

---

# 揭秘芳香烃类在金、银胶体纳米粒子上的自发吸附行为机理

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/19398.html>

*本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！*

揭秘芳香烃类在金、银胶体纳米粒子上的自发吸附行为机理。

2022年7月11日，英国贝尔法斯特女王大学（QUB）化学院徐弋凯研究员、Steven E.J. Bell教授与复旦大学化学院徐昕教授在Chem期刊上联合发表了题为Uncovering strong  $\pi$ -metal interactions on Ag and Au nanosurfaces under ambient conditions via in-situ surface-enhanced Raman spectroscopy的重要研究成果。

课题组通过利用表面洁净的金、银纳米粒子界面组装体，结合表面增强拉曼光谱（SERS）等手段，首次揭示了芳香烃及其衍生物在胶体金、银纳米颗粒上的自发吸附行为，颠覆了几十年来领域内对芳香烃及其衍生物与金、银纳米颗粒间相互作用力弱、无法自发吸附的传统认知。

此项工作的第一作者为QUB的李淳纯博士后研究员与复旦大学的陈征博士后研究员，第一通讯作者为QUB的徐弋凯研究员，第一通讯单位为英国贝尔法斯特女王大学（QUB）。

芳香烃及其衍生物与金属纳米粒子之间的相互作用辐射在纳米技术的方方面面中。具体而言， $\pi$ -金属相互作用的强弱可能直接影响芳香烃-金属纳米系统的构型、稳定性和电荷转移特性。目前，已知芳香烃与VIII B族金属存在强相互作用，对应的基于该类 $\pi$ -金属相互作用的研究和应用也十分广泛。相较而言，芳香烃与IB族金属的研究与应用则非常有限。这其中一大部分原因就来源于对IB族金属与芳香烃类化合物间的 $\pi$ -金属相互作用极其微弱的传统认知。这也导致目前关于IB族金属中的 $\pi$ -金属相互作用的基础研究都围绕理想或近理想体系（真空、无溶剂、极净金属表面）展开，而基于IB族金属中的 $\pi$ -金属相互作用设计的现实应用还未见展开。

