

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
INORGANIC CHEMISTRYУДК 547-3; 543.066; 547.1'128
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-4-379-386>Поступила в редакцию 09.09.2022
Received 09.09.2022**Б. В. Ранішэнка¹, І. А. Чалнакова², А. А. Позняк³**¹ *Інстытут фізіка-арганічнай хіміі Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі, Мінск, Беларусь*² *Інстытут радыябіялогіі Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі, Гомель, Беларусь*³ *Беларускі дзяржаўны ўніверсітэт інфарматыкі і радыёэлектронікі, Мінск, Беларусь***ФУНКЦЫЯНАЛІЗАЦЫЯ ПАВЕРХНІ СЛЮДЫ І АЛЮМІНІЮ
АЗІДНЫМІ ГРУПАМІ**

Анотацыя. Праведзена функцыяналізацыя паверхні пласцін алюмінію і слюды (мускавіт) азіднымі групамі з выкарыстаннем метадыкі, якая ўключае мадыфікацыю (3-хлорпрапіл)трыхлорсіланам і наступнае нуклеафільнае замяшчэнне атама хлору азідным аніёнам. Трансфармацыя азідных груп у дыметоксітрытыльныя (ДМТ) па рэакцыі [3+2] азід-алкінавага цыкладалучэння дазволіла фотаметрычна, па паглыннанню ДМТ-катыёну, вызначыць іх колькасць на адзінку паверхні. Метадыка функцыяналізацыі дазволіла дасягнуць высокай загрузкі матэрыялаў азіднымі групамі, якая склала 2,2 і 2,7 нм⁻² для слюды і алюмінію адпаведна. Паверхню слюды дадаткова мадыфікавалі разгалінаваным поліэтыленімінам з масай 25 кДа. Узоры слюды паказалі здольнасць да адсарбцыйнай імабілізацыі нана- і мікрааб'ектаў. Такая ўласцівасць можа быць карыснай для выкарыстання іх у якасці падложак для атамна-сілавой мікраскапіі, што было паказана на прыкладзе эрытрацытаў і экзасом.

Ключавыя словы: функцыяналізацыя, азідныя групы, алюміній, слюда, клік-хімія, атамна-сілавая мікраскапія**Для цытавання.** Ранішэнка, Б. В. Функцыяналізацыя паверхні слюды і алюмінію азіднымі групамі // Б. В. Ранішэнка, І. А. Чалнакова, А. А. Позняк // Весті Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2022. – Т. 58, № 4. С. 379–386 <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-4-379-386>**B. V. Ranishenka¹, I. A. Chelnokova², A. A. Poznyak³**¹ *Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*² *Institute of Radiobiology of the National Academy of Sciences of Belarus, Gomel, Belarus*³ *Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Belarus***ALUMINIUM AND MICA AZIDE SURFACE FUNCTIONALIZATION**

Abstract. Aluminium and mica (muscovite) plates have been functionalized with azide groups by a protocol which includes (3-chloropropyl)trichlorosilane modification followed by chlorine atom nucleophilic substitution by azide. The azide groups have been transformed to dimethoxytrityl (DMT) ones by [3+2] azide-alkyne cycloaddition reaction. This made it possible to determine their number per surface unit photometrically, based on the absorption of the DMT cation. The functionalization method allowed to achieve high surface load of the materials by azide groups, which was 2.2 and 2.7 nm⁻² for mica and aluminium, respectively. The mica plates have been additionally functionalized by 25 kDa branched polyethyleneimine. The samples have shown a capability for adsorptive nano- and micro- objects immobilization. The feature could be useful for atomic force microscopy, which have been demonstrated with erythrocytes and exosomes.

Keywords: functionalization, azide groups, aluminium, mica, click-chemistry, atomic force microscopy**For citation.** Ranishenka B. V., Chelnokova I. A., Poznyak A. A. Aluminium and mica azide surface functionalization // *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2022, vol. 58, no. 4, pp. 379–386 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-4-379-386>

Уводзіны. Неарганічныя матэрыялы знаходзяць шырокае практычнае прымяненне ў якасці носбітаў для вырашэння многіх сінтэтычных і аналітычных задач [1, 2]. Так, цвёрдафазныя шклянныя носбіты з кантраляваным памерам пор выкарыстоўваюць для сінтэзу біямалекул, у прыватнасці алігануклеатаў [2]. Шклянныя, кварцавыя, крэмніевыя і іншыя неарганічныя

падложкі выступаюць асновай для стварэння разнастайных біяаналітычных сістэм, такіх як ДНК-чыпы, сістэмы секвеніравання новага пакалення, субстраты для гіганцкага камбінацыйнага расейвання і г. д. [1–5]. Для вышэй названых практычных прымяненняў неарганічных падложак патрабуецца іх хімічная мадыфікацыя з мэтай надання неабходных характарыстык паверхні і ўвядзення функцыянальных груп, неабходных для далейшых хімічных пераўтварэнняў альбо кавалентнага звязвання з біямалекуламі. Кожны з цвёрдых неарганічных матэрыялаў у залежнасці ад прыроды мае свае спецыфічныя асаблівасці, якія патрабуюць падбору эфектыўнай метадыкі мадыфікацыі. Разам з тым для вузканакіраваных практычных прымяненняў можа спатрэбіцца мадыфікацыя канкрэтных рэчываў і матэрыялаў, спіс якіх пастаянна пашыраецца.

