

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.422

ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ И КИНЕТИКА
ОКИСЛЕНИЯ ВОДНЫХ ЗОЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

© 2021 г. А. Ю. Оленин^{a,b,*}, А. С. Коротков^a, В. В. Ягов^a, Г. В. Лисичкин^b

^a Российская академия наук, Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского, 119991, Москва, Россия

^b Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Москва, Россия
*e-mail: olan@petrol.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 23.03.2020 г.

После доработки 23.03.2020 г.

Принята к публикации 24.04.2020 г.

Получены гидрозоли наночастиц серебра, химически модифицированных цистеином и цистеамином, и исследовано их окисление растворами, содержащими активные формы кислорода и хлора. Показано, что привитый слой модификатора не влияет на окисление металлического ядра гипохлоритом натрия, но обладает защитным эффектом в реакции с пероксидом водорода. Порядки реакции, как для исходного, так и для химически модифицированных наночастиц по гипохлориту натрия составляют 1, а по пероксиду водорода – 0. Химически модифицированные наночастицы склонны к формированию агрегатов.

Ключевые слова: наночастицы серебра, химическое модифицирование поверхности, цистеин, цистеамин, кинетика окисления, гипохлорит натрия, пероксид водорода

DOI: 10.31857/S0044453721010210

В последние 15–20 лет наблюдается интенсивный рост работ в области синтеза и использования гидрозолей серебра. Наночастицы серебра, как в виде гидрозолей, так и нанокомпозитов, нашли широкое применение в медицинской диагностике и терапии [1–6], в визуализации биологических объектов [7–9], а также в получении бактерицидных материалов [10–13]. Это обусловлено тем, что адсорбированные на поверхности наночастицы серебра молекулы вызывают эффект гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света. ГКР позволяет реализовать рекордные по своим характеристикам методики химического анализа [14]. При этом весьма существенно, что синтез гидрозолей серебра относительно прост и хорошо воспроизводим.

Фактором, сдерживающим применение серебряных частиц в биомедицине *in vivo*, является их токсичность [15–17]. Ее можно понизить путем инкапсуляции наночастиц в полимерную оболочку [18]. Однако это приводит к полному экранированию поверхности металла и ослаблению эффекта ГКР. Поэтому представляет интерес поиск низкомолекулярных химических модификаторов поверхности, которые бы, с одной стороны, стабилизировали наночастицы в гидрозоле, а с другой – защищали бы поверхность от окисления.

Необходимым условием выбора молекулы-модификатора является наличие в ней функциональных групп, имеющих высокое сродство к серебру. При этом модификатор должен быть растворим в воде, т.е. должен содержать ионогенные функциональные группы, (амины, карбоксилы и т.п.). Всем необходимым требованиям соответствуют два доступных относительно простых соединения: цистеамин и цистеин. Поэтому целью настоящей работы было получение гидрозолей наночастиц серебра, модифицированных цистеином и цистеамином, и исследование их окисления при контакте с растворами, содержащими активные формы кислорода и хлора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и используемые реагенты

В работе использовали следующие реагенты: нитрат серебра (Реахим 98%), бромид цетилтриметиламмония (Helicon Chemical Company, 99.5%), боргидрид натрия (Acros Organics, 99%), гидрохлорид L-цистеина (Reanal, ч.), гидрохлорид цистеина (Fluka, 98%), пероксид водорода (Химсервис, “ос.ч.”, 35%), гипохлорит натрия (ООО Аквахим, марка А). Реакции восстановления нитрата серебра, последующего химического модифицирования поверхности металлических

наночастиц проводили в ультразвуковой ванне ПСБ-2855-05м (рабочий объем 1.5 л, частота 35 кГц, акустическая мощность 100 Вт). Спектральные и кинетические исследования осуществляли с использованием спектрофотометра Jenway 6310 в кварцевой кювете с толщиной слоя 1 см, в диапазоне 320–1000 нм. Рабочие образцы готовили путем разбавления исходных коллоидов дистиллированной водой. Образцом сравнения во всех случаях служила дистиллированная вода. Гидродинамический размер наночастиц определяли с использованием анализатора Zetasizer Nano ZS (Malvern; Германия).