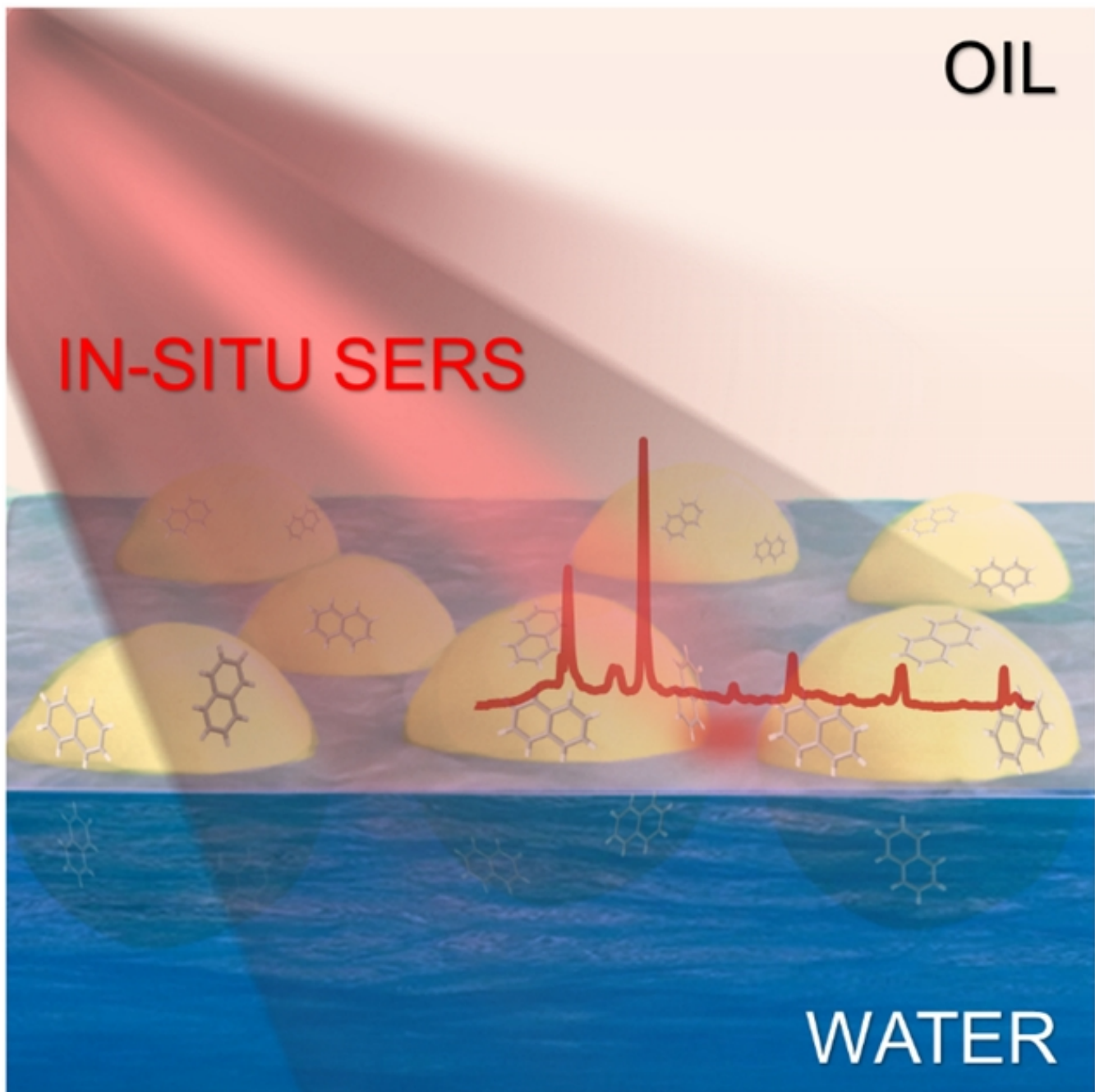


图1：利用表面洁净油水界面纳米粒子组装体结合SERS探究  $\pi$ -金属相互作用的实验原理示意图。

2019年，徐弋凯研究员与Steven E.J. Bell教授的团队曾报道了利用SERS意外监测到芳香烃类化合物自发吸附胶体金纳米粒子的现象（*Analyst*, 2019, 144, 448；内封面）。在此工作的基础上，近日，该课题组联合复旦大学徐昕教授课题组，首次确认并展示了IB族金属在现实环境条件下（常温常压，存在溶剂、游离化合物和金属表面稳定剂）与芳香烃及其衍生物具有极其可观的  $\pi$ -金属相互作用及其机理。如图1所示，在实验中，QUB团队首先利用先前研制的表面洁净油水界面二维纳米粒子组装体（*Nano Lett.*, 2016, 16, 5255）为增强基底，结合SERS，证实了先前在金胶体水溶液中观察到的  $\pi$ -金属相互作用的普适性，并通过一系列严格的对比试验，探究了其作用强度与溶剂环境、金属表面稳定剂类型、芳香烃 体系大小等实验条件之间的关系。