Крэмнійарганічныя злучэнні з'яўляюцца зручным рэагентам для мадыфікацыі неарганічных матэрыялаў, якія нясуць на сваёй паверхні гідраксільныя групы, што абумоўлена здольнасцю крэмнію ўтвараць трывалыя кавалентныя сувязі з атамамі кіслароду. Сярод крэмнійарганічных злучэнняў, якія выкарыстоўваюць для функцыяналізацыі паверхняў, найбольш часта выкарыстоўваюць трыметоксі- і трыэтоксісіланы, што абумоўлена іх адносна невысокай рэакцыйнай здольнасцю, якая палягчае працу з імі [6–8]. Трыхлорсіланавыя рэагенты з'яўляюцца нашмат больш рэакцыйна здольнымі і мадыфікуюць паверхні больш эфектыўна. Аднак высокая рэакцыйная здольнасць накладвае шэраг патрабаванняў, такіх як выкарыстанне інэртных растваральнікаў і правядзенне мадыфікацыі ў адсутнасці вады [5, 9]. Названыя рэагенты лёгка гідралізуецца вільгаццю паветра з выдзяленнем хлоравадароду, што патрабуе дадатковых мер бяспекі.

У якасці матэрыялаў, прыдатных да мадыфікацыі, крэмнійарганічнымі злучэннямі выступаюць у першую чаргу шкло, крэмній [5, 9] і матэрыялы, якія нясуць на паверхні сіланольныя групы. Да гэтай групы адносіцца слюда, якая з'яўляецца звычайным матэрыялам для выкарыстання ў атамна-сілавой мікраскапіі (АСМ). Многія металы і аксіды металаў нясуць на паверхні рэакцыйна здольныя гідраксільныя групы і з'яўляюцца патэнцыйнымі кандыдатамі для такога роду мадыфікацыі. У прыватнасці, уяўляе цікавасць функцыяналізацыя алюмінію. Гэты метал утварае хімічна стабільную аксідную плёнку на паверхні. Электрахімічныя метады дазваляюць павялічыць таўшчыню названай аксіднай плёнкі і ствараць у ёй поры пэўнага дыяметра, якія размешчаны рэгулярна [10]. Правядзенне функцыяналізацыі такіх нанаструктураваных падложак можа аказацца карысным для практычнага прымянення. Выкарыстанне трыхлорсіланаў для мадыфікацыі алюмінію і слюды, аднак, не з'яўляецца відавочным з-за патэнцыйнага каразійнага ўздзеяння.

Асобнай задачай з'яўляецца вызначэнне колькасці функцыянальных груп на паверхні неарганічных матэрыялаў, што патрабуе распрацоўкі спецыяльных метадык. Праблема вырашаецца шляхам выкарыстання матэрыялаў з развітай паверхняй, якія дазваляюць стварыць дастатковы аналітычны сігнал. Паколькі такія матэрыялы могуць адрознівацца па сваіх уласцівасцях, то патрабуецца нейкі кампраміс, які б дазволіў падабраць матэрыял з вялікай плошчай паверхні, неабходнай для вымярэння, і адначасова мадэляваць паверхню аб'ёмнага неарганічнага рэчыва. У папярэдніх працах намі паказана, што выкарыстанне шкляных шарыкаў можа служыць мадэллю плоскай паверхні для вызначэння загрузкі па функцыянальных групах акісленага графену [9]. Відавочна, што аналагічны падыход можа быць прыменены для аналізу паверхневай шчыльнасці функцыянальных груп шкла. Аднак не ўсе матэрыялы даступны ў выглядзе дробнадысперсных шарыкаў. На практыцы часта патрабуецца праводзіць аналіз пласцінак і тонкіх плёнак. Мускавіт (слюда) – яскравы прыклад для гэтага сцверджання. За кошт сваёй слаістай структуры гэты матэрыял даступны пераважна ў названых формах (пласціны і плёнкі). Адсюль паўстае задача стварэння новых тэхнічных падыходаў да аналізу функцыянальных груп на паверхні такіх матэрыялаў.

У прыведзенай працы мы прымянілі апісаная раней для мадыфікацыі шкла і крэмнію метадыкі з выкарыстаннем (3-хлорпрапіл)трыхлорсілану [5, 9] для мадыфікацыі пласцінак слюды і алюмінію азіднымі групамі. Мэта працы – праверка працаздольнасці метадык на матэрыялах іншай прыроды і ацэнка іх эфектыўнасці (вызначэнне загрузкі па функцыянальных групах на адзінку паверхні). Выкарыстанне тонкіх пласцінак з вядомай шчыльнасцю на адзінку плошчы паверхні ў камбінацыі з раней апісаным [9] фотаметрычным аналізам дазволіла паспяхова вызначыць паверхневую колькасць функцыянальных груп на паверхні абраных для мадыфікацыі

матэрыялаў. Дадаткова мы выкарысталі апісаную намі метадыку [5, 9] мадыфікацыі поліэтыленіінам шкла і крэмнію на ўзорах слюды. Падложкі слюды, мадыфікаваныя поліэтыленіінам, паказалі здольнасць да імабілізацыі мікра- і нанапамеравага аб'ектаў, што было прыменена для аналізу экзасом і эрытрацытаў шляхам АСМ.

