

УДК 542.057

ПОВЕРХНОСТНО-МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ОКСИДНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ. ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ

© 2019 г. А. Ю. Оленин^{a, b, *}, Г. В. Лисичкин^a

^a Химический факультет Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, Воробьевы горы 1/36 Москва, 119992 Россия
*e-mail: olan@petrol.chem.msu.ru

^b Институт геохимии и аналитической химии имени В. И. Вернадского Российской академии наук, Москва, Россия

Поступило в Редакцию 17 января 2019 г.

После доработки 6 февраля 2019 г.

Принято к печати 7 февраля 2019 г.

Обзор посвящен одному из важнейших классов наноматериалов – наночастицам оксидов. Описаны препаративные методы синтеза наноксидов, подробно рассмотрены методики получения их гидро- и органозолей и способы химического модифицирования поверхности оксидных наночастиц. Значительная площадь поверхности наноксидных частиц при их относительно невысокой пористости позволяет эффективно модифицировать поверхность и получать высокоселективные сорбенты, микрогетерогенные катализаторы, биосовместимые магнитные и флуоресцентные метки, средства доставки лекарственных препаратов или выведения вредных компонентов из живых систем, объектов экологического мониторинга.

Ключевые слова: наночастицы оксидов, химическое модифицирование поверхности, сорбенты, катализаторы, магнитные метки, флуоресцентные метки, направленный транспорт лекарственных средств

DOI: 10.1134/S0044460X19070163

ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы оксидов – важный класс наноматериалов, для получения которых разработано множество методов: механическое и криодиспергирование [1], пиролиз аэрозолей [2, 3], химическое и физическое осаждение из газовой фазы [2], гидротермальный и сольвотермальный синтез [4], синтез из сверхкритических растворов [5], сонохимический [2, 6] и микроволновый синтез [2], лазерная абляция [7, 8] и др. Самый простой препаративный и легко масштабируемый метод синтеза наноксидов – это получение их золь. Гидрозоли оксидов, содержащих хемосорбированные биологически активные и лекарственные вещества, рассматриваются как перспективные биомедицинские препараты. В настоящем обзоре рассмотрен, главным образом, метод синтеза оксидных наночастиц в водных растворах. Коллоидные растворы оксидов химии научились получать задолго до «нанотехнологического бума» – еще столетия тому назад, но методы получения

наноксидов, модифицированных биологически активными и лекарственными веществами, были разработаны лишь в последние десятилетия. Цитированная в настоящем обзоре литература охватывает исследования, выполненные преимущественно в последние 10–12 лет.

Среди множества оксидов изучены и применяются в наноформе лишь некоторые. Это, прежде всего, γ -оксид железа, диоксид хрома, сложный оксид феррита бария, которые используются для магнитной записи информации; оксид кремния, применяемый в качестве наполнителя резин [9]; оксиды алюминия [10], титана [11], циркония [12], железа [2, 3, 13, 14], олова [15, 16], церия и других редкоземельных элементов [17, 18]. Химическое модифицирование поверхности наночастиц других оксидов рассматривалось лишь в единичных работах.

Металлы, находящиеся в ряду стандартных потенциалов левее водорода, а также кремний при контакте с влажным воздухом окисляются, и на их

Таблица 1. Получение гидро- и органоzeлей оксидных наночастиц с использованием методов, основанных на сольволизе и последующей десольватации исходных соединений

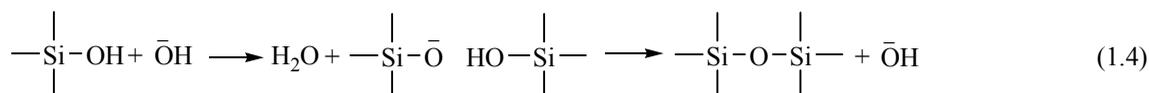
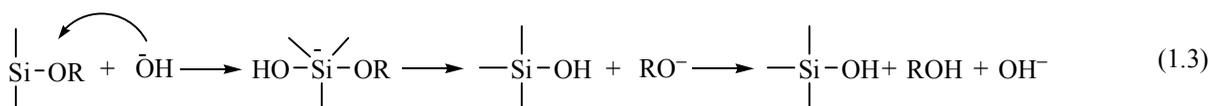
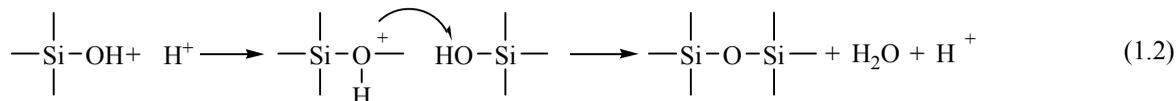
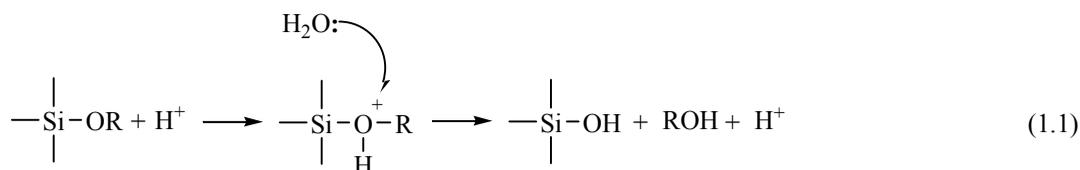
Оксид	Исходное соединение (соединения)	Реакционная среда	Время реакции, ч	T , °C	Размер частиц, нм	Ссылка
Гидрозоли наночастиц оксидов						
SiO ₂	Si(OEt) ₄	NH ₃ ·H ₂ O, EtOH	24	20	40	[28]
SiO ₂	Si(OEt) ₄	NH ₃ ·H ₂ O	20	85	7–20	[29]
SiO ₂	Si(OEt) ₄	NH ₃ ·H ₂ O, EtOH	24	45	44	[30]
SiO ₂	Si(OEt) ₄	[NEt ₄]OH H ₂ O	0.5	85	13–32	[29]
Al ₂ O ₃	AlCl ₃	NH ₃ ·H ₂ O	3	200 ^a	20	[31]
Al ₂ O ₃	Al(NO ₃) ₃	N(C ₂ H ₄ OH) ₃ , H ₂ O	1	80	6–13	[10]
Fe ₃ O ₄	FeCl ₂ , FeCl ₃	NH ₃ ·H ₂ O	1	60	80–100	[32]
Fe ₃ O ₄	FeCl ₂ , FeCl ₃	NH ₃ ·H ₂ O	1	80	30 ^b	[33]
Fe ₃ O ₄	FeCl ₂ , FeCl ₃	NH ₃ ·H ₂ O	1	40	15	[34]
Fe ₃ O ₄	FeCl ₂ , FeCl ₃	NH ₃ ·H ₂ O	6	60	–	[35]
Fe ₃ O ₄	FeCl ₂ , FeCl ₃	NH ₃ ·H ₂ O	1	90	4–12, 18–23 ^b	[36]
Fe ₃ O ₄	FeCl ₂ , FeCl ₃	NH ₃ ·H ₂ O	1	25	18–20 ^b	[36]
Fe ₃ O ₄	FeCl ₂ , FeCl ₃	NH ₃ ·H ₂ O	1.5	80	5–8	[37]
Fe ₃ O ₄	FeSO ₄ , Fe ₂ (SO ₄) ₃	NaOH	–	20	10–20	[38]
TiO ₂	Ti(OEt) ₄	H ₂ O	24	180 ^a	15 ^b	[11]
ZrO ₂	ZrOCl ₂	KOH, H ₂ O	2	220 ^a	4	[12]
CeO ₂	Ce(NO ₃) ₃	NH ₃ ·H ₂ O	24	120 ^a	12	[39]
CeO ₂	Ce(NO ₃) ₃	NH ₃ ·H ₂ O	3	22	9–11	[40]
CeO ₂	Ce(NO ₃) ₃	NaOH	24	180 ^a	30	[41]
Органозоли наночастиц оксидов						
TiO ₂	Ti(O <i>i</i> -Pr) ₄	<i>i</i> -PrOH, CH ₃ COOH	48	25	50–60	[44]
ZrO ₂	Zr(O <i>i</i> -Pr) ₄	PhCH ₂ OH	3	210 ^a	70	[43]
ZrO ₂	Zr(O <i>i</i> -Pr) ₄	PhCH ₂ OH	96	240 ^a	8–10	[42]
ZrO ₂	Zr(O <i>i</i> -Pr) ₄	PhCH ₂ OH	96	240 ^a	–	[45]

^a Сольвотермальный синтез в автоклаве. ^b Размер кристаллитов, рассчитанный по уширению рефлексов РФА.

поверхности образуется пленка оксида-гидроксида. Окисление наночастицы может захватить весь ее объем. Таким образом, гидрозоли благородных металлов содержат либо наночастицы оксидов, либо частицы металлическое ядро–оксидная оболочка [19].

Оксидные наночастицы с привитым слоем модификатора нашли сферу практического использования, включающую системы доставки лекарственных средств [9], анализ биологических объектов с использованием эффекта гигантского комбинационного рассеяния [20], миниатюрные

Схема 1.



люминесцентные устройства [21], композиционные полимерные материалы [22, 23], химические сенсоры [24], высокоэффективные сорбенты ионов тяжелых металлов [25–27].

1. Методы получения наночастиц оксидов из растворов. Для синтеза частиц оксидов размером от 1 до 100 нм с удельной площадью поверхности 50–500 м²/г наибольшее распространение получили химические методы, включающие гидролиз исходного соединения с последующей поликонденсацией и дальнейшей дегидратацией гидроксида. Метод получения золь-гелей наноксидов в водных растворах представляет собой один из вариантов золь-гель синтеза. На начальных стадиях в системе формируются частицы нанометровых размеров. Главная задача синтеза оксидных наночастиц состоит в предотвращении агрегации, необратимого сращивания, формирования ажурных трехмерных сетчатых структур, т. е. удержания размеров частиц на уровне единиц – десятков нанометров.

Стабилизация размеров частиц оксидов возможна за счет сольватного и комплексообразующего эффектов растворителя, наличия в реакционной среде ионов. В зависимости от природы дисперсионной среды продукты реакции представляют собой гидрозоли [10–12, 28–41] и органозоли [42–45]. При проведении синтеза в неводной среде должно выполняться условие растворимости исходных компонентов реакционной смеси, что ограничивает их выбор. В этом качестве используются достаточно полярные органические соединения: тетрагидрофуран [46],

изопропиловый [44], бензиловый спирты [42, 43, 45]. В табл. 1 приведены сведения об условиях получения гидро- и органозоль наночастиц оксидов.

Добиться стабилизации размеров частиц золь можно с использованием электростатического и стерического факторов. На практике используются оба подхода. Зачастую ионной силы реакционной среды достаточно для образования в сорбционном слое необходимого количества заряженных частиц, препятствующих агрегации, в области концентраций ниже концентрации пороговой коагуляции Шульце–Гарди.

В большинстве случаев в состав исходной реакционной массы вводят стабилизаторы – поверхностно-активные вещества, полимеры и т. п. Один из путей снижения избыточной поверхностной энергии, характерной для наночастиц, представляет собой образование ковалентных связей между поверхностью частицы и молекулами стабилизатора, другими словами химическое модифицирование наночастиц. Оно происходит самопроизвольно при наличии в реакционной среде веществ, имеющих высокое сродство к функциональным группам поверхности оксидных наночастиц. Описание и анализ такого рода процессов будут приведены в разделе 3, в котором рассмотрено ковалентное модифицирование поверхности.

Механизм синтеза оксидных наночастиц, основанного на гидролизе-дегидратации исходных соединений, включает электрофильное или нуклеофильное взаимодействие в кислой [(1.1), (1.2)] или щелочной [(1.3), (1.4)] среде,

образование промежуточного катиона или аниона, дегидратацию и последующее повторение аналогичных элементарных превращений (схема 1) [47].

В процессе поликонденсации происходят как внутри-, так и межмолекулярные взаимодействия. Внутримолекулярные реакции приводят к образованию компактной наночастицы, более плотной структуры оксидных частиц. Межмолекулярные процессы способствуют образованию пористых ажурных трехмерных структур, агломерации частиц. В реальных системах происходят оба процесса с преобладанием одного из них. Один из путей предотвращения конденсации поверхностных гидроксильных или алкоксильных групп, принадлежащих разным наночастицам, связан с пространственными ограничениями, создаваемыми, в частности, мицеллярной средой.

Прямые мицеллы («масло в воде») практически не создают пространственных препятствий ни для растущих частиц, ни для образования на их основе трехмерных агрегатов. Иная ситуация наблюдается в случае обратных мицелл («вода в масле»), когда реагенты концентрируются внутри мицеллы. Ограниченный объем мицеллы благоприятно сказывается как на предотвращении реакций межчастичной дегидратации, приводящей к формированию агломератов, так и на ограничении поступления необходимого для продолжения реакции вещества извне. Преодоление межфазной границы требует затрат энергии, что сказывается на росте и старении оксидных наночастиц [48]. В сочетании со способностью снижать избыточную поверхностную энергию высокодисперсных систем, создавать стерические препятствия коагуляции, в ряде случаев заряжать поверхность наночастиц, – все это обусловило широкое использование ПАВ в их синтезе. Подобные методики описаны для синтеза оксидов кремния [49–53], железа [54–57], титана [58–60], циркония [61], редкоземельных элементов [62, 63]. Типичный продукт представляет собой золь оксида со средним размером частиц десятки нанометров [64]. Обратном-мицеллярные среды, используемые для синтеза наночастиц, часто называют нанореакторами [3, 65–68].

В качестве своеобразных нанореакторов могут выступать твердые пористые матрицы, позволяющие сдерживать рост синтезируемых частиц за счет диффузионных ограничений и размеров пор. Очевидные недостатки таких методик –

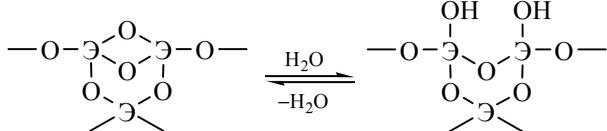
необходимость выделять наночастицы из эмульсий и матриц и их невысокая производительность. Стабилизации оксидных наночастиц обычными поверхностно-активными веществами и полимерами рассмотрена в многочисленных работах (см, например, работы [3, 69–71]). В настоящем обзоре мы только заметим, что резкая граница между ковалентным и нековалентным модифицированием поверхности отсутствует, она может быть проведена произвольно

Большинство методик химического модифицирования поверхности оксидных наночастиц не требуют специальной операции выделения их из реакционной среды. Тем не менее, в ряде случаев она необходима, например, если модифицирование проводится в паровой фазе летучими веществами или гидролитически нестойкими соединениями. Чаще всего для отделения дисперсной фазы используется центрифугирование, либо осаждение при повышении ионной силы раствора. При этом возможен нежелательный процесс агрегации наночастиц, поэтому к такого рода манипуляциям следует относиться с достаточной степенью осторожности.

