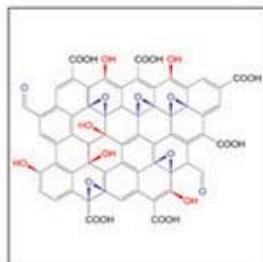


# Х И М И И

Г.В. ЛИСИЧКИН  
А.Ю. ОЛЕНИН  
И.И. КУЛАКОВА

## Химия поверхности неорганических наночастиц



ТЕХНОСФЕРА

**УДК 546.3**

**ББК 24.1**

**Л63**

**Л63 Лисичкин Г.В., Оленин А.Ю., Кулакова И.И.**

**Химия поверхности неорганических наночастиц**

**М.: ТЕХНОСФЕРА, 2020. – 380 с. ISBN 978-5-94836-613-5**

В книге систематически изложены основные аспекты химии поверхности неорганических наночастиц – металлов, оксидов, галогенидов, полупроводников, nanoалмаза, графена, углеродных нанотрубок. Описаны особенности строения поверхности наночастиц, их реакционная способность, синтез привитых поверхностных соединений. Рассмотрены как уже известные, так и перспективные области практического использования поверхностно-модифицированных наночастиц, ассоциатов и конъюгатов наночастиц с биологически активными и лекарственными веществами: селективная адсорбция, химический и биохимический анализ, фармакология, бивизуализация, магнитно-резонансная томография, катализ, флотация и др.

Обширные библиографические списки охватывают оригинальные и обзорные работы, выполненные в последние 10–15 лет.

Книга предназначена научным работникам и инженерам, занимающимся применением наночастиц при решении материаловедческих, биомедицинских, физико-химических, технологических и других подобных задач. Она может быть полезна студентам и аспирантам, обучающимся по специальностям, связанным с нанотехнологиями.

**УДК 546.3**

**ББК 24.1**

© Лисичкин Г.В., Оленин А.Ю., Кулакова И.И., 2020

© АО «РИЦ «ТЕХНОСФЕРА», оригинал-макет, оформление, 2020

**ISBN 978-5-94836-613-5**

# Содержание

<b>Предисловие</b> .....	<b>6</b>
<b>Глава 1. Металлические наночастицы</b> .....	<b>12</b>
1.1. О модифицировании поверхности наночастиц неблагородных переходных металлов.....	12
1.2. Химическое модифицирование поверхности наночастиц благородных металлов.....	14
1.3. Модифицированные наночастицы металлов в неводных средах.....	25
1.4. Применение химически модифицированных наночастиц золота и серебра.....	29
1.4.1. Фармакология и смежные области.....	29
1.4.2. Применение в неорганическом анализе.....	33
1.4.3. Определение органических соединений.....	41
1.4.4. Определение биоорганических соединений.....	50
1.5. Наночастицы металлов в ионных жидкостях.....	55
1.5.1. Получение и стабилизация золей металлов в ионных жидкостях.....	56
1.5.2. Строение золей металлов в ионных жидкостях.....	63
1.5.3. Каталитические свойства золей металлов в ионных жидкостях.....	66
1.5.4. Другие направления применения.....	72
Заключение.....	74
Литература к главе 1.....	76
<b>Глава 2. Наночастицы оксидов</b> .....	<b>92</b>
2.1. Методы получения наночастиц оксидов из растворов.....	93
2.2. Поверхностные функциональные группы — реакционные центры для химического модифицирования наночастиц оксидов.....	98
2.3. Метод иммобилизации. Одностадийное химическое модифицирование поверхности наночастиц оксидов.....	99

2.4. Метод сборки на поверхности. Последовательное химическое модифицирование поверхности наночастиц оксидов.....	110
2.5. Методы исследования химически модифицированных наночастиц оксидов.....	119
2.6. Применение химически модифицированных наночастиц оксидов.....	121
Заключение.....	131
Литература к главе 2.....	132
<b>Глава 3. Наночастицы галогенидов металлов.....</b>	<b>142</b>
3.1. Фторид кальция.....	143
3.2. Фториды лантаноидов.....	146
3.2.1. Модифицирование поверхности сформированных наночастиц $\text{LnF}_3$ .....	147
3.2.2. Модифицирование наночастиц $\text{LnF}_3$ <i>in situ</i> .....	155
3.2.3. Гидрофобизация наночастиц фторидов лантаноидов.....	160
3.3. Хлорид натрия.....	163
3.3.1. Синтез высокодисперсного хлорида натрия.....	165
3.3.2. Модифицирование поверхности наночастиц хлорида натрия.....	175
Литература к главе 3.....	179
<b>Глава 4. Квантовые точки.....</b>	<b>187</b>
4.1. Модифицирование поверхности наночастиц полупроводников.....	189
4.1.1. Наночастицы кремния.....	189
4.1.2. Наночастицы $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ и $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ .....	193
4.2. Процессы преобразования привитого слоя.....	197
4.3. Стабилизация квантовых точек аминокислотами.....	199
Заключение.....	200
Литература к главе 4.....	201