Получение исходных наночастиц серебра

Растворили 34 мг (0.2 ммоль) нитрата серебра и 87 мг (0.24 ммоль) бромиды цетилтриметиламмония в 4 мл дистиллированной воды, после чего полученную массу, содержащую золь бромидов серебра, подвергали воздействию ультразвуковой обработке в течение 10 мин с использованием микродозатора по каплям объемом 10 мкл добавляли 1 мл свежеприготовленного раствора, содержащего 7.6 мг (0.2 ммоль) боргидрида натрия. При этом цвет системы изменялся от светлокремного до коричневого. По окончании введения восстановителя полученный гидрозоль дополнительно выдерживали в ультразвуковой ванне в течение 20 мин.

Химическое модифицирование поверхности наночастиц серебра

Непосредственно перед химическим модифицированием золь серебра готовили растворы, содержащие 0.1 ммоль (15.8 мг гидрохлорида L-цистеина, либо 11.4 мг гидрохлорида цистеина) в 1 мл дистиллированной воды.

Химическое модифицирование производили путем введения 0.2 мл раствора модификатора в 1.5 мл золь наночастиц серебра с последующим выдерживанием в ультразвуковом поле в течение 10 мин. При добавлении раствора цистеина видимых глазом изменений не наблюдалось, цистеина происходило изменение окраски коллоида от коричневой до темно-зеленой.

Исследование кинетики окисления наночастиц серебра

Рабочие растворы окислителей (гипохлорита натрия и пероксида водорода) готовили путем разбавления дистиллированной водой непосредственно перед проведением эксперимента.

В типовом исследовании кинетики окисления в кварцевую кювету $1 \times 1 \times 4$ см помещали 3 мл водного раствора окислителя, а затем одно-

ментно вводили 0.02 мл (в случае NaClO) или 0.03 мл (в случае H₂O₂) золь наночастиц серебра, полученную массу перемешивали и непрерывно с интервалом 0.01 от времени эксперимента фиксировали оптическую плотность. Отсчет времени начинали с момента введения золь наночастиц. Время задержки начала фиксирования оптической плотности 10 с. Каждый эксперимент при фиксированных концентрациях окислителя и золь наночастиц серебра повторяли минимум 3 раза до достижения воспроизводимости. По окончании записи кинетической кривой регистрировали спектр поглощения конечной реакционной массы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Химическое модифицирование поверхности гидрозолей наночастиц серебра

Для синтеза наночастиц серебра был использован метод боргидридного восстановления нитрата серебра в присутствии бромиды цетилтриметиламмония (ЦТМАБ). Этой методике свойственны хорошая воспроизводимость, устойчивость золь наночастиц малого размера (до 10 нм) в области достаточно высоких (40 мМ в расчете на серебро) концентраций [19]. Главным фактором, обеспечивающим стабилизацию этих золь, является электростатический эффект. Катионы четвертичных солей аммония и анионы бромиды формируют двойной электрический слой на поверхности наночастиц. Кроме того, вокруг металлических наночастиц происходит образование самоорганизованного двойного слоя ПАВ, придающего им гидрофильность. В области углеводородных радикалов ПАВ этого слоя может происходить солюбилизация неполярных соединений, например полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), что может быть положено в основу методик их концентрирования и дальнейшего люминесцентного определения [20]. Такие золи мы условно назовем химически немодифицированными, понимая, что “голой” поверхности наночастиц в конденсированной среде не может существовать.

Ковалентные взаимодействия поверхностных атомов металлических наночастиц, приводящие к снижению избытка энергии, лежат в основе альтернативного механизма их стабилизации. Необходимым условием для молекулы-модификатора является наличие в ней функциональных групп, имеющих высокое сродство к серебру, такой как тиольная (-SH), сульфидная (-S-), дисульфидная (-S-S-), амино (-NH₂), тиокарбок-си (-C(O)SH, -C(S)SH) и подобных им. Исходные объекты химического модифицирования представляют собой гидрозоли серебра. Поэтому растворимость соединений-модификаторов в во-