Кроме размера на свойства наночастиц влияют их форма и фазовый состав. Универсальных методик, позволяющих управлять этими параметрами, не существует. Одни оксиды склонны к образованию плотных кристаллических структур, другие могут достаточно продолжительное время существовать в стеклообразной форме. Неравновесные условия синтеза часто способствуют образованию неустойчивых в обычных условиях кристаллических фаз, например, *t*- и *c*-ZrO₂. Если формы наночастиц оксидов, отклоняющиеся от сферической, описаны в научных работах, то исследования их фазового состава встречаются лишь эпизодически.

2. Поверхностные функциональные группы – реакционные центры для химического модифицирования наночастиц оксидов. Особенность оксидных материалов, в том числе и наноразмерных, состоит в том, что их поверхность при обычных условиях покрыта монослоем гидроксильных групп, которые могут служить реакционными центрами для проведения химического модифицирования. С формальной точки зрения, гидроксильные группы возникают в результате гидролиза находящихся на поверхности мостиковых кислородных фрагментов оксида (схема 2).

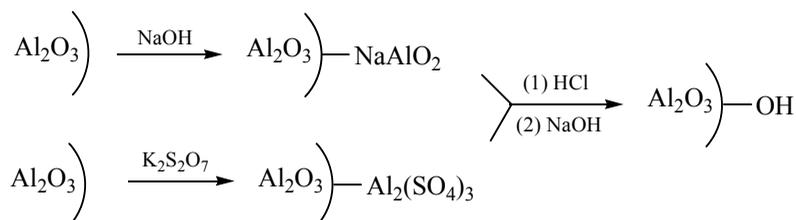
Схема 2.



В большинстве случаев для получения оксидных наночастиц используют методы, основанные на гидролизе исходных соединений соответствующих элементов с последующим старением (дегидратацией) гидроксидов. Равновесие в паре мостиковый кислород–поверхностная OH-группа устанавливается самопроизвольно и зависит от условий проведения реакции. Повышение температуры как в момент синтеза, так и при

последующей термообработке продуктов реакции способствует формированию мостиковых кислородных фрагментов на поверхности. При фиксированной температуре существует предельная концентрация поверхностных гидроксильных групп, например для кремнезема ~4–5 групп/нм² при комнатной температуре [72]; расчеты, выполненные для частиц диоксида церия размером от 1 до 100 нм, дают предельную величину 15–16 групп/нм² [41]. Некоторые методики получения наноксидов после стабилизации размеров наночастиц включают отжиг конечного продукта синтеза. Затем для повышения поверхностной концентрации гидроксильных групп производится неглубокое травление наночастиц растворами гидроксида натрия или персульфата калия с последующим гидролизом (схема 3) [73].

Схема 3.



Природа элемента оксидных наночастиц сказывается на подвижности водорода в поверхностной гидроксильной группе. Чем более электроотрицательный элемент, тем ярче выражены кислотные свойства. В зависимости от pH среды в момент получения поверхностные гидроксильные группы могут существовать как в нейтральной, так и в анионной форме (схема 4), что может иметь важное значение для реакции химического модифицирования.

Для реакций нуклеофильного или электрофильного замещения с двухцентровым переходным состоянием (S_{N2}, E₂) предпочтительнее молекулярная структура, а для одноцентрового (S_{N1}, E₁) – ионная.

3. Метод иммобилизации. Одностадийное химическое модифицирование поверхности наночастиц оксидов. В соответствии с терминологией, сложившейся в химии привитых поверхностных соединений, процесс одно-

стадийного закрепления молекул модификатора на поверхности называется методом иммобилизации [72]. Получение химически модифицированных наночастиц оксидов возможно тремя способами: в момент синтеза [28, 37, 46, 74–80], непосредственно после синтеза без выделения и очистки продуктов реакции [75, 81], при взаимодействии специально подготовленного золя с модификатором [11, 12, 29, 32, 35, 36, 38–40, 42–45, 73, 81–101].

Количественной характеристикой привитого к поверхности слоя является так называемая плотность прививки. Этот параметр обычно выражают в числе привитых молекул на 1 нм² поверхности. В различных вариантах синтеза плотность прививки может изменяться в широких пределах – от малых долей монослоя привитых молекул до полного его заполнения. К сожалению, только в небольшой части оригинальных работ авторы количественно определяют этот параметр.

3.1. Модифицирование поверхности наноксидов неорганическими соединениями. Поверхностное модифицирование оксидных наночастиц катионами может быть реализован путем взаимодействий $|\text{OH} + \text{Cat}^+ = |\text{OCat} + \text{H}^+$ в кислой

Схема 4.

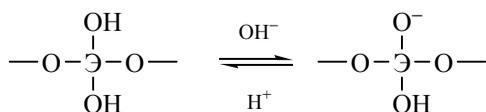
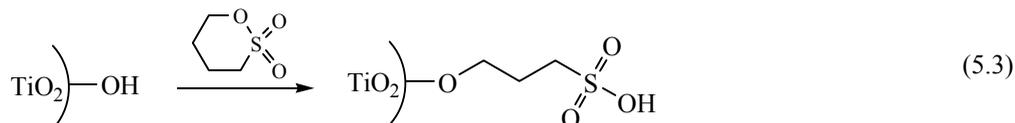
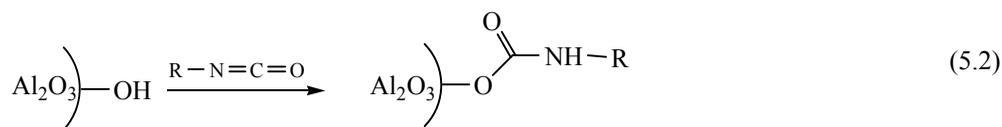
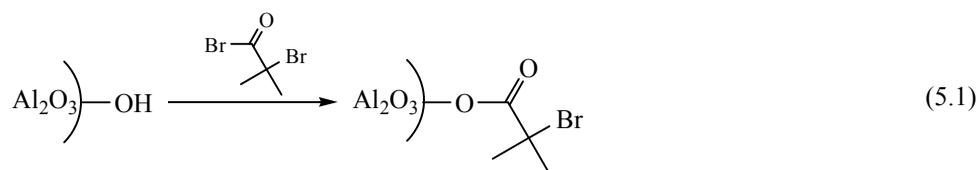


Схема 5.



или $|\text{O}^- + \text{Cat}^+ = |\text{OCat}$ в щелочной среде соответственно. Использование такого подхода позволяет модифицировать поверхность оксидных наночастиц катионами металлов *s*-элементов и аммонием. Ионный обмен с катионами *p*-, *d*- и *f*-элементов может иметь ограничения, связанные с величиной pH начала осаждения гидроксида (гидратированного оксида) и формированием новой фазы. Кроме того, необходимо принимать во внимание амфотерность ряда оксидов. С одной стороны, среда должна быть достаточно щелочной, чтобы обеспечить образование сопряженного основания поверхностного гидроксида, а с другой, – не слишком щелочной для предотвращения растворения наночастиц оксида.

Аналогичные обменные взаимодействия с кислотами и/или их анионами способны приводить к поверхностным функциональным группам, таким как Hlg , OSO_3H , OCOCH_3 и т. п. Ограничения, связанные с pH среды, те же, что и в предыдущем случае: в среде не должны растворяться оксидные наночастицы.

Предложенный В.Б. Алесковским и С.И. Кольцовым метод молекулярного наслаивания, состоящий в обработке оксидных поверхностей летучими и легко гидролизующимися соединениями металлов (как правило, галогенидами), детально разработан работах [102–104]. Обработка поверхности наночастиц галогенидами титана, алюминия, железа и других металлов с последующим гидролизом позволяет получить привитые элементоксидные слои. Метод молекулярного наслаивания применим и для синтеза многослойных и многоэлементных покрытий.

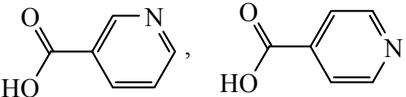
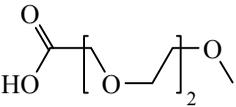
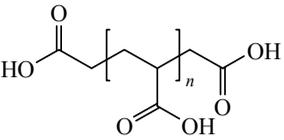
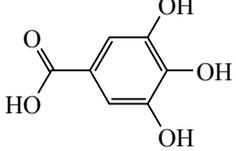
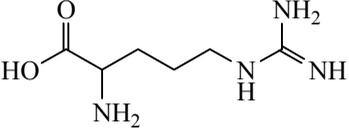
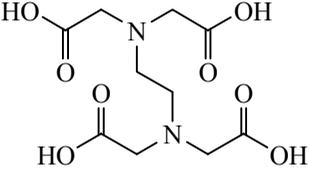
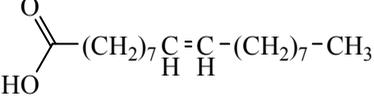
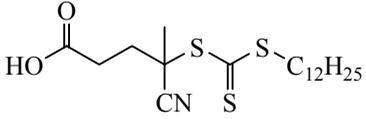
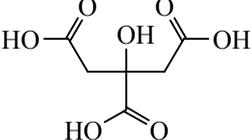
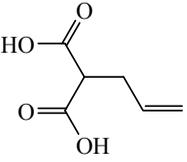
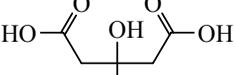
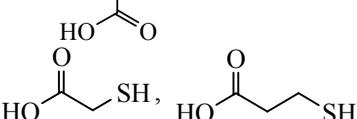
3.2. Модифицирование поверхности оксидных наночастиц органическими соединениями. Аналогично методу молекулярного наслаивания химическое модифицирование поверхности оксидных наночастиц возможно за счет взаимодействия с летучими органическими соединениями, имеющими функциональную группу, способную к реакции с поверхностными OH-группами. Для газофазного процесса необходимо удаление дисперсионной среды, что может приводить к необратимой агрегации наночастиц. Поэтому данное направление не получило широкого распространения.

В подавляющем большинстве случаев для модифицирования используются жидкофазные процессы, основанные на обменных реакциях поверхностных гидроксидов с функциональными группами органических соединений, такими как галогенангидриды [схема 5, (5.1)] карбоновых кислот [73], изоцианаты (5.2) [101], циклические ангидриды сульфокислоты (5.3) [11].

Довольно часто в качестве якорных функциональных групп, обеспечивающих ковалентную связь с поверхностными OH-группами, используют гидроксильные группы спиртов, 1,2-диолов [75, 100], фенолов, 1,2-дифенолов [37, 43, 78, 83, 93], карбоксилсодержащих соединений [36, 37, 39, 40, 43, 76–78, 88, 92, 93, 96, 97, 99, 105].

Одно из важных условий поверхностного модифицирования оксидных наночастиц, существенно влияющих на конечный результат, – растворимость модификатора в дисперсионной среде золя. В воде далеко не все органические модификаторы растворимы в достаточной степени,

Таблица 2. Химическое модифицирование оксидных наночастиц органическими соединениями с карбоксигруппой

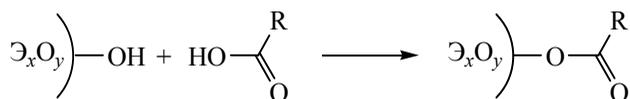
Оксид	Размер частиц, нм	Модификатор	Ссылка
Al ₂ O ₃	10–20		[99]
Al ₂ O ₃ /Al ^a	50, 100		[92]
Fe ₃ O ₄	8–14		[88]
Fe ₃ O ₄	5–10		[37]
Fe ₃ O ₄	24–45		[76]
Fe ₃ O ₄	18–28		[36]
TiO ₂	2.5×20 (наностержни)		[105]
TiO ₂	15–25		[96]
ZrO ₂	30–70		[97]
ZrO ₂	2–10		[43]
CeO ₂	10–15		[39]
CeO ₂	4–10		[40, 77]

^a Высокодисперсный алюминий с оксидным слоем.

позволяющей проводить химическое модифицирование поверхности с приемлемой плотностью прививки. Кроме того, многие из модификаторов гидролитически неустойчивы. Возможны два пути преодоления такого рода ограничений: получение зольей оксидных наночастиц в неводных средах или замена воды на органический растворитель. В первом случае необходимо учитывать специфику реакций, связанных с природой взаимодействия поверхностных групп с дисперсионной средой, во втором – возможную агрегацию частиц в момент замены (удаления) воды.

В среде безводных спиртов возможна реакция химического модифицирования с участием поверхностных гидроксидов, приводящая к получению привитых фрагментов OR. Однако из-за большей кислотности воды в сравнении со спиртом происходит их необратимый гидролиз, возвращающий систему в исходное состояние. Аналогичная трансформация возможна при взаимодействии карбоксильной группы, принадлежащей органическому соединению, с поверхностной OH-группой (аналогом спирта) с образованием сложноэфирных фрагментов (схема 6).

Схема 6.

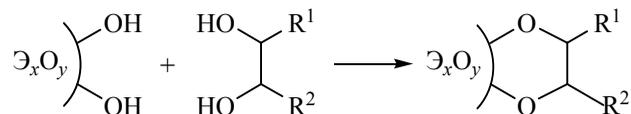


В описываемых системах существует равновесие между исходными компонентами и продуктами реакций. В сравнении с водой кислотность водородов карбоксильной группы выше, и необратимый гидролиз сложноэфирной связи возможен только в щелочной среде. Поэтому химическое модифицирование оксидной поверхности соединениями с карбоксильной группой проводят в нейтральной или слабокислой средах. В табл. 2 представлена информация о наночастицах оксидов с привитым слоем карбоксильных соединений на поверхности.

В большинстве случаев конечная цель получения химически модифицированных наночастиц оксидов с ковалентно связанной карбоксильной группой на поверхности состоит в придании им специфических свойств, обеспечивающих биосовместимость, сорбцию ионов тяжелых металлов, белков и т. п. Реакция поверхностных гидроксильных групп оксидных наночастиц с функциональными группами α,β -

диолюв или 1,2-дифенолов (схема 7) может быть положена в основу их химического модифицирования.

Схема 7.

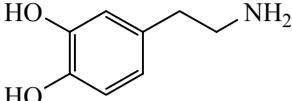
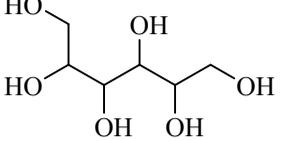
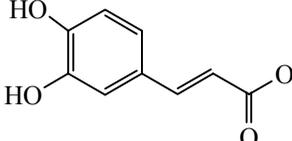
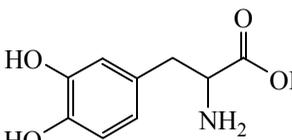
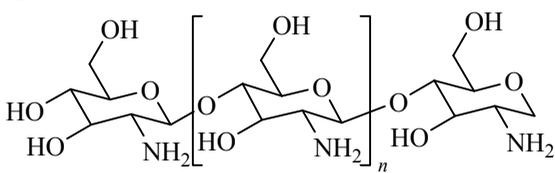
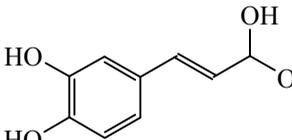


Гидролитическая устойчивость образуемых связей, как и в реакциях со спиртами, недостаточно высока, поэтому модифицирование поверхности предпочтительнее проводить в условиях, способствующих удалению воды из реакционной массы, например в среде кипящего растворителя, образующего с ней азеотропную смесь. В табл. 3 приведены примеры химического модифицирования поверхности оксидных наночастиц органическими соединениями дифенольной природы.