<b>Глава 5. Высокодисперсные соли кислородных кислот</b> .....	<b>206</b>
5.1. Модифицирование поверхности — основа процесса флотации.....	207
5.2. Методы модифицирования поверхности наночастиц солей кислородных кислот.....	212
5.2.1. Модифицирование сформированной поверхности.....	212
5.2.2. Модифицирование <i>in situ</i> .....	219
5.2.3. Химические превращения привитого слоя.....	222
Литература к главе 5.....	224
<b>Глава 6. Углеродные наночастицы</b> .....	<b>228</b>
6.1. Углеродные материалы.....	228
6.1.1. Аллотропные формы углерода.....	232
6.1.2. Получение углеродных наночастиц.....	235
6.1.3. Строение поверхности углеродных наночастиц.....	251
6.1.4. Функционализация поверхности углеродных наночастиц.....	257
6.2. Химическое модифицирование углеродных наночастиц.....	261
6.2.1. Детонационный наноалмаз.....	261
6.2.2. Углеродные нанотрубки.....	281
6.2.3. Графен.....	303
6.3. Конъюгаты биологически активных и лекарственных веществ с углеродными наночастицами.....	324
6.3.1. Иммобилизация биологически активных веществ на поверхности детонационного наноалмаза.....	324
6.3.2. Иммобилизация биомолекул и биологически активных веществ на углеродных нанотрубках.....	339
6.3.3. Иммобилизация биомолекул и биологически активных веществ на поверхности графеновых наночастиц.....	345
Литература к главе 6.....	352

## Предисловие

Предлагаемая читателю книга посвящена синтезу, исследованию и применению поверхностно-модифицированных неорганических наночастиц. Это относительно новый класс материалов, представляющий собой наночастицы, на поверхности которых зафиксирован чрезвычайно тонкий, обычно мономолекулярный слой химических соединений. Химически модифицированные неорганические наночастицы представляют собой гибридные материалы, физические свойства которых определяются природой наночастицы, а химические — составом и строением привитого слоя. Основное содержание книги как раз и посвящено методам синтеза привитого слоя на поверхности металлических, оксидных, полупроводниковых, галогенидных, солевых и углеродных наночастиц.

Неутихающий интерес научного сообщества к нанотехнологиям обусловил появление обширного пласта литературы, посвященной синтезу и применению наночастиц. За последнее десятилетие по этой тематике во всем мире опубликованы десятки тысяч статей, сотни обзоров и монографий. Только на русском языке за период 2009—2019 гг. издано не менее тридцати книг, включая учебные пособия (см., например<sup>1</sup>). Предлагаемая читателю монография дополняет это множество.

---

<sup>1</sup> Физико-химия наночастиц обстоятельно рассмотрена в следующих монографиях и учебных пособиях, изданных в последнее десятилетие:

*Суздаев И. П.* Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. — М.: URSS, 2019. — 592 с.

*Елисеев А. А., Лукашин А. В.* Функциональные наноматериалы. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. — 456 с.

*Воротынцева В. М.* Наночастицы в двухфазных системах. — М.: Известия, 2010. — 320 с.;  
*Цивадзе А. Ю., Ионова Г. В., Ионов С. П., Михалко В. К., Герасимова Г. А.* Химия активных наночастиц. — М.: Граница, 2015. — 524 с.

*Долматов В. Ю.* Детонационный наноалмаз. Получение, свойства, применение. — СПб.: НПО «Профессионал», 2011. — 536 с.

Детонационные наноалмазы. Технология, структура, свойства и применения. Сборник статей / Под ред. *А. Я. Вуля и О. А. Шендеровича*. — СПб.: ФТИ им. А. Ф. Иоффе, 2016. — 380 с.

*Заводинский В. Г.* Компьютерное моделирование наночастиц и наносистем: спецкурс. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013. — 174 с.

*Ситникова В. Е., Успенская М. В., Олехнович Р. О.* Наночастицы в медицине и биотехнологии: Учебное пособие. — Санкт-Петербург: Университет ИТМО, 2018. — 164 с.

*Раков Э. Г.* Неорганические наноматериалы: учебное пособие. — М.: БИНОМ, 2015. — 480 с.

Специфика книги состоит в том, что в ней подробно рассмотрены вопросы химического модифицирования поверхности наночастиц, синтеза ассоциатов и конъюгатов, обладающих комплексом полезных физических, физико-химических или биологических свойств.