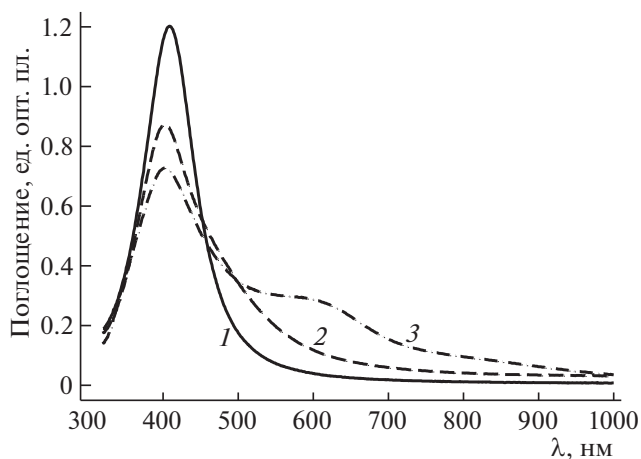
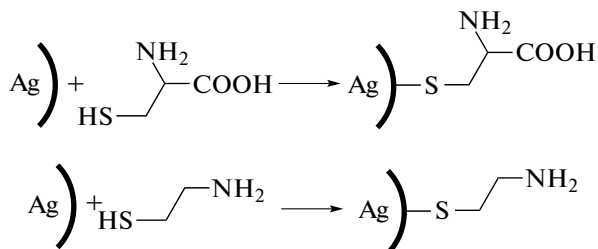


Рис. 1. Спектры поглощения исходного (1), химически модифицированного цистеином (2) и цистеамином (3) гидрозолей наночастиц серебра.

де ограничивает их выбор. Кроме представленных выше фрагментов такого рода соединение не должно включать в себя достаточно длинного углеводородного радикала и желательно содержать функциональные группы, способные формировать катионы (анионы), такие как амины (в том числе азотсодержащие гетероциклы), карбоксилы и т.п. Всем необходимым требованиям соответствуют два доступных относительно простых соединения: цистеамин и цистеин. Их структура удовлетворяет требованиям к химическому модификатору поверхности [21].

При взаимодействии растворов цистеина и цистеамина с наночастицами серебра происходит химическое модифицирование поверхности:



Этот процесс может быть зафиксирован с использованием метода оптической спектроскопии (рис. 1). В результате химического взаимодействия поверхностных атомов серебра с тиольными группами в спектрах поглощения наблюдается незначительное смещение максимума полосы ППР. Одновременно с этим в области 500–800 нм происходят изменения, зависящие от природы модификатора. При аналогичных концентрациях модификаторов в случае цистеина происходит асимметризация ниспадающей ветви полосы ППР, в то время как для цистеамина появляется новый пик поглощения с максимумом в области 620–630 нм.

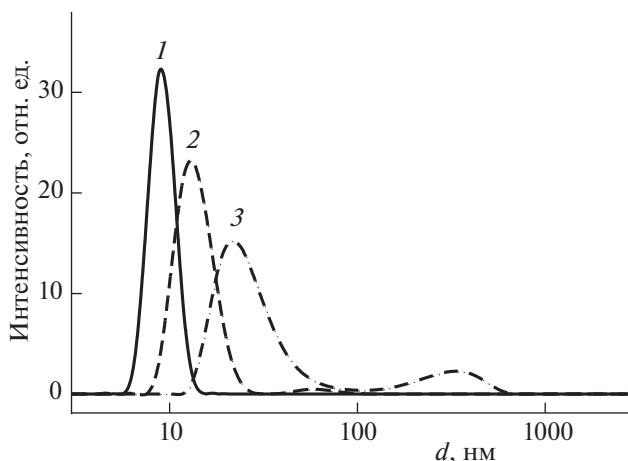
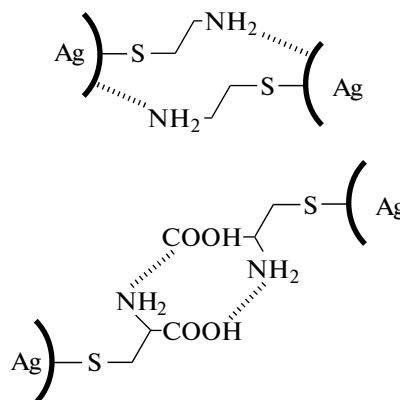


Рис. 2. Распределение гидродинамических размеров *d* наночастиц серебра, полученное методом динамического лазерного светорассеяния. Исходные (1), химически модифицированные цистеином (2) и цистеамином (3) наночастицы.

