

Получение, динамика структуры объема и поверхности металлических наночастиц в конденсированных средах

А.Ю.Оленин, Г.В.Лисичкин

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, 1, факс (495) 932–8846

Проанализированы и систематизированы результаты исследований в области химического синтеза и биосинтеза металлических наночастиц в конденсированных средах, опубликованные после 2000 г. Рассмотрены процессы роста и трансформации металлического остова наночастиц, состав и структура поверхностного слоя; обсуждено влияние этих характеристик на размер и форму наночастиц.
Библиография — 302 ссылки.

Оглавление

I. Введение	635
II. Методы получения металлических наночастиц в конденсированных средах, основанные на физическом воздействии	636
III. Химические методы получения металлических наночастиц в конденсированных средах	641
IV. Биосинтез металлических наночастиц	648
V. Закономерности роста металлических наночастиц в конденсированных средах	652
VI. Структура и динамика изменений поверхностного слоя металлических наночастиц	654
VII. Заключение	657

I. Введение

Объекты, называемые в настоящее время металлическими наночастицами, известны давно как коллоидные металлы. Нанесенные металлические катализаторы,¹ магнитные жидкости,² невыцветающие термостойкие пигменты для стекол³ представляют собой металлические наночастицы. Благодаря широкой сфере применения металлических наночастиц, хорошо развиты препаративные методы их синтеза. Эти методы основаны на воздействиях различной природы: физических, химических, биохимических и т.д. Тем не менее в последние 10–15 лет наблюдается значительный рост числа публикаций, посвященных синтезу металлических нано-

частиц, особенно наночастиц благородных металлов (рис. 1), что обусловлено в основном двумя причинами:

- появлением новых физических методов исследования, позволяющих получать ранее недоступную информацию;
- поиском новых направлений применения этих объектов в оптике, биохимии, биологии и медицине.

А.Ю.Оленин. Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории органического катализа кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ. Телефон: (495)939–3549, e-mail: olan@petrol.chem.msu.ru
Область научных интересов: препаративный синтез металлических наночастиц изменяемых размеров и геометрии, поверхностное химическое модифицирование металлических наночастиц, хроматография, хромато-масс-спектрометрия, твердоэлектронные детекторы для хроматографии.

Г.В.Лисичкин. Доктор химических наук, заведующий той же лабораторией. Телефон: (495)939–4638, e-mail: lisich@petrol.chem.msu.ru
Область научных интересов: химия привитых поверхностных соединений.

Дата поступления 8 декабря 2010 г.

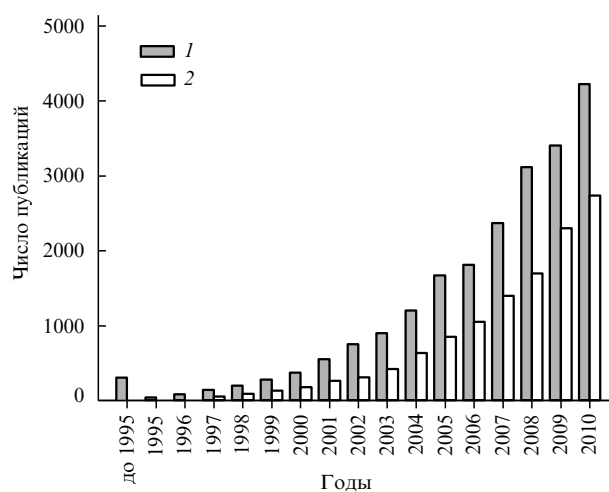


Рис. 1. Число литературных источников издательств ACS Publishing (1) и Springer (2), содержащих словосочетание «metal nanoparticles».

Обзоры и монографии в этой области^{4–15} представляют обширную и подробную информацию как о методах синтеза, так и о свойствах металлических наночастиц. Тем не менее в литературных источниках последних лет содержится большой массив новых данных, несколько изменяющий классические представления о металлических наночастицах. В данной публикации продолжен анализ тенденций развития препаративных методов синтеза металлических наночастиц, начатый нами в обзоре¹¹. Основная цель настоящей работы состоит в обобщении, систематизации и анализе результатов исследований в области синтеза и свойств металлических наночастиц, отраженных в литературных источниках, опубликованных в основном после 2000 г.

II. Методы получения металлических наночастиц в конденсированных средах, основанные на физическом воздействии

Описаны многочисленные методики получения металлических наночастиц в конденсированных средах, в основе которых лежат физические методы, такие как испарение металла, лазерная абляция, фотолиз, радиолиз и др. Отнесение методики к физическим в ряде случаев носит условный характер из-за того, что в результате физического воздействия на систему в ней возможно протекание химических процессов, приводящих к формированию наночастиц. Так, при фото-

лизе, ультразвуковой обработке или радиолизе могут формироваться сольватированные электроны или свободные радикалы, являющиеся инициаторами последующих превращений. При совместной низкотемпературной соконденсации паров металлов триады железа и ароматических соединений образуются метастабильные бисареновые металлоорганические соединения. Тем не менее фактором, инициирующим рост частиц, является физическое воздействие на исходную систему. Перечень основных методик получения металлических наночастиц с использованием физических методов приведен в табл. 1.

По числу оригинальных статей, содержащих описание методик получения препаративных количеств металлических наночастиц, опубликованных к настоящему времени, физические методы распределились следующим образом: фотолиз, лазерная абляция, сонохимические методы, радиолиз, низкотемпературная соконденсация паров, искровой разряд в жидкости. Такое распределение можно легко объяснить: из представленных методов фотолиз — наиболее простой метод как по выполнению, так и по необходимому оборудованию; лазерная абляция — относительно несложный методически, но требует наличия дорогостоящего лазерного оборудования; для проведения радиолиза необходимы высокоактивные источники излучения, что накладывает специфические ограничения; для осуществления криосинтеза требуется высокий вакуум, а также большой расход жидкого

Таблица 1. Краткая характеристика физических методов получения металлических наночастиц в конденсированных средах.

Реакционная среда	Размер частиц, нм		Ссылки
	интервал значений	средний	
Метод фотовосстановления			
Наночастицы серебра			
Растворы AgNO ₃ и фотополимеризующегося каучука в этаноле	1 – 10	4	16
Водные растворы солей жирных кислот	20 – 130	30 – 70	17
Водные растворы ацетата серебра	1 – 50	3 – 40	18
Водные растворы, содержащие триблоксополимер полиэтиленоксил-полипропиленоксид-полиэтиленоксид и диоксид кремния	1 – 10	—	19
Водные растворы ацетилацетоната серебра	10 – 60	15 – 30	20
Водный раствор поливинилпирролидона	3 – 15	5 – 7	21
Водные растворы ПАВ	2 – 20	4 – 7	22
Водно-органическая эмульсия, содержащая АОТ и бензоин	6 – 30	10	23
Микроэмульсия вода – ионная жидкость при повышенном давлении CO ₂	1 – 9	3 – 4	24
Растворы AgNO ₃ и гетерополициклических ароматических углеводов	1 – 25	10	25
	1 – 12	5	25
Водный раствор цитрата натрия	—	—	26
Гидролиз метакрилоксипропил(триметокси)силана в присутствии AgNO ₃ и AgCl	1.5 – 6	3	27
Наночастицы золота			
Водный раствор цитрата натрия	—	3 – 40	28
Водный раствор поливинилпирролидона	20 – 500	70	29
Водные и водно-органические растворы ПАВ и полимеров	5 – 20	6 – 7	30
Наночастицы меди			
Спиртовой раствор ацетилацетоната меди и поливинилпирролидона	3 – 5	4	31
	10 – 35	15	
Наночастицы серебра и платины			
Водный раствор додецилсульфата натрия	1 – 10	2 – 4	32
Наночастицы платины			
Водные растворы катионных и анионных ПАВ, полиэтиленгликоль	1 – 10	3 – 4	33

Таблица 1 (продолжение).

Реакционная среда	Размер частиц, нм		Ссылки
	интервал значений	средний	
Наночастицы родия			
Водный раствор поливинилпирролидона	1 – 5	1.5	34
Метод лазерной абляции			
Наночастицы серебра			
Вода	10 – 25	18	35
	1 – 8	4	36
	10 – 100	20 – 25	37
	50 – 1300	200 – 400	38
Водные растворы NaCl	10 – 50	10	39
Водные растворы NaCl и NaI	1 – 50 (NaI)	16	40
	1 – 25 (NaCl)	8	40
Водные растворы додецилсульфата натрия	4 – 30	10 – 18	41
Водные растворы анионных ПАВ	—	—	42
Водный раствор поливинилпирролидона	1 – 40	11 – 18	43
Этанол, этиленгликоль	4 – 200	80	44
Первичные спирты	10 – 100	20 – 40	45
Ацетонитрил, ДМФА, ДМСО, ТГФ	0.5 – 10	1 – 3	46
Наночастицы серебра – золота			
Вода	1 – 20 (Ag)	5	47
	1 – 30 (Au)	12	
Водные растворы AgNO ₃ или HAuCl ₄	2 – 20 (Ag)	12	48
Водные растворы дендримерных сополимеров этилендиамина и амидоамина пятой генерации	1 – 15 (Au)	3 – 5	49
	1 – 20 (Au)	6	
Наночастицы золота			
Жидкие алканы	3 – 15	8	50
Наночастицы платины			
Водные растворы додецилсульфата натрия	1 – 10	4	51
Наночастицы серебра, золота, титана			
Вода, этанол, дихлорэтан, ацетон	20 – 200 (Ag – вода)	60	52
	3 – 30 (Ag – Au – этанол)	8	52
Метод ультразвуковой обработки			
Наночастицы серебра			
Водный раствор AgNO ₃ и полиметакриловой кислоты	1 – 10	2	53
Наночастицы золота			
Водный раствор NaAuCl ₄ и цитрата натрия	20 – 200	40	54
Водный раствор HAuCl ₄ и хитозана	—	22	55
Наночастицы платины – рутения			
Водные растворы K ₂ PtCl ₄ , RuCl ₃ , поливинилпирролидона или додецилсульфата натрия	1 – 15	2	56
Наночастицы золота – палладия			
Водные растворы NaAuCl ₄ , PdCl ₂ , NaCl и додецилсульфата натрия	2 – 20	12	57
Водные растворы HAuCl ₄ , PdCl ₂ и додецилсульфата натрия	6 – 10	8	58
Наночастицы золота – рутения			
Водные растворы HAuCl ₄ , RuCl ₃ , полиэтиленгликоля	15 – 40	20	59

Таблица 1 (окончание).

Реакционная среда	Размер частиц, нм		Ссылки
	интервал значений	средний	
Наночастицы серебра, золота, палладия, платины			
Водные растворы, содержащие AgNO_3 , HAuCl_4 , $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, H_2PtCl_6 и сферы из полистирола	—	6–10	60
Метод радиолиза			
Наночастицы серебра			
Водный раствор AgNO_3 , трет-бутилового или изопропилового спирта	10–100	40	61
Водный раствор AgClO_4 , формиата и полифосфата натрия	—		62
Раствор нитрата серебра и поли(4-винилпиридина) в этиленгликоле	2–20	8	63
Наночастицы серебра и золота			
Растворы AgNO_3 или HAuCl_4 в смеси изопропиловый спирт – циклогексан	5–50	15	64
Наночастицы золота			
Водный раствор HAuCl_4 и ионная жидкость	10–50	20	65
Наночастицы никеля			
Водный раствор сульфата никеля и гидрофосфата натрия	40–100	50	66
Водный раствор $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$, формиата и полиакрилата натрия	—	—	67
Наночастицы золота – палладия			
Водный раствор солей и полиэтиленгликоля	2–30	10	68
Метод низкотемпературной соконденсации паров			
Наночастицы золота и висмута			
Изопропиловый спирт	5–15 (Au)	7–10	69
	3–10 (Bi)	5–6	69
Наночастицы золота			
Ацетон	5–15 (Au)	7	70
Наночастицы золота – меди			
Ацетон, 2-бутанон, изопропиловый спирт, 2-метоксиэтанол, 2-этоксиэтанол, диглим, ТГФ, ДМФА	—	2–4	71
Наночастицы никеля – меди			
2-Метоксиэтанол, изопропиловый спирт, ацетон	—	6	72
Наночастицы кобальта			
Толуол	—	4–15	73, 74
Метод искрового разряда в жидкости			
Наночастицы меди, кадмия, цинка, платины, никеля, серебра			
Метанол, пропанол, этилацетат, амилацетат, ацетон, циклогексанон	—	1–29	75

Примечание. Приняты следующие сокращения: АОТ — бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия, ПАВ — поверхностно-активные вещества, ДМФА — диметилформамид, ДМСО — диметилсульфоксид, ТГФ — тетрагидрофуран.

азота, к тому же криосинтез весьма сложен в плане проведения эксперимента.

Фактором, существенно изменяющим характер процессов, которые происходят в системах, содержащих металлические наночастицы, является их реакционная способность по отношению к кислороду и/или воде. Неблагородные переходные металлы в отсутствие специальных мер, предотвращающих их окисление, содержат слой оксида нанометровой толщины. С уменьшением линейного размера частиц от субмикронметров до нанометров этот факт становится кри-

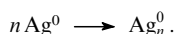
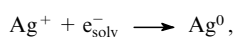
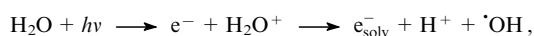
тически важным, поскольку объемы металлического ядра и оксидного поверхностного слоя будут сопоставимыми. С увеличением отношения площади поверхности к объему неизбежно возрастает вклад поверхностных процессов, а характерные химические реакции металла и его оксида существенно различаются. Это обстоятельство значительно осложняет как препаративные методики, так и понимание природы взаимодействий в ходе формирования металлических наночастиц.

По объему информации сведения о механизмах роста наночастиц (особенно на начальных стадиях) для благородных и неблагородных переходных металлов несопоставимы. При исследовании процессов роста и трансформации металлического остова благородные металлы могут рассматриваться в качестве удобных моделей, так как процессы, наблюдаемые для них, должны носить достаточно универсальный характер. В то же время благородные металлы как модели имеют существенное ограничение. Для многих неблагородных металлов характерны кооперативные объемные взаимодействия (например, формирование доменной структуры ферромагнетиков), отсутствующие у благородных металлов.

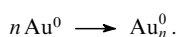
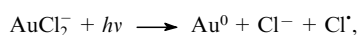
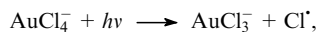
1. Реакции, инициируемые свободными радикалами

а. Фотохимические реакции

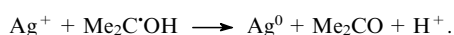
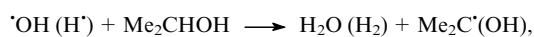
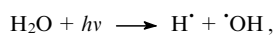
Электромагнитное излучение может инициировать образование активных интермедиатов, приводящих к формированию металлических наночастиц.⁷⁶ В настоящее время существуют два варианта проведения реакции: непрерывное воздействие на образец излучением в видимой или УФ-области, либо использование импульсных лазеров. Сольватированный электрон, образующийся в результате фотохимической реакции, — весьма активная частица, способная индуцировать атомарный металл, который является источником наночастиц.⁷⁷



Фотохимические окислительно-восстановительные реакции, приводящие к формированию металлических наночастиц, возможны и без участия сольватированного электрона (e_{solv}^-):²⁸

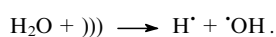


Энергии электромагнитного излучения коротковолновой части видимой и УФ-областей достаточно для гомолитического разрыва связи О—Н в молекуле воды и образования свободных радикалов. При наличии в реакционной среде органических соединений возможен вторичный процесс формирования органических радикалов, являющихся восстановителями ионов металла, например,²⁸

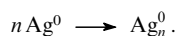
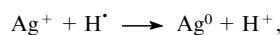
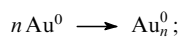


б. Sonoхимические реакции

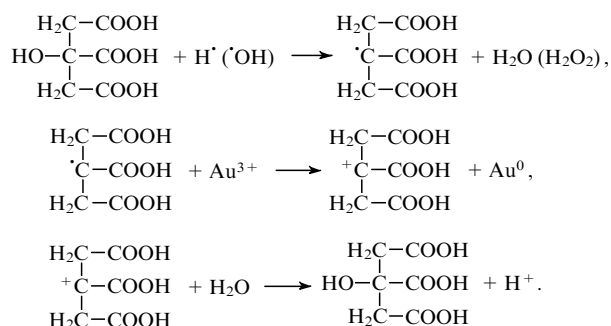
Свободнорадикальные реакции, приводящие к формированию металлических наночастиц, могут быть реализованы с использованием низкочастотного ультразвукового поля высокой интенсивности.^{53–60} При схлопывании кавитационного пузырька возможен гомолитический разрыв химических связей в конденсированной среде



При наличии в реакционной среде катионов металлов, стоящих в ряду напряжений правее атома водорода, возможно дальнейшее развитие свободнорадикальных превращений, которые приводят к формированию наночастиц,^{54, 55, 60}



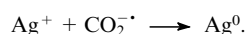
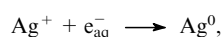
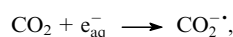
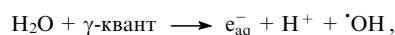
Данный метод неприменим для металлов, стоящих левее атома водорода, так как одним из продуктов реакции является протон. В реакционной среде кроме соединения металла обычно содержится вещество-стабилизатор, которое тоже может претерпевать химические превращения. Например, лимонная кислота способна взаимодействовать как с соединениями трехвалентного золота, так и со свободными радикалами⁵⁴



Довольно часто сонохимические превращения используют для получения моно- и биметаллических наночастиц, причем как со статистическим распределением металлов, так и со структурой «ядро–оболочка».

в. Радиолитические реакции

При обработке системы излучением высокой энергии (как правило, γ -частицами) возможно инициирование процессов восстановления, приводящих к формированию устойчивых металлических коллоидов.^{61–68} Процессы, происходящие при этом,⁶¹ аналогичны тем, что описаны ранее для фотохимического^{28, 77} и сонохимического^{54, 55} восстановления. Довольно часто состав системы и концентрация компонентов подобны для этих двух методов. Вместе с тем γ -излучение способствует формированию не только радикалов, но и анион-радикалов за счет взаимодействия с компонентами, находящимися в водной среде:⁶²



Подробное описание синтетических аспектов, связанных с радиолитическим получением металлических наночастиц, содержится в обзоре¹¹.

2. Лазерная абляция металлов

Лазерная абляция первоначально разрабатывалась как метод очистки поверхности образца при масс-спектральных

исследованиях.^{78, 79} На небольшую поверхность образца в импульсном режиме подается лазерное излучение с высокими мощностью и плотностью потока. Это излучение способно испарять локальную область образца на поверхности. Первый импульс разрушает поверхностный слой, а последующие испаряют образец в объеме. Такой прием позволяет получать информацию о поверхностном и объемном составе образца. Если заменить вакуумную камеру масс-спектрометра на емкость, содержащую конденсированную среду, то подобное устройство может быть использовано как реактор для получения золей (рис. 2), что представляет несомненный препаративный интерес в случае тугоплавких металлов.^{35–47, 49–52, 80–82}

При взаимодействии высокоплотного потока энергии лазерного импульса с поверхностью образца происходит практически мгновенное испарение его части с формированием локальной области плазмы, содержащей пары атомарного металла.⁴¹ Максимальная температура порядка $2 \cdot 10^4$ К в этой области достигается примерно за 10^{-8} с после импульса, затем система начинает охлаждаться с экспоненциальным падением температуры примерно в 10 раз за каждое десятикратное увеличение времени после импульса.⁸³ Абсолютное количество испаренного металла зависит от длины волны излучения, энергии импульса, теплоты испарения металла. Так, по оценочным данным, при использовании эксимерного лазера, генерирующего излучение длиной волны 308 нм при энергии импульса 120 мДж за один импульс испаряется $7.69 \cdot 10^{-8}$ г золота, что составляет $2.35 \cdot 10^{14}$ атомов.⁸³ В отсутствие конденсированной среды, непосредственно примыкающей к зоне испарения, происходят быстрая необратимая коагуляция и последующая коалесценция металла, которые завершаются уже к концу первой миллисекунды после импульса формированием фрактальных агрегатов микрометрового размера.^{83–86}

Принципиально иная ситуация складывается при использовании конденсированной реакционной среды. Даже мало-реакционноспособные соединения, такие как алканы, могут взаимодействовать с атомарным металлом, а также с поверхностью растущей наночастицы, стабилизируя ее. Хотя золи металлов в жидких алканах крайне неустойчивы, их времени жизни достаточно для проведения исследований. Авторами статьи⁵⁰ описаны золи золота в жидких алканах, синтезированные методом лазерной абляции. Средний размер частиц свежеполученного золя составляет ~ 8 нм. Лазерная абляция металлов в воду дает неустойчивые металлические аквазоли, имеющие средний размер частиц непосред-

ственно после получения в интервале от 4 до 400 нм.^{35–38, 47} Введение в реакционную среду электролитов способствует повышению устойчивости коллоидов.^{39, 40} Этот факт, скорее всего, можно объяснить поверхностной сорбцией ионов, приводящей к прекращению роста частиц за счет электростатической стабилизации. Более эффективно стабилизация размеров происходит при введении в систему поверхностно-активных веществ ионной природы.^{41, 42, 51} В этом случае кроме электростатической возможна пространственная стабилизация. Так, в работе⁴² описано влияние длины углеводородной цепи анионных ПАВ $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3\text{Na}$. Показано, что с увеличением n от 8 до 16 ($n = 8, 10, 12, 16$) наблюдается тенденция к повышению стабильности аквазолей серебра. Эффектом пространственной стабилизации может быть объяснено получение устойчивых металлических аквазолей при введении в воду полимеров, таких как поливинилпирролидон или дендримерный сополимер этилендиамина и амидоамины пятой генерации.^{43, 49} Кроме воды для получения устойчивых коллоидных систем в качестве реакционной среды могут быть использованы полярные органические растворители — этанол^{44, 45, 52} (и другие первичные спирты⁴⁵), этиленгликоль,⁴⁴ дихлорэтан, ацетон,⁵² ацетонитрил, ТГФ, ДМФА, ДМСО.⁴⁶ Как правило, чем выше диэлектрическая проницаемость реакционной среды, тем более устойчивы золи металлических коллоидов. Из-за высокой реакционной способности атомов и кластеров металла, формируемых в условиях синтеза, данный метод имеет ограничение по природе соединений, использующихся в качестве реакционной среды. В случае благородных металлов протекают химические реакции с галогенсодержащими соединениями, спиртами и т.п., приводящие к образованию устойчивых неорганических и металлоорганических продуктов.