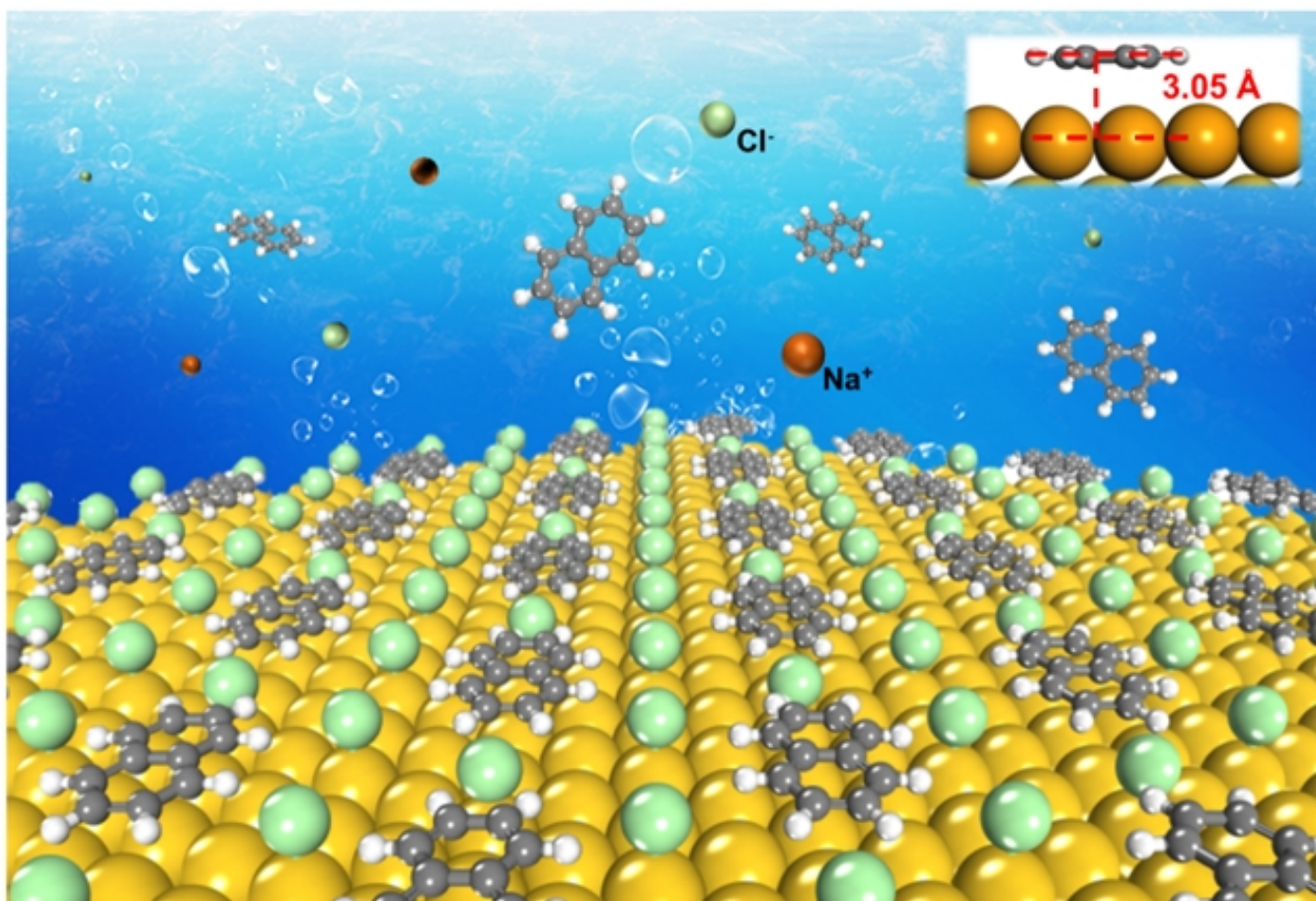


图2：萘分子在水溶液中自发吸附氯离子保护的金纳米粒子的示意图。

在上述实验的基础上，复旦大学徐昕教授课题组利用密度泛函理论（DFT）模拟，展示了实验观测到的  $\pi$ -IB金属相互作用属于一种瞬时偶极产生的色散力。如图2所示，通过在计算模型中引入表面配体与溶剂，作者在原子层面上预测了芳香烃是通过插空，而非取代的方式与原有稳定剂一起在IB金属表面共同吸附。这是由于常见的阴离子稳定剂的吸附伴随着金属表面负电荷的积累，这导致稳定剂只能在金属表面到达较低的覆盖度，于是给芳香烃的吸附营造了有利的空间。

