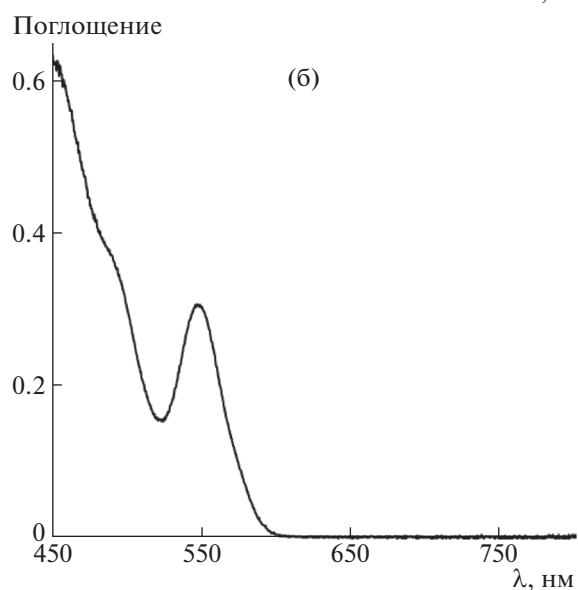
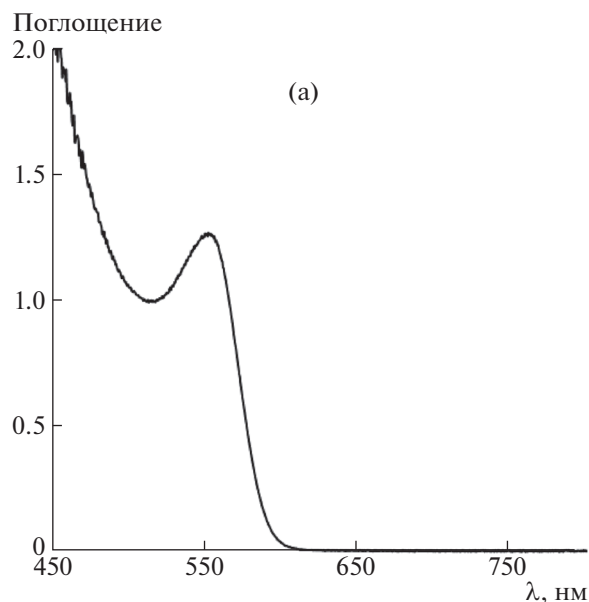
Существенное отличие в заполнении композита квантовыми точками разного типа при сопоставимых размерах КТ  $\text{CdSe/ZnS}$  и КТ  $\text{CdSe}$  указывает на значительно меньшую активность КТ  $\text{CdSe/ZnS}$  типа ядро–оболочка при взаимодействии с карбоксильной группой полистирола. Однако, учитывая на порядок больший квантовый выход флуоресценции, композиты на основе КТ ядро–оболочка представляют намного больший интерес. В связи с этим дальнейшая работа была направлена на увеличение концентрации КТ  $\text{CdSe/ZnS}$  в композитах.

#### Концентрирование композитов ПС и $\text{CdSe/ZnS}$

Для повышения концентрации КТ  $\text{CdSe/ZnS}$  использовали дробное осаждение. Растворителем служил толуол, а осадителем – гексан. При добавлении гексана в первую очередь в осадок должна выпадать высокомолекулярная фракция. В случае композитов с КТ сначала выпадает полимер, связанный с КТ, в то время как свободный полимер преимущественно остается в растворе. При первом концентрировании из 0.4 г композита, со-