Из-за невысокой гидролитической устойчивости ковалентных связей оксидной поверхности с модификатором оба варианта, использующие карбоновые кислоты и спирты, в настоящее время применяются в тех случаях, когда модифицированный продукт не контактирует с влагой, или когда необходимо создать материал, генерирующий за счет гидролиза привитое соединение.

Наиболее широкое применение нашел подход с использованием кремнийорганических соединений, образующих гидролитически устойчивые ковалентные связи с поверхностными гидроксильными группами наночастиц оксидов [12, 28, 32, 35, 39, 40, 42–46, 74, 77, 79, 85–87, 89, 90, 94, 95, 98, 106–113]. Многие из этих модификаторов в присутствии воды за счет гидролитической конденсации способны формировать собственный трехмерный каркас оксида. Это свойство довольно часто используется в синтезе двухкомпонентных оксидных наночастиц со структурой ядро–оболочка. В зависимости от природы кремнийорганических модификаторов возможны два варианта получения привитого слоя: прямое одностадийное взаимодействие, непосредственно приводящее к химически модифицированной оксидной поверхности, и формирование внешнего слоя диоксида кремния с последующей прививкой модификатора к нему. Информация об обоих вариантах химического модифицирования оксидных наночастиц представлена в табл. 4 и 5.

Таблица 3. Химическое модифицирование оксидных наночастиц органическими соединениями с α,β -диольной группировкой

Оксид	Размер частиц, нм	Модификатор	Ссылка
SiO ₂	5–15		[83]
Fe ₃ O ₄	10		[75]
TiO ₂	–		[93]
TiO ₂	–		[78]
TiO ₂	10–35		[100]
ZrO ₂	4		[43]

Химическое модифицирование наночастиц оксидов позволяет получать широкий круг объектов, имеющих прикладное значение: высокоэффективные сорбенты, микрогетерогенные катализаторы, в том числе металлокомплексные, материалы для детектирования биологических объектов, магнитные, флуоресцентные метки и т. д. Довольно часто наряду с малым размером они обладают набором ценных физико-химических свойств, повышающим перспективы их практического использования.

4. Метод сборки на поверхности. Последовательное химическое модифицирование поверхности наночастиц оксидов. Довольно часто при химическом модифицировании поверхности оксидных наночастиц внешняя функциональная группа привитого соединения оказывается достаточно активной для проведения реакций, которые условно можно назвать вторичным

модифицированием или методом сборки на поверхности. Это традиционные органические реакции с участием аминных, спиртовых (фенольных), эпоксидных, тиольных групп. Обычно вторичное модифицирование производится для придания конечному материалу специфических свойств, например, биосовместимости.

Присутствие внешней реакционноспособной функциональной группы способствует образованию устойчивых агрегатов наночастиц, особенно когда методика вторичного модифицирования требует выделения коллоидных частиц из дисперсионной среды, например, при разработке средств целевой доставки лекарственных препаратов непосредственно в клетку, где размер частиц ограничен диаметром канала в мембране.

Катализатор ацетилирования спиртов и аминов, содержащий внешнюю функциональную группу

Таблица 4. Химическое модифицирование поверхности наноксидов соединениями, образующими с ними гидролитически устойчивые ковалентные связи

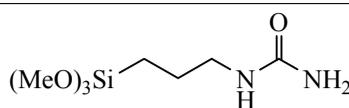
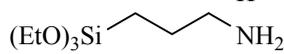
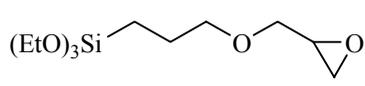
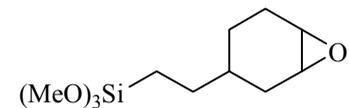
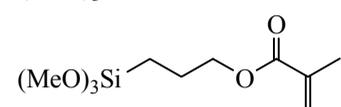
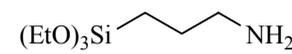
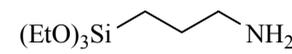
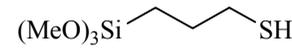
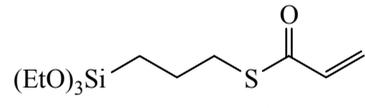
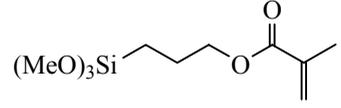
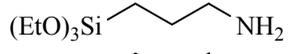
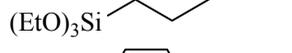
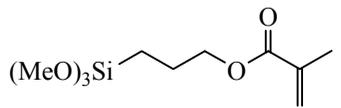
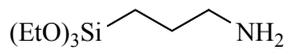
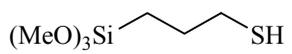
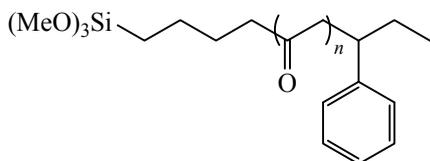
Оксид	Размер частиц, нм	Модификатор	Ссылка
SiO ₂	40		[28]
SiO ₂	570		[106]
	150		[74]
SiO ₂	–		[35]
Al ₂ O ₃	45	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$	[94]
Al ₂ O ₃	–		[95]
Al ₂ O ₃	40		[107]
Al ₂ O ₃	25–100		[108]
Fe ₃ O ₄	80–100		[32]
Fe ₃ O ₄	14–30		[109]
Fe ₃ O ₄	15		[85]
Fe ₃ O ₄	10		[86]
Fe ₃ O ₄	10–15		[87, 89]
Fe ₃ O ₄	10		[89]
TiO ₂	20	$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$	[110]
TiO ₂	35–50		[111]
TiO ₂	50–60		[44]
TiO ₂	50–6		[44]
TiO ₂	30–60	$(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{C}_8\text{H}_{17}$	[79]
ZrO ₂	10–20		[46]

Таблица 4. (Продолжение)

Оксид	Размер частиц, нм	Модификатор	Ссылка
ZrO ₂	4		[12]
	70		[43]
ZrO ₂	3–10		[42]
ZrO ₂	3–10		[42]
ZrO ₂	3–10		[42]
ZrO ₂	–		[45]
ZrO ₂	–		[45]
ZrO ₂	–		[45]
ZrO ₂ ·Eu ₂ O ₃	12–18		[98]
ZrO ₂ ·Eu ₂ O ₃	12–18		[98]
La ₂ O ₃	50 (диаметр волокон)		[90]
CeO ₂	12		[39]
CeO ₂	5		[77]
	9–11		[40]
CeO ₂	8–13		[112]

иминосурьфокислоты, синтезирован в две стадии [83]. Исходные наночастицы диоксида кремния модифицировали допамином, который на поверхности формировал слой полимера (PDA) с терминальными аминогруппами, способными вступать в реакцию с хлорсульфоновой кислотой (схема 8).

Обработка двухкомпонентных химически модифицированных оксидных наночастиц с внешней тиольной группой позволяет получать ковалентно связанный с поверхностью сорбционный центр, способный к селективному взаимодействию с ионами редкоземельных элементов (схема 9) [33].

Для получения микрогетерогенного катализатора селективного окисления первичных спиртов, содержащего на поверхности привитые молекулы ионной жидкости и наночастицы никеля, путем последовательных реакций сначала синтезировали имидазольный фрагмент, с участием которого затем проводили координацию ионов Ni²⁺ и их восстановление, приводящее к координированым наночастицам никеля (схема 10) [32]. Способность изоцианатов вступать в реакцию с аминами использована для получения высокоселективных сорбентов для извлечения ионов тяжелых металлов из сложных водных смесей (схема 11) [38]. Похожая стратегия

Таблица 5. Химическое модифицирование поверхности наночастиц, имеющих структуру ядро–оболочка^a

Оксид	Размер частиц, нм		Модификатор	Ссылка
	ядро	общий		
Fe ₃ O ₄	–	15	(MeO) ₃ Si–(CH ₂) ₄ –SH	[82]
Fe ₃ O ₄	30 ^b	–	(RO) ₃ Si–(CH ₂) ₄ –SH	[33]
	20	60–100	R = Me, Et	[109]
Fe ₃ O ₄	10–20	30	(EtO) ₃ Si–(CH ₂) ₄ –N=C=O	[38]
Fe ₃ O ₄	8	12	(EtO) ₃ Si–(CH ₂) ₄ –NH ₂	[81]
	50	70		[113]
	15	–		[34]
Fe ₂ O ₃	10	30–40	(EtO) ₃ Si–(CH ₂) ₄ –NH ₂	[84]
CoFe ₂ O ₄	12–14	14–15	(EtO) ₃ Si–(CH ₂) ₄ –NH ₂	[81]
YVO ₄ ·Eu ₂ O ₃	20×30	~ 30	(MeO) ₃ Si–(CH ₂) ₄ –O–CH ₂ –CH ₂ –O	[91]

^a Ядро – оксид металла, оболочка – диоксид кремния. ^b Размер кристаллитов, рассчитанный по уширению рефлексов РФА.

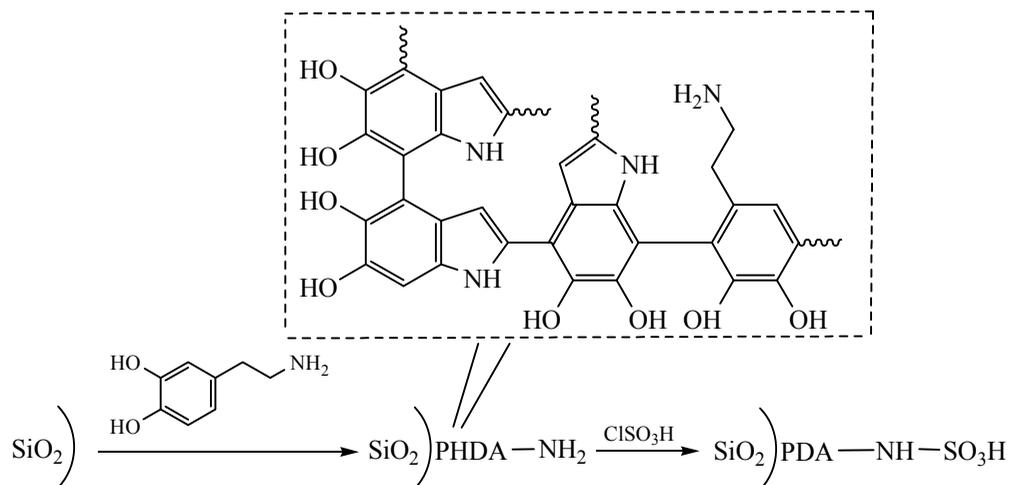
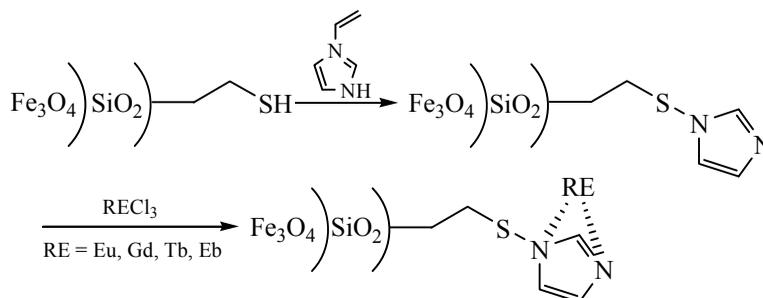
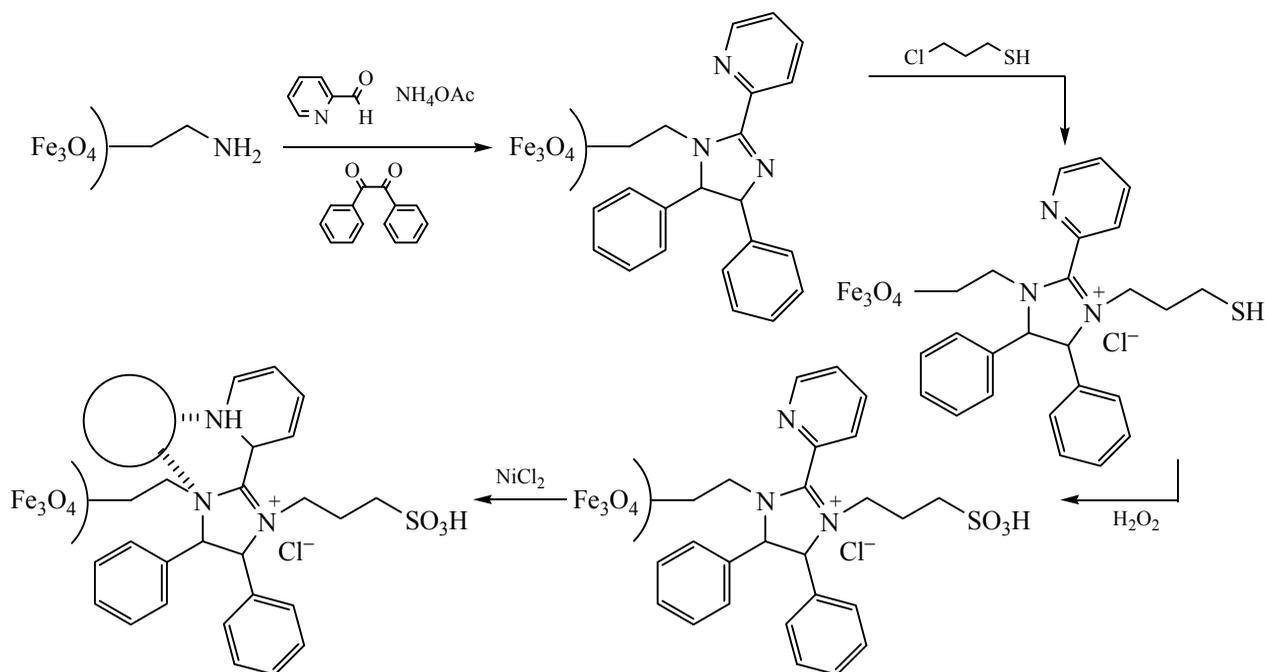
Схема 8.**Схема 9.**

Схема 10.



применена для получения молибденовых микрогетерогенных катализаторов окисления органических соединений (схема 12) [82].

Для получения флуоресцентных меток с азокрасителями в поверхностном слое наночастиц оксидных соединений редкоземельных элементов предложена методика синтеза, включающая послойное наращивание [91]. Поверхность предварительно синтезированных наночастиц

оксидных соединений редкоземельных элементов обрабатывали последовательно растворами органических производных кремниевой кислоты, кремнийорганическим модификатором с концевой эпоксигруппой, ароматическим амином и, наконец, диазониевой солью (схема 13).

Привитые к поверхности оксидных наночастиц соединения с внешними комплексообразующими функциональными группами способны к

Схема 11.

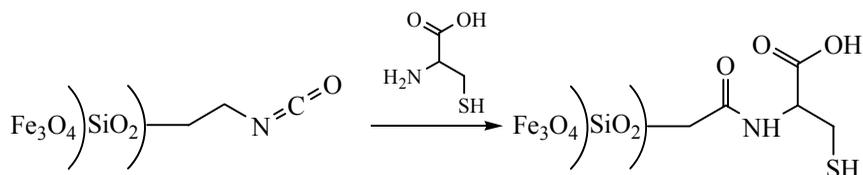


Схема 12.