3. Низкотемпературная соконденсация паров

Другая группа методов получения металлических коллоидов основана на низкотемпературной соконденсации паров. Пары атомарного металла, получаемые испарением в вакууме, конденсируются совместно с избытком паров соединения, составляющего матрицу, на охлаждаемой жидким азотом поверхности (рис. 3). По окончании процесса совместной конденсации паров охлаждение снимается, матрица плавится, в ней самопроизвольно начинается процесс роста металлических частиц, приводящий к формированию золя металла. С использованием подобного рода методик возможно получение широкого спектра органозолой металлов.^{8, 86, 87} Несомненным преимуществом данного метода является его универсальность. Вместе с тем он имеет два существенных ограничения. Во-первых, малая летучесть в вакууме тугоплавких металлов, таких как молибден, вольфрам, тантал, делает невозможным получение препаративных количеств наночастиц таких металлов. Во-вторых, высокая реакционная способность пары металл–криоматрица приводит к образованию устойчивых соединений (галогенидов металлов, соединений, подобных реактиву Гриньяра, металлоорганических соединений и пр.). В силу этого в качестве криоматриц не применяют воду, спирты, галогенпроизводные алканов.

В отсутствие сильного взаимодействия между атомарным металлом и веществом криоматрицы димеры и тримеры формируются еще в твердом состоянии даже при 20 К.⁸⁸ При использовании алканов в качестве криоматриц в момент разморозки происходит лавинообразный необратимый рост частиц, довольно быстро приводящий к образованию метал-

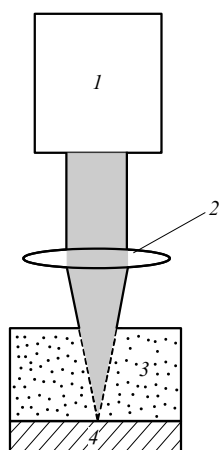


Рис. 2. Принципиальная схема установки для получения золей металлов методом лазерной абляции. 1 — источник лазерного излучения, 2 — фокусирующая линза, 3 — реакционная среда, 4 — образец.

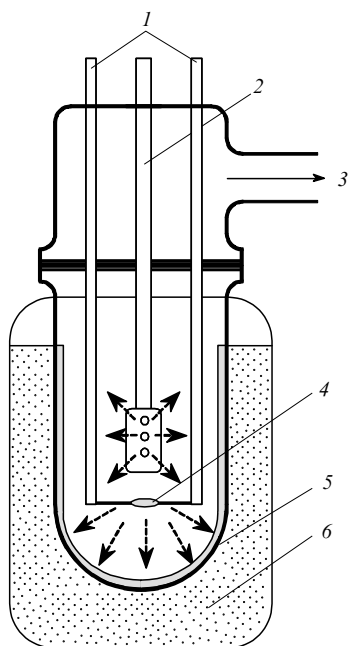


Рис. 3. Схема установки низкотемпературной соконденсации паров металла и органического реагента.

1 — электроды испарителя металла, 2 — линия подачи органического реагента, 3 — вакуумная линия, 4 — испаритель металла, 5 — матрица низкотемпературного соконденсата паров, 6 — жидкий азот.

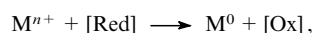
лических агрегатов микрометровых размеров. Избежать этого можно, целенаправленно выбрав вещество криоматрицы. В криоматрице может формироваться устойчивый интермедиат (металлоорганическое соединение, металлокомплекс), стабильный, по крайней мере, до температуры ее плавления.^{73, 89, 90} Авторы, работающие в данной области, часто используют низкоплавкие арены, способные формировать бисареновые металлоорганические соединения, и низшие алифатические амины, дающие металлокомплексы. При помощи медленного управляемого распада таких интермедиатов в присутствии стабилизаторов возможно воспроизводимое получение устойчивых коллоидов наночастиц металлов со средним размером несколько нанометров.

4. Искровой разряд в жидкости

В основе метода получения коллоидов металлов в жидких средах лежит метод Сведберга, который заключается в применении импульсного искрового высокочастотного разряда, возникающего между частицами металлического порошка в органической среде. Процесс диспергирования металла в этих условиях является конденсационным: под действием разряда происходят испарение металла и последующая конденсация паров в объеме растворителя. Размеры наночастиц стабилизируются в результате взаимодействия поверхностных атомов металла с компонентами, содержащимися в жидкой среде. Метод активно развивался в 60-е гг. XX в., когда были разработаны препаративные методики получения высокодисперсных металлов в полярных и неполярных органических средах.⁷⁵ Более подробная информация об этом методе содержится в обзоре¹¹.

III. Химические методы получения металлических наночастиц в конденсированных средах

Используя физические методы, можно инициировать в конденсированных средах химические реакции, приводящие к формированию металлических наночастиц. Однако природа основного процесса является химической. В общем виде базисная окислительно-восстановительная реакция образования наночастиц может быть записана в виде



где M^{n+} — катионная (окисленная) форма металла, $[Red]$ — восстановитель, M^0 — нульвалентный (восстановленный) металл, $[Ox]$ — продукт окисления восстановителя. Чем правее стоит металл в ряду напряжений, тем легче происходит превращение. Фундаментальным ограничением данной реакции является природа конденсированной среды, в которой она протекает. Так, в воде и других протонных растворителях невозможно получить наночастицы алюминия и металлов, стоящих в ряду напряжений левее него, из-за конкурентного взаимодействия восстановленного металла с протоном. Обзор экспериментальных работ в области синтеза золь металлических наночастиц с использованием химических взаимодействий приведен в табл. 2.

В качестве восстановителей при синтезе наночастиц используют как неорганические, так и органические соединения. Среди неорганических восстановителей чаще всего применяют боргидрид натрия. Данную реакцию можно проводить в водной,^{91–97, 150–152, 166, 173–176, 191–197} органической,⁹⁸ гомогенной^{99, 198, 199} и гетерогенной (см.^{101, 103, 109, 114, 161, 162, 181, 182, 199–211}) водно-органической средах. Среди органических восстановителей наиболее часто используют цитрат натрия,^{26, 54, 104–109, 153–156, 177, 178} амины и гидразин,^{110, 114, 126, 161, 163, 164, 167–169, 182, 187} альдегиды и сахара,^{111–121, 157} *n*-дифенолы.^{122–124} Многие высокомолекулярные органические соединения также способны восстанавливать катионы металлов в мягких условиях.^{158, 159, 179} Кроме этого, восстановление катионов возможно за счет окисления органических соединений, являющихся реакционной средой.^{127–149, 160, 165, 170–172, 180, 183, 185, 186, 188–190}

Для повышения устойчивости наноразмерного состояния в реакционную среду вводят дополнительный компонент — стабилизатор. Его роль сводится к взаимодействию с поверхностными атомами, приводящему к снижению избыточной поверхностной энергии. В качестве стабилизаторов используют различные вещества, но чаще всего — серосодержащие органические соединения (тиолы, дисульфиды, серосодержащие гетероциклические соединения),^{102, 154, 162, 198–206, 212–223} ПАВ,^{32, 95, 109, 114, 116, 163, 177, 181, 182, 199, 207–209, 220, 224–227} органические соединения с полярной функциональной группой.^{210, 228} Довольно часто восстановитель или продукт его окисления выполняет роль стабилизирующего агента.

1. Восстановление катионов металлов в водной среде

Реакцию восстановления катионов металлов широко используют для получения водных золь наночастиц. Чем правее в ряду напряжений находится металл и чем выше электрохимический потенциал восстановителя, тем легче и быстрее протекает реакция.

Наиболее легко металлические наночастицы могут быть получены с использованием традиционного неорганического

Таблица 2. Краткая характеристика методов получения металлических наночастиц в конденсированных средах с использованием химических превращений.

Реакционная среда	Восстановитель	Стабилизатор	Средний размер частиц, нм	Ссылки
<i>Монометаллические системы</i>				
<i>Наночастицы серебра</i>				
Вода	NaBH ₄	Цитрат натрия	70 (кольца)	91
	NaBH ₄	То же	5 (свежий раствор)	92
			10–22 (выдержанный раствор)	92
	NaBH ₄	»	8–15	93
	NaBH ₄	Лапонтит	10	94
	NaBH ₄	Цитрат натрия, додецилсульфат натрия	9.6	95
	NaBH ₄	Полиэтиленмин, полиакриловая кислота	4	96
	NaBH ₄	Целлюлоза	5.5–11.3	97
Этанол	NaBH ₄	NaBH ₄	5	98
Вода – ацетон (1 : 40)	NaBH ₄	Цитрат натрия, сополимер стирола и акриловой кислоты (9 : 1)	15	99
Вода – циклогексан	NaBH ₄	Олеиновая кислота	9 (pH 2)	100
			6 (pH 7)	100
			8 (pH 11)	100
Вода – гептан	NaBH ₄	Рамнолипид	6	101
Вода – хлороформ	NaBH ₄	Тиолы	2	102
Вода – гептан	NaBH ₄	Дибромид 2-гидрокси-1,3-бис-(октадецилдиметиламмония)	7.1	103
Вода	Цитрат натрия	Цитрат натрия	–	26
	То же	То же	30–50, 120	104
	»	»	30–75	105
	»	»	30–100	106
	»	Додецилсульфат натрия	20 × 250 (палочки)	107
	»	SiO ₂	3–5	108
Вода – <i>n</i> -декан	»	АОТ	–	109
Вода	Гидразин, NaBH ₄	Биомасса	15–30	110
	Формальдегид	Поливинилпирролидон	10–30	111
	»	»	30–70	112
Этиленгликоль	Гликальдегид	Гликальдегид	50	113
Вода – циклогексан	Гидразин, бензальдегид	Олеиновая кислота	3–5	114
	Формальдегид			
Вода	Формальдегид	Поливиниловый спирт, поливинилпирролидон	4	115
		Олеиновая кислота	6–10	116
		Формальдегид, сорбитол	20–50	117
	Сахара	Сахара	50–200	118
	Глюкоза	Глюкоза	< 1000	119
	D-Мальтоза	D-Мальтоза	25	120
	Глюкоза	Глюкоза	2–5	121
	Гидрохинон	Гидрохинон	> 200	122
	»	Цитрат натрия, поливиниловый спирт, поливинилпирролидон	2–15	123
		Цитрат натрия	2.6–7.8	124
Этанол	NaBH ₄ , гидрохинон	Гидрохинон	10–25	125
	Гидразин	Бромид тетрабутиламмония, декановая кислота, додециламин	5–9 (зародыши, палочки диаметром 50–80 нм)	126
Этиленгликоль	Этиленгликоль	Поливинилпирролидон	30–100 (сферы)	127–135,
	»	»	30–50 × 300–10000 (палочки)	136–142
	»	Поливиниловый спирт	10–30	134
Диметилформамид	Диметилформамид	Диметилформамид	~ 100	143
	»	Ацетилацетон	20	144
Диметилформамид, диметилсульфоксид	»	β-Циклодекстрин	4.4	145

Таблица 2 (продолжение).

Реакционная среда	Восстановитель	Стабилизатор	Средний размер частиц, нм	Ссылки
Диметилформамид	»	3-Аминопропилтриэтоксисилан	6.5 – 19.7	146
	»	Диметилформамид	~ 50 (первичный раствор)	147
	»	Поливинилпирролидон	~ 40 (первичный раствор)	148
	»	»	~ 10 (первичный раствор)	149
<i>Наночастицы золота</i>				
Вода	NaBH ₄	Бромид додецилтриметиламмония	6 ^a 8 ^b	150
	NaBH ₄	Бромид цетилтриметиламмония	5 x 30 (палочки)	151
	NaBH ₄	Лизоцим	2 – 3	152
	Цитрат натрия	Цитрат натрия	17	153
	То же	То же	20	154
	»	3-Меркаптопропионат натрия	3 – 4	154
	»	Цитрат натрия	–	155
	»	То же	–	156
	Полиальдегидный декстран	Полиальдегидный декстран	21.7	157
	Поливинилпирролидон	Поливинилпирролидон	6.0	158
	Полиакрилат натрия, полиакриламид	Полиакрилат натрия, полиакриламид	–	159
Этиленгликоль	Этиленгликоль	Поливинилпирролидон	–	160
Вода – толуол	Первичные амины	Первичные амины	2.5 – 7	161
	NaBH ₄	Тиолы, амины	2 – 7.5	162
Толуол	Первичные амины	Тетрагидротиофен	10	163
<i>Наночастицы меди</i>				
Вода	Гидразин	Поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, крахмал	14 – 34 ^c	164
Этиленгликоль	Этиленгликоль	Поливинилпирролидон	45	165
<i>Наночастицы железа</i>				
Вода	NaBH ₄	Суспензия микроорганизмов	20 – 30	166
<i>Наночастицы никеля</i>				
Вода	Гидразин	Бромид цетилтриметиламмония, бромид тетрадодециламмония	10	167
	»	Поливинилпирролидон, полиакриловая кислота	25 ^a 21 ^d	168 168
	»	Бромид цетилтриметиламмония	34	169
Этиленгликоль	NaBH ₄ , этиленгликоль	Поливинилпирролидон	3.8	170
<i>Наночастицы платины</i>				
Вода	Поливинилпирролидон	Поливинилпирролидон	7	171
Этиленгликоль	Этиленгликоль	»	3 – 5	172
<i>Наночастицы рутения</i>				
Вода	NaBH ₄	Ацетат натрия	2.2	173
<i>Полиметаллические системы</i>				
<i>Наночастицы серебра – золота</i>				
Вода	NaBH ₄	H ₂ N(CH ₂) ₃ SiO/SiO ₂	3.3 – 7.6	174
	NaBH ₄	Поливинилпирролидон	5.6 (Ag) 6.8 (Au)	175 175
	NaBH ₄	Апоферритин конской селезенки	5.6 – 6.3	176
	Цитрат натрия	Додецилсульфат натрия, додециламин	15 (Au) 38 (Ag)	177 177
	То же	Цитрат натрия	17 – 25	178
	Акрилат натрия, полиакрилат натрия	Акрилат натрия, полиакрилат натрия	11 – 17	179

Таблица 2 (окончание).

Реакционная среда	Восстановитель	Стабилизатор	Средний размер частиц, нм	Ссылки
Этиленгликоль, диметилформамид	Этиленгликоль, диметилформамид	Поливинилпирролидон	~ 10–15 (первичный раствор)	180
Вода – циклогексан	NaBH ₄	Тритон X-100	23–260	181
Вода – изоктан	Гидразин	АОТ	4–22	182
<i>Наночастицы серебра – палладия</i>				
Этиленгликоль	Этиленгликоль	Этиленгликоль	5,5 °	183
<i>Наночастицы серебра – платины</i>				
Этиленгликоль	NaBH ₄	Поливинилпирролидон	3–4	184
<i>Наночастицы золота – меди</i>				
Тетраэтиленгликоль	Тетраэтиленгликоль	Поливинилпирролидон	8–10	185
<i>Наночастицы кобальта – никеля</i>				
Пропан-1,2-диол	Пропан-1,2-диол	Пропан-1,2-диол	25–100	186
<i>Наночастицы железа – кобальта</i>				
Вода	Гидразин	Полиэтиленгликоль	68 (кубы)	187
<i>Наночастицы платины – висмута</i>				
Этиленгликоль	Этиленгликоль	Этиленгликоль	~ 19 °	188
<i>Наночастицы платины – рутения</i>				
Этиленгликоль	Этиленгликоль	Этиленгликоль	2,5 °	189
Вода – этиленгликоль	»	»	2,3–2,6	190
<i>Наночастицы серебра, золота, платины – палладия</i>				
Вода	NaBH ₄	Хитозан	15–200	191

^a Получено методом просвечивающей электронной микроскопии. ^b Получено методом динамического лазерного светорассеяния.

^c Получено по уширению линий в дифрактограммах рентгенофазового анализа. ^d Вычислено из величины удельной поверхности, полученной методом Брунауэра – Эммета – Теллера.

восстановителя — боргидрида натрия. Большинство исследователей вводят его в раствор соли металла, а не наоборот. Причиной этого может быть одновременное протекание процессов восстановления катиона металла, роста металлического остова и стабилизации поверхности наночастицы. Видимо, при введении восстановителя в реакционную среду достигается оптимальное соотношение скоростей этих процессов, приводящее к воспроизводимым результатам.

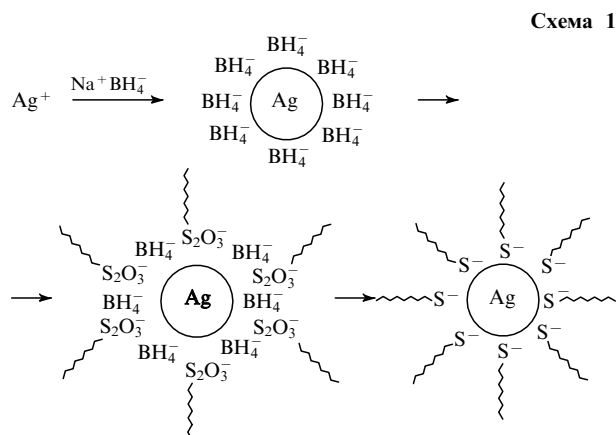
Типичный продукт синтеза представляет собой золь металла, содержащий наночастицы среднего размера от 1 до 10 нм. Интересно, что для такого рода образцов различные методы определения размеров дают схожие результаты. В работе ⁹⁸ приведены размеры частиц золя серебра, полученного боргидридным восстановлением, которые определены различными физическими методами. По данным рентгенофазового анализа, размер кристаллитов составляет ~ 3 нм, гистограмма распределения частиц по размерам, построенная на основе анализа микрофотографий, которые получены с использованием просвечивающего электронного микроскопа, имеет максимум распределения ~ 5 нм, кривая распределения частиц по размерам, по данным метода динамического лазерного рассеяния, имеет максимум в области 5–7 нм.

Практически все авторы, применявшие боргидрид натрия в качестве восстановителя, брали его в избытке по отношению к стехиометрическому количеству. Объяснить это

можно двумя причинами: во-первых, в протонных растворителях происходит диссоциация как восстановителя, дающего протон, так и боргидрид-иона, образующего гидрид, поэтому в таких реакционных средах происходит медленное выделение водорода. Во-вторых, в отсутствие в системе частиц с большим сродством к металлической поверхности анион BH₄⁻ может выполнять роль стабилизатора:^{98, 219} он формирует отрицательно заряженную внутреннюю часть двойного электрического слоя. Однако анион боргидрида является не очень эффективным стабилизатором из-за вторичных процессов его взаимодействия с окружающей средой. Поэтому в большинстве случаев в исходную реакционную среду дополнительно вводят стабилизатор. Тем не менее вторичные процессы с участием аниона боргидрида могут быть использованы для стабилизации наночастиц *in situ*.