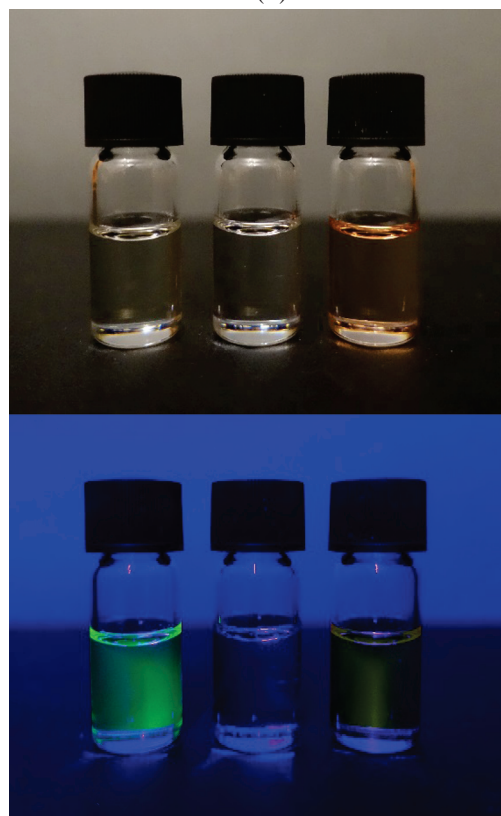
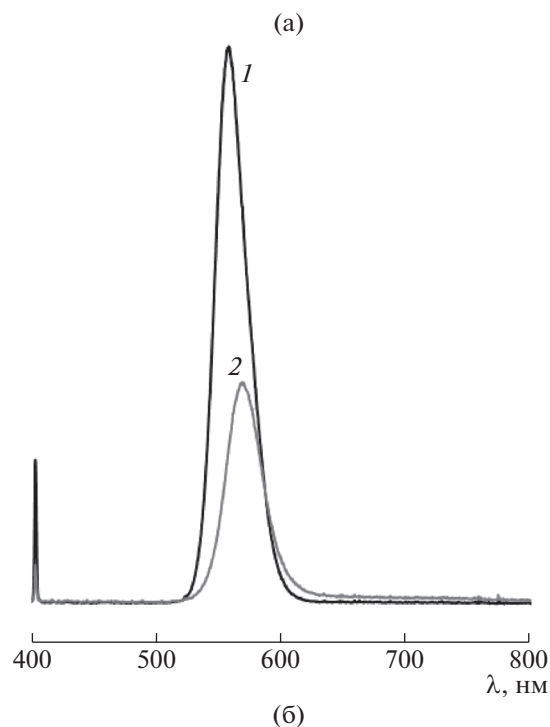
Таблица 3. Результаты концентрирования композита ПС-5 КТ  $\text{CdSe/ZnS}$  (0.8% КТ)

Фракция, №	Масса фракции, мг	Содержание КТ, мас. %
Первое концентрирование		
1	21.5	10.7
2	39.9	1.8
3	17.1	0.3
4	5.7	0.2
5	304.7	Незначительное
Второе концентрирование		
1а	17.0	11.7
2а	9.9	7.1
3а	34.5	Незначительное



**Рис. 4.** Спектры поглощения растворов композитов в толуоле ПС-5–CdSe, 20.3 мг в 3 мл (а) и ПС-5–CdSe/ZnS, 21.3 мг в 0.5 мл (б).

держашего 0.8 мас. % КТ CdSe/ZnS, получили пять фракций, первые две из которых содержали 10.7 и 1.8 мас. % КТ, а в остальных содержание КТ было ниже, чем в исходном композите (табл. 3). Эти две фракции объединили, и композит концентрировали повторно. После второго концентрирования получили две фракции, содержащие 11.7 и 7.1 мас. % КТ, а также третью, концентрация КТ в которой была несущественной. Видно, что применение дробного осаждения позволило на порядок повысить концентрацию КТ типа ядро–оболочка в композите.