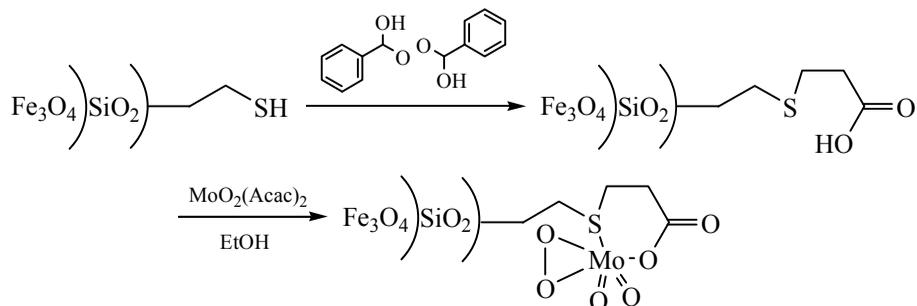


Схема 13.

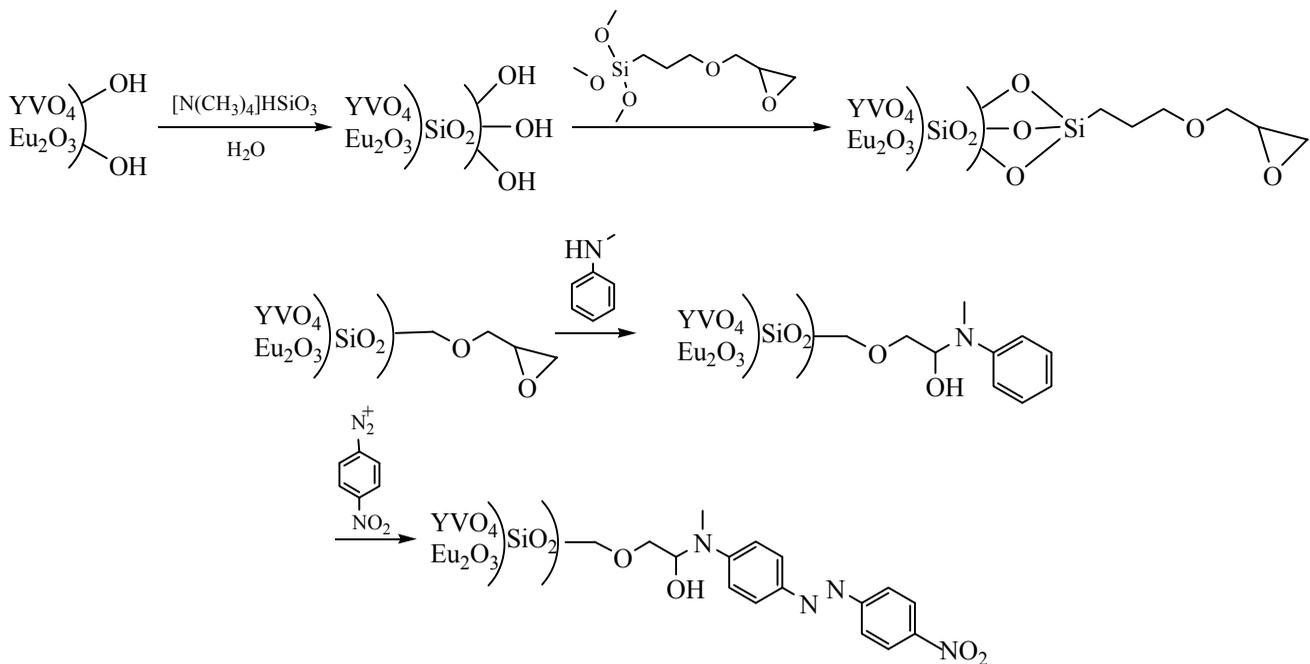


Схема 14.

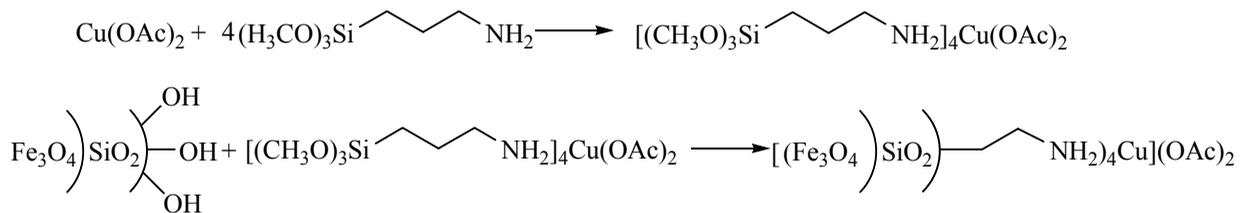
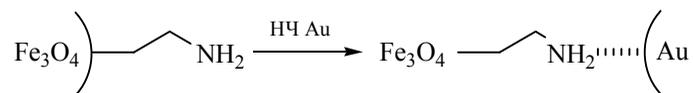


Схема 15.



координации с ионами переходных металлов (схема 14) или с поверхностными атомами металлических наночастиц и к образованию ассоциатов с ними (схема 15) [34, 87].

Иногда к целевой молекуле конечного материала добавляется фрагмент с якорной функциональной группой, способной образовать ковалентные связи с поверхностными ОН-группами оксидных наночастиц (схема 16). Фактически в этом случае вторичное модифицирование производится до прививки на поверхность [35].

Если в жесткой молекуле модификатора присутствуют две якорные функциональные

группы, и она не может закрепиться на поверхности наночастицы сразу по двум гидроксильным группам (схема 17), то при введении в реакционную среду других оксидных наночастиц возможно формирование агломератов наночастиц (схема 18) [114].

Отдельного внимания требуют вопросы получения композиционных полимерных материалов, включающих химически модифицированные частицы оксидов. Для ковалентного связывания полимера и наночастицы на ней должны присутствовать привитые функциональные группы – аналоги мономеров. Чаще всего в таком качестве выступают замещенные винильные соединения.

Схема 16.

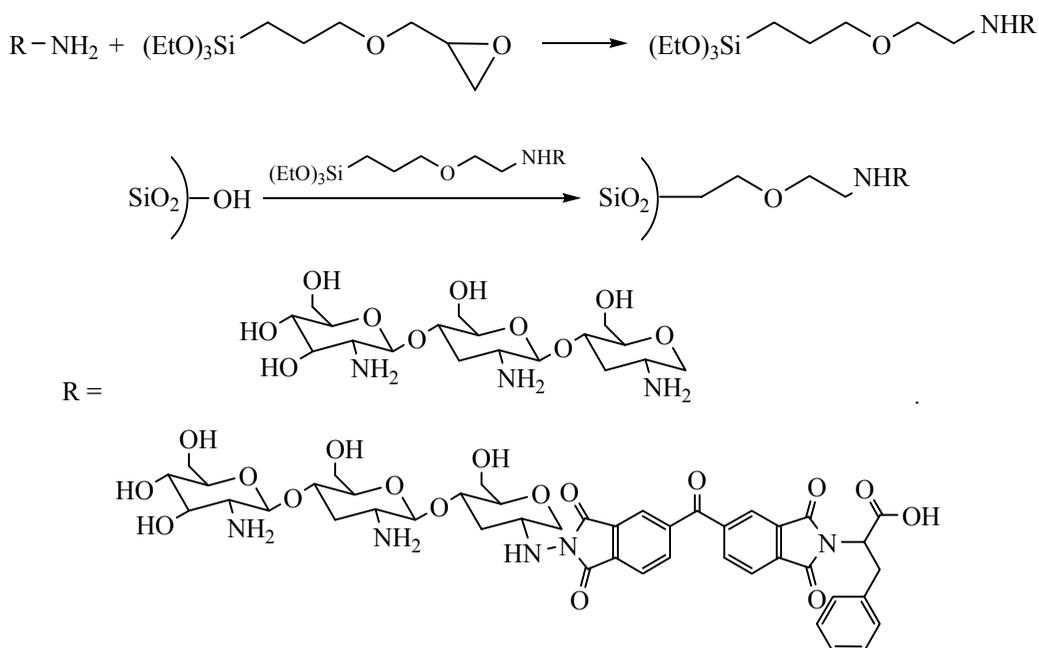
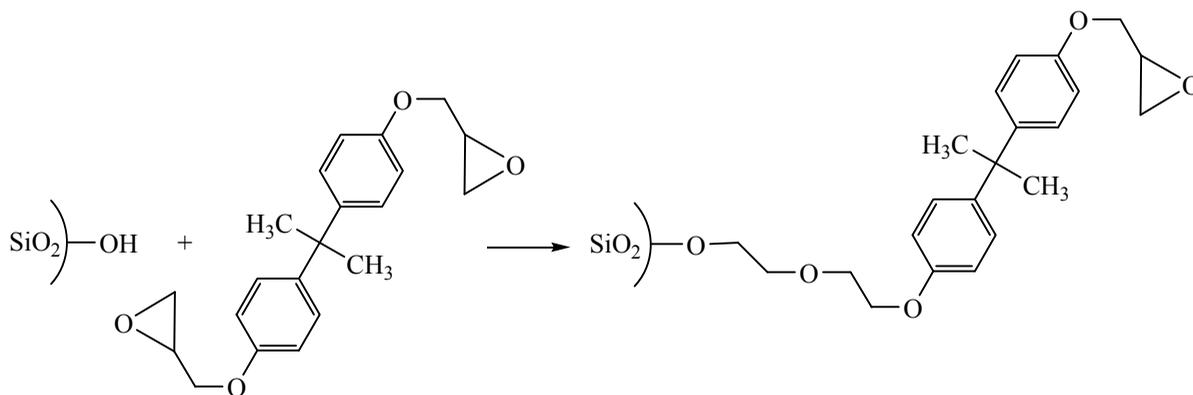


Схема 17.



Композиционные полимерные материалы могут быть получены уже при образовании наночастиц в присутствии макромолекулярного компонента в исходной реакционной смеси (схема 19) [46].

Ковалентное закрепление полимера на поверхности оксидных наночастиц, имеющих поверхностные гидроксильные группы, возможно путем дегидратации с полимерами, содержащими карбоксильную (схема 20), либо 1,2-диоильную группы (схемы 21, 22) [88, 100, 115].

Взаимодействие полимеров с кремний-органическим соединением, имеющим якорную группу, позволяет синтезировать макромолекулярные модификаторы поверхности оксидных

наночастиц (схема 23) [35]. Композитные полимерные материалы можно получить путем вторичного модифицирования оксидных наночастиц реакционноспособными функциональными группами, привитыми к их поверхности (схемы 24, 25) [73, 96].

Наибольшее распространение получило направление, включающее синтез химически модифицированных наночастиц оксидов, введение их в мономер либо добавление олигомера или раствора полимера к ним с последующей радикальной или ионной полимеризацией. Конечный продукт представляет собой трехмерную сетку полимера, ковалентно связанного с наночастицами (схема 26).

Схема 18.

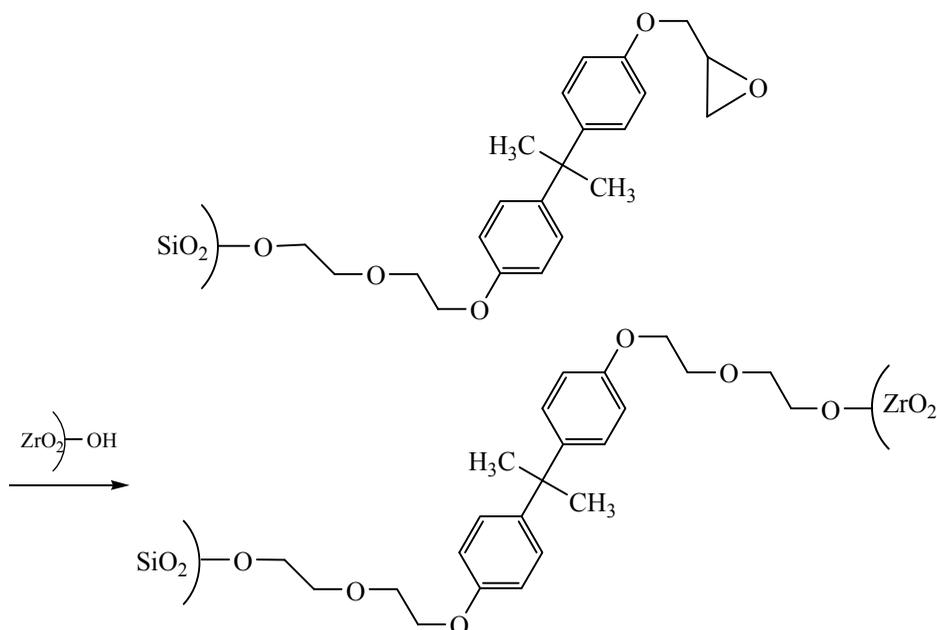


Схема 19.

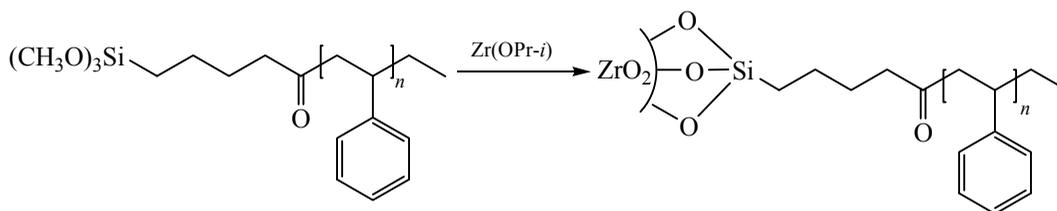
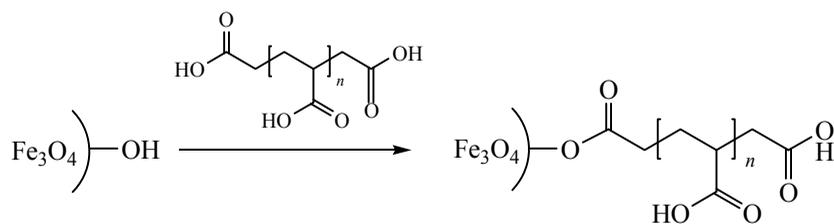


Схема 20.



При этом не существенно, на каком из компонентов начинается полимеризация. Рано или поздно происходит их объединение в единый макромолекулярный ансамбль. В табл. 6 приведена информация о синтезе таких материалов.

Довольно часто покрытие поверхности наночастиц полимерным слоем приводит к снижению их токсичности, обеспечению биосовместимости, что существенным образом расширяет их практическое использование в областях, связанных с биологией и медициной.

5. Методы исследования химически модифицированных наночастиц оксидов. Если традиционный элементный анализ – абсолютно необходимый метод количественного исследования рассматриваемых объектов, то исследование состава и строения поверхностно модифицированных наноксидных частиц представляет собой довольно сложную задачу. Если о структуре самой оксидной наночастицы можно получить достаточно достоверную информацию, применив рентгенофазовый анализ (РФА), метод ядерного гамма-резонанса (ЯГР) (для оксидов железа и

Схема 21.