Изменение спектральных свойств золей серебра может быть объяснено как образование агрегатов за счет межчастичного взаимодействия с участием функциональных групп модификатора. Данные динамического лазерного светорассеяния (рис. 2) подтверждают факт формирования агрегатов наночастиц. Если максимум распределения гидродинамических размеров частиц исходного золя находится в области 9 нм, то для модифицированных образцов он смещается до 14 и 21 нм для цистеина и цистеамина соответственно. Кроме того, в них появляются дополнительные пики распределений при 60 и 350 нм.

В случае цистеамина может происходить координация электронной пары азота аминогрупп на вакантных орбиталях поверхностных атомов серебра, в то время как для цистеина наряду с этим нельзя исключить кислотно-основных взаимодействий между амино- и карбоксильными фрагментами:



Несмотря на то, что в молекуле цистеина содержатся два активных центра — амино- и карбоксильные группы, агрегация для этих образцов су-

Таблица 1. Численные значения линейных функций градуировочных зависимостей $y = ax + b$, полученных для золей наночастиц серебра (r – коэффициент корреляции)

Модификатор	a	b	r
–	0.0354 ± 0.0005	0.035 ± 0.009	0.9995
Цистеин	0.0421 ± 0.0002	-0.003 ± 0.003	0.9999
Цистеамин	0.0141 ± 0.0001	0.002 ± 0.001	0.9999

шественно ниже аналогов, содержащих цистеамин. Вероятно здесь сказывается влияние двух факторов: экранирования внешними функциональными группами и образованием заряженных центров за счет кислотно-основных взаимодействий. Молекула цистеамина содержит всего одну внешнюю функциональную группу, в то время как цистеина – две. Это обстоятельство снижает вероятность образования межчастичных комплексов с участием поверхностных атомов. В терминах кислотно-основных превращений молекула цистеина амфотерна. В ней одновременно присутствуют кислотный и основной центры. Практически во всем интервале рН в поверхностном слое наночастицы содержатся заряженные фрагменты. Специфика боргидридного метода получения наночастиц серебра заключается в том, что конечный золь имеет щелочную реакцию среды, в которой аминокгруппа электронейтральна.

Кинетика окисления химически модифицированных гидрозолей наночастиц серебра

Кинетика окисления гидрозолей исходных и химически модифицированных наночастиц серебра может быть исследована методами оптической спектроскопии как временная функция концентрации. В качестве аналитического сигнала обычно используется интенсивность поглощения максимума полосы ППР. Коэффициенты молярной экстинкции для золей наночастиц серебра порядка 10^4 – 10^5 моль⁻¹ см⁻¹ [22]. Вместе с тем, золи наночастиц серебра, стабилизированные солями четвертичных аммониевых оснований, имеют свои особенности. Существует равновесие между катионами стабилизатора, находящимися в приповерхностном слое и объеме дисперсионной среды. При разбавлении системы удельная поверхностная концентрация стабилизатора снижается, а при достижении критического значения золь теряет устойчивость. Поэтому перед исследованием кинетики окисления наночастиц серебра проведена проверка соблюдения закона Бугера–Ламберта–Бера как для исходного, так и химически модифицированных золей. Для всех трех образцов в области концентраций рабочих растворов 2×10^{-8} – 2×10^{-4} моль/л на-

блюдается линейность градуировочных зависимостей в координатах С–А (табл. 1).