Заметим, что коллоидные растворы, иными словами дисперсии наночастиц, металлов, многих оксидов и некоторых солей, химики научились получать задолго до нынешнего «нанотехнологического бума» — еще столетия тому назад, однако методы синтеза конъюгатов наночастиц с биологически активными и лекарственными веществами, методы направленного изменения свойств поверхности были разработаны лишь в последние десятилетия. Произошло это главным образом в связи с запросами практики.

Примерно 40 лет тому назад было зафиксировано значительное увеличение сигнала комбинационного рассеяния органических молекул вблизи поверхности серебряных или золотых наночастиц. Этот эффект позже получил название гигантского комбинационного рассеяния (ГКР). Коэффициент усиления сигнала ГКР может достигать  $10^9$ — $10^{10}$  раз, т. е. возникает реальная **возможность детектировать ничтожно малые количества вещества**.

Наночастицы соединений редкоземельных элементов вызывают все больший интерес, в первую очередь благодаря их возможному использованию в качестве **лекарственных препаратов**, контрастных агентов для **магнитно-резонансной томографии** и **биовизуализации**, а также медикаментов в **нейтронозахватной терапии** рака. Эти материалы используются как люминофоры и компоненты оптических устройств, в частности в приборах ночного видения и тепловизорах.

Наночастицы благородных металлов с химически привитыми к их поверхности олигонуклеотидами (аптамерами) представляют собой исключительно **селективные сорбенты**. Их активно используют для определения различных биоорганических соединений.

Перспективное направление практического применения модифицированных наночастиц — **биомедицина**. На основе этих материалов уже разработаны и проходят доклинические испытания средства **направленного транспорта лекарственных веществ**, а также **связывания**

**токсिन**ов в целях их последующего выведения. В качестве носителей преимущественно используются ферромагнитные материалы — наночастицы магнетита, но все большее внимание исследователей привлекают углеродные наночастицы — нанотрубки, графен и детонационный наноалмаз.

Обширные и постоянно расширяющиеся сферы применения находят **магнитные жидкости** — золи ферромагнитных наночастиц, прежде всего магнетита.

Химически модифицированные наночастицы благородных металлов находят применение в **аналитической химии** для определения неорганических, органических и биологических соединений.

Нанокристаллы гидроксилapatита и других фосфатов кальция, поверхностно-модифицированные биологически активными веществами, представляют интерес как материалы для **остеопластики**.

Специфическое взаимодействие некоторых органических соединений с поверхностью дисперсных минералов лежит в основе действия собирателей — ключевых реагентов процессов **флотации**.

Модификаторы поверхности позволяют **регулировать размер и форму наночастиц**, их свойства (устойчивость к агрегации, биосовместимость), что крайне важно, например, для изучения распределения частиц по организму и их проникновения в клетки. Создание на поверхности наночастиц заданного функционального покрова дает возможность **управлять растворимостью** наночастиц, обеспечивая требуемую гидрофильность или гидрофобность.

Приведенный краткий перечень не исчерпывает всех реальных и потенциальных направлений практического применения поверхностно-модифицированных наночастиц.

Модифицирование поверхности дисперсных неорганических веществ относится к области химии привитых поверхностных соединений — разделу физической химии, который систематически разрабатывается в нашей лаборатории на химическом факультете МГУ имени М. В. Ломоносова.

Настоящая книга завершает цикл из четырех монографий, посвященных разным классам модификаторов и носителей. Более 40 лет тому



назад заведующий кафедрой химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ профессор Альфред Феликсович Платэ обратил внимание автора этих строк на актуальную в те годы задачу — разработку методов синтеза металлокомплексных катализаторов, закрепленных на поверхности носителей. Такие катализаторы позволяют объединить уникально высокую селективность координационных соединений с технологичностью традиционных гетерогенных катализаторов. Для реализации поставленной задачи были разработаны многочисленные методы закрепления на поверхности пористого кремнезема широкого круга комплексных соединений переходных металлов, в том числе метод поверхностной сборки<sup>2</sup>. Первой стадией этого метода была химическая прививка лигандов, способных координировать ионы металлов, что привело к созданию целого класса селективных сорбентов на основе пористых минеральных носителей. Закрепление на поверхности оксидов кремнийорганических соединений, содержащих якорную алкоксисилильную или хлорсилильную группу и алкильный радикал, представляет собой эффективный способ гидрофобизации оксидных поверхностей. Широкий круг синтезированных адсорбентов с различными функциональными и алкильными группами был использован в высокоэффективной жидкостной хроматографии и в процессах сорбционного концентрирования<sup>3</sup>.

ЗАО «Биохиммак СТ» организовало масштабное производство как самих модифицированных сорбентов, так и хроматографических колонок и концентрирующих патронов, снаряженных сорбентами.