Наиболее эффективными стабилизаторами металлических наночастиц являются тиолы в силу большого сродства тиольной группы к металлам. Однако такие соединения, содержащие достаточно длинный углеводородный фрагмент, практически не растворяются в воде, поэтому невозможно их прямое использование в синтезе. Вместе с тем тиольная группа может быть образована на поверхности частиц *in situ*. Авторами статьи ²¹⁹ разработана методика, позволяющая получать тиол-стабилизированные наночастицы золота и серебра. Она включает в себя восстановление исходных соединений боргидридом натрия в присутствии

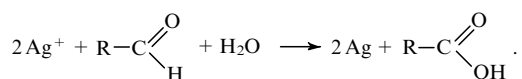
додецилтиосульфата натрия, лучше растворяющиеся в воде, чем додецилтиол. В процессе синтеза поверхностный слой претерпевает ряд превращений. Первоначально наночастицы стабилизируются боргидрид-анионами, затем происходит частичное замещение боргидрида на тиосульфат с последующим восстановлением тиосульфата до тиола (схема 1).



Далее по убывающей по частоте использования в качестве восстановителя после боргидрида натрия идут цитрат натрия,^{26, 54, 104–109, 153–156, 177, 178} амины и гидразин (см.^{110, 114, 126, 161, 163, 164, 167–169, 182, 187}). Наличием в молекуле трех карбоксильных групп обусловлена хорошая растворимость цитрата натрия в воде, а устойчивость делает его более эффективным стабилизатором поверхности, чем боргидрид-анион. Окислительно-восстановительный потенциал цитрата существенно ниже, чем боргидрида. С учетом этого необходимо использовать относительно более жесткие условия проведения реакции. При восстановлении солей металлов цитратом натрия в водной среде, как правило, требуется нагрев, в то время как с боргидридом реакция протекает при комнатной температуре, а иногда используется баня со льдом.^{54, 92, 93, 151, 152, 224} В литературе описано получение цитрат-стабилизированных наночастиц серебра с применением боргидрида натрия как восстановителя, а цитрата натрия — как стабилизатора.^{91–93, 95, 99}

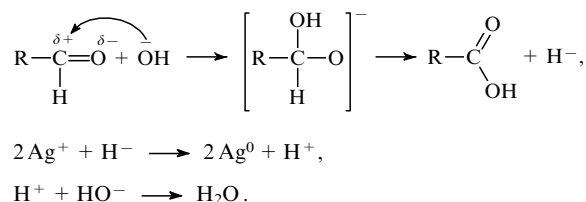
Получить стабилизированные наночастицы металлов можно, используя азотсодержащие соединения, например, алифатические амины,^{161–163, 182, 187} гидразин (см.^{110, 126, 164, 167–169}) в качестве как восстановителей, так и стабилизаторов.

Для получения наночастиц металлов с положительным стандартным электрохимическим потенциалом (E°) применима реакция Толленса, известная для серебра под названием реакции «серебряного зеркала».

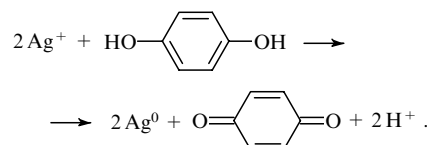


Восстановителями в этой реакции являются соединения, содержащие альдегидную группу,^{111–115, 157} или сахара, способные к формированию альдегидной группы.^{116–119, 147, 157} Реакция протекает в течение нескольких минут при комнатной температуре¹¹¹ и может быть использована для получения значительных количеств наночастиц, необходимых для практического применения.¹¹² Авторами работы¹¹⁵ предложен механизм восстановления ионов серебра под действием формальдегида в щелочной среде. При взаимодействии фор-

мальдегида с ионом HO^- происходит реакция нуклеофильного присоединения, продуцирующая гидрид-ионы. Гидрид-ион взаимодействует с ионами серебра, выделившийся протон в щелочной среде взаимодействует с гидроксил-ионом с образованием воды.



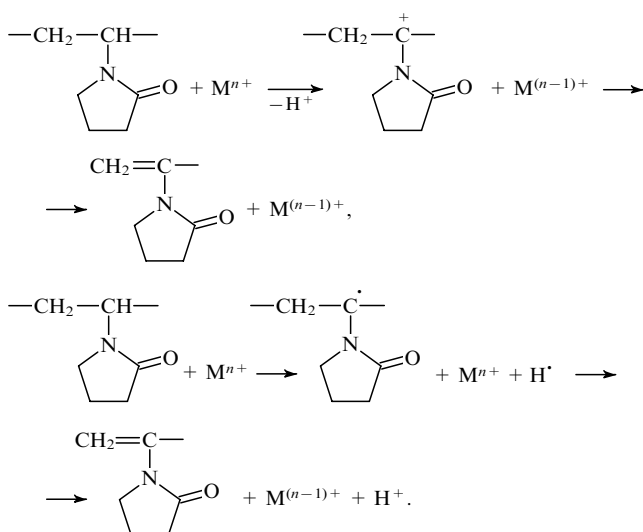
Для получения металлических наночастиц в водной среде могут быть использованы хорошо исследованные в окислительно-восстановительных превращениях органические восстановители, такие как *n*-дифенолы, например гидрохинон и подобные ему соединения. В основе синтеза лежит взаимодействие между ионом металла и гидрохиноном, приводящее к формированию металлической наночастицы и хинона.^{122–124}



Изменения спектральных свойств среды, связанные с хинон-гидрохиноновым превращением, и интенсивности полосы поглощения поверхностного плазмонного резонанса металлических наночастиц могут служить критериями прохождения реакции. Кроме того, рассматриваемое превращение может быть использовано при исследовании механизмов формирования наночастиц.²²⁹ В результате окисления хинона формируются устойчивые частицы с неспаренным электроном, легко фиксируемые методом электронного парамагнитного резонанса.

Наряду с низкомолекулярными органическими соединениями в качестве восстановителей ионов металлов могут выступать полимеры. Условно полимерные восстановители можно разделить на две группы. Первую составляют высокомолекулярные аналоги органических восстановителей, описанных выше. Например, авторами работы¹⁵⁷ в качестве восстановителя золотохлороводородной кислоты использован полиальдегидный декстран. В подобных полимерах окислительно-восстановительная реакция не затрагивает основную полимерную цепь. Ко второй группе можно отнести полимеры, участвующие в реакции не только за счет функциональных групп, но и за счет основной полимерной цепи. Такие взаимодействия сказываются как на химическом составе полимера, так и на его молекулярно-массовых характеристиках. Авторами статьи¹⁵⁸ исследован процесс восстановления золотохлороводородной кислоты и нитрата серебра поли(*N*-винил-2-пирролидоном) (ПВП) в водной среде. Показано, что форма, размер и оптические свойства полученных наночастиц плавно изменяются в зависимости от соотношения ПВП и металла (М), а также от температуры реакции. Кинетические исследования показали, что реакция является автокаталитической, лимитирующая стадия которой — образование радикала или карбокатиона третичного атома углерода, входящего в основную цепь макромолекулы. Предложены два возможных механизма реакции — с

образованием свободнорадикальных или карбокатионных макромолекулярных интермедиатов:



В результате окислительно-восстановительных реакций с участием атомов основной полимерной цепи происходит деградация полимера, приводящая к смещению молекулярно-массовых характеристик в область более низких масс.

2. Восстановление катионов металлов в неводных средах

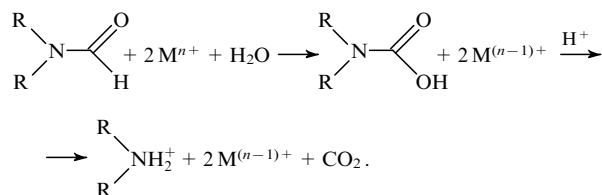
Реакцию восстановления катиона металла до нульвалентного состояния не обязательно проводить в водной среде. Описаны многочисленные методики получения металлических частиц в неводных средах. Среди них можно выделить две группы.

В первую входят методики, в соответствии с которыми неводную среду используют исключительно в качестве растворителя.^{98, 121} Применение неводных растворителей обусловлено низкой растворимостью компонентов реакционной среды в воде либо химическими взаимодействиями веществ с водой. Органические растворители с меньшей полярностью по сравнению с водой, практически не обладая брэнстедовской кислотностью, обеспечивают большую растворимость неполярных и приемлемую растворимость полярных соединений. В работе²²³ описана методика получения наночастиц золота, стабилизированных тиолами. Предварительно наночастицы синтезируют в метиловом спирте восстановлением золотохлороводородной кислоты боргидридом натрия в присутствии тиола. Затем спирт испаряют в вакууме, а наночастицы редиспергируют в диэтиловый эфир. Авторами публикации²³⁰ проведено сравни-

тельное исследование реакции восстановления соединений Fe^{II} , Fe^{III} , Co^{II} , Ni^{II} и Cu^{II} боргидридом натрия в воде и диглиме. В зависимости от природы реакционной среды и наличия кислорода в ней конечными продуктами являются не только частицы металлов, но и оксиды и бориды (табл. 3).

Если реакцию восстановления ионов железа предпочтительно проводить в водной бескислородной среде, то для ионов кобальта и никеля обоснованным выглядит замена воды на диглим. Для ионов меди большее значение имеет отсутствие кислорода в реакционной среде. Другим преимуществом неводной среды может быть меньшее парциальное давление паров, что имеет принципиальное значение в препаративных методах с использованием ультразвука большой мощности.²³¹ При ультразвуковой обработке раствора трис-(дибензилиденацетоната)дипалладия в мезитиле при комнатной температуре происходит внутримолекулярная окислительно-восстановительная реакция с образованием наночастиц палладия.

Вторую группу составляют методики, в соответствии с которыми реакционная среда принимает участие в окислительно-восстановительном процессе (см.^{127–149, 160, а также 165, 170–172, 180, 183, 185, 186, 188–190, 232}). Чаще всего с этой целью используют амиды низших кислот (формамид, диметилформамид) и короткоцепочечные (до 6 атомов) многоатомные спирты, главным образом α, ω -диолы. Авторами статьи²³³ описана методика получения коллоидов наночастиц золота в формамиде в присутствии ПВП. Как формамид, так и ПВП могут служить восстанавливающими агентами. При комнатной температуре в бескислородной среде золотохлороводородная кислота реагирует преимущественно с формамидом, а не с ПВП. По аналогии со схемой окисления амидов муравьиной кислоты ионами серебра, приведенной в работе¹⁴³, может быть предложена следующая схема окислительно-восстановительных реакций получения металлических наночастиц:



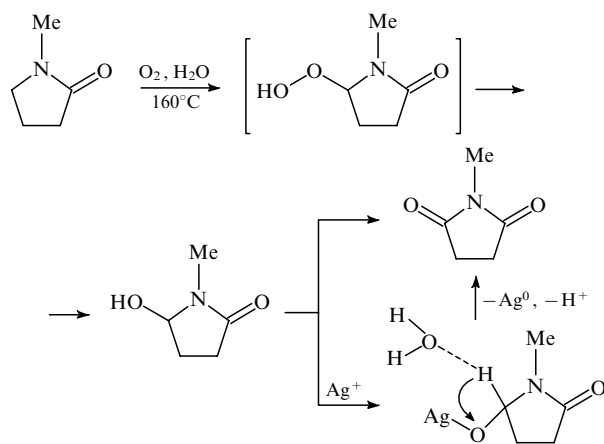
Карбонильная группа формамида под действием ионов металла окисляется до карбоксильной. Образовавшаяся при этом карбаминовая кислота неустойчива и распадается на амин и углекислый газ. Концентрация ионов металла в исходной реакционной массе невелика и примеси воды, содержащейся в растворителе, достаточно для прохождения этой реакции.

Таблица 3. Основные направления реакций боргидридного восстановления ионов ряда переходных металлов.²³⁰

Ион металла	Стандартный потенциал восстановления, В	Металлсодержащий продукт боргидридного восстановления		
		в воде под аргоном	в диглиме под аргоном	в воде на воздухе
Fe^{3+}	−0.036 ^a	Fe	FeB	Fe, FeO _x
Fe^{2+}	−0.41	Fe	Fe ₂ B	Fe, FeO _x
Co^{2+}	−0.28	Co ₂ B	Co	Co ₃ (BO ₃) ₂ , Co
Ni^{2+}	−0.23	Ni ₂ B	Ni, Ni ₂ B, Ni ₃ B	Ni, NiO
Cu^{2+}	+0.34	Cu	Cu	Cu, Cu ₂ O

^a $\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}_{\text{surf}}$.

Восстановительные свойства ПВП обусловлены наличием в нем пирролидинового гетероциклического фрагмента, способного к окислению с формированием 1,5-диоксопирролов. Окисление низкомолекулярных соединений пирролидиновым гетероциклическим фрагментом с третичным атомом азота детально исследовано в работе²³⁴. *N*-Метил-2-пирролидон, содержащий примесь воды, медленно окисляется на воздухе при повышенной температуре. Реакция идет с формированием неустойчивого интермедиата пероксидной природы, а затем 5-гидрокси-1-метил-2-пирролидона, в котором спиртовая группа легко окисляется до карбонильной. После двенадцатичасовой выдержки *N*-метилпирролидона при 160°C на воздухе выход *N*-метил-1,5-диоксопирролидина составляет 9.1%. Эта реакция существенно легче протекает в присутствии ионов серебра, а при введении их в окисленный *N*-метилпирролидон (содержащий *N*-метил-1,5-диоксопирролидин) не требуется дополнительного нагрева — реакция протекает при комнатной температуре.²³⁴



Несколько иная ситуация возникает при использовании спиртов в качестве реакционной среды. Для металлов, стоящих в ряду напряжений левее атома водорода, при комнатной температуре после растворения соли в системе не наблюдается никаких видимых изменений. Окраска среды (если таковая есть) обусловлена только сольватированным ионом. Для металлов, стоящих в ряду напряжений правее атома водорода, при комнатной температуре после растворения соединения металла наблюдается слабая желтая окраска, свидетельствующая о начале окислительно-восстановительного процесса; но с течением времени цвет системы не изменяется до красно-коричневого, характерного для концентрированных золь наночастиц металлов. Для прохождения реакции с приемлемыми скоростью и выходом целевого продукта необходим нагрев вплоть до температуры кипения растворителя. Довольно часто реакцию проводят в условиях сольвотермального синтеза (при повышенных температуре и давлении в автоклаве)⁹⁸ или под действием микроволнового облучения.^{127, 128, 132}

Использование диолов в качестве реакционной среды вносит свои особенности в характер протекания окислительно-восстановительных реакций. Две спиртовые группы могут окисляться независимо одна от другой. Этиленгликоль в процессе окисления на воздухе при повышенных температурах может давать несколько продуктов окисления, являющихся наряду с ним восстановителями ионов металлов. Авторами статьи¹¹³ исследована реакция восстановления нитрата серебра в этиленгликоле на воздухе.

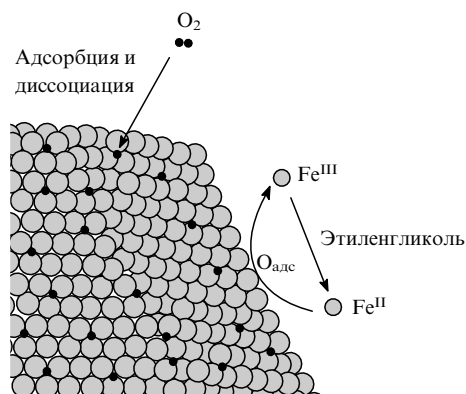


Рис. 4. Схема, иллюстрирующая возможный механизм удаления атомарного кислорода, адсорбированного на поверхности серебра, который исключает окисление этиленгликоля атомарным кислородом.¹²⁹

В определенных условиях этиленгликоль способен образовывать в качестве промежуточных продуктов окисления ацетальдегид и гликальдегид. Введение в реакцию ацетальдегида и гликальдегида существенно влияет на спектральные свойства конечного золь серебра. Так, максимум поглощения золь в присутствии ацетальдегида лежит в области 420 нм, в то время как замена ацетальдегида гликальдегидом смещает его до ~560 нм. В то же время замена внешней воздушной атмосферы на аргон существенно сказывается на интенсивности пика поглощения поверхностного плазмонного резонанса наночастиц серебра. Авторы считают, что наблюдаемые эффекты обусловлены преимущественным восстановлением ионов серебра гликальдегидом, образующимся из этиленгликоля при его нагревании на воздухе. Скорее всего, гликальдегид формируется *in situ* на металлической поверхности за счет реакции с хемосорбированным кислородом. Косвенным подтверждением данного факта может служить влияние введения в реакционную массу соединений Fe^{III} на характеристики конечного золь серебра.^{129, 136, 137} При введении в реакционную массу солей Fe^{III} повышается выход наночастиц кубической формы и нанопроволок.¹²⁹ Хемосорбированный атомарный кислород при конкуренции реакций окисления этиленгликоля и соединений Fe^{II} преимущественно участвует в реакции окисления Fe^{II} до Fe^{III} (рис. 4). В то же время соединения Fe^{III} в жидкой фазе способны к окислению этиленгликоля в отсутствие атомарного кислорода.

3. Восстановление катионов металлов в смешанных водно-органических средах

Смешанные водно-органические среды могут быть успешно использованы для синтеза металлических наночастиц. В зависимости от растворимости органического вещества в воде формируются два типа систем: гомогенные и гетерогенные. В случае смешивающихся с водой органических растворителей процессы, происходящие при синтезе металлических наночастиц, практически не отличаются от аналогичных процессов в гомогенной водной или органической среде. Роль органического вещества сводится к обеспечению растворимости компонентов. Получение золь серебра в смешанном растворителе (вода–ацетон) описано в работе⁹⁹. Выбор такого рода реакционной среды обусловлен недоста-

точной растворимостью сополимера стирола и акриловой кислоты, используемого в качестве стабилизирующего агента для наночастиц серебра, в воде. Этими же причинами обусловлено применение водно-органической реакционной среды для получения стабилизированных 4-аминотиофенолом наночастиц золота²³⁵ и серебра.²³⁶

В ряде работ приведены методики, позволяющие синтезировать золи металлов в одном растворителе, затем отделять стабилизированные наночастицы и редиспергировать их в другой. Авторами публикации¹⁰⁰ разработана методика получения золя гидрофобных наночастиц серебра в циклогексане. Сначала проводится восстановление нитрата серебра боргидридом натрия в присутствии олеиновой кислоты в воде. После формирования наночастиц в систему вводится неполярная фаза (циклогексан), полностью экстрагирующая наночастицы.

Принципиально иная ситуация наблюдается для несмешивающихся с водой органических растворителей. В этом случае формируется прямая^{114, 161, 162, 181, 199–203, 205–208} или обратная^{101, 103, 109, 182, 209, 210} эмульсия, в которой проводят синтез. Как правило, соль металла и восстановитель находятся в водной, а стабилизатор — в органической фазе. В исходную реакционную массу для формирования эмульсии вводят ПАВ, а для переноса продуктов синтеза в органическую фазу — фазовый переносчик. При использовании четвертичных аммониевых солей эти функции выполняет одно и то же вещество.

При смешении водного раствора золотохлороводородной кислоты и толуольного раствора алкиламина в присутствии бромида тетраоктиламмония происходит окислительно-восстановительная реакция, в результате которой образуются стабилизированные аминами наночастицы золота среднего размера 2.5–7 нм.¹⁶¹ Наночастицы серебра среднего размера 3–5 нм с узким распределением по размерам получены восстановлением нитрата серебра в двухфазной системе вода–циклогексан.¹¹⁴ Перед началом восстановления в циклогексане растворяется бензальдегид и происходит его конденсация с гидразином. По окончании процесса конденсации туда же вводят олеиновую кислоту, после чего органическую фазу смешивают с водным раствором нитрата серебра. Результирующим продуктом является золь стабилизированных олеиновой кислотой наночастиц серебра в циклогексане. Авторами статьи²³⁷ описано получение наночастиц серебра, стабилизированных 2,2'-дитиопиридином (2,2'-ДТП). В основе методики лежит восстановление нитрата серебра боргидридом натрия в присутствии 2,2'-ДТП в смеси вода–метанол–толуол. При растворении нитрата серебра и 2,2'-ДТП в водно-метанольной смеси формируется комплекс состава $[Ag(2,2'-ДТП)]NO_3$, который затем восстанавливается боргидридом натрия в двухфазной водно-органической эмульсии.