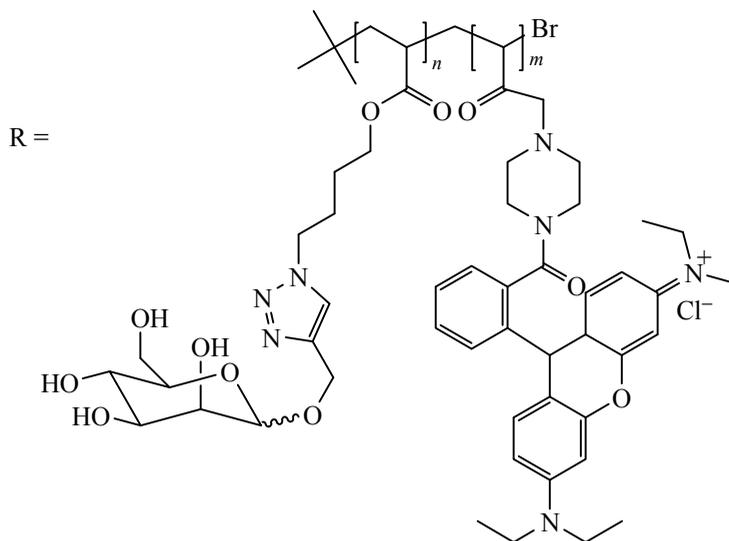
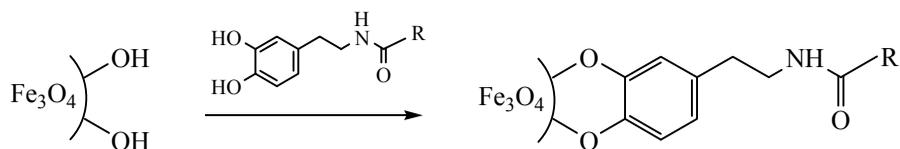


Схема 22.

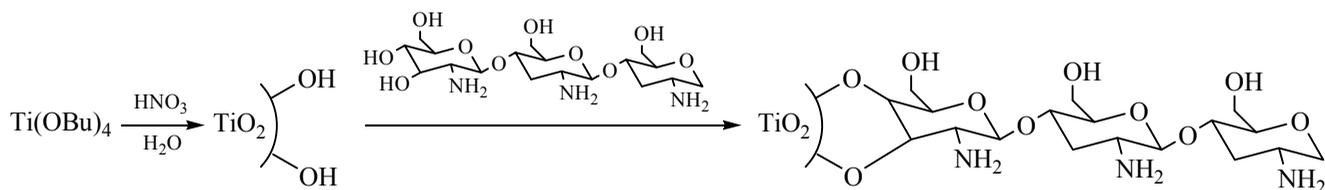


Схема 23.

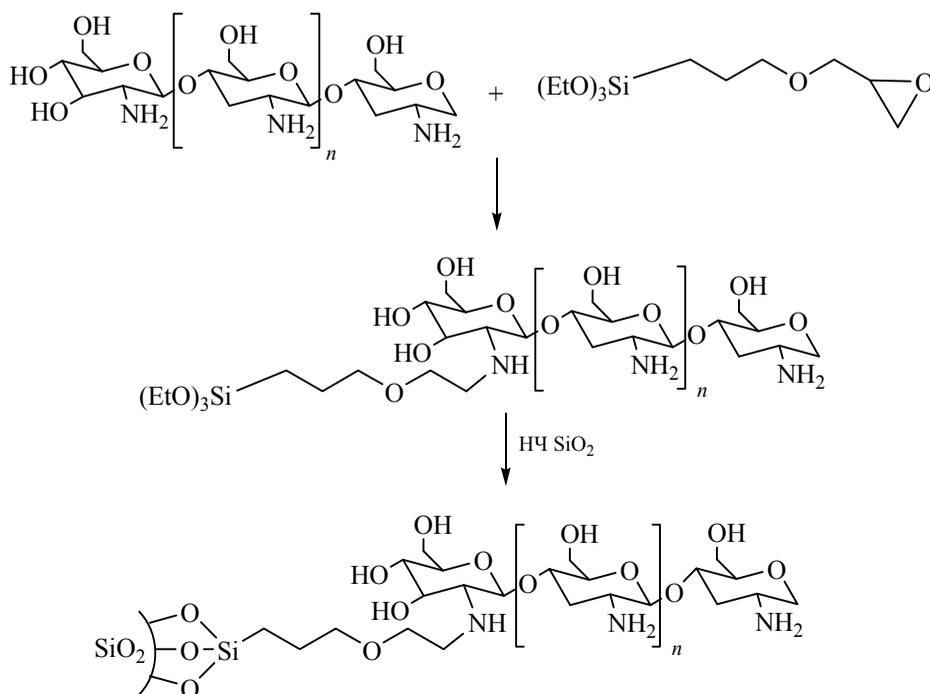


Схема 24.

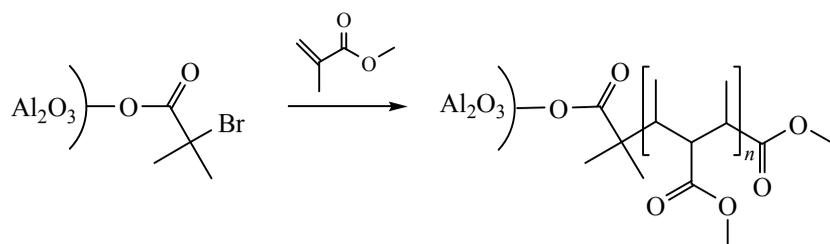


Схема 25.

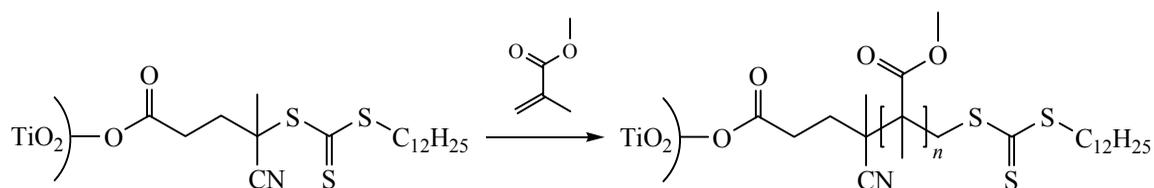


Схема 26.

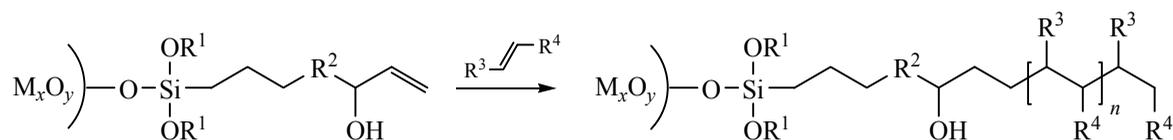


Таблица 6. Получение композиционных полимерных материалов, включающих ковалентно связанные наночастицы оксидов

Оксид	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ссылка
Al ₂ O ₃	CH ₃	O	H		[107]
Al ₂ O ₃	CH ₃	CH ₂	H		[94]
Fe ₃ O ₄	C ₂ H ₅	S	H		[85]
Fe ₃ O ₄	CH ₃	O			[86]
			H		
			H		

олова), просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), то для установления строения привитого слоя требуется комплект современной аппаратуры.

Для выяснения распределения частиц по размерам используют метод динамического лазерного светорассеяния (ДЛС), просвечивающую электронную микроскопию и уширение рефлексов на дифрактограммах РФА. Наиболее адекватную информацию дает электронная микроскопия, тогда как метод ДЛС показывает завышенные результаты – гидродинамический радиус частицы всегда больше физического. Легкость расчета размера кристаллитов по формуле Шеррера из данных по уширению рефлексов РФА обманчива, так как искажения и дефекты кристаллической решетки, дислокации, дефекты упаковки, микронапряжения и т. п. могут внести вклад в ширину пиков на дифрактограммах.

Использование просвечивающей электронной микроскопии, в особенности современной аппаратуры с высоким разрешением порядка 0.1–0.2 нм, позволяет «увидеть» привитый слой, а компьютерные программы обрабатывают снимки и строят кривые распределения автоматически.

Оценка агрегативной устойчивости золь выполняется с помощью приборов, используемых в методе ДЛС. Измерение величины ζ-потенциала позволяет получать сведения о плотности поверхностного заряда наночастиц, по абсолютной величине которого судят о степени устойчивости золя.

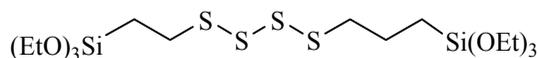
Широкие возможности анализа структуры привитых к наноксидам слоев открывает твердотельный вариант спектроскопии ядерного магнитного резонанса с кросс-поляризацией и вращением под магическим углом. Однако нам не удалось обнаружить в литературе сведений о его применении для изучения модифицированных наночастиц оксидов.

Помимо традиционных для органической химии методов инфракрасной и ультрафиолетовой спектроскопии, для исследования привитых слоев модифицированных наноксидов часто используют рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС). Однако при интерпретации результатов РФЭС следует учитывать, что глубина этого метода близка к поперечному сечению наночастицы, поэтому с его помощью нельзя различить состав поверхности и объема.

Косвенными методами доказательства состава и структуры привитого слоя химически модифицированных наноксидов могут быть эффекты возникновения селективного комплексообразования, каталитической активности, например, в стереоспецифичных реакциях, в том числе в биологических объектах, наличие биосовместимости и подобные явления.

6. Применение химически модифицированных наночастиц оксидов. Уже более пятидесяти лет промышленно выпускаются магнитные носители информации, активный компонент которых представляет собой тонкий слой (десятки нанометров) изолированных однодоменных магнитных частиц на основе γ-оксида железа, диоксида хрома, феррита бария с удельной поверхностью 20–50 м²/г. Объем мирового производства подобного рода материалов составляет десятки тысяч тонн в год.

В промышленности реализован крупнотоннажный процесс получения протекторов автомобильных шин из резины, наполненной нанодисперсным кремнеземом, так называемой белой сажей. При изготовлении шин с регулируемым давлением и большой грузоподъемностью с целью повышения сопротивления механическим повреждениям в исходную резиновую смесь вводят 10–30 мас. частей наполнителя на 100 мас. частей каучука. Для совмещения гидрофильных наночастиц SiO₂ с гидрофобным каучуком поверхность кремнезема химически модифицируют сероорганическими соединениями, наиболее эффективен из которых бис[3-(триэтоксисилил)пропил]тетрасульфид. Это вещество не только обладает лиофилизующим действием, но и интенсивно способствует вулканизации каучука.



Перспективы использования химически модифицированных наноксидов в сорбции обусловлены весьма значительными величинами площади поверхности при относительно невысокой пористости. В этом состоит их преимущество перед массивными аналогами той же химической природы. Однако за это преимущество необходимо «платить», вводя в технологический процесс стадию выделения наносорбента из рабочего раствора. Для этого применяются главным образом три приема: магнитная сепарация (если оксидное

ядро наночастицы обладает ферромагнетизмом), фильтрация через мембраны с весьма узкими порами (например, трековые) и центрифугирование во всех остальных случаях. Для эффективного отделения наночастиц требуется недорогая аппаратура, электроэнергия и время, тогда как для выделения массивных сорбентов достаточно провести обычное фильтрование. Тем не менее, значительное число исследований направлено на разработку селективных сорбентов на основе наноксидов.

Описаны наночастицы магнетита, покрытые снаружи диоксидом кремния с химически привитым слоем с внешней функциональной группой изоцианата [38]. Продукт обработки этих наночастиц цистеином способен извлекать ионы тяжелых металлов (Pb^{2+}) из сложных водных объектов, в частности из сточных вод. Такие сорбенты устойчивы в кислой среде, оптимум сорбции Pb^{2+} наблюдается при pH ~5.

Химически модифицированные тиольными соединениями двухкомпонентные наночастицы $Fe_3O_4-SiO_2$ наночастицы со структурой ядро-оболочка способны эффективно извлекать ионы Hg^{2+} из водных систем [116]. Изотермы сорбции показывают, что степени извлечения 90–95% соответствуют временные интервалы 2–3 мин [25]. Испытания этих сорбентов на реальных объектах, таких как речная, озерная, грунтовая, водопроводная вода, показывают, что степени извлечения ионов тяжелых металлов Hg^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ находятся в интервале 95–99% [26]. Эти сорбенты способны практически количественно удалять ионы Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , и Pb^{2+} из природных биологических образцов [27].

Химически модифицированные наночастицы магнетита с двойным слоем катионных ПАВ (например, бромид цетилтриметиламмония) на поверхности способны эффективно извлекать из водных объектов следовые количества высокотоксичных веществ, в частности полициклических ароматических углеводородов [117].

Исследовано извлечение ионов редкоземельных элементов (La^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} и Y^{3+}) из водных растворов с использованием поверхностно модифицированных наночастиц магнетита [118]. Адсорбционные и кинетические эксперименты показали, что равновесие в системе описывается изотермой Ленгмюра. Адсорбированные на поверхности наночастиц ионы могут быть

выведены обратно в раствор путем подкисления азотной кислотой. Наночастицы магнетита с внешней оболочкой диоксида кремния, поверхностно модифицированные хитозаном, представляют собой удобную модельную систему, позволяющую исследовать механизмы сорбции ионов переходных металлов, например Cu^{2+} [119].

Наночастицы оксида железа(III), покрытые слоем полиакриловой кислоты, способны удалять соединения урана(VI) из водных растворов в области pH от 2 до 7 [120]. Путем химического модифицирования наночастиц диоксида титана азот- и фосфорсодержащими соединениями удается синтезировать эффективные гидролитически устойчивые в кислой среде сорбенты редкоземельных и трансурановых элементов [121]. Такие сорбенты могут составить существенную конкуренцию жидкостной экстракции при извлечении радиоактивных элементов из отработанного ядерного топлива.

Химически модифицированные наночастицы оксидов сочетают в себе высокую производительность и селективность гомогенных металлокомплексных катализаторов с несвойственной гомогенным катализаторам возможностью выделения из реакционной смеси центрифугированием и магнитной сепарацией [32, 34, 82, 122, 123]. Незначительное влияние диффузионных ограничений, присущих традиционным пористым гетерогенным катализаторам, позволяет считать микрогетерогенные металлокомплексы перспективными катализаторами для процессов тонкого органического синтеза. Сводная информация о применении в катализе оксидных наночастиц с привитым слоем приведена в табл. 7.