Если на начальных этапах нашей работы в качестве носителя использовался преимущественно кремнезем разных марок, а модификаторы на его поверхности фиксировали за счет образования системы связей — Si — O — Si — C —, то в дальнейшем мы расширили круг носителей практически на все классы неорганических веществ, а в качестве модификаторов использовали около десятка различных классов элементоорганических соединений. Результаты этого цикла

---

<sup>2</sup> Лисичкин Г. В., Юффа А. Я. Гетерогенные металлокомплексные катализаторы. — М.: Химия, 1980. — 160 с.

<sup>3</sup> Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г. В. Лисичкина. — М.: Химия, 1986. — 248 с.

исследований вместе с анализом многочисленных литературных данных обобщены в нашей коллективной монографии<sup>4</sup>.

Важнейшим этапом научного исследования в области привитых поверхностных соединений является выяснение состава и строения привитого слоя. Серьезные трудности возникают при изучении привитых слоев на носителях с низкой величиной удельной поверхности (пластинки, грани монокристаллов, металлическая фольга). Подобные образцы содержат на своей поверхности исчезающе малое количество привитого вещества. Например, пластина кремния, модифицированная монослоем триметилхлорсилана, на площади 1 см<sup>2</sup> содержит менее 30 нг привитого материала. Это обуславливает невозможность применения химических методов анализа и существенно уменьшает информативность физических методов. Поэтому подавляющее большинство экспериментальных работ в рассматриваемой области выполнено на объектах, обладающих развитой поверхностью. Понятно, что высокие значения удельной поверхности могут быть достигнуты либо за счет пористости образцов, либо за счет диспергирования, и неудивительно, что множество исследований касаются оксидных подложек, склонных к образованию пористых структур. Однако такие объекты, как металлы и многие соли, не склонны к образованию микро- и мезопор, поэтому для получения достоверной информации о строении привитого к таким веществам слоя приходится исследовать высокодисперсные материалы, иными словами, наночастицы. Таким образом, выбор в качестве носителей металлических и солевых наночастиц — вынужденная мера, продиктованная объективными обстоятельствами, но отнюдь не данью моде.

Следует иметь в виду, что авторы, будучи активно работающими исследователями, имеют собственные предпочтения и даже пристрастия в рассматриваемой области. Поэтому глава об углеродных наночастицах содержит явно выраженный уклон в сторону детонационного наноалмаза, изучению которого авторы посвятили много времени и сил. Мы не смогли охватить все аспекты физикохимии неорганических наночастиц. Почти не отражена тематика, связанная с математическим

---

<sup>4</sup> Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г. В. Лисичкина. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. — 592 с.

моделированием поверхности и квантово-химическими расчетами. В книге намеренно не рассмотрен такой важный класс наночастиц, как фуллерены. Это обусловлено тем, что произошло становление целой области химии — химии органических и неорганических производных фуллеренов (см. фундаментальную коллективную монографию<sup>5</sup>). По-видимому, имеются и другие пробелы. Мы будем благодарны читателям за любые замечания и рекомендации.

Цитируемый библиографический материал охватывает преимущественно публикации последних 10—15 лет. В связи со все возрастающим потоком информации нами для удобства читателей приведены достаточно обширные и детализированные библиографические списки, включающие как оригинальные, так и обзорные работы.

Книга предназначена для широкого круга физикохимиков, химиков-аналитиков, фармакологов, биохимиков, материаловедов, в первую очередь для специалистов, занимающихся применением наночастиц в практике. Она также представляет интерес для студентов и аспирантов, обучающихся по специальностям, связанным с нанотехнологиями.

Благодарим сотрудников и аспирантов лаборатории химии поверхности Алексея Владимировича Карпухина, Владимира Владимировича Королькова, Юрия Андреевича Крутякова, Тимура Радиковича Низамова, Анатолия Викторовича Сафронихина, Татьяну Николаевну Щербу, Руслана Юрьевича Яковлева, материалы диссертаций которых были использованы при написании этой книги.

Считаем своим долгом поблагодарить сотрудников лаборатории химии поверхности — доктора химических наук Генриха Владимировича Эрлиха и кандидата химических наук Павла Германовича Мингалёва за полезные обсуждения и замечания, а также профессора химического факультета МГУ Михаила Яковлевича Мельникова, без деятельной поддержки которого издание книги было бы невозможно.

Профессор Г. В. Лисичкин  
Химический факультет МГУ, ноябрь 2020 г.

---

<sup>5</sup> Сидоров Л. Н., Юровская М. А., Борщевский А. Я., Трушков И. В., Иоффе И. Н. Фуллерены. — М.: Экзамен, 2004. — 688 с.