Реакции окисления наночастиц серебра являются гетерогенными. Их скорость пропорциональна площади контакта фаз. Поэтому на основании распределений частиц по размерам (рис. 2) в соответствии с формулой (см. ниже) была проведена оценка удельной поверхности наночастиц:

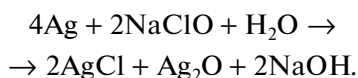
$$S_{\text{уд}} = \frac{1.5}{\rho} \sum \frac{v_i}{d_i}, \quad (1)$$

где d – размер частиц, ρ – плотность вещества дисперсионной фазы, а v_i – массовая доля частиц определенного размера. Согласно этим расчетам, удельная поверхность составляет 64, 43 и 21 м²/г для исходных, цистеин- и цистеамин-модифицированных наночастиц серебра.

Для проведения кинетических экспериментов использовались золи наночастиц серебра, с момента приготовления которых прошло от 1 до 4 суток, так как в ходе работы наблюдалась низкая воспроизводимость кинетических параметров реакций окисления, как для образцов, подвергшихся длительному (более недели) хранению, так и для их свежеполученных аналогов, в которых не успели пройти до конца процессы формирования частиц.

Взаимодействие наночастиц серебра с гипохлоритом натрия

Химическая реакция взаимодействия наночастиц серебра с гипохлоритом натрия описывается уравнением:



Экспериментальным путем установлено, что для проведения кинетических исследований оптимальные концентрации в рабочих растворах составляют 0.25 и 5 мМ для золей наночастиц серебра и гипохлорита натрия соответственно. Гипохлорит натрия находится в многократном избытке относительно стехиометрии реакции. В подобных условиях принимается гипотеза постоянства его концентрации в ходе реакции. Типичные кинетические кривые окисления наночастиц серебра представлены на рис. 3. Во всех трех случаях происходит монотонное снижение интенсивности поглощения, выходящее в течение 5 мин на плато. При более длительном фиксировании такого рода кинетических кривых в дальнейшем наблюдается медленный рост интенсивности поглощения, наиболее вероятно обусловленный рассеянием на коллоидных частицах хлорида и оксида серебра, являющихся продуктами реакции. Аппроксимация экспериментальной

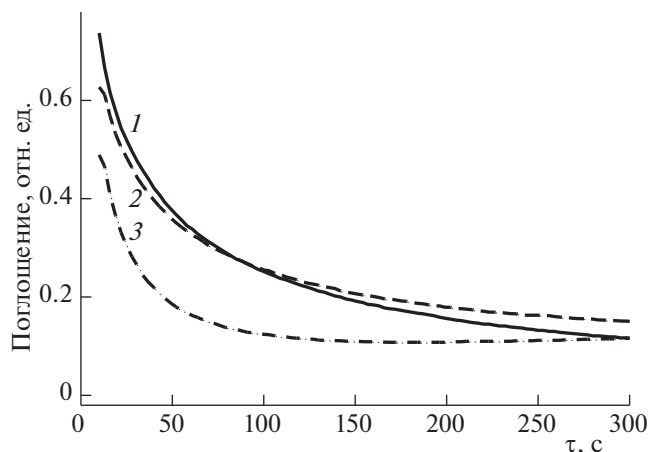
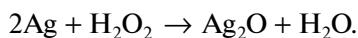


Рис. 3. Кинетические кривые интенсивности максимума поглощения при взаимодействии наночастиц серебра с раствором гипохлорита натрия. Исходные (1), химически модифицированные цистеином (2) и цистеамином (3) наночастицы.

зависимости интенсивности поглощения от времени в виде степенной функции $y = y_0(1 - 1/t^n)$ дает показатель $n = 1 \pm 0.04$ во всех случаях. Особенность методики, исследования кинетики взаимодействия золь наночастиц серебра с окислителями, состоит в том, что моменты начала химической реакции и измерения оптической плотности не совпадают. Формирование реакционной массы производится непосредственно в кювете спектрофотометра. Получить численное значение начальной скорости реакции при использовании данной методики не представляется возможным.