Эксперыментальная частка

Матэрыялы і абсталяванне. ДМТ-вытворнае буцінолу набывалі ў ТДА Праймтэх (Мінск, Беларусь). Азід і ядыд натрыю, (3-хлорпрапіл)трыхлорсілан, разгалінаваны поліэтыленіін ($M_w = 25000$ г/моль), аналітычнай ступені чысціні дыметылсульфаксід і іншыя рэагенты і растваральнікі, калі не пазначана, куплялі ў кампаніі Merck і выкарыстоўвалі без дадатковай ачысткі. Спектры паглынання здымалі на спектрафатометры SOLAR PB2201.

Функцыяналізацыя паверхні слюды і крэмнію азіднымі групамі. Алюмініевую фольгу і пласціны слюды прамывалі некалькі разоў хлорыстым метыленам, дыэтылавым эфірам і высушвалі. Ачышчаныя пласціны вытрымлівалі ў растворы (3-хлорпрапіл)трыхлорсілану ў бязводным талуоле (2 аб.%) на працягу сутак, затым прамывалі некалькі разоў спачатку бязводным талуолам, пасля ізапрапанолам і высушвалі пры пакаёвай тэмпературы. Пласціны слюды і алюмінію, мадыфікаваныя хлорпрапільнымі групамі, вытрымлівалі ў 1,3 мас.% растворы азиду натрыю ў дыметылсульфаксідзе пры 70 °С на працягу сутак. Гатовыя азідамадыфікаваныя матэрыялы прамывалі дыметылсульфаксідам, вадой, этанолам, дыэтылавым эфірам, пасля чаго высушвалі. Аналагічную метадыку прымянялі для мадыфікацыі азіднымі групамі шкляных шарыкаў дыяметрам 150 мкм.

Функцыяналізацыя паверхні слюды поліэтыленіінам. Хлорпрапіл-функцыяналізаваныя пласціны слюды вытрымлівалі ў 10 %-ным растворы поліэтыленііну ў дыметылсульфаксідзе ў прысутнасці каталітычнай колькасці ядыду натрыю пры 80 °С 5 гадзін. Гатовыя падложкі прамывалі шматкроць гарачай дыстыляванай вадой для выдалення рэагентаў, высушвалі і выкарыстоўвалі для правядзення эксперыментаў.

Імабілізацыя біялагічных аб'ектаў на мадыфікаванай слюдзе. Эрытрацыты пацука лініі Вістар асаджалі цэнтрафугаваннем пры 300 g, пасля чаго фіксавалі 1 %-ным глутаравым альдэгідам пры 37 °С на працягу 15 хвілін і двойчы адмывалі фасфатным буферам і дыстыляванай вадой. Імабілізацыю фіксаваных эрытрацытаў праводзілі шляхам змяшчэння ў суспензію эрытрацытаў на 15 хвілін, затым двойчы адмывалі дыстыляванай вадой і высушвалі пры пакаёвай тэмпературы.

Ліафілізаваныя экзасомы плазмы крыві ўмоўна здаровага донара (HansaBioMed) аднаўлялі да атрымання канцэнтрацыі 1 мкг/мкл. Імабілізацыю экзасом на мадыфікаваную слюду ажыццяўлялі вытрымліваннем іх раствора на паверхні слюды на працягу 20 хвілін з наступнай адмыўкай фасфатна-салявым буферам (Gibco).

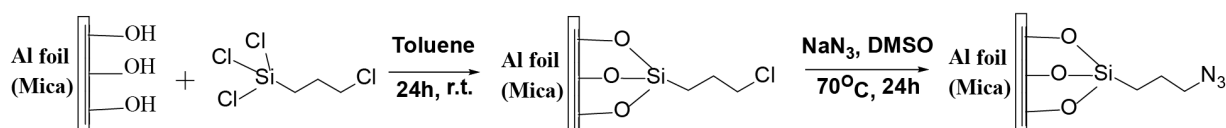
Атамна-сілавая мікраскапія. Сканіраванне ўзораў слюды праводзілі пры дапамозе атамнасілавага мікраскопа BioScopeResolve (Bruker). Эрытрацыты сканавалі ў рэжыме PeakForceQNM in Air іголкай-зондам SCANASYSTAIR (Bruker) з радыусам закруглення 2 нм і жорсткасцю 0,4 Н/м. Запіс сканаў эрытрацытаў праводзілі з хуткасцю 0,4 Гц, распазнаваннем 256×256 пікселяў, пікавай нагрузкай 22,56 нН і памерам 15 мкм \times 15 мкм. Экзасомы сканавалі ў фасфатна-салявым буферы ў рэжыме PeakForceQNM in Fluid іголкай-зондам SCANASYSTFLUID+ (Bruker) з радыусам закруглення 2 нм і жорсткасцю 0,7 Н/м. Запіс сканаў экзасом праводзілі з хуткасцю 0,9 Гц, распазнаваннем 512×512 пікселяў, пікавай нагрузкай 0,5 нН і памерам 5 мкм \times 5 мкм.

Метады аналізу даных і праграмае забеспячэнне. Статыстычная апрацоўка даных праводзілася з дапамогай online калькулятара Statistical Kingdom (<https://www.statskingdom.com>). Нармальнасць размеркавання ацэньвалі крытэрыям Шапіра–Уілка. Параўнанне выбарачных параметраў праводзілі з дапамогай t-крытэрыю Сьюдэнта. Даныя прадстаўлены як сярэдняе выбарачнае і межы 95 %-нага давяральнага інтэрвалу ($M \pm DM$). АСМ-выявы апрацоўвалі з дапамогай праграмы NanoScopeAnalysis 1.9. Пабудову графічных даных рабілі ў праграме Origin 2019.