Оригинальный синтетический прием, позволяющий получать коллоидные частицы серебра, стабилизированные высокомолекулярными соединениями, такими как поливиниловый спирт, поливинилпирролидон и крахмал, описан в работе²³⁸. Основу метода составляет восстановление комплексных соединений одновалентного серебра (циклоокта-1,5-диен)(1,1,1,5,5,5-гексафторацетилацетоната) Ag^I в двухфазной водно-органической среде газообразным водородом при повышенной (~80°C) температуре. Исходное соединение серебра растворяется в органической, стабилизатор — в водной фазе. В ходе реакции происходит восстановление одновалентного серебра, формирование металлических наночастиц и их переход в водную фазу. В результате полу-

чается гетерогенная водно-органическая система, содержащая в водной фазе стабилизированные наночастицы серебра.

IV. Биосинтез металлических наночастиц

Для металлов, стоящих в ряду напряжений правее атома водорода, разработаны многочисленные методики синтеза наночастиц с использованием либо живых организмов, либо ферментов, выделяемых ими в процессе жизнедеятельности. Биосинтез наночастиц включает два направления. Первое связано с использованием низко- и высокомолекулярных биоорганических соединений в качестве восстановителей и/или поверхностных стабилизаторов при получении металлических наночастиц.^{11, 77, 239} При этом никаких специфических биохимических реакций, связанных с жизнедеятельностью живых организмов, не происходит. Это направление можно отнести к традиционным методам, несмотря на то что используются специфические биоорганические восстановители. Второе направление составляет восстановление исходных соединений в среде, содержащей живые микроорганизмы (бактерии, грибы и т.п.) либо ферменты, выделяемые ими в процессе жизнедеятельности.^{240–242}

1. Восстановление растительными экстрактами

В литературе описаны примеры успешного использования экстрактов растительного происхождения в качестве реакционной среды для получения наночастиц. Алоин, экстрагируемый из листьев *Aloe Vera*, способен выполнять роль как восстановителя, так и стабилизатора при получении золотых и серебряных наночастиц.²⁴³ Аналогичный эффект зарегистрирован для экстрактов из *Brassica juncea*,²⁴⁴ *Pelargonium graveolens*.²⁴⁵ Особенности биосинтеза металлических наночастиц могут быть использованы в биоорганическом анализе. Если восстанавливающая способность биоорганических соединений примерно одинакова, то способность к стабилизации может весьма сильно отличаться. Это использовано авторами исследования²⁴⁶ для разделения различных бактериофагов. Культуры, содержащие одни бактериофаги, формируют устойчивые окрашенные коллоиды наночастиц серебра, а содержащие другие — не формируют.

2. Восстановление в средах, содержащих микроорганизмы

Введение живых микроорганизмов в реакционную среду имеет специфику, связанную с включением реакций восстановления солей металлов в метаболизм этих организмов. Краткий перечень экспериментальных работ в данной области приведен в табл. 4. В ряде случаев наночастицы, полученные с помощью одних микроорганизмов, оказывают антибиотическое действие в отношении других. Для выявления непосредственного антибиотического эффекта наночастиц, полученных с использованием биосинтеза, к микроорганизмам-производителям предъявляют особые требования. С одной стороны, они должны обладать достаточно высокой резистентностью по отношению к ионам и наночастицам тяжелых металлов, чтобы обеспечить синтез, а с другой — не должны подавлять рост микроорганизмов, используемых для исследования антибиотического эффекта.

Благодаря высоким значениям стандартных электродных потенциалов реакций восстановления ионов металлов, стоящих правее атома водорода ($E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} = 0.345$ В, $E_{Ag^{+}/Ag}^{\circ} = 0.799$ В, $E_{Au^{3+}/Au}^{\circ} = 1.50$ В), реакции восстановле-

Таблица 4. Биосинтез наночастиц с использованием культур бактерий и грибов.

Культуры, используемые в биосинтезе	Размер частиц, нм	Ссылки
<i>Грамположительные микроорганизмы</i>		
<i>Bacillus cereus</i>	4–5	247
<i>Bacillus licheniformis</i>	50	248
<i>Bacillus sp.</i>	5–15	249
<i>Brevibacterium casei</i>	10–50	250
<i>Enterococcus faecium</i>	11.2–19.7	251
<i>Lactobacilli</i>	10–25	252
<i>Lactobacillus spp</i>	11.2–19.7	251
<i>Lactococcus garvieae</i>	11.2–19.7	251
<i>Pediococcus pentosaceus</i>	11.2–19.7	251
<i>Грамотрицательные микроорганизмы</i>		
<i>Cyanobacteria</i>	< 10 (внутриклеточные)	253
<i>(Plectonema boryanum)</i>	1–200 (раствор)	
<i>Enterobacter cloacae</i>	28.2–122 (52.5 средний)	254
<i>Escherichia coli</i>	50	254–256
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	282–122 (52.5 средний)	254
<i>Morganella sp.</i>	20 ± 5	257
<i>Pseudomonas stutzeri</i>	до 200	258–260
<i>Грибы</i>		
<i>Alternaria alternata</i>	20–60 ^a	261
<i>Aspergillus clavatus</i>	550–650 ^b (агломераты)	262
<i>Aspergillus clavatus</i>	10–25	263
<i>Aspergillus flavus</i>	8.92 ± 1.61	264
<i>Aspergillus fumigatus</i>	5–25	265, 266
	7–19	
<i>Aspergillus Niger</i>	20 ^c	267
<i>Fusarium oxysporum</i>	5–50	268, 269
<i>Fusarium solani</i>	54 ^c	270
<i>Trichoderma viride</i>	5–90	271, 272
<i>Verticillium</i>	20 ± 12	273

Примечание. Полученный коллоид проявляет антибиотическую активность в отношении: ^a *Phoma glomerata*, *Phoma herbarum*, *Fusarium semitectum*, *Trichoderma sp.*, *Candida albicans*; ^b *Aspergillus clavatus*; ^c *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*.

ния должны протекать в достаточно мягких условиях биосинтеза. Практически любое соединение, способное к окислению, является эффективным восстанавливающим агентом. Описаны многочисленные примеры получения металлических наночастиц с использованием в качестве восстанавливающих агентов различных биоорганических соединений.^{240–242} Как правило, в качестве биоорганических восстановителей выступают индивидуальные мономерные аминокислоты или сахара либо их олигомеры и полимеры.

В общих чертах механизм образования металлических наночастиц в условиях биосинтеза выглядит следующим образом: электронодонорные функциональные группы биоорганических соединений координируются ионами M^{n+} за счет донорно-акцепторных взаимодействий собственных электронных пар атомов кислорода или азота с незаполненными орбиталями металла. Кроме донорно-акцепторных взаимодействий возможно образование ковалентных связей

тиольной группы серосодержащих аминокислот (например, метионина и цистеина) непосредственно с металлом.²⁶⁷ С одной стороны, наличие подобных ковалентных связей способствует повышению стабильности формирующегося коллоида, а с другой — исключает эти химически связанные поверхностные атомы металлической частицы из последующих взаимодействий.

Некоторые авторы связывают высокую резистентность штаммов микроорганизмов по отношению к серебру с формированием наночастиц сульфида серебра за счет взаимодействия тиольных соединений с ионами Ag^+ (см. ^{259, 260, 274}). После образования комплекса биоорганического соединения с металлическим ионом происходит окислительно-восстановительная реакция, продуктом которой является нульвалентный металл.

Большинство исследователей используют относительно невысокие концентрации исходных соединений (например, концентрация нитрата серебра обычно не превышает 10^{-3} моль $\cdot$ л⁻¹) из-за их собственного антибиотического эффекта в отношении микроорганизмов и грибов. В биосинтезе, как правило, используют суточные или трехсуточные культуры микроорганизмов. После введения соли металла в культуру микроорганизмов до начала видимых изменений проходит инкубационный период, длящийся от нескольких минут до десятков часов.^{262, 265, 267} Продолжительность этого периода обусловлена скоростью восстановления металлических ионов: чем больше скорость, тем быстрее заметны изменения. Как правило, неферментативный процесс происходит при более высоких концентрациях исходных соединений.²⁵¹ Высокая скорость восстановления обусловлена включением в процесс редуказ, выделяемых бактериями или грибами во внешнюю среду.²⁵⁴ Завершение реакции восстановления обычно определяют визуально — по прекращению изменения окраски реакционной среды. Объективным показателем процесса восстановления служит интенсивность полосы поверхностного плазмонного резонанса наночастиц:^{245, 246, 250, 254, 264, 273} даже в отсутствие видимых изменений цвета среды в случае длительного инкубационного периода (порядка десятков часов) полоса плазмонного резонанса появляется в спектрах поглощения видимого излучения примерно через 1 ч после начала реакции; прекращение нарастания интенсивности данной полосы служит показателем завершения процесса. В зависимости от культуры и условий проведения восстановления занимает от десяти минут до трех суток.

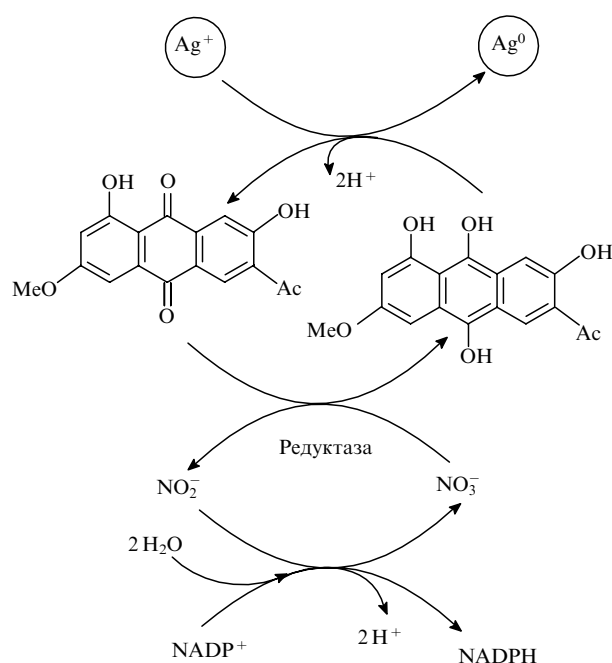
Максимум полосы поверхностного плазмонного резонанса находится в той же области, что и при восстановлении солей металлов классическими восстановителями, такими как боргидрид²⁷⁵ или цитрат⁷⁷ натрия. Интенсивность и (главное) ширина полосы поглощения свидетельствуют о том, что продуктами реакции являются более крупные и полидисперсные частицы с меньшей объемной концентрацией по отношению к частицам, полученным с использованием классических восстановителей. Результаты исследования методом просвечивающей электронной микроскопии подтверждают этот факт.

Для кинетики роста металлических частиц в условиях биосинтеза также характерны особенности. В классическом синтезе наночастиц обычно применяют более концентрированные растворы как солей, так и восстановителей (например, боргидрида натрия). В таких условиях происходит быстрое формирование большого числа зародышей в объеме, обуславливающее быстрый расход металлических ионов и остановку роста частиц с образованием золя, кото-

рый содержит большое число более мелких частиц с более узким распределением по размерам. Спектр поглощения этого золя представляет собой узкую интенсивную симметричную полосу.²⁴⁴ Для более слабых по сравнению с боргидридом натрия биоорганических восстановителей даже при одинаковой исходной концентрации ионов объемная концентрация зародышей существенно ниже, а процесс роста длится значительно дольше. Это непосредственно сказывается на среднем размере частиц, на их распределении по размерам и объемной концентрации. В результате в спектре наблюдается широкая, как правило несимметричная, полоса поглощения, смещенная в длинноволновую область.

Коллоиды, полученные биосинтезом, кроме полосы поглощения непосредственно наночастиц обычно содержат еще две полосы в УФ-области излучения с максимумами при 220 и 280 нм. Первой полосе соответствует поглощение амидной связи в белках, а второй — специфическое поглощение молекул тирозина и триптофана.^{247, 264, 265, 268, 269, 272} В ИК-спектрах коллоидов, полученных с использованием биосинтеза, содержатся полосы, соответствующие продуктам взаимодействия поверхностных атомов металла с функциональными группами хемосорбированных белков.^{247, 253, 256, 259, 270–272}

Схема 2



NADP — никотинамидадениндинуклеотидфосфат.

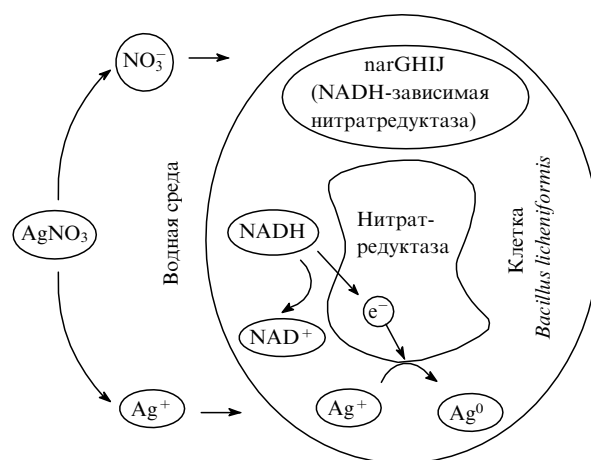
ИК-Спектры с преобразованием Фурье продуктов биосинтеза наночастиц серебра, как правило, содержат четыре полосы — при 1650, 1540, 1423 и 1060 см^{-1} . Полоса при 1650 см^{-1} относится к продольным колебаниям связи N—H первичного амина, а полосы при 1540 и 1060 см^{-1} — сопряженного с карбонилем вторичного амина, полоса при 1423 см^{-1} — к ножничным колебаниям метиленовой группы α -аминокислотных фрагментов белка.²⁶⁸

В УФ-спектрах продуктов биохимического восстановления ионов серебра присутствует полоса в области 265–270 нм, соответствующая поглощению триптофана и тирозина. В спектрах люминесценции этих же продуктов содержится полоса испускания при 340 нм. Положение этой

полосы свидетельствует о том, что пептидные связи белков, стабилизирующих поверхность наночастиц, находятся в нативном состоянии.^{268, 276} По данным метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, на поверхности металлических частиц находится значительное количество атомов азота, серы и фосфора, что свидетельствует об эффективности стабилизации наночастиц белковыми фрагментами.²⁵³ С помощью метода просвечивающей электронной микроскопии установлена разнообразная морфология образующихся частиц. В большинстве случаев формируются относительно симметричные сферические частицы размером 5–50 нм,^{120, 250–253, 255, 269–273} часто агрегированные. Тем не менее частицы, составляющие агрегат, не находятся в прямом контакте, что свидетельствует о хорошей стабилизирующей способности белка.²⁶⁸ В определенных условиях значительную долю составляют частицы в форме треугольной призмы со стороной 200–500 нм.^{258, 268}

Если роль стабилизатора поверхности наночастиц выполняет фермент окислительно-восстановительных реакций (оксидаза, редуктаза), то реакции восстановления ионов металла и нитрат-ионов (в случае использования нитратов как исходных соединений) могут включаться в специфические биохимические циклы,^{248, 268} происходящие как в межклеточном пространстве, так и внутри клетки. Возможные механизмы внеклеточного биосинтеза серебряных наночастиц штаммом гриба *Fusarium oxysporum*²⁶⁸ и внутриклеточного биосинтеза таких частиц штаммом бактерии *Bacillus licheniformis*²⁴⁸ иллюстрируют соответственно схемы 2 и 3.

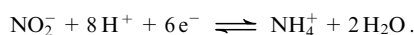
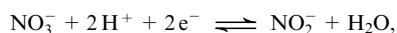
Схема 3



Подобные специфические циклы (например, цикл Кребса) играют важнейшую роль в процессах аэробного метаболизма клеток живых организмов. В ходе аэробных биохимических реакций, составляющих цикл Кребса, происходит катаболизм важнейших биоорганических полупродуктов до простейших неорганических соединений, таких как вода и углекислый газ. Биохимические циклы, связанные с жизнедеятельностью микроорганизмов (например, катаболизм фенилуксусной кислоты в *Escherichia coli*²⁷⁷), могут изменять направление аэробных процессов. Авторами работы²⁵² предложена схема биосинтеза наночастиц серебра, основанная на восстановлении ионов серебра с участием веществ, включенных в цикл Кребса.

Бактерии в отсутствие кислорода кроме аэробного способны осуществлять и анаэробный катаболизм, основанный

на цепочках биохимических превращений с участием ионов Fe^{3+} , NO_3^- , SO_4^{2-} . Так, цианобактерии могут полностью утилизировать нитрат в анаэробных условиях в ходе следующих реакций:²⁵³



Для анаэробов *a priori* невозможно предсказать главное направление катаболических процессов, происходящих при введении нитрата серебра в среду, содержащую живые микроорганизмы.

3. Внеклеточное восстановление

Если химику и биохимику не важно, где происходят восстановление ионов серебра и последующая стабилизация наночастиц, внутри или вне клетки, к прокариотам или эукариотам относится микроорганизм, то для специалиста в области биологии и физиологии микроорганизмов эти вопросы имеют принципиальное значение. Для определения места прохождения реакции используют центрифугирование и раздельный анализ осадка и супернатанта над ним.^{265, 269, 273} Если процесс полностью проходит во внеклеточном пространстве, то в присутствии секретов бактерий и грибов в реакционной среде не наблюдается различий результатов, полученных для исходной реакционной массы и супернатанта. Если процесс протекает внутри клетки или с участием внешней стенки клетки, то результаты не идентичны. Иногда наночастицы необратимо сорбируются на клеточной стенке или органеллах эукариотов. В этом случае контролем служит окраска осадка. Дополнительным фактором, указывающим на локализацию процесса, является размер частиц. В некоторых случаях он составляет единицы нанометров,^{251, 253, 268, 270, 271} в других — десятки нанометров, а иногда отмечалось бимодальное распределение частиц по размерам. Более мелкие частицы формируются внутри клеток, более крупные — вне клеток.

При восстановлении нитрата серебра во внеклеточном пространстве,^{249, 251, 257, 265, 269, 273} например секретом грибов *Verticillium*, выделяемым ими во внешнюю среду,²⁷² формируются и стабилизируются сравнительно крупные наночастицы серебра с широким распределением по размерам. К внеклеточному восстановлению можно отнести аналогичные процессы с участием *Alternaria alternata*,²⁶¹ *Aspergillus clavatus*,^{262, 263} *Fusarium solani*,²⁷⁰ *Klebsiella pneumoniae*,²⁵⁴ *Lactobacilli*,²⁵² *Pseudomonas stutzeri*^{258–260} и *Trichoderma viride*.^{271, 272}

Другая ситуация возникает при прохождении окислительно-восстановительной реакции во внеклеточном пространстве, но с локализацией на стенке клетки.²⁴⁹ В ряде случаев белки, способные к восстановлению, не выделяются во внешнюю среду, а локализуются на внешней стороне стенки клетки. Подобный эффект зафиксирован для *Fusarium oxysporum*,²⁶⁸ *Bacillus sp.*²⁴⁹ Редуктаза, содержащаяся в стенке клетки *Fusarium oxysporum*, принимает активное участие в процессе восстановления,²⁶⁸ в отличие от редуктазы, содержащейся в *Fusarium moniliforme*. Если в случае *Fusarium oxysporum* процесс восстановления практически полностью заканчивается в течение 24 ч, то при использовании *Fusarium moniliforme* эта реакция не идет вовсе.²⁶⁹ Наночастицы, получаемые в присутствии *Bacillus sp.*, локализуются главным образом на стенках клеток.²⁴⁹ При использовании культур

живых микроорганизмов надо учитывать, что ионы металлов, металлические наночастицы, координируясь по функциональным группам биоорганических соединений, составляющих клеточную стенку, могут непосредственно влиять на физиологические процессы метаболизма внутри клетки. Эффект локализации тяжелых металлов на стенках клеток может быть использован в пробоподготовке клеточных образцов для электронно-микроскопических исследований с целью контрастирования микроорганизмов, способных к локальному восстановлению ионов серебра. Похожий прием целенаправленно применяется для локализации клеток, органелл, специфических молекул или их фрагментов. Известны высокоселективные биохимические взаимодействия типа тело – антитело, ген – антиген, биотин – стрептавидин и пр. При модифицировании поверхности металлических наночастиц молекулами такого рода возможны определение местоположения и визуализация областей, специфически связывающихся с ними. Например, при использовании аптамеров²⁷⁸ для поверхностного модифицирования наночастиц золота или серебра возможно высокоселективное качественное и количественное определение биоорганических соединений даже в таких сложных для анализа объектах, как нативные биологические жидкости.