Взаимодействие наночастиц серебра с пероксидом водорода

Окисление наночастиц серебра пероксидом водорода может быть описано следующим уравнением:



Кинетика окисления наночастиц серебра пероксидом водорода существенным образом отличается от таковой при использовании гипохлорита натрия. Типичные кинетические кривые окисления наносеребра раствором пероксида водорода представлены на рис. 4. Концентрации компонентов несколько отличаются от предыдущей серии и составляют 0.4 и 60 мМ для золь наночастиц серебра и пероксида водорода соответственно. Так же как и для гипохлорита натрия по отношению к стехиометрии пероксида водорода находится в многократном избытке, а его концентрация считается в первом приближении постоянной. Для немодифицированного образца

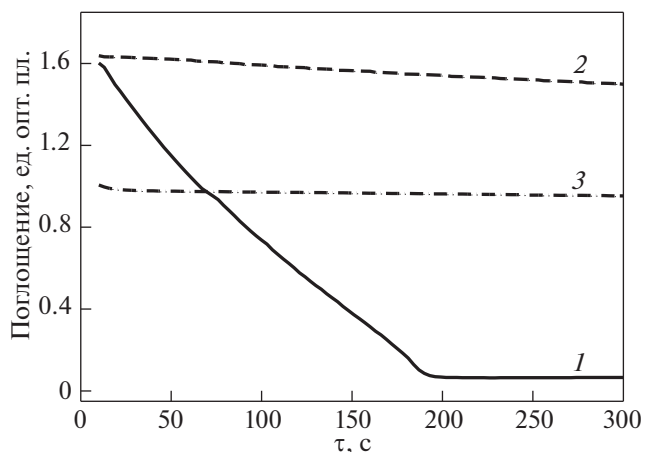


Рис. 4. Кинетические кривые интенсивности максимума поглощения при взаимодействии наночастиц серебра с раствором пероксида водорода. Исходные (1), химически модифицированные цистеином (2) и цистеамином (3) наночастицы.

наблюдается монотонное снижение оптической плотности практически до нулевых значений в течение примерно 3 мин. Вместо характерного пика в области 400 нм в конечном продукте присутствует широкая полоса с максимумом около 520 нм. Кроме этого наблюдается тренд нарастания оптической плотности в коротковолновой области, характерный для коллоидных систем, в основе которого лежит рассеяние на дисперсных частицах. Похожий эффект зарегистрирован авторами [23], считающими источником сигнала в спектре с максимумом при 519 нм частично окисленные наночастицы серебра.

Наличие поверхностного слоя модификатора существенным образом предотвращает окислительную деградацию серебряных наночастиц. Для обоих типов модификаторов не наблюдается полного обесцвечивания гидрозоля. Вид спектров поглощения химически модифицированных наночастиц до и после взаимодействия с пероксидом водорода совпадают.

Кинетические кривые достаточно хорошо описываются линейной функцией для немодифицированного образца в области времен реакции 10–250 с, а для обоих модифицированных образцов в интервале 30–300 с. Во всех случаях в области линейности можно считать, что по серебру порядок реакции 0. Аппроксимация линейных участков кинетических кривых взаимодействия золь наночастиц серебра с пероксидом водорода приведена в табл. 2. Если скорость реакции пропорциональна угловому коэффициенту линейной зависимости динамики оптической плотности от времени, то скорость реакции окисления пероксидом водорода может быть выстроена в следующий ряд: исходный золь > золь, модифи-

Таблица 2. Численные значения линейных функций кинетических кривых взаимодействия золь наночастиц серебра с пероксидом водорода

Образец	Модификатор	Δt , с	$-a \times 10^4$	b	r
1	—	10–180	65 ± 2	1.761 ± 0.004	0.9995
2			62 ± 2	1.775 ± 0.003	0.9995
3			64 ± 3	1.780 ± 0.004	0.9994
4	цистеин	30–300	3.0 ± 0.4	1.521 ± 0.008	0.9901
5			3.0 ± 0.3	1.541 ± 0.006	0.9951
6			3.0 ± 0.4	1.532 ± 0.007	0.9944
7	цистеамин	30–300	3.7 ± 0.5	0.870 ± 0.001	0.9914
8			3.0 ± 0.3	0.976 ± 0.003	0.9839
9			4.0 ± 0.7	1.016 ± 0.006	0.9899

Обозначения: Δt – интервал времени реакции, a , b – коэффициенты уравнения $y = ax + b$, r – коэффициент корреляции.