Вынікі і абмеркаванне. У якасці матэрыялаў для мадыфікацыі абраны тонкія пласціны алюмінію (алюмініевая фольга) і слюды. Выбар абгрунтаваны даступнасцю дадзеных форм матэрыялаў. Пласціны слюды атрымліваюцца шляхам расслаення больш тоўстых пласцін слюды

маркі «СМОГ». За кошт слаістай структуры крышталёў атрыманне раўнамерных пласцін не з'яўляецца складаным. Харчовая алюмініевая фольга – шырокадаступны матэрыял. Малая таўшчыня абраных матэрыялаў дазваляе не ўлічваць паверхню бакавых граняў і палягчае ацэнку плошчы паверхні, якая ў сваю чаргу звязана з масай матэрыялаў. Апошняя дазваляе ацэньваць плошчу паверхні драбнёнага матэрыялу гравіметрычна. Пласціны слюды і алюмінію разразалі на кавалкі прыкладным памерам 2×4 мм, каб забяспечыць іх аналіз у фотаметрычнай кювэце. Для паляпшэння фотаметрычнага сігнала выкарыстоўвалі мікракювету з аб'ёмам для вымярэння 300 мкл і аптычным шляхам 1 см.

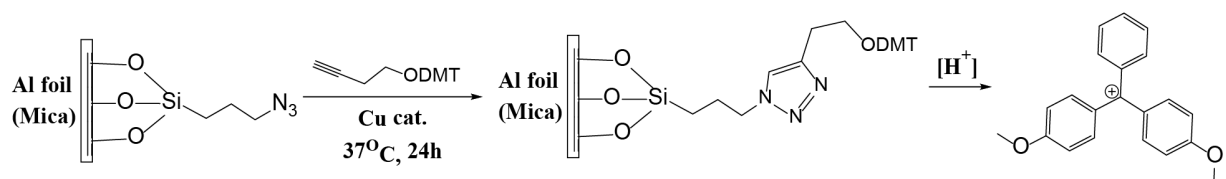
Для функцыяналізацыі слюды і алюмінію азіднымі групамі выкарыстоўвалі апісаны раней пратакол функцыяналізацыі паверхні хлорпрапільнымі групамі з наступным нуклеафільным замяшчэннем хларыдных груп на азідныя, як гэта прыведзена на схеме (мал. 1).



Мал. 1. Схема мадыфікацыі паверхні слюды і алюмінію азіднымі групамі

Fig. 1. The scheme of aluminium foil and mica azide surface modification

Для аналізу азідных груп на паверхні выкарыстоўвалі рэакцыю азід-алкінавага цыкладалучэння злучэння, якое змяшчае ДМТ-групу з яе наступным адшчапленнем, як гэта прыведзена на мал. 2, і фотаметрычным аналізам ДМТ-катыёна пры 505 нм.



Мал. 2. Схема трансфармацыі азідных груп мадыфікаваных слюды і алюмінію ў ДМТ. ДМТ-катыён вызваляецца пад уздзеяннем кіслаты і забяспечвае аналітычны сігнал ($\epsilon_{505} = 76000 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$)

Fig. 2. Transformation scheme of the modified aluminium and mica azide groups into DMT ones. DMT-cation evolves under acidic conditions and provides analytical signal ($\epsilon_{505} = 76000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)

Дадзены падыход абраны ў якасці метаду, які дазваляе забяспечыць дастатковую чулівасць, што раней было паказана на прыкладзе аналізу функцыянальных груп акісленага графену [9]. У якасці рэферэнтнага ўзору выкарыстоўвалі рэакцыю цыкладалучэння ў адсутнасці каталізатара. Па аналагічнай метадыцы праведзена мадыфікацыя шкляных шарыкаў, якія фігуравалі ў працы [9], і вызначана загрузка на плошчу паверхні.

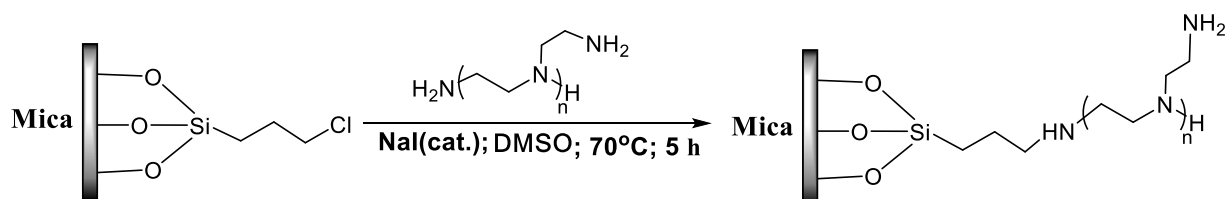
Правядзенне аналізу ажыццяўлялі змяшчэннем драбнёнага мадыфікаванага матэрыялу ў кварцавую мікракювету, якая ўтрымлівала 300 мкл 5 %-нага раствору дыхлорвоцатнай кіслаты. У адрозненні ад шкляных шарыкаў, якія раўнамерна тонкім слоem ляглі на дно кюветы і забяспечвалі бесперашкоднае праходжанне праменя святла праз кювету, пласцінкі слюды і алюмінію замянілі вымярэнню пры лакалізацыі на дне кюветы. Аднак яны былі схільныя да лёгкай лакалізацыі на сценах кюветы, што дазваляла правесці фотаметрыю. Перад драбненнем і правядзеннем мадыфікацыі абодва матэрыялы характарызавалі з мэтай вызначэння плошчы паверхні на адзінку масы. Удзельная плошча паверхні алюмініевай фольгі склала $(1,43 \pm 0,02) \text{ мг}/\text{см}^2$. Для слюды гэты паказчык быў $(2,61 \pm 0,03) \text{ мг}/\text{см}^2$. Для забеспячэння добрага аналітычнага сігнала (аптычная шчыльнасць $0,5 \pm 0,2$) трытыльнага катыёну патрабавалася навеска 5–10 мг алюмініевай фольгі і 10–20 мг пласцінак слюды (вызначана вопытным шляхам). Загрузка па функцыянальных групах склала $(2,7 \pm 0,1) \text{ нм}^{-2}$ для алюмініевай фольгі і $(2,2 \pm 0,2) \text{ нм}^{-2}$ для ўзораў слюды. Загрузка шкляных шарыкаў склала $(1,3 \pm 0,1) \text{ нм}^{-2}$. Рэферэнтныя ўзоры пры гэтым паказалі сігнал, які знаходзіўся на мяжы чулівасці спектрафотометра.