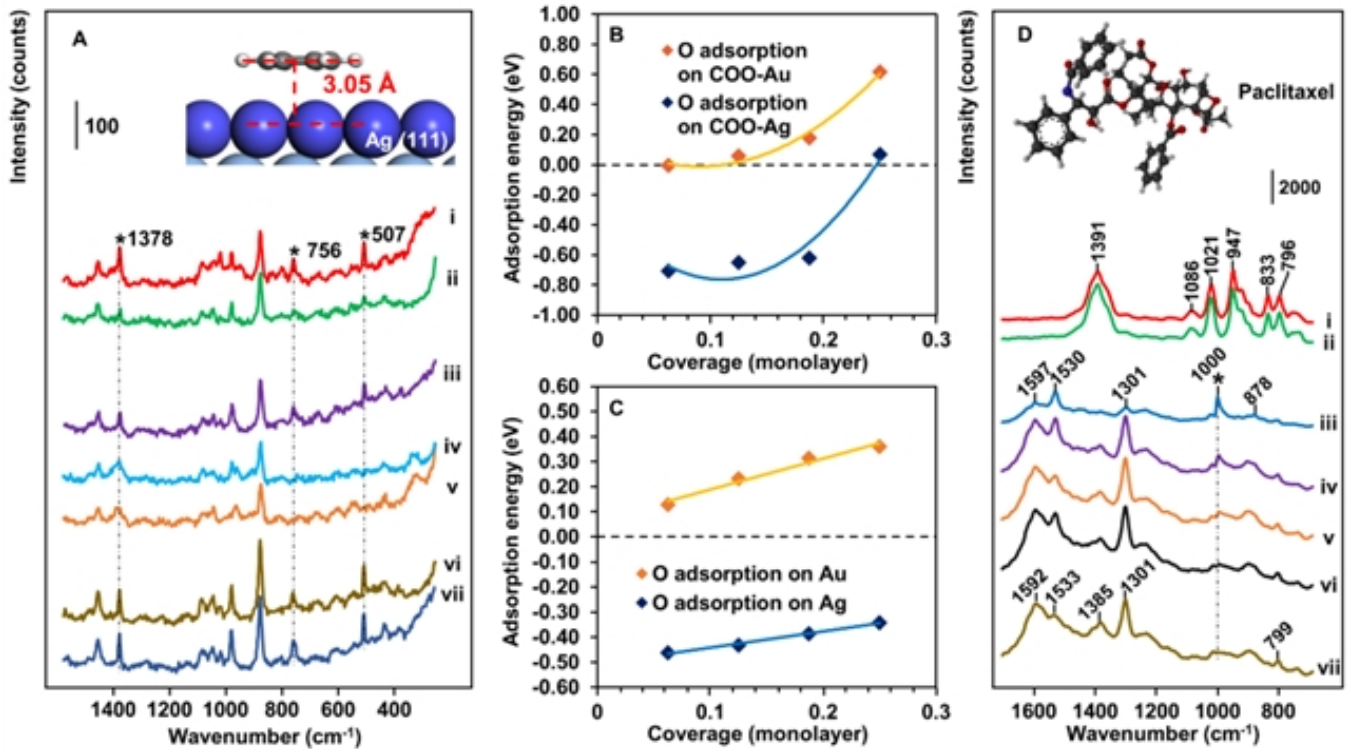


图3：（A）萘与不同氧化程度的银胶体纳米颗粒相互作用示意图及SERS谱图。（B）氧原子在被甲酸覆盖的金、银纳米胶体颗粒上的吸附能曲线。（C）氧原子在洁净的金、银纳米颗粒上的吸附能曲线。（D）抗癌药物Paclitaxel的结构，及其分别与胶体金、银纳米颗粒相互作用的SERS谱图。

虽然金和银表面化学性质一直以来都被认为是极为相似的，但有趣的是，此前QUB团队并未在各类胶体银纳米粒子中观测到与金纳米粒子相似的强 $\pi$ -金属相互作用（Analyst, 2019, 144, 448；内封面）。在此次的工作中，作者们也对此一现象进行了更为深入地机理性探究。如图3A-C所示，结合实验与理论模拟，作者展示了芳香烃对IB金属的自发吸附会被纳米颗粒表面的氧化层抑制，而该氧化层的形成在新制的胶体银纳米中只需要不到20分钟，而在胶体金纳米粒子中则不会发生。利用上述关于 $\pi$ -IB金属相互作用的新理解回看先前的工作不难发现，早期关于芳香烃与IB金属的吸附研究中使用的金属基底皆是银或者修饰有强吸附基团的金，这才导致了关于 $\pi$ -IB金属相互作用极其微弱，无法在常规实验条件下自发进行的认知。

在最后，作者们以药物浓度监测为例，展示了一个在现实条件下基于 $\pi$ -IB金属相互作用而设计的应用实例。如图3D所示，抗癌药物Paclitaxel的分子结构中缺乏对金、银纳米粒子有强吸附力的常规化学基团，因此在传统认知中，该药物分子不易用SERS进行监测。实际上，因为 $\pi$ -IB金属相互作用的存在，Paclitaxel是可以自发吸附到金纳米粒子表面产生强SERS信号的。相应地，利用最常规的胶体金纳米粒子也能轻松实现低至 $10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>的SERS监测极限。与之相比，因为 $\pi$ -IB金属相互作用在银中被纳米粒子表面的氧化膜抑制，Paclitaxel在银纳米粒子上吸附极其微弱，无法展示出SERS信号。

芳香烃与IB族金属纳米材料的 $\pi$ -金属相互作用力一向被认为是极其微弱的，因而很少在现实体系中被纳入考虑。上述工作打破了 $\pi$ -IB金属相互作用可忽略的根深蒂固的认知，展示了 $\pi$ -IB金属相互作用对于理性设计功能型纳米材料的实用性和重要性，为今后新的 $\pi$ -IB金属纳米系统的理性设计和高效制备提供了坚实的理论基础。

---

本工作得到了国家自然科学基金（21991130，22103014）、The Leverhulme Trust（ECF2020703）、英国皇家化学会（RSC）（RM1602-4142）等多个项目的资助。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2022.06.008>

来源：《化学》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发