цированный цистеином ~ золь, модифицированный цистеамином.

Таким образом, представленные экспериментальные данные позволяют заключить, что введение в гидрозоль наночастиц серебра, стабилизированные бромидом цетилтриметиламмония, тиолсодержащих соединений – цистеина и цистеина – позволяет получать на поверхности наносеребра химически привитый слой модификатора. Вследствие наличия в приповерхностном слое amino- и карбоксильных функциональных групп наночастицы склонны к образованию агрегатов.

Кинетические исследования взаимодействия наночастиц серебра с гипохлоритом натрия и пероксидом водорода показывают, что реакция с гипохлоритом натрия имеет первый порядок по серебру, а с пероксидом водорода – нулевой. Привитый слой модификатора практически не влияет на окисление наночастиц серебра гипохлоритом натрия, но обладает защитным эффектом в реакции с пероксидом водорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Malik P., Mukherjee T.K.* // Int. J. Pharm. 2018. V. 553. № 1–2. P. 483.
2. *di Pietro P., Strano G., Zuccarello L., Satriano C.* // Curr. Top. Med. Chem. 2016. V. 16. № 27. P. 3069.
3. *Bai T., Lu P., Zhang K. et al.* // J. Biomed. Nanotechnol. 2017. V. 13. № 10. P. 1178.
4. *Arvizo R.R., Bhattacharyya S., Kudgus R.A. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. № 7. P. 2943.
5. *Anjum S., Abbasi B.H., Shinwari Z.K.* // Pakist. J. Botan. 2016. V. 48. № 4. P. 1731.
6. *Chung I.-M., Park I., Seung-Hyun K. et al.* // Nanoscale Res. Lett. 2016. V. 11. Art. 40.
7. *Salunke B.K., Sathiyamoorthi E., Tran T.K., Kim B.S.* // Kor. J. Chem. Eng. 2017. V. 34. № 4. P. 943.
8. *Vilela D., González M.C., Escarpa A.* // Anal. Chim. Acta. 2012. V. 751. P. 24.
9. *Kalishwaralal K., BarathManiKanth S., Pandian S.R.K., et al.* // J. Control. Rel. 2010. V. 145. P. 76.
10. *Sadasivuni K.K., Rattan S., Waseem S. et al.* Silver Nanoparticles and its polymer nanocomposites – Synthesis, optimization, biomedical usage, and its various applications. Polymer Nanocomposites in Biomedical Engineering K.K. Sadasivuni et al. (eds.), Springer Nature Switzerland AG. 2019. P. 331.
11. *Shahid-ul-Islam, Butola B.S., Mohammad F.* // RSC Adv. 2016. V. 6. № 50. P. 44232.
12. *Khodashenas B.* // Ind. Chem. Eng. 2016. V. 58. № 3. P. 224.
13. *Rizzello L., Pompa P.P.* // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. № 5. P. 1501.
14. *Еремичина О.Е., Семенова А.А., Сергеева Е.А. и др.* // Успехи химии. 2018. Т. 87. № 8. С. 741.
15. *Pandiarajan J., Krishnan M.* // Env. Chem. Lett. 2017. V. 15. № 2. P. 387.
16. *Akter M., Sikder T., Rahman M. et al.* // J. Adv. Res. 2018. V. 9. P. 1.
17. *de Lima R., Seabra A.B., Durán N.* // J. Appl. Toxicol. 2012. V. 32. № 11. P. 867.
18. *Sharma V.K., Siskova K.M., Zboril R., Gardea-Torresdey J.L.* // Adv. Coll. Interface Sci. 2014. V. 204. P. 15.
19. *Оленин А.Ю.* // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 4. С. 542.
20. *Романовская Г.И., Оленин А.Ю., Васильева С.Ю.* // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 2. С. 327.
21. *Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина М.: Физматлит, 2003. 592 с.*
22. *Paramelle D., Sadovoy A., Gorelik S.* // Analyst. 2014. V. 139. № 19. P. 4855.
23. *Оленин А.Ю., Оленина Е.Г.* // Журн. аналитической химии. 2017. Т. 72. № 2. С. 187.