Фиксация ионов металлов на внешних стенках клеток бактерий может быть использована в прикладных целях, например для извлечения или определения тяжелых металлов в разбавленных водных растворах.²⁷⁹ Бактерии, поддерживающие такого рода процессы, названы металлофилами (по аналогии с термофилами, галофилами, ацидофилами и т.п.). Металлофилы должны обладать металлорезистентностью, что накладывает существенные ограничения при выборе штамма. Классические представители металлофилов — тиаобактерии. В основе концентрирования металлов биомассой лежат процессы двух типов: «пассивное» аккумулятивное за счет электростатических, координационных взаимодействий компонентов клеточной стенки с ионами металлов и взаимодействия, непосредственно связанные с метаболизмом микроорганизмов, обменом веществ в них. Оба типа взаимодействий можно успешно использовать при разработке биотехнологических методов определения или концентрирования металлов.

4. Внутриклеточное восстановление

Локализация процесса восстановления соединений металлов внутри клетки может быть обусловлена двумя причинами: либо тем, что все необходимые условия складываются только при попадании ионов серебра в цитоплазму, либо тем, что скорость восстановления внутри клетки существенно выше, чем вне клетки. Подобным образом протекает биосинтез наночастиц с использованием *Bacillus cereus*,²⁴⁷ *Enterococcus faecium*,²⁵¹ *Lactococcus garvieae*.²⁵¹ Для обеспечения приемлемого количества конечного продукта биосинтеза сформированная стабилизированная наночастица должна покинуть внутренний объем клетки. Как правило, диаметр пор в стенке клетки не превышает 10 нм. У грамположительных бактерий толщина стенки клетки существенно меньше 10 нм, что обуславливает их преимущественное использование для получения более мелких наночастиц.

Серьезным фактором, сдерживающим развитие биосинтеза наночастиц, является цитотоксичность как ионов, так и самих наночастиц.²⁸⁰ Наночастицы серебра, стабилизированные додецилсульфатом натрия, способны проникать сквозь

стенку клетки и блокировать ферменты, связанные с синтезом АТФ.¹²⁰ Подобный эффект должен быть выражен ярче для прокариотов по сравнению с эукариотами. Если наночастицы способны не только проходить сквозь стенку клетки, но и проникать в митохондрии, то прекращение синтеза АТФ из-за блокирования ферментов цикла Кребса (например, лактатдегидрогеназы) становится фатальным и ведет к гибели клетки.²⁸¹

Слой стабилизатора наночастиц, полученных как классическим синтезом (например, цитратным восстановлением⁷⁷ или методом Толленса¹²⁰), так и путем биосинтеза, состоит из молекул, которые могут быть использованы микроорганизмами в качестве компонентов питательной среды, поэтому возможен связанный с этим вторичный процесс. Рецепторы, находящиеся на поверхности стенки клетки микроорганизмов, способны распознавать функциональные группы или молекулярные фрагменты биоорганических стабилизаторов. После этого микроорганизмом может быть выделен секрет, содержащий ферменты, способствующие переработке этих соединений. В результате такого рода цепочек превращений может быть «съеден» стабилизирующий слой, а «оголившиеся» поверхностные атомы металла вновь скоординированы по функциональным группам, содержащимся в биоорганических молекулах, которые находятся на стенке клетки микроорганизма. Получается, что естественная реакция микроорганизма на функционализированную с поверхности наночастицу служит причиной его гибели. В литературе подобный антибиотический эффект, присущий наночастицам тяжелых металлов, получил название «тройского коня».²⁸²

На основании анализа и сопоставления тенденций развития химических и биохимических методов получения наночастиц благородных металлов можно заключить, что они развиваются параллельно и практически независимо друг от друга. Совершенствуются направления, представляющие взаимный интерес для химиков и биологов, например молекулярная биохимия (как *in vitro*, так и *in vivo*), исследования метаболизма живых существ и влияния на него процессов, связанных с восстановлением ионов металлов (особенно тяжелых), формированием наночастиц непосредственно в биологической среде. В настоящее время практическое применение биосинтеза наночастиц как альтернативы классическому химическому синтезу ограничено. Это обусловлено следующими факторами:

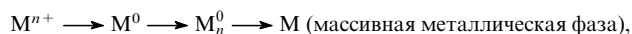
- для решения конкретной синтетической задачи, как правило, разрабатывается свой уникальный метод, практически не поддающийся унификации;

- существуют объективные ограничения, связанные с условиями проведения реакции (температурой, рН среды и т.п.).

Маловероятно появление в ближайшее время высокопроизводительных и высокоселективных методов биосинтеза металлических наночастиц. Вместе с тем отчетливо просматривается тенденция использования наночастиц металлов в биологии. При целевом формировании поверхностного слоя наночастиц, связанного с химическим модифицированием высокоспецифическими соединениями, возможно получение нового поколения биомаркеров. В основе их действия лежат как высокоселективные процессы типа тело–анти-тело, так и специфические свойства наночастиц, например плазмонный резонанс. Именно на этом направлении сосредоточены основные усилия исследователей в данной области.

V. Закономерности роста металлических наночастиц в конденсированных средах

Разработка методик синтеза металлических наночастиц регулируемых размеров и геометрии невозможна без понимания механизмов и движущих сил процессов, происходящих в реакционной среде. Эти главные проблемы затрагиваются практически во всех публикациях данной области. Несмотря на простоту последовательности ключевых трансформаций



направление процессов и воспроизводимость конечных результатов существенно зависят от условий проведения превращений.

1. Теоретические основы процессов роста металлических частиц в конденсированных средах

Выделяют два типа процессов получения металлических наночастиц в конденсированных средах: объемные (формирование остова) и поверхностные (взаимодействие со средой). Процессы обоих типов являются различными формами релаксации избытка энергии, присущего металлическим наночастицам. Траектория движения системы в ходе этой релаксации может быть различной, что непосредственно сказывается на конечном распределении продуктов. В общем виде механизм синтеза металлических наночастиц может быть описан представленной выше последовательностью нескольких основных трансформаций.

Первая трансформация — непосредственно химическая реакция восстановления иона металла, а последующие отражают рост металлической частицы от атома до массивной металлической фазы. Каждый из компонентов такой общей последовательности имеет свои термодинамические и кинетические характеристики, описывающие его поведение. Из четырех компонентов устойчивыми являются катион металла (начало) и массивный металл (конец). Наибольшим избытком энергии обладает атомарный металл. Его эффективная концентрация — один из ключевых параметров, обуславливающих как термодинамические, так и кинетические характеристики процесса. В литературных источниках, включающих описание методик синтеза металлических наночастиц в конденсированных средах, практически не содержится никаких количественных данных (даже оценочных) об эффективной концентрации атомарного металла. Избыток энергии атомарного металла по отношению к массивному состоянию может быть оценен из термодинамических характеристик процесса испарения металла в вакууме, который включает в себя два фазовых перехода — плавление и испарение. Численные значения энтальпий данных превращений приведены в табл. 5.

Энтальпия реакции димеризации атомарного металла сопоставима по абсолютному значению с энтальпией химической реакции. К тому же процесс формирования малых металлических кластеров из атомов является безактивационным и протекает даже при температуре ~ 10 К в условиях матричной изоляции.²⁸⁴ «Голые» малые металлические кластеры способны существовать только в газовой фазе в инертной атмосфере или в вакууме. Если геометрические размеры реактора испарения металла в вакууме превышают длину свободного пробега атома металла, то вероятность реакции

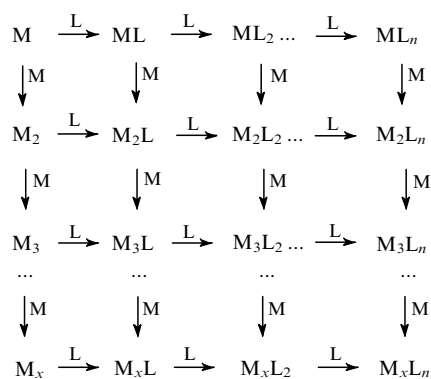
Таблица 5. Энтальпии фазовых переходов и реакций образования димера для некоторых металлов.²⁸³

Металл	Энтальпия, кДж·моль ⁻¹			Тепловой эффект реакции $M + M \rightarrow M_2$, кДж·моль ⁻¹
	плавления	испарения	образования димера	
Fe	13.81	416.3	—	—
Co	16.06	424.7	—	—
Ni	17.04	429.7	—	—
Cr	21.03	96.6	—	—
Cu	12.93	337.4	484.2	—190.6
Ag	11.28	289.44	10.0	—168.8
Au	12.72	366.65	15.1	—218.1
Pt	22.17	565.3	—	—
Pd	16.74	378.2	—	—

димеризации в газовой фазе существенно возрастает. В отсутствие взаимодействия с внешней средой рост частицы продолжается до достижения состояния массивной фазы. Этот процесс далее условно назван кластеризацией.

В конденсированных средах возможен второй тип взаимодействий, который связан с химическими реакциями, активируемыми атомами и малыми кластерами. Данный тип взаимодействия далее условно назван комплексообразованием. Сравнение энергетических параметров реакций кластеризации и комплексообразования показало, что первые более выгодны, особенно в области кластеров, включающих ≤ 10 атомов.^{285–287}

В общем виде взаимодействие атомарного металла (M) с компонентами конденсированной окружающей среды (L) можно представить следующей схемой:²⁸⁸



Доминирование комплексообразования над кластеризацией возможно в случае превышения теплового эффекта химической реакции атомарного металла с органическим соединением, приводящим к σ - или π -металлоорганическим, металлокомплексным соединениям в условиях низкотемпературной соконденсации паров металла и органического соединения, например никеля и бромбензола,²⁸⁹ хрома и ароматических соединений,²⁹⁰ никеля и 1,1',2,2'-тетрацианоэтилена.²⁹¹ Данный тип взаимодействия непосредственно не приводит к образованию металлических наночастиц, его можно рассматривать лишь как одно из направлений релаксации избыточной энергии атомарного металла.

Доминирование кластеризации над комплексообразованием продолжается до тех пор, пока энергии описанных процессов не сравниваются. С одной стороны, взаимодействие металла с компонентами среды должно быть достаточно интенсивным, чтобы обеспечить понижение энергии поверх-

ностных атомов и тем самым остановить рост частиц, а с другой — недостаточным для формирования устойчивых индивидуальных соединений.

В процессе формирования конечной наночастицы металла условно можно выделить две стадии — первичную (формирование зародышей) и вторичную (формирование конечной наночастицы).²⁹² При достижении условий, способствующих зародышеобразованию, в реакционной среде, как правило, начинается неравновесный лавинообразный процесс формирования первичных частиц. Данное превращение контролируется исключительно термодинамически. Чем выше химическая составляющая в природе этого поверхностного взаимодействия, тем быстрее заканчивается процесс роста.

Кластеры, содержащие единичные атомы металлов, могут быть как электронейтральными, так и заряженными. При испарении серебра в вакууме при последующей матричной изоляции образуются электронейтральные кластеры Ag_2 и Ag_3 ,²⁸⁴ при восстановлении ионов серебра в жидкой реакционной среде более вероятно появление кластеров Ag_2^+ , Ag_3^{2+} и подобных им, которые формируются за счет включения в металлический остов не атома, а иона металла.^{62, 293} Время жизни заряженного кластера в конденсированной среде должно быть больше, чем нейтрального. Это обусловлено следующими причинами:

- одноименно заряженные частицы отталкиваются, что снижает вероятность процесса наращивания кластера;
- возможно поверхностное восстановление ионов металла, уже встроенных в остов кластера, компонентами окружающей среды, что повышает вероятность взаимодействий, приводящих к стабилизации наночастиц.

2. Изотропный рост частиц

В отсутствие факторов, способствующих или препятствующих росту частиц в определенных направлениях, обычно формируются сферические частицы с минимальной площадью поверхности на единицу массы (объема). Расчеты показали, что с уменьшением размеров сферических частиц на три порядка (от 1 мкм до 1 нм) удельная поверхность увеличивается также на три порядка (от 0.5 до 500 м²·г⁻¹), а доля поверхностных атомов достигает десятков процентов (табл. 6). При размере частицы ~ 1 нм пропадает различие между атомами на поверхности и в объеме, так как линейные размеры частицы соответствуют двойной длине элементарной ячейки. Ключевую роль в соотношении поверхностных и объемных атомов начинает играть сингония кристаллической решетки, которая может претерпевать значительные искажения, если частица содержит от нескольких единиц до сотен атомов металла. Поэтому приведенные значения следует воспринимать как оценочные, дающие информацию лишь о порядке величины.

Довольно часто начальные стадии формирования металлических наночастиц проходят в условиях, далеких от равновесия. Даже если существуют физико-химические методы контроля процесса, кинетические характеристики быстрого неравновесного роста наночастиц таковы, что современные высокоскоростные методы исследования не обладают нужной для этого постоянной времени. Поэтому в литературных источниках содержатся качественные и количественные характеристики конечного продукта, на которых базируются гипотезы, позволяющие судить о характере и механизмах быстрых процессов. Для металлических наночастиц такой характеристикой является распределение частиц по разме-

Таблица 6. Размерная чувствительность параметров металлических наночастиц — числа атомов в одной частице (A), доли поверхностных атомов (B), удельной поверхности (s).

Размер частицы, нм	A	B , % (см. ^a)	s , м ² ·г ⁻¹ (см. ^b)
1	35	~ 70	508
2	285	~ 10	254
5	4450	3.5	102
10	$3.56 \cdot 10^4$	1.7	50.8
20	$2.85 \cdot 10^5$	0.87	25.4
50	$4.45 \cdot 10^6$	0.35	10.2
100	$3.56 \cdot 10^7$	0.17	5.1
200	$2.85 \cdot 10^8$	0.09	2.5
500	$4.45 \cdot 10^9$	0.04	1.0
1000	$3.56 \cdot 10^{10}$	0.02	0.5

^a Рассчитано для послойного роста с расстоянием между слоями 0.4 нм. ^b Рассчитано для сферических частиц серебра плотностью $11.8 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

рам. Решая обратную задачу на основе характеристик распределения частиц по размерам, можно реконструировать механизм роста. В основу такого решения может быть положена математическая модель, базирующаяся на двух моделях роста — «последовательного» и «параллельного». Механизм «последовательного» роста заключается в послойном (атом за атомом) формировании остова частицы; механизм «параллельного» роста включает коалесценцию с последующей коагуляцией уже сформированных кластерных фрагментов. В результате действия обоих механизмов формируются сферические наночастицы металла, имеющие некое распределение по размерам.^{294, 295} В случае наращивания частицы атом за атомом функция распределения частиц по размерам $f(d)$ в конечном продукте подчиняется нормальному (гауссову) распределению

$$f(d) = a \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{d - d_a}{\sigma} \right)^2 \right],$$

где a и σ — константы, характеризующие параметры распределения, d_a — средний размер частиц. При формировании частиц путем коагуляции и коалесценции кластерных фрагментов реализуется логарифмически нормальное распределение²⁹⁵

$$f(d) = a \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left[\frac{\ln(d/d_a)}{\sigma} \right]^2 \right\}.$$

Для выяснения характера распределения частиц по размерам на основании гистограмм строят графические зависимости доли частиц, не превышающих размера d ($N < d$), от размера (d). Линейная зависимость получается в случае нормального распределения в координатах $\lg(N < d) - d$, в случае логарифмически нормального — в координатах $\lg(N < d) - \lg d$ (см.²⁹⁵). Практически во всех случаях роста наночастиц, происходящего в жидкой или газовой фазах, наблюдается логарифмически нормальное распределение по размерам.

3. Анизотропный рост частиц

Несмотря на то что изотропные сферические частицы обладают наименьшей энергией и термодинамически наиболее

устойчивы, в ряде случаев наряду с ними возможно получение металлических объектов с геометрией, отличной от сферы. Путем изменения состава и структуры реакционной среды или условий проведения синтеза можно добиться того, что такие продукты станут основными.²⁹⁶ В отличие от первичного «быстрого» изотропного роста, особенно на начальном этапе, анизотропный рост является вторичным, «медленным». В его основе лежат процессы, аналогичные оствальдовскому созреванию осадков. Классическая теория старения осадков базируется на теории электролитической диссоциации, в соответствии с которой предполагается транспорт вещества от одной частицы к другой за счет выхода свободных ионов в объем растворителя. Для металлических частиц процесс такого типа невозможен. Даже сольватированные атомы металла из-за избытка энергии не способны переноситься через объем растворителя. В то же время практически во всех литературных источниках, описывающих получение несферических наночастиц металлов, указывается, что в его основе лежат медленные, кинетически контролируемые, трансформации. В большинстве случаев несферические частицы образуются в результате двухстадийного синтеза: сначала быстро формируются «первичные» (зародышевые) частицы, которые затем превращаются в более крупные геометрически анизотропные структуры. Факторы, способствующие анизотропному росту, подробно рассмотрены в обзоре¹¹.

На основе анализа многочисленных экспериментальных данных можно сформулировать гипотезу, описывающую вторичные процессы роста и структурирования наночастиц. На начальных стадиях роста в конденсированной среде формируются малые металлические кластеры с повышенной реакционной способностью. Быстрый рост продолжается до тех пор, пока энергетические и кинетические характеристики этого процесса не станут сопоставимыми с аналогичными характеристиками конкурентного ему взаимодействия поверхностных атомов с компонентами окружающей среды. В результате такого быстрого роста формируется золь зародышевых наночастиц, содержащих как несовершенный металлический остов, так и рыхлый поверхностный слой. Структура металлического остова имеет множество дефектов и способна к самоорганизации за счет кристаллизации внутреннего объема и сегрегации поверхностных слоев. В ходе такого рода кристаллизации — сегрегации возможны отрыв кластерных фрагментов от менее структурированной наночастицы и их перенос через объем к другой структурированной наночастице.

VI. Структура и динамика изменений поверхностного слоя металлических наночастиц

Такие характеристики металлических наночастиц, как гидрофильность — гидрофобность, сорбционная емкость, положение максимума поглощения поверхностного плазмонного резонанса, гигантское комбинационное рассеяние электромагнитного излучения, зависят от химического состава и структуры поверхности. В конденсированной среде не существует «голых» наночастиц, не имеющих на своей поверхности слоя адсорбированных компонентов окружающей среды. Состав и структура этого слоя непосредственно влияют на средний размер частиц. Чем сильнее взаимодействие поверхностных атомов с адсорбированными (хемосорбированными) компонентами конденсированной фазы, окружающей наночастицу, или чем выше активационный барьер взаимо-

действий, разрушающих структуру поверхностного слоя, тем меньше размер частиц, при котором образуется устойчивая коллоидная система.

Под поверхностным слоем следует понимать не только слой атомов на поверхности наночастицы, но и сорбированный (хемосорбированный) слой вещества конденсированной среды. Составляющие поверхностного слоя нельзя рассматривать отдельно; слой представляет собой качественно новое образование, отличающееся по структуре и свойствам как от металлического остова, так и от конденсированной среды.

1. Изменение поверхностного слоя металлических наночастиц во время синтеза

Частицы металла нанометровых размеров, покрытые адсорбированным слоем, представляют собой метастабильную систему. Эта система отвечает не глобальному, а лишь локальному минимуму энергии, для преодоления которого недостаточно тепловых колебаний при данной температуре. Для такого рода коллоидных систем существуют два механизма стабилизации: электростатический и стерический. В процессе коагуляции двух частиц должен быть преодолен соответствующий барьер. На практике эти два механизма в чистом виде реализуются довольно редко. В их основе лежит физическая адсорбция компонентов, препятствующих коагуляции. Порядок величины энергии находится на уровне взаимодействий Ван-дер-Ваальса. В реальной системе компоненты адсорбированного слоя способны образовывать ковалентные и координационные связи с поверхностными атомами, но даже в случае формального отсутствия таких связей вклад хемосорбции весьма значителен. Молекула адсорбата в одних условиях может быть электронейтральной, а в других — заряженной, неподеленная электронная пара функциональной группы может переходить на вакантные орбитали атома металла, формируя комплекс. В результате механизм стабилизации конечной системы оказывается смешанным, и выделить из него ту или иную составляющую невозможно.

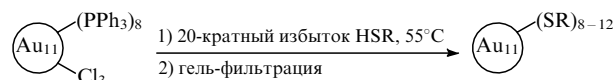
В металлической наночастице размером ≤ 1 нм поверхностного слоя как такового не существует. Геометрический размер частицы соответствует размеру 2–3 элементарных ячеек. Взаимодействия поверхностных атомов с компонентами окружающей среды в этой области размеров аналогичны взаимодействиям индивидуальных кластерных металлоорганических и металлокомплексных соединений. Для получения устойчивых систем в данном интервале размеров металлического остова необходимо наличие достаточно сильного взаимодействия между атомами металла и молекулами окружающей среды. Авторы большинства работ, в которых описаны такие объекты, вводили в состав исходной реакционной среды соединения, имеющие достаточно высокое сродство к металлам. Чаще всего такими соединениями являются фосфины (наиболее часто — трифенилфосфин) и ω -тиольные производные различных классов органических соединений.