Адносна высокая колькасць азідных груп на адзінку паверхні алюмініевай фольгі можа быць звязана з шурпатай паверхняй фольгі з аднаго із бакоў, што звязана з тэхналогіяй яе вытворчасці. У выніку рэальная плошча паверхні аказваецца большай за разлічаную і змяшчае больш функцыянальных груп. Слюда ўяўляе сабой слаісты матэрыял і можа выступаць у якасці эталона ідэальна гладкай паверхні. Пры гэтым паверхневая нагрузка слюды застаецца ў 1,7 разоў большай, чым у шкляных шарыкаў. Калі дапусціць, што прырода матэрыялу не ўплывае на нагрузку, а вызначаецца галоўным чынам плошчай даступнай паверхні, то можна прапанаваць некалькі тлумачэнняў атрыманым вынікам. Першае – гэта расслаенне слюды па краях пласцінак у працэсе разразання, што можа павялічваць рэальную плошчу паверхні матэрыялу слюды. Другое – гэта памылка ў ацэнцы плошчы паверхні шкляных шарыкаў, якая можа быць звязана як з больш высокай іх шчыльнасцю (гэты параметр істотна вар’іруецца для шкла розных марак), так і з размеркаваннем па памерах саміх шарыкаў, якія не строга монадысперсныя. Выкарыстанне заніжанай шчыльнасці ў разліках павінна прыводзіць да завышаных значэнняў плошчы паверхні на адзінку масы і, як вынік, заніжанай нагрузки. Аналагічны вынік павінна даваць змяшчэнне размеркавання па памерах шарыкаў ў бок больш вялікага іх дыяметра. Калі дапусціць, што існуе памылка ацэнкі паверхні шкляных шарыкаў (якая выглядае найбольш верагоднай), трэба чакаць, што раней атрыманыя велічыні нагрузки акісленага графену [9] маюць у рэальнасці большыя значэнні.

Пасля таго як колькасць азідных груп была вызначана, узоры слюды мадыфікавалі поліэтыленімінам па апісанай для шкла і крэмнію метадыцы [5, 9] (мал. 3). Такая мадыфікацыя ўяўляе цікавасць для прымянення ў АСМ, паколькі слой палімера дазваляе імабілізаваць нанапамеры аб’екты з раствору. Паспяховаць мадыфікацыі даказвалі праз адсарбцыйную імабілізацыю наначасцінак срэбра (аналагічна імабілізацыі на шкле [5]), якая назіралася візуальна па пажайценню пласцінак.

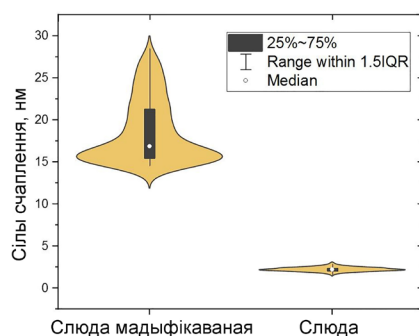
Поліэтыленімін-мадыфікаваныя падложкі слюды мелі даволі гладкую паверхню з шурпатасцю ($0,70 \pm 0,09$) нм. Значэнне шурпатасці перавышала аналагічны паказчык для звычайнай немадыфікаванай слюды, які ва ўмовах вымярэння складаў ($0,14 \pm 0,02$) нм. Як паказана на мал. 4, мадыфікаваная паверхня слюды мае значна большыя адгезійныя ўласцівасці, што спрыяе адсарбцыйнай імабілізацыі нана- і мікрааб’ектаў. Падложкі праяўлялі здольнасць да імабілізацыі біялагічных аб’ектаў, такіх як эрытрацыты і экзасомы. Вытрымка пласцінак у адпаведных калаідных растворах на працягу менш гадзіны дазволіла атрымаць названыя біяаб’екты ў адасобленым прыдатным для сканіравання выглядзе, як гэта паказана на мал. 5. Імабілізаваныя эрытрацыты мелі характэрныя памер і форму. Сярэднія дыяметр і вышыня імабілізаваных экзасом склалі ($54,41 \pm 7,07$) нм і ($10,45 \pm 2,89$) нм, што адпавядае ранейшым вынікам, атрыманым пры імабілізацыі экзасом на іншых субстратах [11].