# ГЛАВА I

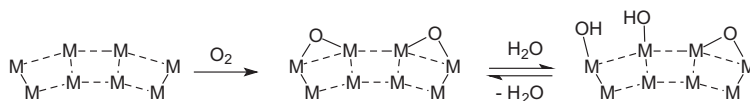
## МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНОЧАСТИЦЫ

Интерес к химически модифицированным наночастицам металлов, способам их получения, свойствам и практическому применению обусловлен сочетанием ценных свойств металлического ядра (эффект поверхностного плазмонного резонанса, усиление флуоресценции и неупругих видов рассеяния, ферро- или парамагнетизм) и привитого слоя, который может обеспечивать селективность взаимодействия с компонентами окружающей среды, обладать фармакологической активностью и другими полезными свойствами. Ключевыми характеристиками металлических наночастиц, определяющими их свойства, являются природа металла, размер и геометрия частиц, состав и строение привитого слоя. Для решения практических задач последний фактор имеет решающее значение, поскольку функциональные свойства таких материалов обусловлены главным образом природой привитых молекул. Несмотря на несомненные успехи, достигнутые в рассматриваемой области, вопросы формирования хемосорбционного слоя, управления свойствами металлических наночастиц представляют собой интересное и актуальное направление развития исследований.

### I.1. О модифицировании поверхности наночастиц благородных переходных металлов

Специфика наноразмерного состояния состоит в наличии развитой поверхности. Удельная поверхность непористых сферических

частиц плотностью  $10 \text{ г/см}^3$  в интервале 1–100 нм составляет 6–600  $\text{м}^2/\text{г}$ , что сопоставимо с аналогичными величинами для традиционных неорганических сорбентов. При этом химический состав поверхностного слоя для двух групп металлов — благородных и неблагородных, принципиально отличается. Благородные металлы обладают высокими значениями стандартных электродных потенциалов реакций окисления и поэтому содержат на поверхности атомы нульвалентного металла. Наличие в сорбционном слое молекул кислорода и воды существенным образом не сказывается на химическом состоянии поверхностных атомов. Принципиально иная ситуация для металлов, находящихся в ряду стандартных потенциалов левее водорода. Неокисленная поверхность для них возможна только в инертной атмосфере или в бескислородной конденсированной среде. При контакте наночастиц металлов, относящихся к этой группе, с воздухом, жидкостями, содержащими растворенный кислород, на их поверхности образуется оксидный слой, а частица состоит из металлического ядра и оксидной оболочки. Кроме того, в случае использования воды в качестве дисперсионной среды возможна ее хемосорбция с формированием поверхностных гидроксильных групп:



Толщина такой оболочки составляет единицы нанометров и в случае объектов, размер которых сопоставим с этой величиной, значительная часть объема наночастицы фактически является оксидом/гидроксидом, а не металлом. Этим обстоятельством обусловлено различие в методах химического модифицирования поверхности наночастиц благородных и неблагородных металлов. Задача химического модифицирования поверхности наночастиц неблагородных переходных металлов сводится к детально разработанной проблеме модифицирования оксидных поверхностей [1, 2]. Модифицирование поверхности оксидных наночастиц рассмотрено в главе 2.

## 1.2. Химическое модифицирование поверхности наночастиц благородных металлов

Привитый слой поверхностно модифицированной частицы состоит из нескольких фрагментов: якорной группы, линкера (ножки) и целевой функциональной группы (рис. 1.1).

В случае благородных металлов закрепление модификатора происходит за счет прямого взаимодействия поверхностных атомов с якорной группой модификатора, имеющей высокое сродство к ним. Такими группами могут быть тиольная ( $-SH$ ), сульфидная ( $-S-$ ), дисульфидная ( $-S-S-$ ), амино ( $-NH_2$ ), тиокарбоксы ( $-C(O)SH$ ,  $-C(S)SH$ ) и подобные им.

Главная функция якорной группы соединения, используемого в качестве химического модификатора наночастиц благородных металлов, состоит в образовании прочных связей с поверхностными атомами. В табл. 1.1 приведена сводная информация о функциональных группах, содержащихся в молекулах модификаторов. Если в молекуле модификатора есть несколько групп, способных к хемосорбции на металлической поверхности, отнесение произведено к той, которая характеризуется более прочным связыванием.

Наиболее часто в качестве якорных на практике используются серосодержащие группы, такие как тиольная [3–11, 20–33], сульфидная [34] и дисульфидная [12, 35], в том числе в составе гетероциклов [13, 20, 23]. Способность образовывать прочные комплексы с переходными металлами амино- и иминогрупп также обуславливает их применение в качестве якорных [8, 15, 36, 37]. Это же свойство лежит в основе химического модифицирования поверхности соединениями,

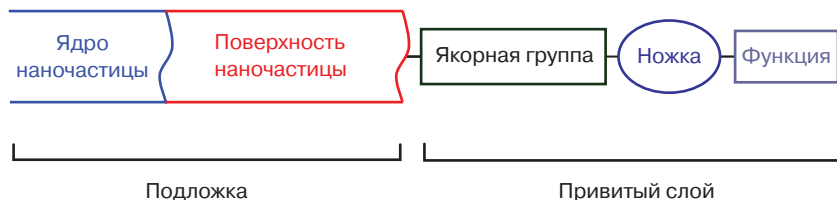




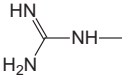
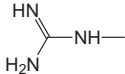