В ряде работ (см.^{13, 205, 206, 216, 218, 235, 297–299}) указан стехиометрический состав кластерных соединений, содержащих от 7 до 923 атомов металла. Однако следует отметить, если авторами не приведены доказательства точного состава металлического остова, такие как рентгеноструктурные данные или масс-спектры, то указанные значения надо воспринимать как ориентировочные. Тем не менее такая информация содержит экспериментальные, а не расчетные данные о

зависимости размеров частиц от числа атомов, составляющих остова, поэтому может представлять определенную ценность.

Поверхностные атомы наночастиц Au_{11} размером 1.5 нм способны к формированию поверхностных донорно-акцепторных связей и к лигандному обмену.^{205, 299} Реакции лигандного обмена $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_3$ и ω -функционализированных тиолов представлены на схеме 4. В то же время эти объекты обладают свойствами, характерными для традиционных коллоидных частиц, имеющих поверхностный слой с присущей ему гидрофильностью — гидрофобностью.

Схема 4



Гидрофобные: $\text{R} = n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n = 3, 6, 8, 12, 16, 18$), $4\text{-HOC}_6\text{H}_4$, $4\text{-MeC}_6\text{H}_4$, $4\text{-PhC}_6\text{H}_4$;

гидрофильные: $\text{R} = (\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ ($n = 1, 2, 6, 11$), $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ($n = 2, 3$), $(\text{CH}_2)_2\text{N}^+\text{Me}_3\text{Cl}^-$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{N}^+\text{Me}_3\text{Cl}^-$ ($n = 2, 3$), $(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3^-\text{Na}^+$.

Авторами работы²⁹⁹ описаны электронейтральные заряженные кластеры золота состава $\text{Au}_{25}\text{SR}_{18}$. В статье³⁰⁰ приведены масс-спектральные данные для этих же объектов, полученных методом лазерной ионизации при десорбции (Laser Desorption Ionization). В масс-спектрах присутствуют пики, которые соответствуют кластерам, содержащим не только 25, но и 22, 23, 27 и 29 атомов золота. Даже если под действием лазерного излучения возможно разрушение металлического остова при десорбции, то его наращивание маловероятно. Скорее всего, авторы публикаций^{299, 300} в ходе синтеза получили набор металлических кластеров, которые имели середину распределения, соответствующую Au_{25} .

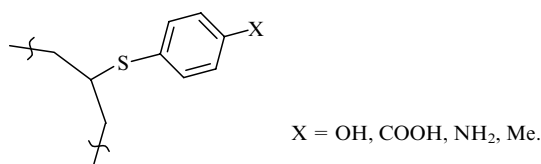
2. Конкуренционные процессы на поверхности наночастиц

При возникновении условий протекания конкурентных процессов в реальной системе преимущественно происходит процесс, дающий максимальное снижение поверхностной энергии. По разности энергий, возникающей вследствие стабилизации, процессы можно выстроить в следующий ряд: классическое ковалентное взаимодействие > донорно-акцепторное взаимодействие > электростатическое взаимодействие.

Образование ковалентных связей между поверхностными атомами и функциональными группами модификатора приводит к образованию устойчивых систем с наименьшим средним размером частиц. Донорно-акцепторные взаимодействия электронной пары функциональной группы модификатора с вакантными орбиталями поверхностных атомов могут приводить к формированию устойчивых коллоидов, но большего размера, чем при ковалентном взаимодействии. При конкуренции электростатической и донорно-акцепторной стабилизации в сопоставимых условиях меньший размер частиц будет в последнем случае. Получив коллоидную систему с использованием модификатора с меньшим значением (по абсолютной величине) понижения поверхностной энергии, в дальнейшем можно заменить поверхностный слой соединением, дающим лучшую стабилизацию. Однако следует иметь в виду, что такой процесс носит необратимый характер.

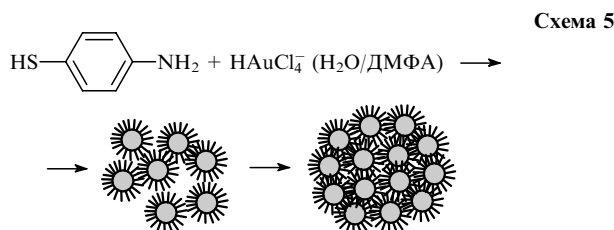
3. Химическое модифицирование поверхности наночастиц

Путем введения в состав исходной реакционной смеси стабилизирующего агента с функциональной группой, имеющей высокое сродство к металлу («якорную» группу), можно в одну стадию получить функционализированные металлические наночастицы. Чаще всего в качестве «якорной» используют тиольную группу. Кроме нее молекула стабилизатора содержит целевую функциональную группу, впоследствии определяющую природу поверхности наночастицы. Фрагмент поверхности наночастицы золота, модифицированного короткими ароматическими тиолами,²²³ схематически можно представить следующим образом:



Авторами публикации²²³ синтезированы наночастицы золота, функционализированные тиофенолами. Использование тиофенольной «якорной» группы определяет средний размер частиц, практически одинаковый во всех экспериментах.

Природа внешней функциональной группы может влиять на процессы агломерации или самоорганизации наночастиц. При повышении концентрации *n*-аминотиофенола в исходной реакционной смеси происходит более плотная прививка модификатора на поверхности. Это повышает вероятность координации металлических наночастиц по внешним аминогруппам. В результате частицы с более высокой плотностью прививки формируют трехмерные агломераты (схема 5).²³⁵



Монослой стабилизатора при достаточно длинных молекулах представляет собой слабо упорядоченное образование с высокой лабильностью концевых функциональных групп (рис. 5).²¹⁷ В отличие от короткоцепочечных модификаторов типа *n*-аминотиофенола, в которых положение концевой функциональной группы довольно жестко фиксировано за счет фенильных фрагментов, положение концевых гидроксильных групп больше напоминает то, что реализуется для полимерной молекулы в растворе, когда не существует жесткой привязки к поверхности наночастицы.

Состав и структура поверхностного слоя могут сказываться и на медленных процессах реструктуризации, происходящих в металле. Авторами работы⁹⁵ описано влияние поверхностного слоя на геометрию частиц серебра. Исходный коллоид, содержащий наночастицы серебра, поверхностно стабилизированные цитратом натрия, способен к вторичной трансформации как в сферические, так и в плоские треугольные частицы. Предполагаемая модель трансформации

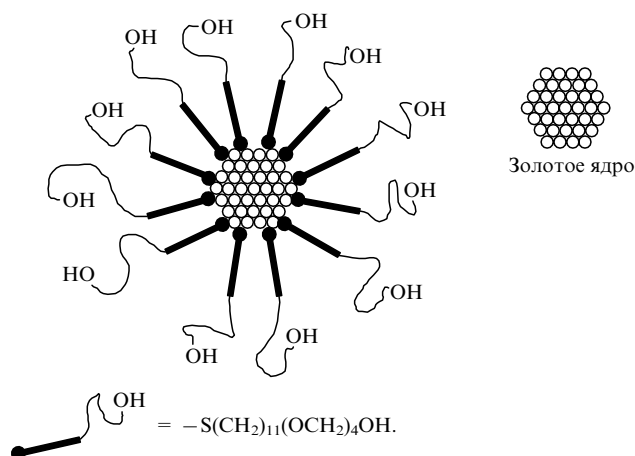
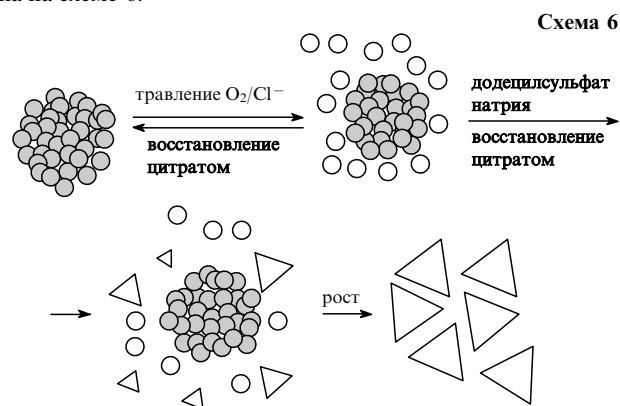


Рис. 5. Схематическое изображение наночастицы золота, стабилизированной монослоем 1-меркапто-1,1-(ω-гидрокситетраэтиленгликоля).²¹⁷

ции сферических наночастиц серебра в нанопризмы представлена на схеме 6.⁹⁵



Молекулы модификатора, содержащие в своем составе достаточно длинные углеводородные заместители, способны образовывать мицеллоподобные структуры. В работе³⁰¹ описана координация поли(3-гексилтиофена) на наночастицах серебра, поверхностно стабилизированных гексадециламином. Неполарные фрагменты гексильных фрагментов политиофена образуют упаковку с гексадекановыми заместителями амина (схема 7).

Внешние функциональные группы модификатора способны формировать комплексы с катионами переходных металлов. Таким образом образуются кластерные структуры, базисным компонентом которых являются металлические наночастицы. Получение димеров наночастиц золота за счет комплексообразования функциональных групп модификатора поверхности с ионами металлов иллюстрирует схема 8.³⁰²

В работе³⁰² описан пример получения такого рода кластеров. Принципиально важным вопросом при этом является плотность прививки модификатора. При достаточно плотной прививке возможно формирование агрегатов наночастиц за счет многоцентрового комплексообразования, приводящего к цепочкам или даже к трехмерным агрегатам наночастиц, что и наблюдается на микрофотографиях, приведенных авторами работы³⁰². Вместе с тем, изменяя concentra-

Схема 7

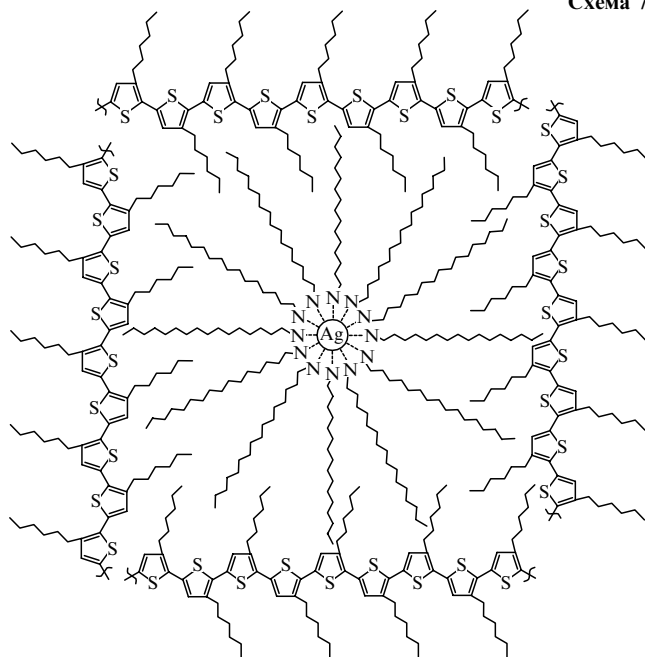
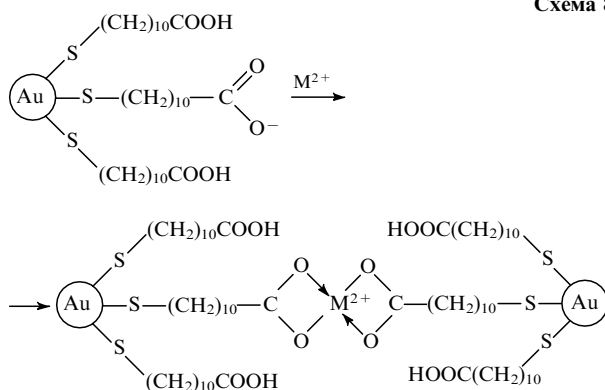


Схема 8



M = Pb, Cd, Hg.

ции и соотношения компонентов, можно управлять процессом кластеризации наночастиц, в нужный момент формировать или разрушать ассоциаты.

VII. Заключение

Резкое увеличение числа работ в области синтеза и практического использования металлических наночастиц, наблюдающееся в последнее десятилетие, обусловлено в основном двумя причинами:

— появлением новых методов исследования, позволяющих контролировать процессы и формулировать механизмы как роста остова наночастицы, так и последовательной трансформации поверхностного слоя;

— расширением областей практического использования наночастиц металлов, стимулируемым всеобщим вниманием к нанотехнологиям.

В настоящее время металлические наночастицы рассматривают как перспективные объекты в нескольких прикладных областях. В медицине и фармакологии они представляют интерес в качестве платформы (носителя, матрицы) для иммобилизации лекарственных препаратов, включая на-

правленный транспорт лекарств. Интенсивно исследуется возможность реализации синергетического биологического действия наночастиц и привитого к их поверхности препарата. Первоочередными проблемами в этом направлении являются механизм взаимодействия наночастиц с клетками, проникновение наночастиц через гематоэнцефалический и другие барьеры в организме. Возникает новая область науки — нанотоксикология.

Другое направление прикладных исследований наночастиц, связанное с медициной, — экспрессный лабораторный анализ биологических жидкостей. Применение наночастиц в этой области позволяет повысить селективность определения аналита и снизить предел обнаружения. В качестве агентов, стабилизирующих наночастицы, можно использовать разнообразные высокоселективные и высокоспецифичные соединения-ловушки, применяемые в биохимическом анализе, в частности при установлении нуклеотидных последовательностей ДНК. Применения такого рода объектов на практике, особенно при разработке биосенсоров, на наш взгляд, весьма перспективно. Одним из актуальных направлений работы в рассматриваемой области, по-видимому, является использование аптамеров — олигонуклеотидов, характеризующихся исключительно высокой специфичностью к биомолекулам и многим органическим соединениям.

В ряде случаев применение наночастиц позволяет отказаться от ферментов, что весьма перспективно для клинического анализа. Широкое внедрение разрабатываемых методов в биомедицинскую диагностику сдерживают два обстоятельства — отсутствие коммерчески доступного набора наночастиц и психологический барьер, связанный с отсутствием опыта работы с наночастицами. Оба препятствия можно преодолеть, и «наночастичные» методы могут стать серьезным дополнением классических биохимических методов.

Наночастицы металлов привлекают пристальное внимание материаловедов. Наполнение металлических и неметаллических матриц наночастицами позволяет получать композиционные материалы с уникальными свойствами. Кластеры наночастиц перспективны для синтеза метаматериалов, они перспективны для практического использования материалов с нелинейными оптическими свойствами, в качестве подложек для получения эффекта гигантского комбинационного рассеяния.

Появляются публикации, авторы которых используют металлические наночастицы в качестве носителей для иммобилизованных металлокомплексных катализаторов, что, с одной стороны, упрощает задачу отделения катализатора от продукта реакции, а с другой — дает принципиальную возможность добиться синергизма каталитического действия привитого комплекса и поверхности наночастицы.

Однако для успешного решения всех перечисленных, а также и не упомянутых здесь задач необходимо уметь получать стабильные и концентрированные золи металлов как в водных, так и в органических средах, регулировать гидрофильно-липофильный баланс, направленно синтезировать наночастицы с максимально узким распределением по размерам, а также частицы несферической формы.

Приведенный в настоящем обзоре анализ литературы показал, что ни один из методов синтеза не позволяет получать «голые» металлические наночастицы в конденсированных средах. Поверхностный слой, неизбежно формирующийся во время синтеза, оказывает существенное, а в ряде случаев определяющее влияние на свойства материала.

Поэтому без понимания природы взаимодействий в поверхностном слое, его трансформаций невозможна разработка эффективных методов синтеза металлических наночастиц управляемого размера и формы, обладающих необходимыми сорбционными оптическими, антибактериальными и другими свойствами.

Анализ литературных данных также показал, что кроме процессов, связанных непосредственно с формированием дисперсий наночастиц в конденсированных средах, возможно протекание вторичных процессов роста, упорядочения структуры, изменения геометрии частиц. Понимание их природы, а также знание термодинамических и кинетических характеристик позволяет предсказывать параметры поверхностного слоя, такие как форма, размер, структура и устойчивость.

В настоящее время в области препаративного синтеза металлических наночастиц четко выделяются несколько направлений развития:

— классический синтез наночастиц, связанный с восстановлением иона металла, в пространственно-ограниченных средах; используя этот метод, можно получать наночастицы, обладающие анизотропией формы;

— применение для восстановления ионов металлов органических и биоорганических восстановителей; сочетание мягкого восстановления органическими соединениями с возможностью формирования супрамолекулярных структур, связанное с наличием в реакционной среде координирующих веществ полимерной природы, позволяет в ряде случаев получать биосовместимые материалы, синтез которых классическими методами затруднен;

— использование биотехнологических методов (восстановление *in vitro*) для целевого получения металлических наночастиц; достижения в области генной инженерии позволяют производить и выращивать штаммы микроорганизмов, способных к восстановлению ионов металлов (в том числе и тяжелых) в мягких условиях с достаточной производительностью;

— развитие синтетических методов с химическим модифицированием поверхности металлических наночастиц.

Последнее направление требует усилий не меньших, а иногда существенно больших, чем непосредственно синтез. Наночастицы, получаемые непосредственно после синтеза, в практических приложениях довольно редко используют напрямую; как правило, они последовательно (слой за слоем) подвергаются химическому модифицированию. В результате конечный продукт представляет собой довольно сложный объект, включающий в себя металлическое ядро и систему привитых слоев модификатора.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-03-00511а).

Литература

1. R.J.White, R.Luque, V.L.Budarin, J.H.Clark, D.J.Macquarrie. *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 481 (2009)
2. P.Coussot. *Soft Matter*, **3**, 528 (2007)
3. P.Colomban. *J. Nano Res.*, **8**, 109 (2009)
4. С.П.Губин. *Химия кластеров*. Наука, Москва, 1987
5. *Physics and Chemistry of Small Clusters. (NATO ASI Ser., C. Vol. 158)*. (Eds P.Jena, B.K.Rao, S.N.Khanna). Plenum, New York, 1987
6. *Metal Clusters*. (Ed. M.Moskovits). Wiley, New York, 1986
7. С.П.Губин, Г.Ю.Юрков, Н.А.Катаева. *Наночастицы благородных металлов и материалы на их основе*. Алфа-2000, Москва, 2006
8. K.J.Klabunde. *Chemistry of Free Atoms and Particles*. Academic Press, New York, 1980
9. Ю.И.Петров. *Физика малых частиц*. Наука, Москва, 1982
10. Ю.И.Петров. *Кластеры и малые частицы*. Наука, Москва, 1982
11. Ю.А.Крутяков, А.А.Кудринский, А.Ю.Оленин, Г.В.Лисичкин. *Успехи химии*, **77**, 242 (2008) [*Russ. Chem. Rev.*, **77**, 233 (2008)]
12. Г.К.Вертелов, А.Ю.Оленин, Г.В.Лисичкин. *Журн. аналит. химии*, **62**, 903 (2007)
13. M.N.Vargaftik, V.P.Zagorodnikov, I.P.Stolarov, I.I.Moiseev, D.I.Kochubey, V.A.Likholobov, A.L.Chuvilin, K.I.Zamaraev. *J. Mol. Catal.*, **53**, 315 (1989)
14. I.I.Moiseev, M.N.Vargaftik. *New J. Chem.*, **22**, 1217 (1998)
15. Y.Volokitin, J.Sinzig, L.J.De Jongh, M.N.Vargaftik, G.Schmidt, I.I.Moiseev. *Nature (London)*, (384), 621 (1996)
16. L.C.Courrol, F.R.de Oliveira Silva, L.A.Gomes. *Colloids Surf. A*, **305**, 54 (2007)
17. Y.-Y.Cao, X.-Z.Dong, N.Takeyasu, T.Tanaka, Z.-S.Zhao, X.-M.Duan, S.Kawata. *Appl. Phys. A*, **96**, 453 (2009)
18. G.Machado, M.M.Bepu, A.F.Feil, C.A.Figueroa, R.R.B.Correia, S.R.Teixeira. *J. Phys. Chem. C*, **113**, 19005 (2009)
19. Y.Battie, N.Destouches, L.Bois, F.Chassagneux, A.Tishchenko, S.Parola, A.Boukenter. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 8679 (2010)
20. S.Scire, C.Crisafulli, S.Giuffrida, C.Mazza, P.M.Riccobene, A.Pistone, G.Ventimiglia, C.Bongiorno, C.Spinella. *Appl. Catal. A*, **367**, 138 (2009)
21. M.R.Karim, K.T.Lim, C.J.Lee, T.I.Bhuiyan, H.J.Kim, L.-S.Park, M.S.Lee. *J. Polym. Sci.*, **45**, 5741 (2007)
22. M.Harada, Y.Kimura, K.Saijo, T.Ogawa, S.Isoda. *J. Colloid Interface Sci.*, **339**, 373 (2009)
23. M.Harada, K.Saijo, N.Sakamoto, K.Ito. *J. Colloid Interface Sci.*, **343**, 423 (2010)
24. M.Harada, C.Kawasaki, K.Saijo, M.Demizu, Y.Kimura. *J. Colloid Interface Sci.*, **343**, 537 (2010)
25. J.-P.Malval, M.Jin, L.Balan, R.Schneider, D.-L.Versace, H.Chaumeil, A.Defoin, O.Soppera. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 10396 (2010)
26. R.Sato-Berru, R.Redon, A.Vazquez-Olmos, J.M.Saniger. *J. Raman Spectrosc.*, **40**, 376 (2009)
27. L.Qiu, J.Franc, A.Rewari, D.Blanc, K.Saravanamuttu. *J. Mater. Chem.*, **19**, 373 (2009)
28. S.Yang, Y.Wang, Q.Wang, R.Zhang, B.Ding. *Colloids Surf. A*, **301**, 174 (2007)
29. M.Harada, K.Okamoto, M.Terazima. *J. Colloid Interface Sci.*, **332**, 373 (2009)
30. S.-A.Dong, S.-P.Zhou. *Mater. Sci. Eng. B*, **140**, 153 (2007)
31. S.Giuffrida, L.L.Costanzo, G.Ventimiglia, C.Bongiorno. *J. Nanopart. Res.*, **10**, 1183 (2008)
32. M.Harada, K.Saijo, N.Sakamoto, H.Einaga. *Colloids Surf., A*, **345**, 41 (2009)
33. M.Harada, K.Saijo, N.Sakamoto. *Colloids Surf., A*, **349**, 176 (2009)
34. M.Harada, Y.Inada. *Langmuir*, **25**, 6049 (2009)
35. R.Karimzadeh, N.Mansour. *Opt. Laser Technol.*, **42**, 783 (2010)
36. A.Pyatenko, K.Shimokawa, M.Yamaguchi, O.Nishimura, M.Suzuki. *Appl. Phys. A*, **79**, 803 (2004)
37. T.Tsuji, T.Kakita, M.Tsuji. *Appl. Surf. Sci.*, **206**, 314 (2003)
38. R.Brause, H.Moltgen. *Appl. Phys. B*, **75**, 711 (2002)
39. T.Tsuji, Y.Okazaki, T.Higuchi, M.Tsuji. *J. Photochem. Photobiol., A*, **183**, 297 (2006)
40. T.Tsuji, Y.Okazaki, M.Tsuji. *J. Photochem. Photobiol., A*, **194**, 247 (2008)
41. F.Mafune, J.-Y.Kohno, Y.Takeda, T.Kondow, H.Sawabe. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 9111 (2000)