Як можна бачыць на мал. 5, а, с, адгезійныя ўласцівасці (ліпкасць) падложкі вельмі адрозніваюцца ад гэтых уласцівасцей імабілізаваных аб’ектаў. Пры гэтым адгезія падложкі значна перавышае адгезію імабілізаваных аб’ектаў. Паколькі, як было паказана (мал. 4), адгезійныя ўласцівасці мадыфікаванай слюды ў некалькі разоў большыя, чым немадыфікаванай, то мы мяркуем, што гэта стварае дадатковую кантрастнасць на сканах адгезіі і дазваляе выразна ідэнтыфікаваць імабілізаваныя аб’екты. Такі эфект можа быць карысным для аналізу аб’ектаў маленькай таўшчыні (напрыклад, наначасцінак графену, таўшчыня якіх складае велічыню каля 1 нм), тапаграфічны



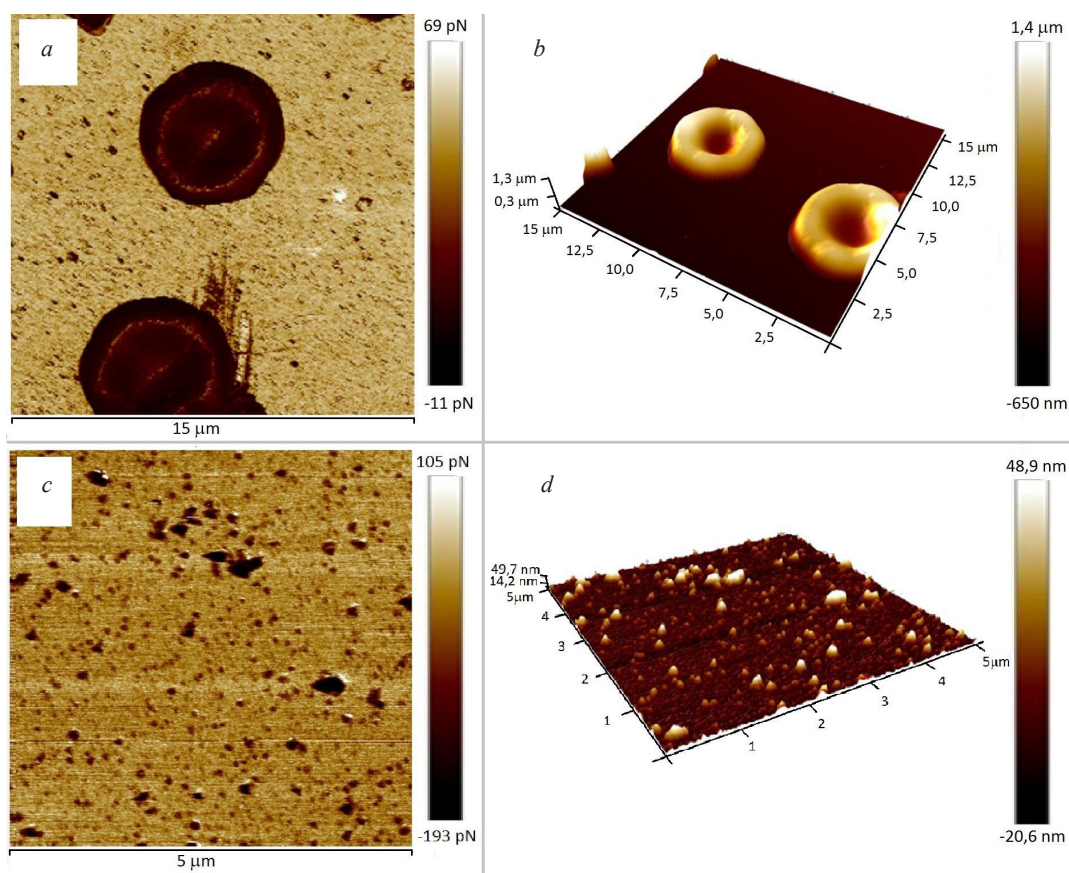
Мал. 3. Схема мадыфікацыі пласцінак слюды разгалінаваным поліэтыленімінам з малекулярнай масай 25 кДа

Fig. 3. Mica modification scheme by branched polyethylimine with 25 kDa molecular weight



Мал. 4. Адгезійныя ўласцівасці звычайнай слюды і слюды, мадыфікаванай поліэтыленімінам

Fig. 4. Adhesion properties of mica and mica modified with polyethyleneimine



Мал. 5. АСМ сканы эрытрацытаў (*a, b* – памер сканаў $15 \mu\text{м} \times 15 \mu\text{м}$) і экзасом (*c, d* – памер сканаў $5 \mu\text{м} \times 5 \mu\text{м}$), імабілізаваных на поліэтыленімін-мадыфікаваных слюдзяных падложках. Сканы *a* і *c* уяўляюць сабой карту адгезійных уласцівасцей, а *b* і *d* адлюстроўваюць тапаграфію ўзораў

Fig. 5. AFM scans of the erythrocytes (*a, b*; scan size $15 \mu\text{м} \times 15 \mu\text{м}$) and exosomes (*c, d*; scan size $5 \mu\text{м} \times 5 \mu\text{м}$) immobilized on polyethyleneimine-modified mica. Scans *a* and *c* are a map of adhesion properties, and *b* and *d* show the topography of the samples

аналіз якіх можа быць ускладнены за кошт павялічанай шурпатасці мадыфікаванай слюды (якая набліжаецца да 1 нм).