Рис. 1.1. Схема привитого поверхностного соединения

Таблица 1.1. Функциональные группы, используемые для модифицирования поверхности золотых и серебряных наночастиц

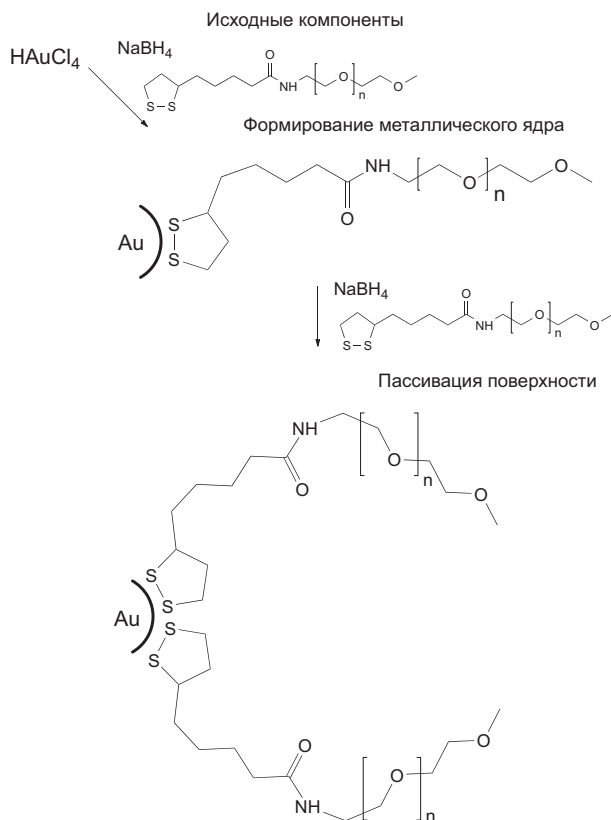
Металл	Функциональная группа	Источник	Металл	Функциональная группа	Источник
Ag	HS—	[3–11]	Au	HS—	[20–33]
Ag	—S—S—	[12]	Au	—S—	[34]
Ag		[13]	Au	—S—S—	[12, 35]
Ag		[14–16]	Au		[20, 23]
Ag	H <sub>2</sub> N—	[15]	Au	H <sub>2</sub> N—	[36]
Ag		[17, 18]	Au		[37]
Ag		[8]	Au	PPh <sub>3</sub>	[38]
Ag	NAD (NADH)*	[19]	Au	P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>4-</sup>	[39]

\* Никотинаминдинуклеотид.

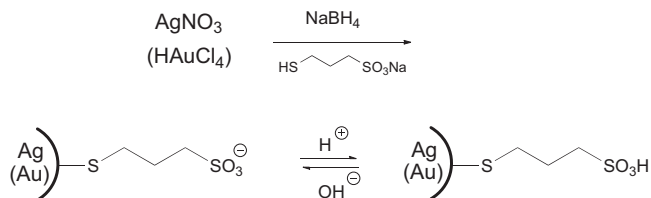
содержащими карбоксильную группу [14–16], фосфорсодержащими органическими [38], неорганическими [39] и смешанными комплексами [19]. В качестве якорных групп также можно использовать тиокарбаматы [17, 18].

Химический модификатор поверхности может вводиться в реакционную среду как непосредственно в момент получения золя, так и впоследствии. Образование химически модифицированных наночастиц условно может быть разделено на две стадии: формирование металлического ядра и пассивация поверхности [20].

Гидрофильность/гидрофобность поверхности химически модифицированных наночастиц, в том числе и металлических, определяется главным образом природой внешней функциональной группы модификатора. Степень ее полярности коррелирует с гидрофильностью поверхности.

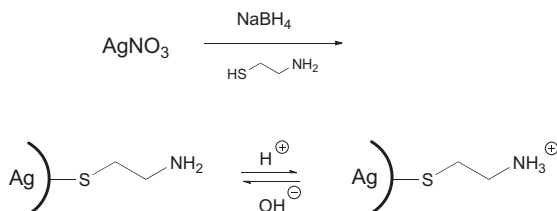


Если такая группа способна к кислотнo-основным взаимодействиям, то путем изменения pH среды можно генерировать на поверхности заряд нужной полярности. Внешняя сульфогруппа гидрофильных наночастиц золота или серебра, полученных боргидридным восстановлением соединений Ag(I) и Au(III) [40], способна существовать в виде пары кислота — сопряженное основание.