**Рис. 5.** а – Спектры флуоресценции растворов композитов на основе ПС-5 и КТ в толуоле при облучении лазером 405 нм: 0.7 мас. % CdSe/ZnS (1) и 8.4 мас. % CdSe (2); б – фотографии растворов тех же композитов в толуоле при нормальном свете (вверху) и при облучении LED лампой 405 нм (внизу). Слева направо: ПС-5–CdSe/ZnS, толуол, ПС-5–CdSe (б). Цветной рисунок можно посмотреть в электронной версии.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе был предложен и экспериментально проверен способ получения композитов на основе ПС с концевой карбоксильной группой, синтезированного ОПЦ-полимеризацией, и квантовых точек на основе CdSe и ZnS двух типов: ядро и ядро–оболочка. КТ CdSe/ZnS продемонстрировали меньшую активность при связывании с полимером, чем CdSe, однако за счет более высокого квантового выхода флуоресценции композиты с КТ CdSe/ZnS показали лучшие оптические свойства. Проблема низкого содержания КТ CdSe/ZnS в ходе работы была решена применением дробного осаждения, что позволило на порядок повысить концентрацию КТ в композитах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 18-73-00326).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vasiliev R.B., Dorofeev S.G., Dirin D.N., Belov D.A., Kuznetsova T.A.* // *Mendeleev Commun.* 2004. V. 14. P. 169.
2. *Bae W.K., Char K., Hur H., Lee S.* // *Chem. Mater.* 2008. V. 20. P. 531.
3. *Grabolle M., Ziegler J., Merkulov A., Nann T., Resch-Genger U.* // *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 2008. V. 1130. P. 235.
4. *Kim S., Bawendi M.G.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. P. 14652.
5. *Mei B.C., Susumu K., Medintz I.L., Mattoussi H.* // *Nat. Protoc.* 2009. V. 4. P. 412.
6. *Uyeda H.T., Medintz I.L., Jaiswal J.K., Simon S.M., Mattoussi H.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. P. 3870.
7. *Kochemba W.M.* // *Chem. Mater.* 2012. V. 24. P. 4459.
8. *Smith A.M., Nie S.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. P. 11278.
9. *Wang Y.A., Li J.J., Chen H.Y., Peng X.G.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. P. 2293.
10. *Osaki F., Kanamori T., Sando S., Sera T., Aoyama Y.A.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 6520.
11. *Boulmedais F., Bauchat P., Brienne M.J., Arnal I., Artzner F., Gacoin T., Dahan M., Marchi-Artzner V.* // *Langmuir.* 2006. V. 22. P. 9797.
12. *Skaff H., Sill K., Emrick T.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 11322.
13. *Feng J., Ding S.Y., Tucker M.P., Himmel M.E., Kim Y.H., Zhang S.B., Keyes B.M., Rumbles G.* // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 86. P. 033108.
14. *Wang Y., Wong J.F., Teng X.W., Lin X.Z., Yang H.* // *Nano Lett.* 2003. V. 3. P. 1555.
15. *Krueger K.M., Al-Somali A.M., Mejia M., Colvin V.L.* // *Nanotechnology.* 2007. V. 18. P. 475709.
16. *Skaff H., Emrick T.* // *Chem. Commun.* 2003. P. 52.
17. *Mitchell G.P., Mirkin C.A., Letsinger R.L.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121. P. 8122.
18. *Milliron D.J., Alivisatos A.P., Pitois C., Edler C., Fréchet J.M.J.* // *Adv. Mater.* 2003. V. 15. P. 58.
19. *Carrot G., Rutot-Houze D., Pottier A., Degee P., Hilborn J., Dubois P.* // *Macromolecules.* 2002. V. 35. P. 8400.
20. *Esteves A.C.C., Bombalski L., Trindade T., Matyjaszewski K., Barros-Timmons A.* // *Small.* 2007. V. 3. P. 1230.
21. *Sill K., Emrick T.* // *Chem. Mater.* 2004. V. 16. P. 1240.
22. *Litmanovich E.A., Bekanova M.Z., Shandryuk G.A., Chernikova E.V., Talroze R.V.* // *Polymer.* 2018. V. 142. P 1.
23. *Yin H., Cheng Z., Zhu J., Zhu X.* // *J. Macromol. Sci. A.* 2007. V. 44. P. 315.
24. *Chernikova E.V., Tarasenko A.V., Garina E.S., Golubev V.B.* // *Polymer Science A.* 2008. V. 50. № 4. P. 353.
25. *Ezhov A.A., Karpov O.N., Merkalov A.S., Abramchuk S.S., Bondarenko G.N., Talroze R.V.* // *J. Photoluminescence.* 2019 (Submitted).
26. *Derikov Ya.I., Kutergina I.Yu., Shandryuk G.A., Merkalov A.S., Gorkunov M.V., Abramchuk S.S., Ezhov A.A.* // *Polymer Science A.* 2014. V. 56. № 4. P. 488.