Заклучэнне. Працок мадыфікацыі паверхні шкла і крэмнію з дапамогай (3-хлорпрапіл)трыхлорсілана дазваляе мадыфікаваць паверхню слюды (мускавіт) і алюмінію. Пры гэтым не назіраецца дэградацыі названых матэрыялаў, якія вытрымліваюць таксама і ўмовы нуклеафільнага замяшчэння хларыдных груп на азідныя. Высокая паверхневая нагрузка па функцыянальных групах слюды і алюмінію ($2,2$ і $2,7 \text{ нм}^{-2}$ адпаведна) сведчыць пра эфектыўнасць мадыфікацыі.

Загрузка алюмінію прыкладна на 20 % больш, што, меркавана, звязана з шурпатасцю паверхні алюмінію. Загрузка плоскіх матэрыялаў у значнай меры (у 1,7 разоў) перавышала загрузку на шкляных шарыках з аналагічнай мадыфікацыяй. Такая істотная розніца ў паверхневай загрузцы найбольш верагодна звязана з памылкамі ў ацэнцы плошчы паверхні шкляных шарыкаў, выкліканай іх полідысперснасцю, таксама адрозным ад таблічнага значэннем шчыльнасці. Выкарыстанне тонкіх пласцін матэрыялаў аказваецца апраўданым з аналітычнага пункту гледжання і дазваляе атрымаць дастатковы аналітычны сігнал пры правядзенні аналізу ў звычайнай кварцавай мікракювэце. Пры гэтым расходуецца адносна невялікая маса матэрыялаў (дзясяткі міліграм). Пры гэтым пласцінкі матэрыялаў зручныя ў карыстанні, лёгка падаюцца такім аперацыям як прамыўка, фільтраванне, сушка. Пласціны слюды падвяргаюцца мадыфікацыі поліэтыленімам па пратаколе, распрацаваным для шкла. Пасля мадыфікацыі слюда аказваецца здольнай да адсарбцыйнай імабілізацыі нанааб'ектаў з іх калоідных раствораў, што можа знайсці прымяненне для іх аналізу шляхам АСМ. У прыватнасці, праведзена імабілізацыя біялагічных аб'ектаў на мадыфікаваных слюдзяных падложках. Метад адсарбцыйнай імабілізацыі дазваляе атрымаць біяаб'екты ў размеркаваным па паверхні падложкі адасобленым выглядзе, што неабходна для паспяховай іх характарызацыі. Поліэтыленімін-мадыфікаваная паверхня слюды мае падвышаныя адгезійныя ўласцівасці, што стварае дадатковы кантраст на сканых у рэжыме вымярэння адгезіі і дазваляе лепш ідэнтыфікаваць імабілізаваныя аб'екты.

Спіс выкарыстаных крыніц

1. One-step, acid-mediated method for modification of glass surfaces with Nhydroxysuccinimide esters and its application to the construction of microarrays for studies of biomolecular interactions / S. Park [et al.] // *Bioconjug. Chem.* – 2010. – Vol. 21, N 7. – P. 1246–1253. <https://doi.org/10.1021/bc100042j>
2. Laurent, A. Parameters Controlling the One-Step Derivatization of Controlled Pore Glass with a Diol for Solid-Phase Synthesis of 3' Modified Oligonucleotides / A. Laurent, C. Chaix // *Org. Process Res. Dev.* – 2006. – Vol. 10, N 3. – P. 403–408. <https://doi.org/10.1021/op050221v>
3. Synthetic Modification of Silica Beads That Allows for Sequential Attachment of Two Different Oligonucleotides / C. Zhao [et al.] // *Bioconjugate Chem.* – 2006. – Vol. 17, N 3. – P. 841–848. <https://doi.org/10.1021/bc060012v>
4. Enzyme immobilization: an overview on techniques and support materials / S. Datta [et al.] // *3 Biotech.* – 2013. – Vol. 3, N 1. – P. 1–9. <https://doi.org/10.1007/s13205-012-0071-7>
5. Modification of Ag SERS-active surface to promote charged analytes adsorption: effect of Cu²⁺ ions / B. V. Ranishenka [et al.] // *Beilstein J. Nanotechnol.* – 2021. – Vol. 12. – P. 902–912. <https://doi.org/10.3762/bjnano.12.67>
6. Functionalizing Nanoparticles with Biological Molecules: Developing Chemistries that Facilitate Nanotechnology / I. L. Medintz [et al.] // *Chem. Rev.* – 2013. – Vol. 113, N 3. – P. 1904–2074. <https://doi.org/10.1021/cr300143v>
7. Surface Modification of Magnetic Nanoparticles with Alkoxysilanes and Their Application in Magnetic Bioseparations / I. J. Bruce [et al.] // *Langmuir.* – 2005. – Vol. 21, N 15. – P. 7029–7035. <https://doi.org/10.1021/la050553t>
8. Sperling, R. A. Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles / R. A. Sperling, W. J. Parak // *Phil. Trans. R. Soc. A.* – 2010. – Vol. 368, N 1915. – P. 1333–1383. <https://doi.org/10.1098/rsta.2009.0273>
9. Graphene oxide functionalization via epoxide ring opening in bioconjugation compatible conditions / B. Ranishenka [et al.] // *FlatChem.* – 2021. – Vol. 27. – P. 100235. <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2021.100235>
10. Nanostructured Anodic Metal Oxides // Recent trends in synthesis of nanoporous anodic aluminum oxides. In *Nanostructured Anodic Metal Oxides* / A. Brzózka [et al.] ; Editor: G. D. Sulka. – Amsterdam, 2020. – Chapter. 2. – P. 35–88. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816706-9.00002-9>
11. Biomechanical Properties of Blood Plasma Extracellular Vesicles Revealed by Atomic Force Microscopy / V. Bairamukov [et al.] // *Biology.* – 2021. – Vol. 10, N 1. – P. 4. <https://doi.org/10.3390/biology10010004>