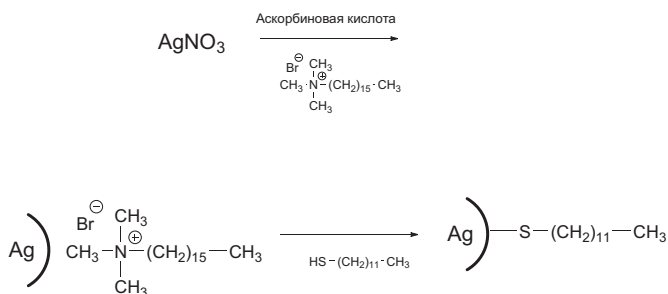




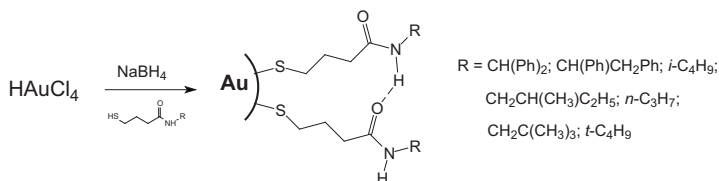
Аналогичное взаимодействие возможно и для наночастиц серебра, химически модифицированных аминотиоэтанолом [41].



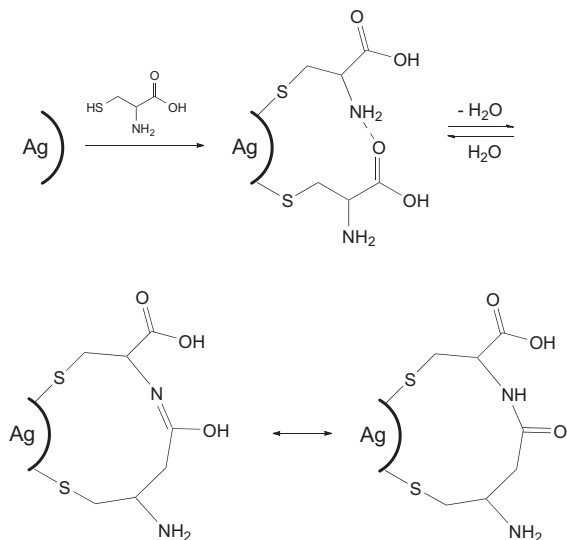
Использование соединений, включающих катион четвертичного аммония, позволяет синтезировать частицы, содержащие хемосорбированные заряженные фрагменты, не изменяющиеся в результате кислотно-основных превращений [42]:



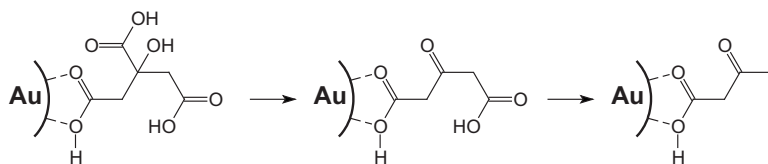
При достаточно высокой степени заполнения поверхности наночастиц молекулами модификатора между ними возможны вторичные взаимодействия. Например, при модифицировании наночастиц золота меркаптопропионовой кислотой образуются межмолекулярные водородные связи [43]:



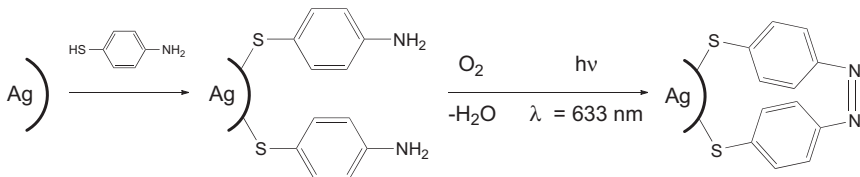
При наличии в молекуле модификатора функциональных групп, способных к химическому взаимодействию между собой, например amino- и карбонильной, происходит реакция конденсации:



На поверхности наночастиц золота под действием факторов внешней среды возможен процесс окисления спиртовой группы цитрата, сопряженный с последовательным декарбоксилированием, приводящий к частичной деструкции молекулы модификатора [44]:

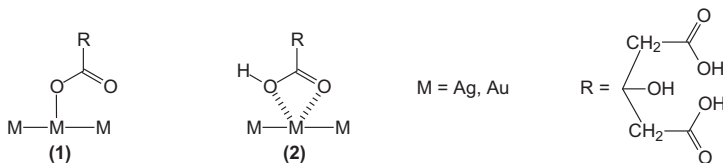


Лазерное облучение наночастиц серебра, химически модифицированных *p*-аминофенолом, в присутствии кислорода при достаточно высокой плотности прививки приводит к реакции конденсации аминогрупп [45].