42. F.Mafune, J.-Y.Kohno, Y.Takeda, T.Kondow, H.Sawabe. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 8333 (2000)
43. T.Tsuji, D.-H.Thang, Y.Okazaki, M.Nakanishi, Y.Tsuboi, M.Tsuji. *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 5224 (2008)
44. R.A.Ganeev, M.Baba, A.I.Ryasnyansky, M.Suzuki, H.Kuroda. *Opt. Commun.*, **240**, 437 (2004)
45. D.Werner, S.Hashimoto, T.Tomita, S.Matsuo, Y.Makita. *J. Phys. Chem. C*, **112**, 1321 (2008)
46. V.Amendola, S.Polizzi, M.Meneghetti. *Langmuir*, **23**, 6766 (2007)
47. G.A.Shafeev, E.Freysz, F.Bozon-Verduraz. *Appl. Phys. A*, **78**, 307 (2004)
48. E.Jimenez, K.Abderrafi, J.Martinez-Pastor, R.Abargues, J.L.Valdes, R.Ibanez. *Superlattices Microstruct.*, **43**, 487 (2008)
49. E.Giorgetti, A.Giusti, F.Giammanco, P.Marsili, S.Laza. *Molecules*, **14**, 3731 (2009)
50. G.Compagnini, A.A.Scalisi, O.Puglisi. *J. Appl. Phys.*, **94**, 7874 (2003)
51. F.Mafune, J.-Y.Kohno, Y.Takeda, T.Kondow. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 4218 (2003)
52. A.V.Simakin, V.V.Voronov, N.A.Kirichenko, G.A.Shafeev. *Appl. Phys. A*, **79**, 1127 (2004)
53. H.Xu, K.S.Suslick. *ACS Nano*, **4**, 3209 (2010)
54. C.-H.Su, P.-L.Wu, C.-S.Yeh. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 14240 (2003)
55. K.Okitsu, Y.Mizukoshi, T.A.Yamamoto, Y.Maeda, Y.Nagata. *Mater. Lett.*, **61**, 3429 (2007)
56. K.Vinodgopal, Y.He, M.Ashokkumar, F.Grieser. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 3849 (2006)
57. T.Akita, T.Hiroki, S.Tanaka, T.Kojima, M.Kohyama, A.Iwase, F.Hori. *Catal. Today*, **131**, 90 (2008)
58. Y.Mizukoshi, T.Fujimoto, Y.Nagata, R.Oshima, Y.Maeda. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 6028 (2000)
59. P.S.S.Kumar, A.Manivel, S.Anandan, M.Zhou, F.Grieser, M.Ashokkumar. *Colloids Surf., A*, **356**, 140 (2010)
60. V.G.Pol, H.Grisaru, A.Gedanken. *Langmuir*, **21**, 3635 (2005)
61. A.Torreggiani, Z.Jurasekova, M.D'Angelantonio, M.Tamba, J.V.Garcia-Ramos, S.Sanchez-Cortes. *Colloids Surf., A*, **339**, 60 (2009)
62. Б.Г.Ершов, Е.А.Абхалимов, Н.Л.Сухов. *Химия высоких энергий*, **39**, 83 (2005)
63. D.Yu, X.Sun, J.Bian, Z.Tong, Y.Qian. *Physica E*, **23**, 50 (2004)
64. M.Rele, S.Kapoor, T.Mukherjee. *Mater. Res. Bull.*, **37**, 2275 (2002)
65. T.Tsuda, S.Seino, S.Kuwabata. *Chem. Commun.*, 6792 (2009)
66. H.J.Lee, J.H.Je, Y.Hwu, W.L.Tsai. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **199**, 342 (2003)
67. Б.Г.Ершов. *Химия высоких энергий*, **42**, 283 (2008)
68. K.Roy, S.Lahiri. *Anal. Chem.*, **80**, 7504 (2008)
69. T.G.Cárdenas, L.V.Vera, U.González, M.I.Navarro. *Mater. Res. Bull.*, **32**, 97 (1997)
70. F.Tian, K.J.Klabunde. *New J. Chem.*, **22**, 1275 (1998)
71. T.G.Cárdenas, G.M.González, C.E.Salgado, J.Morales, Z.H.Soto. *Mater. Res. Bull.*, **34**, 1911 (1999)
72. T.G.Cárdenas, C.R.Oliva. *Mater. Res. Bull.*, **33**, 1599 (1998)
73. A.Yu.Vasilkov, A.Yu.Olenin, E.F.Titova, V.A.Sergeev. *J. Colloid Interface Sci.*, **169**, 356 (1995)
74. В.А.Сергеев, А.Ю.Оленин, Е.Ф.Титова, А.С.Коган, А.Ю.Васильков. *Журн. физ. химии*, **66**, 1915 (1992)
75. М.А.Лунина, Ю.А.Новожилов. *Коллоид. журн.*, **31**, 467 (1969)
76. M.Sakamoto, M.Fujistuka, T.Majima. *J. Photochem. Photobiol. C*, **10**, 33 (2009)
77. A.Henglein, M.Giersig. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 9533 (1999)
78. Б.К.Зуев, Л.И.Кордонский, И.Л.Скрябин. *Журн. аналит. химии*, **46**, 1268 (1991)
79. А.с. 1551065 СССР; *Бюл. изобрет.*, (19), 245 (1992)
80. T.Tsuji, T.Mizuki, S.Ozono, M.Tsuji. *J. Photochem. Photobiol., A*, **206**, 134 (2009)
81. M.F.Becker, J.R.Brock, H.Cai, D.E.Henneke, J.W.Keto, J.Lee, W.T.Nickols, H.D.Clicksman. *Nanostruct. Mater.*, **10**, 853 (1998)
82. M.Ullmann, S.K.Friedlander, A.Schmidt-Ott. *J. Nanopart. Res.*, **4**, 499 (2002)
83. W.T.Nichols, G.Malyavanatham, D.E.Henneke, D.T.O'Brien, M.F.Becker, J.W.Keto. *J. Nanopart. Res.*, **4**, 423 (2002)
84. S.Kawabata, Y.Naono, Y.Taguchi, S.H.Huh, A.Nakajima. *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 6690 (2007)
85. P.Ayyub, R.Chandra, P.Taneja, A.K.Sharma, R.Pinto. *Appl. Phys. A*, **73**, 67 (2001)
86. М.Московитц, Г.Озин. В кн. *Криохимия*. (Под ред. Г.Б.Сергеева). Мир, Москва, 1979
87. *Chemistry and Physics of Matrix Isolated Species*. (Eds L.Andrews, M.Moskovits). North-Holland, Amsterdam, 1989
88. G.A.Ozin, H.Huber, S.A.Mitchell. *Inorg. Chem.*, **18**, 2932 (1979)
89. S.E.Kondakov, A.Yu.Olenin, V.V.Smirnov. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **104**, 369 (1995)
90. А.Ю.Оленин, С.Э.Кондаков, В.В.Смирнов, А.Ю.Васильков. *Неорг. матер.*, **31**, 800 (1995)
91. N.Drogat, R.Granet, V.Sol, P.Krausz. *Nanoscale Res. Lett.*, **5**, 566 (2010)
92. M.Kumarn, G.B.Reddy. *Physica E*, **42**, 1940 (2010)
93. M.Maillard, P.Huang, L.Brus. *Nano Lett.*, **3**, 1611 (2003)
94. J.Liu, J.-B.Lee, D.-H.Kim, Y.Kim. *Colloids Surf., A*, **302**, 276 (2007)
95. J.Yang, Q.Zhang, J.Y.Lee, H.-P.Too. *J. Colloid Interface Sci.*, **308**, 157 (2007)
96. J.Dai, M.L.Brueening. *Nano Lett.*, **2**, 497 (2002)
97. T.Maneerung, S.Tokura, R.Rujiravanit. *Carbohydr. Polym.*, **72**, 43 (2008)
98. I.A.Wani, S.Khatoun, A.Ganguly, J.Ahmed, A.K.Ganguli, T.Ahmad. *Mater. Res. Bull.*, **45**, 1033 (2010)
99. P.M.M.da Silva, C.V.Franco, M.C.Baldin, L.Rodrigues, T.Barichello, G.D.Savi, L.F.Bellato, M.A.Fiori, L.da Silva. *Mater. Sci. Eng. C*, **29**, 647 (2009)
100. D.Seo, W.Yoon, S.Park, Jih.Kim, Jon.Kim. *Colloids Surf., A*, **313–314**, 158 (2008)
101. Y.Xie, R.Ye, H.Liu. *Colloids Surf., A*, **279**, 175 (2006)
102. M.O.E.Ahmed, C.Li, W.K.Leong. *J. Organomet. Chem.*, **692**, 3474 (2007)
103. J.Xu, X.Han, H.Liu, Y.Hu. *Colloids Surf., A*, **273**, 179 (2006)
104. L.Rivas, S.Sanchez-Cortes, J.V.Garcia-Ramos, G.Morcillo. *Langmuir*, **17**, 5774 (2001)
105. S.L.Smitha, K.M.Nissamudeen, D.Philip, K.G.Gopchandran. *Spectrochim. Acta, Part A*, **71**, 186 (2008)
106. X.Dong, X.Ji, H.Wu, L.Zhao, J.Li, W.Yang. *J. Phys. Chem. C*, **113**, 6573 (2009)
107. J.-Q.Hu, Q.Chen, Z.-X.Xie, G.-B.Han, R.-H.Wang, B.Ren, Y.Zhang, Z.-L.Yang, Z.-Q.Tian. *Adv. Funct. Mater.*, **74**, 183 (2004)
108. Z.S.Pillai, P.V.Kamat. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 945 (2004)
109. В.В.Татарчук, А.И.Булавченко, И.А.Дружинина. *Журн. неорг. химии*, **51**, 1949 (2006)
110. З.Р.Ульберг, В.И.Подольская, Е.Ю.Войтенко, Н.И.Грищенко, Л.Н.Якубенко. *Коллоид. журн.*, **72**, 70 (2010)
111. S.L.-C.Hsu, R.-T.Wu. *Mater. Lett.*, **61**, 3719 (2007)
112. J.-S.Chang, Y.-P.Lee, R.-C.Wang. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 5591 (2007)
113. S.E.Skrabalak, B.J.Wiley, M.Kim, E.V.Formo, Y.Xia. *Nano Lett.*, **8**, 2077 (2008)
114. X.Wang, Y.Chen. *Mater. Lett.*, **62**, 4366 (2008)
115. K.-S.Chou, C.-Y.Ren. *Mater. Chem. Phys.*, **64**, 241 (2000)
116. A.-T.Le, L.T.Tam, P.D.Tam, P.T.Huy, T.Q.Huy, N.V.Hieu, A.A.Kudrinskiy, Yu.A.Krutyakov. *Mater. Sci. Eng. C*, **30**, 910 (2010)
117. Y.Yin, Z.-Y.Li, Z.Zhong, B.Gates, Y.Xia, S.Venkateswaran. *J. Mater. Chem.*, **12**, 522 (2002)

118. V.K.Sharma, R.A.Yngard, Y.Lin. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **145**, 83 (2009)
119. S.Sangsuk. *Mater. Lett.*, **64**, 775 (2010)
120. A.Panaček, M.Kolář, R.Večeřová, R.Prucek, J.Soukupová, V.Kryštof, P.Hamal, R.Zbořil, L.Kvítek. *Biomaterials*, **30**, 6333 (2009)
121. A.Niu, Y.Han, J.Wu, N.Yu, Q.Xu. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 12728 (2010)
122. M.A.Pérez, R.Moiraghi, E.A.Coronado, V.A.Macagno. *Cryst. Growth Des.*, **8**, 1377 (2008)
123. R.Patakfalvi, Z.Viranyi, I.Dekany. *Colloid Polym. Sci.*, **283**, 299 (2004)
124. R.Patakfalvi, I.Dékány. *J. Therm. Anal. Cal.*, **79**, 587 (2005)
125. S.T.Gentry, S.J.Fredericks, R.Krchnavek. *Langmuir*, **25**, 2613 (2009)
126. S.H.Kim, B.S.Choi, K.Kang, Y.-S.Choi, S.I.Yang. *J. Alloys Compd.*, **433**, 261 (2007)
127. M.Tsuji, Y.Nishizawa, K.Matsumoto, N.Miyamae, T.Tsuji, X.Zhang. *Colloids Surf. A*, **293**, 185 (2007)
128. M.Tsuji, K.Matsumoto, N.Miyamae, T.Tsuji, X.Zhang. *Cryst. Growth Des.*, **7**, 311 (2007)
129. B.Wiley, Y.Sun, Y.Xia. *Langmuir*, **21**, 8077 (2005)
130. Y.Sun, B.Mayers, T.Herrick, Y.Xia. *Nano Lett.*, **3**, 955 (2003)
131. B.Wiley, Y.Sun, Y.Xia. *Acc. Chem. Res.*, **40**, 1067 (2007)
132. M.Tsuji, K.Matsumoto, P.Jiang, R.Matsuo, X.-L.Tang, K.S.N.Kamarudin. *Colloids Surf., A*, **316**, 266 (2008)
133. C.Chen, L.Wang, H.Yu, G.Jiang, Q.Yang, J.Zhou, W.Xiang, J.Zhang. *Mater. Chem. Phys.*, **107**, 13 (2008)
134. A.Gautam, G.P.Singh, S.Ram. *Synth. Met.*, **157**, 5 (2007)
135. Q.Zhang, J.Xie, J.Yang, J.Y.Lee. *ACS Nano*, **3**, 139 (2009)
136. J.Jiu, K.Murai, D.Kim, K.Kim, K.Suganuma. *Mater. Chem. Phys.*, **114**, 333 (2009)
137. J.Jiu, K.Murai, K.Kim, K.Suganuma. *J. Mater. Sci.*, **21**, 713 (2010)
138. P.-Y.Silvert, R.Herrera-Urbina, N.Duvauchelle, V.Vijayakrishnan, K.Tekaia-Elhsissen. *J. Mater. Chem.*, **6**, 573 (1996)
139. P.-Y.Silvert, R.Herrera-Urbina, K.Tekaia-Elhsissen. *J. Mater. Chem.*, **7**, 293 (1997)
140. C.Chen, L.Wang, G.Jiang, Q.Yang, J.Wang, H.Yu, T.Chen, C.Wang, X.Chen. *Nanotechnology*, **17**, 466 (2006)
141. Y.-C.Lu, K.-S.Chou, M.Nogami. *Mater. Chem. Phys.*, **116**, 1 (2009)
142. B.J.Wiley, Y.Chen, J.M.McLellan, Y.Xiong, Z.-Y.Li, D.Ginger, Y.Xia. *Nano Lett.*, **7**, 1032 (2007)
143. I.Pastoriza-Santos, L.M.Liz-Marzán. *Pure Appl. Chem.*, **72**, 83 (2000)
144. X.He, X.Zhao, Y.Chen, J.Feng, Z.Sun. *J. Solid State Chem.*, **180**, 2262 (2007)
145. R.Patakfalvi, D.Diaz, D.Velasco-Arias, G.Rodriguez-Gattorno, P.Santiago-Jacinto. *Colloid Polym. Sci.*, **286**, 67 (2008)
146. I.Pastoriza-Santos, L.M.Liz-Marzán. *Langmuir*, **15**, 948 (1999)
147. M.Tsuji, Y.Maeda, S.Hikino, H.Kumagai, M.Matsunaga, X.-L.Tang, R.Matsuo, M.Ogino, P.Jiang. *Cryst. Growth Des.*, **9**, 4700 (2009)
148. M.Tsuji, M.Ogino, R.Matsuo, H.Kumagai, S.Hikino, T.Kim, S.-H.Yoon. *Cryst. Growth Des.*, **10**, 296 (2010)
149. M.Giersig, I.Pastoriza-Santos, L.M.Liz-Marzán. *J. Mater. Chem.*, **14**, 607 (2004)
150. L.Zhang, X.Sun, Y.Song, X.Jiang, S.Dong, E.Wang. *Langmuir*, **22**, 2838 (2006)
151. A.K.Samal, T.S.Sreeprasad, T.Pradeep. *J. Nanopart. Res.*, **12**, 1777 (2010)
152. T.Yang, Z.Li, L.Wang, C.Guo, Y.Sun. *Langmuir*, **23**, 10533 (2007)
153. Z.Zhang, Y.Wu. *Langmuir*, **26**, 9214 (2010)
154. T.Yonezawa, T.Kunitake. *Colloids Surf., A*, **149**, 193 (1999)
155. S.Biggs, M.K.Chow, C.F.Zukoski, F.Grieser. *J. Colloid Interface Sci.*, **160**, 511 (1993)
156. S.Biggs, P.Mulvaney, C.F.Zukoski, F.Grieser. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 9150 (1994)
157. Y.Wang, L.Q.Chen, Y.F.Li, X.J.Zhao, L.Peng, C.Z.Huang. *Nanotechnology*, **21**, 305601 (2010)
158. C.E.Hoppe, M.Lazzari, I.Pardiñas-Blanco, M.A.López-Quintela. *Langmuir*, **22**, 7027 (2006)
159. B.G.Ershov, A.Henglein. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 10663 (1998)
160. Y.Z.Fu, G.C.Lai, J.R.Li. *J. Disp. Sci. Technol.*, **30**, 514 (2009)
161. D.V.Leff, L.Brandt, J.R.Heath. *Langmuir*, **12**, 4723 (1996)
162. J.R.Heath, C.M.Knobler, D.V.Leff. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 189 (1997)
163. S.Gomez, K.Philippot, V.Colliere, B.Chaudret, F.Senocq, P.Lecante. *Chem. Commun.*, **19**, 1945 (2000)
164. M.Singh, I.Sinha, M.Premkumar, A.K.Singh, R.K.Mandal. *Colloids Surf., A*, **359**, 88 (2010)
165. B.K.Park, S.Jeong, D.Kim, J.Moon, S.Lim, J.S.Kim. *J. Colloid Interface Sci.*, **311**, 417 (2007)
166. M.Diao, M.Yao. *Water Res.*, **43**, 5243 (2009)
167. D.-H.Chen, C.-H.Hsieh. *J. Mater. Chem.*, **12**, 2412 (2002)
168. K.-S.Chou, K.-C.Huang. *J. Nanopart. Res.*, **3**, 127 (2001)
169. M.Grzelczak, J.Perez-Juste, B.Rodríguez-Gonzalez, M.Spaso, I.Barsukov, M.Farle, L.M.Liz-Marzan. *Chem. Mater.*, **20**, 5399 (2008)
170. G.G.Couto, J.J.Klein, W.H.Schreiner, D.H.Mosca, A.J.A. de Oliveira, A.J.G.Zarbin. *J. Colloid Interface Sci.*, **311**, 461 (2007)
171. N.V.Long, N.D.Chien, T.Hayakawa, H.Hirata, G.Lakshminarayana, M.Nogami. *Nanotechnology*, **21**, 035605 (2010)
172. T.Herrick, J.Chen, Y.Xia. *Nano Lett.*, **4**, 2367 (2004)
173. J.Yang, T.C.Deivaraj, H.-P.Too, J.Y.Lee. *Langmuir*, **20**, 4241 (2004)
174. X.Liu, A.Wang, X.Yang, T.Zhang, C.-Y.Mou, D.-S.Su, J.Li. *Chem. Mater.*, **21**, 410 (2009)
175. L.Liu, T.Wei, X.Guan, X.Zi, H.He, H.Dai. *J. Phys. Chem. C*, **113**, 8595 (2009)
176. Y.Shin, A.Dohnalkova, Y.Lin. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 5985 (2010)
177. D.V.Radziuk, W.Zhang, D.Shchukin, H.Möhwald. *Small*, **6**, 545 (2010)
178. S.Link, Z.L.Wang, M.A.El-Sayed. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 3529 (1999)
179. I.Hussain, M.Brust, A.J.Papworth, A.I.Cooper. *Langmuir*, **19**, 4831 (2003)
180. M.Tsuji, R.Matsuo, P.Jiang, N.Miyamae, D.Ueyama, M.Nishio, S.Hikino, H.Kumagai, K.S.N.Kamarudin, X.-L.Tang. *Cryst. Growth Des.*, **8**, 2528 (2008)
181. A.Pal, S.Shah, S.Devi. *Colloids Surf., A*, **302**, 483 (2007)
182. D.-H.Chen, C.-J.Chen. *J. Mater. Chem.*, **12**, 1557 (2002)
183. C.-H.Kim, J.-S.Lim, M.-B.Choi, J.-K.Kim, H.-S.Yang, S.-J.Song. *J. Electrochem. Soc.*, **157**, E107 (2010)
184. K.Torigoe, Y.Nakajima, K.Esumi. *J. Phys. Chem.*, **97**, 8304 (1993)
185. A.K.Sra, T.D.Ewers, R.E.Schaak. *Chem. Mater.*, **17**, 758 (2005)
186. N.Chakroune, G.Viau, C.Ricolleau, F.Fiévet-Vincent, F.Fiévet. *J. Mater. Chem.*, **13**, 312 (2003)
187. X.-W.Wei, G.-X.Zhu, Y.-J.Liu, Y.-H.Ni, Y.Song, Z.Xu. *Chem. Mater.*, **20**, 6248 (2008)
188. C.Roychowdhury, F.Matsumoto, P.F.Mutolo, H.D.Abruna, F.J.DiSalvo. *Chem. Mater.*, **17**, 5871 (2005)
189. J.Guo, G.Sun, S.Sun, S.Yan, W.Yang, J.Qi, Y.Yan, Q.Xin. *J. Power Sources*, **168**, 299 (2007)
190. L.Li, Y.Xing. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 2803 (2007)
191. H.Huang, Q.Yuan, X.Yang. *Colloids Surf., B*, **39**, 31 (2004)
192. А.Ю.Оленин, Г.И.Романовская, Ю.А.Крутяков, Г.В.Лисичкин, Б.К.Зуев. *Докл. АН*, **419**, 508 (2008)