Ацилирование органических соединений, содержащих функциональную группу с подвижным атомом водорода, возможно и без катализатора. Применение химически модифицированных наночастиц диоксида кремния с поверхностным слоем сульфатированного полимера допамина, позволяет проводить эти реакции без растворителя, быстро, в мягких условиях с высоким выходом [83]. По окончании реакции катализатор может быть отделен от реакционной массы центрифугированием. Сходный по структуре катализатор, содержащий химически модифицированные наночастицы диоксида титана с внешней сульфогруппой, способен ускорять трехкомпонентные реакции с участием нафтолов

Таблица 7. Микрогетерогенные катализаторы тонкого органического синтеза на основе химически модифицированных наночастиц оксидов

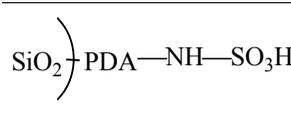
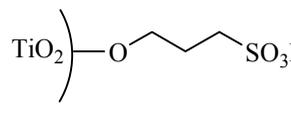
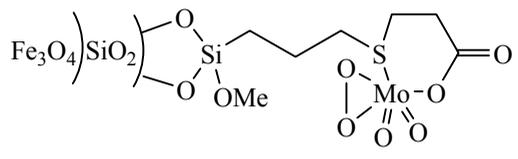
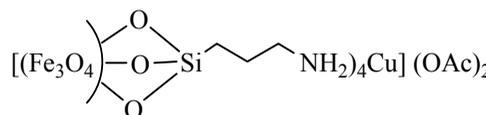
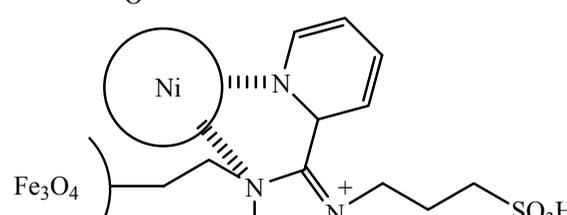
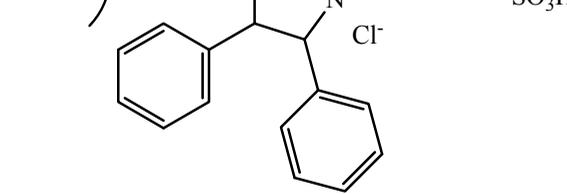
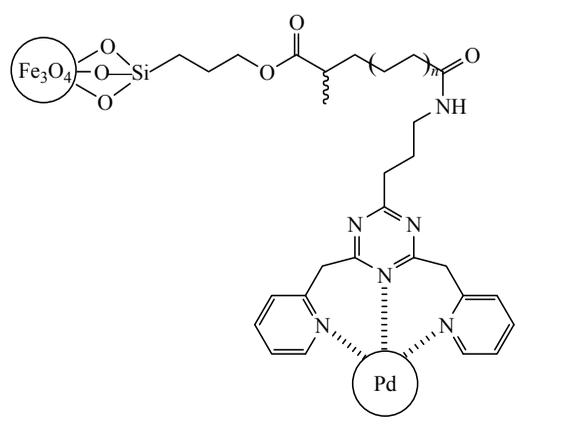
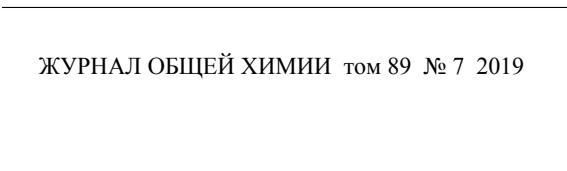
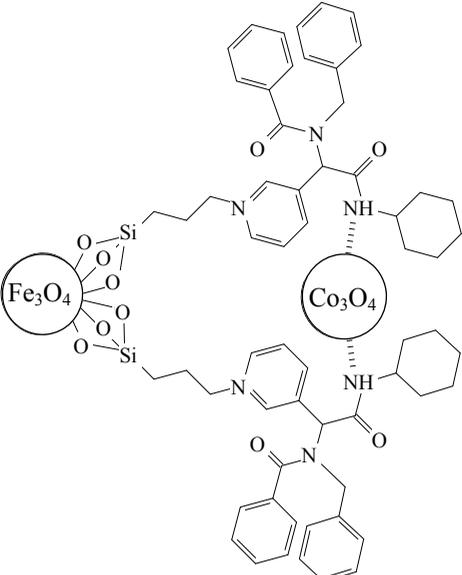
Катализатор	Реакция	Условия	Выход, %	Селективность, %	Ссылка
	Ацилирование спиртов, фенолов, аминов	20°C, 30 мин	90–96	–	[83]
	Синтез 1-амидоалкил-2-нафтолов	100°C, 20–120 мин	70–97	–	[11]
	Эпоксидирование олефинов	20°C, 24 ч	89–97	> 99	[82]
	Окислительное амидирование морфолина	80°C, 10 ч	35–91	–	[34]
	Окисление первичных спиртов	80°C, поток воздуха, 1–12 ч	72–92	–	[32]
	Окислительный синтез акрилонитрилов		68–95	–	
	Окислительный синтез бисиндолилметанов		81–98	–	
	Окисление первичных, вторичных спиртов	90°C, 5–10 ч	71–97	88–99	[122]

Таблица 7. (Продолжение)

Катализатор	Реакция	Условия	Выход, %	Селективность, %	Ссылка
	Окисление первичных, вторичных спиртов	70°C, 0.4–8 ч	58–99	83–99	[123]

^a PDA – полимер допамина, ковалентно связанный с поверхностью диоксида кремния.

[11]. В оптимальных условиях без растворителя за 10 мин выход продукта реакции составляет 97 % (схема 27).

Последовательное формирование активного молибденового центра, ковалентно связанного с поверхностью магнетита, покрытого слоем диоксида кремния, позволяет получать высокоэффективные катализаторы окисления

олефинов [82]. Эти катализаторы в присутствии *трет*-бутилгидропероксида способны проводить эпоксирирование олефинов при комнатной температуре. Комплексы ионов меди с аминами, ковалентно закрепленными на поверхности магнетита, в присутствии *трет*-бутилгидропероксида способны ускорять реакцию окислительного амидирования (схема 28) [34]. В зависимости от природы заместителей R¹ и R²

Схема 27.

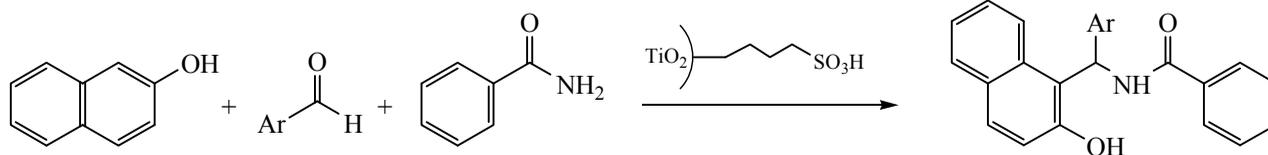
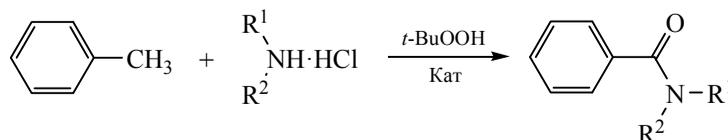


Схема 28.



выход продукта реакции довольно сильно изменяется в интервале 35–91%.

Функциональные группы модификаторов, ковалентно закрепленных на наночастицах магнетита, способны к координации других наночастиц – никеля, кобальта [32], палладия [122] или оксида кобальта [123]. Продукты такой координации способны селективно в мягких условиях поддерживать реакции окисления первичных [32, 122, 123], вторичных [122, 123], спиртов, синтеза акрилонитрилов [32], бисиндол-илметанов [32] с высокими выходами.

Иммобилизация липазы на суперпарамагнитных наночастицах магнетита, содержащих привитый слой 3-аминопропилтриэтоксисилана, позволяет получать биокатализаторы для производства биодизельного топлива [124].

Химически модифицированные наночастицы оксидов представляют собой перспективную группу материалов в области биомедицины. Благодаря малым размерам они способны к проникновению непосредственно в клетки сквозь транспортные каналы в мембранах. Совокупность внешних функциональных групп слоя модификатора таких частиц в ряде случаев не вызывает ответной иммунной реакции организма, что позволяет их использовать в качестве средства целевой доставки лекарственных препаратов (см., например, [13]).

Главное условие использования любого материала в этой области состоит в придании ему свойства биосовместимости. Для достижения этой цели в ходе получения многослойных покрытий наночастиц вводится стадия формирования защитного слоя. В зависимости от цели использования конечного материала этот слой может быть внутренним, промежуточным и внешним. В большинстве случаев в этом качестве используются высокомолекулярные соединения (полисахариды [125, 126], хитозан [35, 100, 127], поливиниловый спирт [97, 127] полиэтиленгликоль и его производные [128–133], природные полифенолы [134], полимер допамина [129]).

Биосовместимость наночастиц оксидов редкоземельных элементов, используемых в качестве люминесцентных меток, достигается созданием на их поверхности плотного слоя хитозана [135]. Хитозан содержит собственные функциональные группы, по которым в

дальнейшем возможно химическое модифицирование, например, специфическими белками или антителами с целью повышения селективности взаимодействия с биологическими объектами.

Многослойное химическое модифицирование поверхности оксидных наночастиц получило широкое распространение в области практического использования высокоспецифичных магнитных меток. Схема таких работ включает в себя синтез магнитных наночастиц (из-за их малых размеров суперпарамагнитных), создание биосовместимого слоя с последующим нанесением на него вещества, обладающего высокоспецифичным связыванием с исследуемым объектом. Аналитическим сигналом такого рода наночастиц могут быть как магнетизм ядра, так и специфические свойства покрытия, например флуоресценция.

Получены конъюгаты альбуминов с биосовместимыми дисперсиями оксидов железа [136]. Информация о распределении наночастиц в живых системах может быть получена как с использованием магнитных, так и флуоресцентных методов. Последовательная ковалентная иммобилизация наночастиц магнетита полифенолами, а затем трипсином приводит к образованию биосовместимых катализаторов, способных к расщеплению казеина [137]. При аналогичных в сравнении со свободным трипсином каталитических характеристиках эти катализаторы могут быть легко отделены от реакционной массы при помощи магнитного поля.

Биосовместимые химически модифицированные наночастицы оксида кремния [129] или железа [131] с высокоспецифичными центрами связывания с доксорубицином во внешнем слое могут быть использованы для детектирования его распределения в живых организмах.

Последовательное модифицирование поверхности наночастиц магнетита 3-сульфанилпропил-триметоксисиланом, натриевой солью стирол-4-сульфоуксидной кислоты, *in situ* полимеризация *N*-изопропилакриламида в присутствии азобисизо-бутиронитрила позволяет получать биосовместимые магнитные наночастицы, обладающие высокой аффинностью к лизоциму [86].

Важное и перспективное направление применения биосовместимых нанооксидных частиц – создание средств направленного транспорта лекарственных препаратов, а также связывания

токсиков с целью их последующего выведения. Описана принципиальная возможность доставки таких фармакологических субстанций, как доксорубин [129], даунрубин [133], бензнидазол [138], выведение из крови ионов уранила [139].

Биосовместимые химически модифицированные оксидные наночастицы за счет специфических взаимодействий сами могут обладать активностью в отношении клеток остеосаркомы, связывать холестерин с последующим выведением конъюгата в магнитном поле [126].

Обширные и постоянно расширяющиеся сферы применения находят магнитные жидкости – золи ферромагнитных частиц, прежде всего магнетита. Магнитные жидкости применяются в качестве динамических высоковакуумных уплотнений для герметизации ввода вращательного движения в замкнутый объем, находящийся под давлением или в вакууме, статических высоковакуумных уплотнений для герметизации неподвижных соединений, уплотнений для жидких и газовых агрессивных сред. Их используют в качестве рабочего тела в датчиках угла наклона и акселерометрах; в магнитных сепараторах для разделения материалов с различной плотностью, в качестве магнитоуправляемых смазок в узлах трения, в акустических динамиках радиотехнических и электронных устройств, в громкоговорителях, в магнито-жидкостных амортизаторах и демпферах. Для стабилизации наночастиц магнетита применяют растворы ПАВ и полимеров, что обуславливает недостаточную агрегативную устойчивость магнитных жидкостей и, как следствие, ограниченный срок их работы. Ковалентная иммобилизация модификаторов на поверхности наночастиц способна существенно повысить временной ресурс магнитных жидкостей.

На сегодняшний день методы синтеза наноматериалов, представляющих собой оксидную наночастицу с привитым к ее поверхности слоем органических молекул, хорошо разработаны и при необходимости могут быть масштабированы, как это произошло с кремнеземными наполнителями автомобильной резины. При рассмотрении наиболее перспективных направлений применения таких наноматериалов достаточно очевидно, что использование модифицированных наноксидов в крупнотоннажных сорбционных и каталитических процессах сомнительно, несмотря на имеющиеся

обнадеживающие лабораторные результаты. Дело в том, что содержащие массивные носители аналоги таких сорбентов и катализаторов, обладая близкими сорбционными и каталитическими свойствами, не требуют сколько-нибудь сложных процессов сепарации [140].

Иначе обстоит дело с катализаторами малотоннажного тонкого органического синтеза. В таких процессах использование наночастиц вполне реально, поскольку затраты на обустройство технологии окупаются высокой стоимостью продуктов синтеза.

Пока не реализована возможность использования рассматриваемых в настоящем обзоре объектов в так называемых сларри-реакторах – трехфазных аппаратах, которые позволяют эффективно отводить тепло реакции, минимизировать поперечный градиент температуры, предотвращать местные перегревы. Твердый катализатор может быть удален из реактора или введен в него без остановки на перегрузку. Кроме того, стоимость сларри-реактора на 20–40% ниже стоимости аппарата с фиксированным слоем катализатора той же мощности. Катализаторы в виде минеральных наночастиц используются в сларри-реакторах, но набор реализуемых процессов ограничен пока только реакцией Фишера–Тропша.

Перспективное направление практического применения модифицированных наночастиц – биомедицина. На основе этих материалов уже разработаны и проходят доклинические испытания средства направленного транспорта лекарственных веществ. В качестве наночастиц-носителей используются ферромагнитные материалы – частицы магнетита и маггемита [13].

Не вызывает сомнений перспектива использования модифицированных наноксидов с привитым слоем молекул, вызывающих аналитический сигнал, в качестве высокоспецифичных люминесцентных меток.