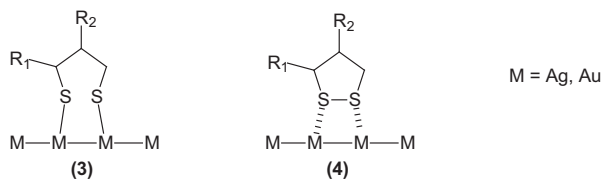


Подобного рода явления необходимо учитывать при разработке методов химического модифицирования поверхности металлических наночастиц и при дальнейшем исследовании и практическом использовании синтезированных объектов.

В зависимости от природы модификатора может происходить образование как  $\sigma$ -, так и  $\pi$ -связей между поверхностными атомами наночастиц и молекулами модификатора.

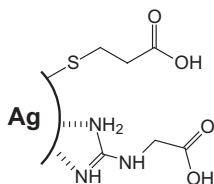


Для серебра характерна хемосорбция молекул, содержащих карбоксильную группу, с формированием  $\sigma$ -связей Ag–O **(1)**, тогда как для золота более вероятен поверхностный комплекс **(2)**, образованный за счет  $\pi$ -взаимодействия. Аналогичным образом может быть описано взаимодействие поверхностных атомов наночастиц с атомами серы, содержащимися в дитиолановых фрагментах химических модификаторов наночастиц.



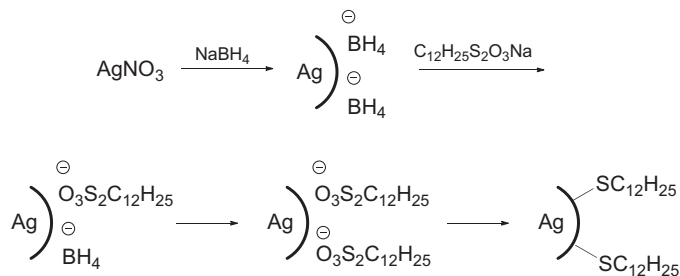
Большинство авторов приводят структуру поверхностных комплексов без разрыва связи S–S дисульфидного фрагмента гетероцикла **(4)**, тем не менее в литературе встречается описание хемосорбции с образованием  $\sigma$ -связей M–S **(3)** [46].

При использовании нескольких модификаторов, содержащих функциональные группы разной природы, на поверхности металлических наночастиц могут одновременно содержаться фрагменты, хемосорбция которых происходит за счет образования как  $\sigma$ -, так и  $\pi$ -связей [8].



Прочно связанные с поверхностью модификаторы обуславливают высокую стабильность частиц. Так, наличие на поверхности наночастиц золота хемосорбированной 2-меркаптоянтарной кислоты препятствует реакции цианидного аэробного растворения золота, широко используемой в промышленности для его извлечения из руды [47].

Процесс получения золей серебра, содержащих привитый слой додекантиола, с использованием в качестве исходных компонентов нитрата серебра, боргидрида натрия и додекантиосульфата натрия может быть представлен в виде нескольких последовательных превращений [48].



Окислительно-восстановительная реакция между нитратом серебра и боргидридом натрия приводит к образованию наночастиц, содержащих на поверхности анионы боргидрида, которые затем вытесняются додекантиосульфатом, имеющим большее сродство к поверхности металла. Из-за способности иона боргидрида к гидролизу он в большинстве методик синтеза золей благородных металлов берется в избытке. Наличие в реакционной смеси сильного восстановителя способствует преобразованию тиосульфата в тиолят, прочно удерживаемый поверхностными атомами металла.

Один из наиболее часто используемых синтетических приемов получения химически модифицированных наночастиц благородных

металлов состоит в восстановлении исходного соединения металла в присутствии вещества, способного к хемосорбции на поверхности наночастиц. Типичная методика, в основе которой лежит такого рода стратегия, приведена в работе [4]. Авторы предварительно получают раствор, содержащий нитрат серебра и цистеин, охлаждают его на ледяной бане, а затем вводят боргидрид натрия. Продукт реакции представляет собой золь наночастиц серебра, химически модифицированных цистеином.

В ряде случаев раствор модификатора вводится после восстановления исходного соединения и формирования золя металла. Такой прием использован авторами [10] для химического модифицирования наночастиц серебра тиолированными производными 1,3,5-триазинов.

Если рассматривать химическое модифицирование поверхности наночастиц как вторичное взаимодействие по отношению к окислительно-восстановительной реакции, то фактически в реакционной системе происходит замена одного компонента поверхностного слоя другим, имеющим большее сродство. За счет этого взаимодействия происходит переход системы в область меньшего избытка поверхностной энергии, ее стабилизации. Так, при боргидридном восстановлении нитрата серебра в присутствии цитрата натрия образуется золь серебра, содержащий в поверхностном слое цитрат-ионы, которые, в свою очередь, могут быть вытеснены ω-меркаптоалкильными производными пропановой или нонановой кислот [7].