193. G.K.Vertelov, Yu.A.Krutyakov, O.V.Efremenkova, A.Yu.Olenin, G.V.Lisichkin. *Nanotechnology*, **19**, 355707 (2008)
194. Г.И.Романовская, А.Ю.Оленин, С.Ю.Васильева, Ю.А.Крутяков. *Докл. АН*, **422**, 339 (2008)
195. Г.И.Романовская, А.Ю.Оленин, Ю.А.Крутяков, С.Ю.Васильева, А.А.Кудринский, Г.В.Лисичкин. *Журн. аналит. химии*, **64**, 32 (2009)
196. A.A.Kudrinskiy, Yu.A.Krutyakov, A.Yu.Olenin, G.I.Romanovskaya, S.Yu.Vasilyeva, G.V.Lisichkin. *J. Fluoresc.*, **19**, 473 (2009)
197. С.Ю.Васильева, Г.И.Романовская, Ю.А.Крутяков, А.Ю.Оленин, В.И.Погонин, А.С.Коротков, Б.К.Зуев. *Журн. аналит. химии*, **64**, 1244 (2009)
198. Z.Wu, J.Suhan, R.Jin. *J. Mater. Chem.*, **19**, 622 (2009)
199. S.Chen, K.Kimura. *Langmuir*, **15**, 1075 (1999)
200. S.Chen, R.W.Murray. *Langmuir*, **15**, 682 (1999)
201. M.M.Oliveira, D.Ugarte, D.Zanchet, A.J.G.Zarbin. *J. Colloid Interface Sci.*, **292**, 429 (2005)
202. M.J.Hostetler, J.E.Wingate, C.-J.Zhong, J.E.Harris, R.W.Vachet, M.R.Clark, J.D.Londono, S.J.Green, J.J.Stokes, G.D.Wignall, G.L.Glish, M.D.Porter, N.D.Evans, R.W.Murray. *Langmuir*, **14**, 17 (1998)
203. M.G.Warner, S.M.Reed, J.E.Hutchison. *Chem. Mater.*, **12**, 3316 (2000)
204. S.Chen, K.Kimura. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 5397 (2001)
205. G.H.Woehrle, J.E.Hutchison. *Inorg. Chem.*, **44**, 6149 (2005)
206. G.H.Woehrle, M.G.Warner, J.E.Hutchison. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 9979 (2002)
207. W.Cheng, S.Dong, E.Wang. *Langmuir*, **19**, 9434 (2003)
208. A.Swami, A.Kumar, M.Sastry. *Langmuir*, **19**, 1168 (2003)
209. W.Zhang, X.Qiao, J.Chen. *Mater. Chem. Phys.*, **109**, 411 (2008)
210. K.Wikander, C.Petit, K.Holmberg, M.-P.Pileni. *Langmuir*, **22**, 4863 (2006)
211. А.Ю.Оленин, Ю.А.Крутяков, А.А.Кудринский, Г.В.Лисичкин. *Коллоид. журн.*, **70**, 71 (2008)
212. M.Hu, Y.Yamaguchi, T.Okubo. *J. Nanopart. Res.*, **7**, 187 (2005)
213. R.L.Letsinger, R.Elghanian, G.Viswanadham, C.A.Mirkin. *Bioconjugate Chem.*, **11**, 289 (2000)
214. T.G.Schaaff, R.L.Whetten. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 9394 (1999)
215. Y.-T.Tao, S.Pandiaraju, W.-L.Lin, L.-J.Chen. *Langmuir*, **14**, 145 (1998)
216. G.H.Woehrle, L.O.Brown, J.E.Hutchison. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 2172 (2005)
217. A.G.Kanaras, F.S.Kamounah, K.Schaumburg, C.J.Kiely, M.Brust. *Chem. Commun.*, **20**, 2294 (2002)
218. Y.Gao, N.Shao, X.C.Zeng. *ACS Nano*, **2**, 1497 (2008)
219. Y.-S.Shon, E.Cutler. *Langmuir*, **20**, 6626 (2004)
220. T.K.Sau, C.J.Murphy. *Langmuir*, **21**, 2923 (2005)
221. O.Lopez-Acevedo, J.Akola, R.L.Whetten, H.Grönbeck, H.Häkkinen. *J. Phys. Chem. C*, **113**, 5035 (2009)
222. K.Y.van Berkel, C.J.Hawker. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **48**, 1594 (2010)
223. S.R.Johnson, S.D.Evans, R.Brydson. *Langmuir*, **14**, 6639 (1998)
224. Z.M.Sui, X.Chen, L.Y.Wang, L.M.Xu, W.C.Zhuang, Y.C.Chai, C.J.Yang. *Physica E*, **33**, 308 (2006)
225. N.Ahmad, M.A.Malik, F.M.Al-Nowaiser, Z.Khan. *Colloids. Surf.*, **B**, **78**, 109 (2010)
226. S.Mandal, S.K.Arumugam, R.Pasricha, M.Sastry. *Bull. Mater. Sci.*, **28**, 503 (2005)
227. Z.Tan, H.Abe, M.Naito, S.Ohara. *J. Colloid Interface Sci.*, **348**, 289 (2010)
228. S.Mandal, A.Gole, N.Lala, R.Gonnade, V.Ganvir, M.Sastry. *Langmuir*, **17**, 6262 (2001)
229. H.-B.Yi, M.Diefenbach, Y.C.Choi, C.E.Lee, H.M.Lee, B.H.Hong, K.S.Kim. *Chem. – Eur. J.*, **12**, 4885 (2006)
230. G.N.Glavee, K.J.Klabunde, C.M.Sorensen, G.C.Hadjipanyis. *Langmuir*, **10**, 4726 (1994)
231. N.A.Dhas, H.Cohen, A.Gedanken. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 6834 (1997)
232. А.Ю.Оленин, Ю.А.Крутяков, Г.В.Лисичкин. *Рос. нанотехнол.*, **5**, 87 (2010)
233. M.Y.Han, C.H.Quek, W.Huang, C.H.Chew, L.M.Gan. *Chem. Mater.*, **11**, 1144 (1999)
234. S.-H.Jeon, P.Xu, N.H.Mack, L.Y.Chiang, L.Brown, H.-L.Wang. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 36 (2010)
235. J.Sharma, S.Mahima, B.A.Kakade, R.Pasricha, A.B.Mandale, K.Vijayamohan. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 13280 (2004)
236. J.Sharma, N.K.Chaki, S.Mahima, R.G.Gonnade, I.S.Mulla, K.Vijayamohan. *J. Mater. Chem.*, **14**, 970 (2004)
237. H.I.S.Nogueira, P.C.R.Soaes-Santos, S.M.G.Cruz, T.Trindade. *J. Mater. Chem.*, **12**, 2339 (2002)
238. T.Hasell, J.Yang, W.Wang, P.D.Brown, S.M.Howdle. *Mater. Lett.*, **61**, 4906 (2007)
239. J.M.de la Fuente, S.Penades. *Biochim. Biophys. Acta*, **1760**, 636 (2006)
240. K.B.Narayanan, N.Sakthivel. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **156**, 1 (2010)
241. V.C.Verma, R.N.Kharwar, A.C.Gange. *CAB Rev.*, **4**, 1 (2009)
242. P.Mohanpuria, N.K.Rana, S.K.Yadav. *J. Nanopart. Res.*, **10**, 507 (2008)
243. Ž.Krpetić, G.Scari, E.Caneva, G.Speranza, F.Porta. *Langmuir*, **25**, 7217 (2009)
244. G.S.Shekawat, V.Arya. *Adv. Mater. Res.*, **67**, 295 (2009)
245. S.S.Shankar, A.Ahmad, M.Sastry. *Biotechnol. Prog.*, **19**, 1627 (2003)
246. R.R.Naik, S.J.Stringer, G.Agarwal, S.E.Jones, M.O.Stone. *Nature Mater.*, **1**, 169 (2002)
247. M.M.Ganesh Babu, P.Gunasekaran. *Colloids Surf., B*, **74**, 191 (2009)
248. K.Kalimuthu, R.S.Babu, D.Venkataraman, M.Bilal, S.Gurunathan. *Colloids Surf., B*, **65**, 150 (2008)
249. N.Pugazhenthiran, S.Anandan, G.Kathiravan, N.Kannaian, U.Prakash, S.Crawford, M.Ashokkumar. *J. Nanopart. Res.*, **11**, 1811 (2009)
250. K.Kalishwaralal, V.Deepak, S.R.K.Pandian, M.Kottaisamy, S.BarathManiKanth, B.Kartikayan, S.Gurunathan. *Colloids Surf., B*, **77**, 257 (2010)
251. L.Sintubin, W.de Windt, J.Dick, J.Mast, D.van der Ha, W.Verstraete, N.Boon. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **84**, 741 (2009)
252. A.K.Jha, K.Prasad. *J. Biotechnol.*, **5**, 285 (2010)
253. M.F.Lengke, M.E.Fleet, G.Southam. *Langmuir*, **23**, 2694 (2007)
254. A.R.Shahverdi, S.Minaeian, H.R.Shahverdi, H.Jamalifar, A.-A.Nohi. *Proc. Biochem.*, **42**, 919 (2007)
255. S.Gurunathan, K.Kalishwaralal, R.Vaidyanathan, D.Venkataraman, S.R.K.Pandian, J.Muniyandi, N.Hariharan, S.H.Eom. *Colloids Surf., B*, **74**, 328 (2009)
256. K.Natarajan, S.Selvaraj, V.R.Murty. *Dig. J. Nanomater. Biostruct.*, **5**, 135 (2010)
257. R.Y.Parikh, S.Singh, B.L.V.Prasad, M.S.Patole, M.Sastry, Y.S.Shouche. *ChemBioChem*, **9**, 1415 (2008)
258. R.M.Slawson, E.M.Lohmeier-Vogel, H.Lee, J.T.Trevors. *BioMetals*, **7**, 30 (1994)
259. T.Klaus, R.Joerger, E.Olsson, C.-G.Granqvist. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **96**, 13611 (1999)
260. C.Haefeli, C.Franklin, K.Hardy. *J. Bacteriol.*, **158**, 389 (1984)
261. M.Gajbhiye, J.Kesharwani, A.Ingle, A.Gade, M.Rai. *Nanomedicine*, **5**, 382 (2009)
262. M.Saravanan, A.Nanda. *Colloids Surf., B*, **77**, 214 (2010)
263. V.C.Verma, R.N.Kharwar, A.C.Gange. *Nanomedicine*, **5**, 33 (2010)
264. N.Vigneshwaran, N.M.Ashtaputre, P.V.Varadarajan, R.P.Nachane, K.M.Paralikar, R.H.Balasubramanya. *Mater. Lett.*, **61**, 413 (2007)
265. K.C.Bhainsa, S.F.D'Souza. *Colloids Surf., B*, **47**, 160 (2006)
266. Z.R.Navazi, M.Pazouki, F.S.Halek. *Iran. J. Biotechnol.*, **8**, 56 (2010)

267. A.K.Gade, P.Bonde, A.P.Ingle, P.D.Marcato, N.Durán, M.K.Rai. *J. Biobased Mater. Bioenergy*, **2**, 243 (2008)
268. N.Durán, P.D.Marcato, O.L.Alves, G.I.De Souza, E.Esposito. *J. Nanobiotechnol.*, **3**, 1 (2005)
269. A.Ahmad, P.Mukherjee, S.Senapati, D.Mandal, M.I.Khan, R.Kumar, M.Sastry. *Colloids Surf., B*, **28**, 313 (2003)
270. M.H.El-Rafie, A.A.Mohamed, T.I.Shaheen, A.Hebeish. *Carbohydr. Polym.*, **80**, 779 (2010)
271. A.M.Fayaz, K.Balaji, P.T.Kalaichelvan, R.Venkatesan. *Colloids Surf., B*, **74**, 123 (2009)
272. A.M.Fayaz, K.Balaji, M.Girilal, P.T.Kalaichelvan, R.Venkatesan. *J. Agric. Food Chem.*, **57**, 6246 (2009)
273. P.Mukherjee, A.Ahmad, D.Mandal, S.Senapati, S.R.Sainkar, M.I.Khan, R.Parishcha, P.V.Ajaykumar, M.Alam, R.Kumar, M.Sastry. *Nano Lett.*, **1**, 515 (2001)
274. S.Silver. *FEMS Microbiol. Rev.*, **27**, 341 (2003)
275. Ю.А.Крутяков, А.Ю.Оленин, А.А.Кудринский, П.С.Джурик, Г.В.Лисичкин. *Рос. нанотехнол.*, **3**, 62 (2007)
276. C.V.Kumar, G.L.McLendon. *Chem. Mater.*, **9**, 863 (1997)
277. A.Ferrandez, B.Minambres, B.Garcia, E.R.Olivera, J.M.Luengo, J.L.Garcia, E.Diaz. *J. Biol. Chem.*, **273**, 25974 (1998)
278. S.Tombelli, M.Minunni, M.Mascini. *Biosens. Bioelectron.*, **20**, 2424 (2005)
279. З.Р.Ульберг, Т.Г.Грузина, Н.В.Перцов. В кн. *Коллоидно-химические основы нанонауки*. Академперіодика, Киев, 2005. С. 199
280. Y.-H.Hsin, C.-F.Chen, S.Huang, T.-S.Shih, P.-S.Lai, P.J.Chueh. *Toxicol. Lett.*, **79**, 130 (2008)
281. A.Travan, C.Pelillo, I.Donati, E.Marsich, M.Benincasa, T.Scarpa, S.Semeraro, G.Turco, R.Gennaro, S.Paoletti. *Biomacromolecules*, **10**, 1429 (2009)
282. E.-J.Park, J.Yi, Y.Kim, K.Choi, K.Park. *Toxicol. in Vitro*, **24**, 872 (2010)
283. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. (83rd Ed.). (Ed. W.M.Haynes). CRC Press, Boca Raton, CA, 2002
284. H.Huber, P.Mackenzie, G.A.Ozin. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1548 (1980)
285. T.A.Ford, H.Huber, W.Klotzbucher, E.P.Kundig, M.Moskovits, G.A.Ozin. *J. Chem. Phys.*, **66**, 524 (1977)
286. H.Huber, E.P.Kundig, G.A.Ozin, A.J.Poe. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 308 (1975)
287. E.P.Kundig, M.Moskovits, G.A.Ozin. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2097 (1975)
288. P.L.Timms. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **396**, 1 (1984)
289. K.J.Klabunde. *Anal. N.Y. Acad. Sci.*, **295**, 83 (1977)
290. D.Young, M.L.H.Green. *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **25**, 641 (1975)
291. *Thin Films from Free Atoms and Particles*. (Ed. K.J.Klabunde). Academic Press, New York, 1985
292. J.Turkevich, P.C.Stevenson, J.Hillier. *Discuss. Faraday Soc.*, **11**, 55 (1951)
293. B.G.Ershov, E.Janata, A.Henglein, A.Fojtik. *J. Phys. Chem.*, **97**, 4589 (1993)
294. J.Söderlund, L.B.Kiss, G.A.Niklasson, C.G.Granqvist. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 2386 (1998)
295. C.G.Granqvist, R.A.Buhrman. *J. Appl. Phys.*, **47**, 2200 (1976)
296. B.Wiley, Y.Sun, B.Mayers, Y.Xia. *Chem. – Eur. J.*, **11**, 454 (2005)
297. D.C.Lim, R.Dietsche, M.Bubek, T.Ketterer, G.Gantefor, Y.D.Kim. *Chem. Phys. Lett.*, **439**, 364 (2007)
298. T.G.Schaaff, M.N.Shafigullin, J.T.Khoury, I.Vezmar, R.L.Whetten. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 8785 (2001)
299. Z.Wu, R.Jin. *Nano Lett.*, **10**, 2568 (2010)
300. Z.Wu, C.Gayathri, R.R.Gil, R.Jin. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 6535 (2009)
301. B.K.Kuila, A.Garai, A.K.Nandi. *Chem. Mater.*, **19**, 5443 (2007)
302. Y.Kim, R.C.Johnson, J.T.Hupp. *Nano Lett.*, **1**, 165 (2001)

PREPARATION AND BULK AND SURFACE STRUCTURAL DYNAMICS OF METALLIC NANOPARTICLES IN CONDENSED MEDIA

A.Yu.Olenin, G.V.Lisichkin

*Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University
1, Leninskie Gory, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)932–8846*

The results of studies in the field of chemical synthesis and biosynthesis of metallic nanoparticles in condensed media published after 2000 are analyzed and described systematically. The growth and transformation processes of the metallic core of nanoparticles, the composition and structure of the surface layer are considered and the effect of these characteristics on the nanoparticle size and shape are analyzed.

Bibliography — 302 references.

Received 8th December 2010