Рассмотренные в обзоре методы химического модифицирования наночастиц оксидов, синтезированных из растворов, с небольшими коррективами могут распространяться и на наноксидные частицы, полученные другими методами.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shlyakhtin O.A.* // Adv. Polym. Sci. 2014. Vol. 263. P. 223. doi 10.1007/978-3-319-05846-7_6
2. *Majidi S., Sehrig F.Z., Farkhani S.M., Goloujeh M.S., Akbarzadeh A.* // Art. Cell. Nanomed. Biotechnol. 2016. Vol. 44. N 2. P. 722. doi 10.3109/21691401.2014.982802
3. *Губин С.П., Кокиаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю.* // Усп. хим. 2005. Т. 74. № 6. С. 539; *Gubin S.P., Koksharov Yu.A., Khomutov G.B., Yurkov G.Yu.* // Russ. Chem. Rev. 2005. Vol. 74. N 6. P. 489. doi 10.1070/RC2005v074n06ABEH000897
4. *Hosokawa S.* // J. Ceram. Soc. Japan. 2016. Vol. 124. N 9. P. 870. doi 10.2109/jcersj2.16109
5. *Dunne P.W., Lester E., Starkey C., Clark I., Chen Y., Munn A.S.* // Green Chem. Ser. 2018. N 57. P. 449. doi 10.1039/9781788013543-00449.
6. *Lee E., Kwon Y.U.* // Ultrason. Sonochem. 2016. Vol. 29. P. 401. doi 10.1016/j.ultsonch.2015.10.013
7. *Caricato A.P., Luches A., Martino M.* In: Handbook of Nanoparticles / Ed. M. Aliofkhaezai Elsevier, 2015. P. 407. doi 10.1007/978-3-319-15338-4_21
8. *Koshizaki N., Ishikawa Y.* In: Laser ablation in liquids: Principles and applications in the preparation of nanomaterials. Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., 2012. P. 479. doi 10.4032/9789814241526
9. *Diab R., Canilho N., Pavel I.A., Haffner F.B., Girardon M., Pasc A.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2017. Vol. 249. P. 346. doi 10.1016/j.cis.2017.04.005
10. *Tabesh S., Davar F., Loghman-Estarki M.R.* // J. Alloys Compd. 2018. Vol. 730. P. 441. doi 10.1016/j.jallcom.2017.09.246
11. *Hosseini M.M., Kolvari E., Zolfagharinia S., Hamzeh M.* // J. Iran. Chem. Soc. 2017. Vol. 14. N 8. P. 1777. doi 10.1007/s13738-017-1118-9
12. *Scholz S., Kaskel S.* // J. Colloid Interface Sci. 2008. Vol. 323. N 1. P. 84. doi 10.1016/j.jcis.2008.03.051
13. *Федотчева Т.А., Оленин А.Ю., Старостин А.Ю., Лисичкин Г.В., Банин В.В., Шимановский Н.Л.* // Хим. фарм. ж. 2015. Т. 49. № 4. С. 11; *Fedotcheva T.A., Olenin A.Yu., Starostin K.M., Lisichkin G.V., Banin V.V., Shimanovskii N.L.* // Pharm. Chem. J. 2015. Vol. 49. N 4. P. 220. doi 10.1007/s11094-015-1260-6
14. *Gobbo O.L., Sjaastad K., Radomski M.W., Volkov Y., Prina-Mello A.* // Theranostics. 2015. Vol. 5. N 11. P. 1249. doi 10.7150/thno.11544
15. *Sharm V.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2017. Vol. 84. N 2. P. 231. doi 10.1007/s10971-017-4507-8
16. *Das S., Jayaraman V. S.* // Progr. Mater. Sci. 2014. Vol. 66. P. 112. doi 10.1016/j.pmatsci.2014.06.003
17. *Иванов В.К., Щербakov А.Б., Усатенко А.В.* // Усп. хим. 2009. Т. 78. № 9. С. 924; *Ivanov V.K., Shcherbakov A.B., Usatenko A.V.* // Rus. Chem. Rev. 2009. Vol. 78. N 9. P. 855. doi 10.1070/RC2009v078n09ABEH004058
18. *Cai X., McGinnis J.F.* // Adv. Exp. Med. Biol. 2016. Vol. 854. P. 111. doi 10.1007/978-3-319-17121-0_16
19. *Gongalsky M.B., Osminkina L.A., Pereira A., Manankov A.A., Fedorenko A.A., Vasiliev A.N., Solovyev V.V., Kudryavtsev A.A., Sentis M., Kabashin A.V., Timoshenko V.Yu.* // Sci. Rep. 2016. Vol. 6. N 24732. P. 1. doi 10.1038/srep24732
20. *Liu K., Bai Y., Zhang L., Yang Z., Fan Q., Zheng H., Yin Y., Gao C.* // Nano Lett. 2016. Vol. 16. N 6. P. 3675. doi 10.1021/acs.nanolett.6b00868
21. *Lukowiak A., Gerasymchuk Y., Streck W., Borak B., Chiappini A., Chiasera A., Armellini C., Ferrari M., Taccheo S.* // Proc. SPIE. 2018. Vol. 10683. Art. 106830M. doi 10.1117/12.2314734
22. *Ab Rahman I., Padavettan V.* // J. Nanomater. 2012. Vol. 2012. Art. 132424. doi 10.1155/2012/132424
23. *Zou H., Wu S., Shen J.* // Chem. Rev. 2008. Vol. 108. N 9. P. 3893. doi 10.1021/cr068035q
24. *Barczak M., McDonagh C., Wencel D.* // Microchim. Acta. 2016. Vol. 183. N 7. P. 2085. doi 10.1007/s00604-016-1863-y
25. *Hakami O., Zhang Y., Banks C.J.* // Water Res. 2012. Vol. 46. N 12. P. 3913. doi 10.1016/j.watres.2012.04.032
26. *Li G., Zhao Z., Liu J., Jiang G.* // J. Hazard. Mater. 2011. Vol. 192. N 1. P. 277. doi 10.1016/j.jhazmat.2011.05.015
27. *Huang C., Hu B.* // Spectrochim. Acta (B). 2008. Vol. 63. N 3. P. 437. doi 10.1016/j.sab.2007.12.010
28. *Shimizu F.M., Pasqualetti A.M., Todão F.R., de Oliveira J.F.A., Vieira L.C.S., Gonçalves S.P.C., da Silva G.H., Cardoso M.B., Gobbi A.L., Martinez D.S.T., Oliveira O.N. Jr., Lima R.S.* // ACS Sens. 2018. Vol. 3. N 3. P. 716. doi 10.1021/acssensors.8b00056
29. *Guo Q., Yang G., Huang D., Cao W., Ge L., Li L.* // Colloid Polym. Sci. 2018. Vol. 296. N 2. P. 379. doi 10.1007/s00396-017-4260-0
30. *Hübner C., Fettkenhauer C., Voges K., Lupascu D.C.* // Langmuir. 2018. Vol. 34. N 1. P. 376. doi 10.1021/acs.langmuir.7b03753
31. *Koltsov I., Smalc-Koziorowska J., Prześniak-Welenc M., Małysa M., Kimmel G., McGlynn J., Ganin A., Stelmach S.* // Materials. 2018. Vol. 11. N 5. Art. 829. doi 10.3390/ma11050829
32. *Hosseinzadeh-Khanmiri R., Kamel Y., Keshvari Z., Mobaraki A., Shahverdizadeh G.H., Vessally E., Babazadeh M.* // Appl. Organomet. Chem. 2018. Vol. 32. N 9. Art. e4452. doi 10.1002/aoc.4452
33. *Cîrcu M., Radu T., Porav A.S., Turcu R.* // Appl. Surf. Sci. 2018. Vol. 453. P. 457. doi 10.1016/j.apsusc.2018.05.096
34. *Karimi M., Ghandi L., Saberi D., Heydari A.* // New J. Chem. 2018. Vol. 42. N 5. P. 3900. doi 10.1039/c7nj02257c
35. *Jouyandeh M., Paran S.M.R., Shabanian M., Ghiyasi S., Vahabi H., Badawi M., Formela K., Puglia D., Saeb M.R.* // Progr. Org. Coat. 2018. Vol. 123. P. 10. doi 10.1016/j.porgcoat.2018.06.006

36. Magdalena A.G., Silva I.M.B., Marques R.F.C., Pipi A.R.F., Lisboa-Filho P.N., Jafelicci M. Jr. // *J. Phys. Chem. Solids*. 2018. Vol. 113. P. 5. doi 10.1016/j.jpcs.2017.10.002
37. Shah S.T., Yehye W.A., Saad O., Simarani K., Chowdhury Z.Z., Alhadi A.A., Al-Ani L.A. // *Nanomaterials*. 2017. Vol. 7. N 10. Art. 306. doi 10.3390/nano7100306
38. Enache D.F., Vasile E., Simonescu C.M., Răzvan A., Nicolescu A., Nechifor A.C., Oprea O., Pătescu R.E., Onose C., Dumitru F. // *J. Solid State Chem*. 2017. Vol. 253. P. 318. doi 10.1016/j.jssc.2017.06.013
39. Wang B., Wu P., Yokel R.A., Grulke E.A. // *Appl. Surf. Sci.* 2012. Vol. 258. N 14. P. 5332. doi 10.1016/j.apsusc.2012.01.142
40. Tunusoglu Ö., Demir M.M. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. Vol. 52. N 37. P. 13401. doi 10.1021/ie401872y
41. Huang X., Wang B., Grulke E.A., Beck M.J. // *J. Chem. Phys.* 2014. Vol. 140. N 7. Art. 074703. doi 10.1063/1.4864378
42. Luo K., Zhou S., Wu L., Gu G. // *Langmuir*. 2008. Vol. 24. N 20. P. 11497. doi 10.1021/la801943n
43. Zhou S., Garnweitner G., Niederberger M., Antonietti M. // *Langmuir*. 2007. Vol. 23. N 18. P. 9178. doi 10.1021/la700837u
44. Datta A., Dasgupta S., Mukherjee S. // *J. Nanopart. Res.* 2017. Vol. 19. N 4. Art. 142. doi 10.1007/s11051-017-3835-5
45. Lee H.S., Park J.M., Hwang K.H., Lim H.M. // *Mater. Sci. Forum*. 2018. Vol. 922. P. 20. doi 10.4028/www.scientific.net/MSF.922.20
46. Tong M., Yu J., Song J., Qi R. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2013. Vol. 130. N 4. P. 2320. doi 10.1002/app.39403
47. Singh L.P., Bhattacharyya S.K., Kumar R., Mishra G., Sharma U., Singh G., Ahalawat S. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2014. Vol. 214. P. 17. doi 10.1016/j.cis.2014.10.007
48. Cargnello M., Gordon T.R., Murray C.B. // *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114. N 19. P. 9319. doi 10.1021/cr500170p
49. Finnie K.S., Bartlett J.R., Barbe C.J.A., Kong L. // *Langmuir*. 2007. Vol. 23. N 6. P. 3017. doi 10.1021/la0624283
50. Bredereck K., Effenberger F., Tretter M. // *J. Colloid Interface Sci.* 2011. Vol. 360. N 2. P. 408. doi 10.1016/j.jcis.2011.04.062
51. Zhang T., Xu G., Puckette J., Blum F.D. // *J. Phys. Chem. (C)*. 2012. Vol. 116. N 21. P. 11626. doi 10.1021/jp303338t
52. Mehan S., Aswal V.K., Kohlbrecher J. // *Langmuir*. 2014. Vol. 30. N 33. P. 9941. doi 10.1021/la502410v
53. Mekawy M.M., Yamaguchi A., El-Safty S.A., Itoh T., Teramae N. // *J. Colloid Interface Sci.* 2011. Vol. 355. N 2. P. 348. doi 10.1016/j.jcis.2010.11.056
54. Mendez-Gonzalez D., Alonso-Cristobal P., Lopez-Cabarcos E., Rubio-Retama J. // *Eur. Polym. J.* 2016. Vol. 75. N 11. P. 363. doi 10.1016/j.eurpolymj.2016.01.013
55. Sun S., Zeng H., Robinson D.B., Raoux S., Rice P.M., Wang S.X., Li G. // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126. N 1. P. 273. doi 10.1021/ja0380852
56. Shin K.S., Cho Y.K., Choi J.Y., Kim K. // *Appl. Catal. (A)*. 2012. Vol. 413-414. P. 170. doi 10.1016/j.apcata.2011.11.006
57. Baaziz W., Pichon B.P., Fleutot S., Liu Y., Lefevre C., Greneche J.M., Toumi M., Mhiri T., Begin-Colin S. // *J. Phys. Chem. (C)*. 2014. Vol. 118. N 7. P. 3795. doi 10.1021/jp411481p
58. Cozzoli P.D., Kornowski A., Weller H. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. Vol. 125. N 47. P. 14539. doi 10.1021/ja036505h
59. Franco N., Ginzberg B., Bilmes S.A. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 1998. Vol. 13. N 1-3. P. 341. doi 10.1023/A:1008628327995
60. Choi H., Stathatos E., Dionysiou D.D. // *Top. Catal.* 2007. Vol. 44. N 4. P. 513. doi 10.1007/s11244-006-0099-1
61. Sliem M.A., Schmidt D.A., Bétard A., Kalidindi S.B., Gross S., Havenith M., Devi A., Fischer R.A. // *Chem. Mater.* 2012. Vol. 24. N 22. P. 4274. doi 10.1021/cm301128a
62. Krishnan A., Sreeremya T.S., Ghosh S. // *RSC Adv.* 2016. Vol. 6. N 58. P. 53550. doi 10.1039/c6ra07504e
63. Samuel J., Raccurt O., Mancini C., Dujardin C., Amans D., Ledoux G., Poncelet O., Tillement O. // *J. Nanopart. Res.* 2011. Vol. 13. N 6. P. 2417. doi 10.1007/s11051-010-0129-6
64. Suganthi K.S., Rajan K.S. // *Renew. Sustain. Energ. Rev.* 2017. Vol. 76. P. 226. doi 10.1016/j.rser.2017.03.043
65. Cushing B.L., Kolesnichenko V.L., O'Connor C.J. // *Chem. Rev.* 2004. Vol. 104. N 9. P. 3893. doi 10.1021/cr030027b
66. Kaasgaard T., Drummond C.J. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006. Vol. 8. N 43. P. 4957. doi 10.1039/b609510k
67. Khadzhiev S.N., Kadiev K.M., Yampolskaya G.P., Kadieva M.Kh. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2013. Vol. 197-198. P. 132. doi 10.1016/j.cis.2013.05.003
68. Husein M.M., Nassar N.N. // *Curr. Nanosci.* 2008. Vol. 4. N 4. P. 370. doi 10.2174/157341308786306116
69. Heinz H., Pramanik C., Heinz O., Ding Y., Mishra R.K., Marchon D., Flatt R.J., Estrela-Lopis I., Llop J., Moya S., Ziolo R.F. // *Surf. Sci. Rep.* 2017. Vol. 72. N 1. P. 1. doi 10.1016/j.surfrep.2017.02.001
70. Ramimoghadam D., Bagheri S., Hamid S.B.A. // *Coll. Surf. (B)*. 2015. Vol. 133. P. 388. doi 10.1016/j.colsurfb.2015.02.003
71. Nam J., Won N., Bang J., Jin H., Park J., Jung Sungwook, Jung Sanghwa, Park Y., Kim S. // *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2013. Vol. 65. N 5. P. 622. doi 10.1016/j.addr.2012.08.015
72. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Физматлит, 2003.
73. Khabibullin A., Bhangaonkar K., Mahoney C., Lu Z.,