References

1. Park S., Pai J., Han E. H., Jun C. H., Shin I. One-step, acid-mediated method for modification of glass surfaces with Nhydroxysuccinimide esters and its application to the construction of microarrays for studies of biomolecular interactions. *Bioconjugate chemistry*, 2010, vol. 21, no. 7, pp. 1246–1253. <https://doi.org/10.1021/bc100042j>
2. Laurent A., Chaix C. Parameters Controlling the One-Step Derivatization of Controlled Pore Glass with a Diol for Solid-Phase Synthesis of 3' Modified Oligonucleotides. *Organic process research & development*, 2006, vol. 10, no. 3, pp. 403–408. <https://doi.org/10.1021/op050221v>
3. Steinberg-Tatman G., Huynh M., Barker D., Zhao C. Synthetic Modification of Silica Beads That Allows for Sequential Attachment of Two Different Oligonucleotides. *Bioconjugate chemistry*, 2006, vol. 17, no. 3, pp. 841–848. <https://doi.org/10.1021/bc060012v>
4. Datta S., Christena L. R., Rajaram, Y. R. S. Enzyme immobilization: an overview on techniques and support materials. *3 Biotech*, 2013, vol. 3, no. 1, pp. 1–9. <https://doi.org/10.1007/s13205-012-0071-7>

5. Ranishenka B. V., Panarin A. Y., Chelnokova I. A., Terekhov S. N., Mojzes P., Shmanai V. V. Modification of Ag SERS-active surface to promote charged analytes adsorption: effect of Cu^{2+} ions. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2021, vol. 12, pp. 902–912. <https://doi.org/10.3762/bjnano.12.67>
6. Sapsford K. E., Algar W. R., Berti L., Gemmill K. B., Casey B. J., Oh E., Stewart M. H., Medintz, I. L. Functionalizing Nanoparticles with Biological Molecules: Developing Chemistries that Facilitate Nanotechnology. *Chemical reviews*, 2013, vol. 113, no. 3, pp. 1904–2074. <https://doi.org/10.1021/cr300143v>
7. Bruce I. J., Sen T. Surface Modification of Magnetic Nanoparticles with Alkoxysilanes and Their Application in Magnetic Bioseparations. *Langmuir*, 2005, vol. 21, no. 15, pp. 7029–7035. <https://doi.org/10.1021/la050553t>
8. Sperling R. A., Parak W. J. Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2010, vol. 368, no. 1915, pp. 1333–1383. <https://doi.org/10.1098/rsta.2009.0273>
9. Ranishenka B., Ulashchik E., Tatulchenkov M., Sharko O., Panarin A., Dremova N., Shmanai V. Graphene oxide functionalization via epoxide ring opening in bioconjugation compatible conditions. *FlatChem*, 2021, vol. 27, pp. 100235. <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2021.100235>
10. Brzózka A., Brudzisz A., Rajska D., Bogusz J., Palowska R., Wójcikiewicz D., Sulka G. D. Chapter two – Recent trends in synthesis of nanoporous anodic aluminum oxides. *Nanostructured Anodic Metal Oxides*. Elsevier, 2020, pp. 35–88. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816706-9.00002-9>
11. Bairamukov V., Bukatin A., Landa S., Burdakov V., Shtam T., Chelnokova I., Fedorova N., Filatov M., Starodubtseva M. Biomechanical Properties of Blood Plasma Extracellular Vesicles Revealed by Atomic Force Microscopy. *Biology*, 2021, vol. 10, no. 1, pp. 4. <https://doi.org/10.3390/biology10010004>

Інфармацыя аб аўтарax

Ранішэнка Багдан Вячаслававіч – навук. супрацоўнік. Інстытут фізіка-арганічнай хіміі НАН Беларусі (вул. Сурганова, 13, 220072, Мінск, Рэспубліка Беларусь). E-mail: ranishenka@gmail.com

Чалнакова Ірына Аляксандраўна – мал. навук. супрацоўнік. Інстытут радыёбіялогіі НАН Беларусі (вул. Фядзюнінскага, 4, 246007, Гомель, Рэспубліка Беларусь). E-mail: irenachelnokova@gmail.com

Позняк Аляксандр Анатольевіч – канд. фіз.-мат навук, дацэнт, ст. навук. супрацоўнік. Беларускі дзяржаўны ўніверсітэт інфарматыкі і радыёэлектронікі (вул. П. Броўкі, 6, 220013, Мінск, Рэспубліка Беларусь). E-mail: poznyak@bsuir.by

Information about the authors

Ranishenka Bahdan V. – Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ranishenka@gmail.com

Chelnokova Irina A. – Researcher. Institute of Radiobiology of the National Academy of Sciences of Belarus (4, Fedyuninski str., 246007, Gomel, Republic of Belarus). E-mail: irenachelnokova@gmail.com

Poznyak Alexander A. – Ph. D. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Senior Researcher. Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (6, P. Brovki str., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: poznyak@bsuir.by