- Schmitt M., Sekizkardes A.K., Bockstaller M.R., Matyjaszewski K.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. Vol. 8. N 8. P. 5458. doi 10.1021/acsami.5b12311
74. *Tudose M., Culita D.C., Musuc A.M., Somacescu S., Ghic C., Chifiriuc M.C., Bleotu C.* // Mater. Sci. Eng. (C). 2017. Vol. 79. P. 499. doi 10.1016/j.msec.2017.05.083
75. *Gawali S.L., Barick B.K., Barick K.C., Hassan P.A.* // J. Alloys Compd. 2017. Vol. 725. P. 800. doi 10.1016/j.jallcom.2017.07.206
76. *Bagherpour A.R., Kashanian F., Ebrahimi S.A.S., Habibi-Rezaei M.* // Nanotechnology. 2018. Vol. 29. N 7. Art. 075706. doi 10.1088/1361-6528/aaa2b5
77. *Tunusöglü Ö., Muñoz-Espi R., Akbey Ü., Demir M.M.* // Colloids Surf. (A). 2012. Vol. 395. P. 10. doi 10.1016/j.colsurf.2011.11.026
78. *Shi J., Yang D., Jiang Z., Jiang Y., Liang Y., Zhu Y., Wang X., Wang H.* // J. Nanopart. Res. 2012. Vol. 14. N 9. Art. 1120. doi 10.1007/s11051-012-1120-1
79. *Teleki A., Bjelobrk N., Pratsinis S.E.* // Langmuir. 2010. Vol. 26. N 8. P. 5815. doi 10.1021/la9037149
80. *Пускунова В.С., Новичков Р.В., Зуев Б.К.* // Вестн. междунар. универс. «Дубна». 2018. № 3. С. 21.
81. *Arévalo-Cid P., Isasi J., Martín-Hernández F.* // J. Alloys Compd. 2018. Vol. 766. P. 609. doi 10.1016/j.jallcom.2018.06.246
82. *Masteri-Farahani M., Shahsavarifar S.* // Appl. Organomet. Chem. 2018. Vol. 32. N 2. Art. e4064. doi 10.1002/aoc.4064
83. *Veisi H., Vafajoo S., Bahrami K., Mozafari B.* // Catal. Lett. 2018. Vol. 148. N 9. P. 2734. doi 10.1007/s10562-018-2486-1
84. *Teng Y., Jiang C., Ruotolo A., Pong P.W.T.* // IEEE Trans. Nanotechnol. 2018. Vol. 17. N 1. P. 69. doi 10.1109/TNANO.2016.2636254
85. *Fossati A.B., Alho M.M., Jacobo S.E.* // Adv. Natur. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 2018. Vol. 9. N 1. Art. 015007. doi 10.1088/2043-6254/aaa6e8
86. *Zhang M., Qiao J., Qi L.* // Anal. Chim. Acta. 2018. Vol. 1035. P. 70. doi 10.1016/j.aca.2018.07.019
87. *Miola M., Ferraris S., Pirani F., Multari C., Bertone E., Rožman K.Ž., Kostevšek N., Verné E.* // Ceram. Int. 2017. Vol. 43. N 17. P. 15258. doi 10.1016/j.aca.2018.07.019
88. *Pombo-García K., Rühl C.L., Lam R., Barreto J.A., Ang C.-S., Scammells P.J., Comba P., Spiccia L., Graham B., Joshi T., Stephan H.* // ChemPlusChem. 2017. Vol. 82. N 4. P. 638. doi 10.1002/cplu.201700052
89. *Rodriguez A.F.R., Costa T.P., Bini R.A., Faria F.S.E.D.V., Azevedo R.B., Jafelicci M., Jr, Coaquira J.A.H., Martínez M.A.R., Mantilla J.C., Marques R.F.C., Morais P.C.* // Physica (B). 2017. Vol. 521. P. 141. doi 10.1016/j.physb.2017.06.043
90. *Kunjie W., Yanping W., Hongxia L., Mingliang L., Deyi Z., Huixia F., Haiyan F.* // J. Rare Earths. 2013. Vol. 31. N 7. P. 709. doi 10.1016/S1002-0721(12)60346-9
91. *Giaume D., Poggi M., Casanova D., Mialon G., Lahlil K., Alexandrou A., Gacoin T., Boilot J.P.* // Langmuir. 2008. Vol. 24. N 19. P. 11018. doi 10.1021/la8015468
92. *Klaumünzer M., Hübner J., Spitzer D., Krysch C.* // ACS Omega. 2017. Vol. 2. N 1. P. 52. doi 10.1021/acsomega.6b00380
93. *Rashwan K., Sereda G.* // ACS Symp. Ser. 2016. Vol. 1224. Ch. 5. P. 91. doi 10.1021/bk-2016-1224.ch005
94. *Fernández L., Arranz G., Palacio L., Soria C., Sánchez M., Pérez G., Lozano G., Hernández A., Prádanos P.* // J. Nanopart. Res. 2009. Vol. 11. N 2. P. 341. doi 10.1007/s11051-008-9409-9
95. *Prado L.A.S.A., Sriyai M., Ghislandi M., Barros-Timmons A., Schulte K.* // J. Braz. Chem. Soc. 2010. Vol. 21. N 12. P. 2238. doi 10.1590/S0103-50532010001200010
96. *Hojjati B., Charpentier P.A.* // J. Polym. Sci. (A). 2008. Vol. 46. N 12. P. 3926. doi 10.1002/pola.22724
97. *Mallakpour S., Ezhieh A.N.* // J. Polym. Env. 2018. Vol. 26. N 7. P. 2813. doi 10.1007/s10924-017-1170-7
98. *Bugrov A.N., Zavialova A.Yu., Smyslov R.Yu., Anan'eva T.D., Vlasova E.N., Mokeev M.V., Kryukov A.E., Kopitsa G.P., Pipich V.* // Luminescence. 2018. Vol. 33. N 5. P. 837. doi 10.1002/bio.3476
99. *Gowenlocka C.E., McGettrick J.D., McNaughterc P.D., O'Brien P., Dunnilla C.W., Barrona A.R.* // Main Group Chem. 2016. Vol. 15. N 1. P. 1. doi 10.3233/MGC-150188
100. *Ali M.A., Srivastava S., Mondal K., Chavhan P.M., Agrawal V.V., John R., Sharma A., Malhotra B.D.* // Nanoscale. 2014. Vol. 6. N 22. P. 13958. doi 10.1039/c4nr03791j
101. *Li H., Yan Y., Liu B., Chen W., Chen S.* // Powder Technol. 2007. Vol. 178. N 3. P. 203. doi 10.1016/j.powtec.2007.04.020
102. *Кольцов С.И.* // ЖПХ. 1969. Т. 42. № 5. С. 1023.
103. *Соснов Е.А., Малков А.А., Малыгин А.А.* // Усп. хим. 2010. Т. 79. № 10. С. 987; *Sosnov E.A., Mal'kov A.A., Malygin A.A.* // Russ. Chem. Rev. 2010. Vol. 79. N 10. P. 907. doi 10.1070/RC2010v079n10ABEH004112
104. *Малыгин А.А.* // Рос. хим. ж. 2013. Т. 57. № 6. С. 7.
105. *Watté J., van Gompel W.T.M., Lommens P.L., de Buysser K., van Driessche I.* // ACS Appl. Mater. Interface. 2016. Vol. 8. N 43. P. 29759. doi 10.1021/acsami.6b08931
106. *Panwar K., Jassal M., Agrawal A.K.* // Appl. Surf. Sci. 2017. Vol. 411. P. 368. doi 10.1016/j.apsusc.2017.03.105
107. *Guo Z., Pereira T., Choi O., Wang Y., Hahn H.T.* // J. Mater. Chem. 2006. Vol. 16. N 27. P. 2800. doi 10.1039/b603020c
108. *Razali W.A.W., Sreenivasan V.K.A., Goldys E.M., Zvyagin A.V.* // Langmuir. 2014. Vol. 30. N 50. P. 15091. doi 10.1021/la5042629
109. *Melnyk I.V., Pogorilyi R.P., Zub Y.L., Vaclavikova M., Gdula K., Dąbrowski A., Seisenbaeva G.A., Kessler V.G.* // Sci. Rep. 2018. Vol. 8. N 1. Art. 8592. doi 10.1038/s41598-018-26767-w
110. *Li L., Guo R., Li Y., Guo M., Wang X., Du X.* // Anal.

- Chim. Acta. 2015. Vol. 867. P. 38. doi 10.1016/j.aca.2015.01.038
111. *Toiserkani H.* // Coll. Polym. Sci. 2015. Vol. 293. N 10. P. 2911 doi 10.1007/s00396-015-3691-8
 112. *Qi L., Sehgal A., Castaing J.C., Chapel J.P., Fresnais J., Berret J.F., Cousin F.* // ACS Nano. 2008. Vol. 2. N 5. P. 879. doi 10.1021/nn700374d
 113. *Meng C., Zhikun W., Qiang L., Chunling L., Shuangqing S., Songqing H.* // J. Hazard. Mater. 2018. Vol. 341. P. 198. doi 10.1016/j.jhazmat.2017.07.062
 114. *Ledwa K.A., Kępinski L.* // Appl. Surf. Sci. 2017. Vol. 400. P. 212. doi 10.1016/j.apsusc.2016.12.127
 115. *Zhang Q., Nurumbetov G., Simula A., Zhu C., Li M., Wilson P., Kempe K., Yang B., Tao L., Haddleton D.M.* // Polym. Chem. 2016. Vol. 7. N 45. P. 7002. doi 10.1039/c6py01709f
 116. *Zhang S., Zhang Y., Liu J., Xu Q., Xiao H., Wang X., Xu H., Zhou J.* // Chem. Eng. J. 2013. Vol. 226. P. 30. doi 10.1016/j.cej.2013.04.060
 117. *Wang H., Zhao X., Meng W., Wang P., Wu F., Tang Z., Han X., Giesy J.P.* // Anal. Chem. 2015. Vol. 87. N 15. P. 7667. doi 10.1021/acs.analchem.5b01077
 118. *Ashour R.M., El-sayed R., Abdel-Magied A.F., Abdel-Khalek A.A., Ali M.M., Forsberg K., Uheida A., Muhammed M., Dutta J.* // Chem. Eng. J. 2017. Vol. 327. P. 286. doi 10.1016/j.cej.2017.06.101
 119. *Jin X., Li K., Ning P., Bao S., Tang L.* // Water Air Soil Pollut. 2017. Vol. 228. N 8. Art. 302. doi 10.1007/s11270-017-3482-6
 120. *Zhu S., Leng Y., Yan M., Tuo X., Yang J., Almásy L., Tian Q., Sun G., Zou L., Li Q., Courtois J., Zhang H.* // Appl. Surf. Sci. 2018. Vol. 447. P. 381. doi 10.1016/j.apsusc.2018.04.016
 121. *Veliscek-Carolan J., Jolliffe K.A., Hanley T.L.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013. Vol. 5. N 22. P. 11984. doi 10.1021/am403727x
 122. *Zohreh N., Hosseini S.H., Tavakolizadeh M., Busuioc C., Negrea R.* // J. Mol. Liq. 2018. Vol. 266. P. 393. doi 10.1016/j.molliq.2018.06.076
 123. *Khodaei M.M., Dehghan M.* // New J. Chem. 2018. Vol. 42. N 14. P. 11381. doi 10.1039/c8nj00781k
 124. *Miao C., Yang L., Wang Z., Luo W., Li H., Lv P., Yuan Z.* // Fuel. 2018. Vol. 224. P. 774. doi 10.1016/j.fuel.2018.02.149
 125. *Fu C., Yang R.M., Wang L., Li N.N., Qi M., Xu X.D., Wei X.H., Jiang X.Q., Zhang L.M.* // RSC Adv. 2017. Vol. 7. N 66. P. 41919. doi 10.1039/c7ra05042a
 126. *Yazici H., Alpaslan E., Webster T.J.* // J. Miner. 2015. Vol. 67. N 4. P. 804. doi 10.1007/s11837-015-1336-5
 127. *Tran P.A., Nguyen H.T., Fox K., Tran N.* // Mater. Res. Exp. 2018. Vol. 5. N 3. P. Art. 035051. doi 10.1088/2053-1591/aab5f3
 128. *Cano M., Núñez-Lozano R., Lumbreras R., González-Rodríguez V., Delgado-García A., Jiménez-Hoyuela J.M., de la Cueva-Méndez G.* // Nanoscale. 2017. Vol. 9. N 2. P. 812. doi 10.1039/c6nr07462f
 129. *Li X., Garamus V.M., Li N., Gong Y., Zhe Z., Tian Z., Zou A.* // Coll. Surf. (A). 2018. Vol. 548. P. 61. doi 10.1016/j.colsurfa.2018.03.047
 130. *Orza A., Wu H., Xu Y., Lu Q., Mao Q.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. Vol. 9. N 24. P. 20719. doi 10.1021/acsami.7b02575
 131. *Aghanejad A., Babamiri H., Adibkia K., Barar J., Omid Y.* // BioImpacts. 2018. Vol. 8. N 2. P. 117. doi 10.15171/bi.2018.14
 132. *Buliaková B., Mesárošová M., Babelová A., Šelc M., Némethová V., Šebová L., Rázga F., Ursínyová M., Chalupa I., Gábelová A.* // Nanomed. Nanotechnol. Biol. Med. 2017. Vol. 13. N 1. P. 69. doi 10.1016/j.nano.2016.08.027
 133. *Mohanta S.C., Saha A., Devi P.S.* // Mater. Today Proc. 2018. Vol. 5. N 3. Pt. 3. P. 9715. doi 10.1016/j.matpr.2017.10.158
 134. *Schlipf D.M., Jones C.A., Armbruster C.A., Rushing E.S., Wooten K.C., Rankin S.E., Knutson B.L.* // Coll. Surf. (A). 2015. Vol. 478. P. 15. doi 10.1016/j.colsurfa.2015.03.039
 135. *Yasmin Z., Zhang M., Gorski W., Maswadi S., Glickman R., Nash K.L.* // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2012. Vol. 1471. P. 18. doi 10.1557/opl.2012.1076
 136. *Nosrati H., Salehiabar M., Manjili H.K., Danafar H., Davaran S.* // Int. J. Biol. Macromol. 2018. Vol. 108. P. 909. doi 10.1016/j.ijbiomac.2017.10.180
 137. *Atacan K., Çakıroğlu B., Özacar M.* // Int. J. Biol. Macromol. 2017. Vol. 97. P. 148. doi 10.1016/j.ijbiomac.2017.01.023
 138. *Nhavene E.P.F., da Silva W.M., Trivelato R.R. Jr, Gastelois P.L., Venâncio T., Nascimento R., Batista R.J.C., Machado C.R., Macedo W.A.A., de Sousa E.M.B.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2018. Vol. 272. P. 265. doi 10.1016/j.micromeso.2018.06.035
 139. *Wang L., Yang Z., Gao J., Xu K., Gu H., Zhang B., Zhang X., Xu B.* // J. Am. Chem. Soc. 2006. Vol. 128. N 41. P. 13358. doi 10.1021/ja0651355
 140. *Эрлих Г.В., Лисичкин Г.В.* // ЖОХ. 2017. Т. 87. № 6. С. 1001; *Ehrlich G.V., Lisichkin G.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 87. N 6. P. 1220. doi 10.1134/S1070363217060196

Surface-Modified Oxide Nanoparticles: Synthesis and Application

A. Yu. Olenin^{a, b, *} and G. V. Lisichkin^a

^a *Department of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119992 Russia*

**e-mail: olan@petrol.chem.msu.ru*

^b *V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

Received January 17, 2019; revised February 6, 2019; accepted February 7, 2019

This review deals with one of the most important classes of nanomaterials – oxide nanoparticles. Preparative methods for the synthesis of nanooxides, their hydro- and organosols, and methods for the chemical modification of the surface of oxide nanoparticles are reviewed and described in detail. The high surface area of nanooxide particles with their relatively low porosity makes it possible to effectively modify the surface and obtain highly selective sorbents, microheterogeneous catalysts, biocompatible magnetic and fluorescent labels, means of drug delivery or removal of harmful components from living systems, objects of environmental monitoring.

Keywords: oxide nanoparticles, surface chemical modification, sorbents, catalysts, magnetic labels, fluorescent labels, drug delivery