

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ И МЕЗОСКОПИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

PACS numbers: 68.43.Mn, 75.50.Mm, 75.60.-d, 75.75.Cd, 75.75.Fk, 81.07.Bc, 87.85.-d

Адсорбція комплексів цис-дихлордіаміноплатини наноструктурами на основі магнетиту

О. М. Камінський*, Н. В. Кусяк*, А. Л. Петрановська,
М. В. Абрамов, С. П. Туранська, П. П. Горбик, В. Ф. Чехун**

*Институт хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України,
вул. Генерала Наумова, 17,
03164 Київ, Україна*

**Житомирський державний університет ім. Івана Франка,
вул. В. Бердичівська, 40,
10008 Житомир, Україна*

***Институт експериментальної патології, онкології і радіобіології
ім. Р. Є. Кавецького НАН України,
вул. Васильківська, 45,
03022 Київ, Україна*

Синтезовано однодомений магнетит та наноккомпозити Fe_3O_4 /димеркапто-сукцинова кислота, Fe_3O_4 / γ -амінопропілсилоксан, Fe_3O_4 /поліакриламід, Fe_3O_4 /гідроксиапатит. Вивчено розподіл частинок магнетиту за розмірами та магнетні властивості їх ансамблю. Показано, що розрахунки кривої магнетування магнетної рідини на основі однодоменого магнетиту в межах теорії мікромагнетизму задовільно узгоджуються з експериментальними результатами у припущенні, що намагнетованість насичення матеріалу частинок залежить від їх розмірів. Досліджено ізотерми та кінетику адсорбції комплексів цис-дихлордіаміноплатини нанорозмірним магнетитом та синтезованими наноструктурами з різною хімічною природою поверхні на його основі. Результати перераховано на катіони Pt^{2+} . Найкращі адсорбційні параметри спостерігалися у наноккомпозитів Fe_3O_4 /поліакриламід та Fe_3O_4 / γ -амінопропілсилоксан. Експериментальні дані свідчать про перспективність використання досліджених структур для створення магнеточутливих адсорбентів комплексів цис-дихлордіаміноплатини, зокрема, медико-біологічного призначення.

Синтезированы однодоменный магнетит и наноккомпозиты Fe_3O_4 /димеркап-тосукциновая кислота, Fe_3O_4 / γ -аминопропилсилоксан, Fe_3O_4 /полиакриламид, Fe_3O_4 /гидроксиапатит. Изучены распределение частиц магнетита по размеру и магнитные свойства их ансамбля. Показано, что рас-

чѣты кривою намагничѣнности магнитной жидкости на основе однодоменного магнетита в рамках теории микромагнетизма удовлетворительно согласуются с экспериментальными результатами в предположении, что намагничѣнность насыщения материала частиц зависит от их размеров. Исследованы изотермы и кинетика адсорбции комплексов цис-дихлордиаминплатины наноразмерным магнетитом и синтезированными наноструктурами с различной химической природой поверхности на его основе. Результаты пересчитаны на катионы Pt^{2+} . Лучшие адсорбционные параметры наблюдались у нанокомпозитов Fe_3O_4 /полиакриламид и Fe_3O_4 /γ-аминопропилсилоксан. Экспериментальные данные свидетельствуют о перспективности использования исследованных структур для создания магниточувствительных адсорбентов комплексов цис-дихлордиаминплатины, в частности, медико-биологического назначения.

The synthesis of single-domain magnetite and Fe_3O_4 /dimercaptosuccinic acid, Fe_3O_4 /γ-aminopropylsiloxane, Fe_3O_4 /polyacrylamide, Fe_3O_4 /hydroxylapatite nanocomposites is made. Size distribution of magnetite particles and magnetic properties of their ensemble are investigated. As shown, the calculations of magnetization curve of magnetic liquid based on single-domain magnetite within the scope of the micromagnetism theory correlate satisfactorily with the experimental results under assumption that saturation magnetization of material of particles depends on their sizes. The isotherms and kinetics of adsorption of cis-dichlorodiamineplatinum complexes by nanosize magnetite and the synthesized nanostructures with different chemical nature of the surface based on it are studied. The results are recalculated in terms of Pt^{2+} cations. The best adsorption parameters are observed for Fe_3O_4 /polyacrylamide and Fe_3O_4 /γ-aminopropylsiloxane nanocomposites. The experimental data show that there is the prospect of the investigated-structures' using for the fabrication of magnetosensitive adsorbents of cis-dichlorodiamineplatinum complexes, in particular, for biomedical applications.

Ключові слова: магнетит, нанокомпозити, поверхня, цис-дихлордіаминплатина, адсорбція.

(Отримано 18 лютого 2013 р.; остаточний варіант — 5 березня 2013 р.)

1. ВСТУП

Явище адсорбції складає основу багатьох способів розділення речовин, заснованих на вибіркового концентруванню компонент газовой або рідкої фази на поверхні твердотілого адсорбенту [1]. Указаний метод є ефективним у багатьох випадках, а особливо в тих, коли інші технології розділення, наприклад, із застосуванням перегонки, систем абсорбції або мембранних технологій, є неефективними або економічно не вигідними. Тому завдання вдосконалення відомих та вивчення нових адсорбційних процесів набуває все більш важливого значення при створенні сучасних інноваційних технологій, вирішенні проблем захисту довкілля тощо та відкриває

нові можливості їх використання.

Розвиток промислових технологій, медицини, біології та біотехнології стимулює пошук і впровадження в практику нових сорбентів і сорбційних процесів. Використання сорбентів з магнетними властивостями значно полегшує завдання розділення та збору речовин і мікробіологічних об'єктів [2, 3]. Застосування нанотехнологій, модифікування і функціоналізації поверхні сорбентів дозволяє пристосувати їх до експлуатації в різних фізичних, хімічних і біологічних умовах, керувати вибірковістю сорбції [4–10].

В останні роки з'явилася значна кількість публікацій і цікавих підходів, спрямованих на створення нових ефективних сорбційних матеріалів широкого функціонального призначення, що характеризуються унікальними властивостями [11]. Однак, як свідчать результати огляду наукової та патентної літератури, актуальним завданням залишається створення ефективних сорбентів йонів платини, зокрема, з рідких середовищ. Як відомо, платина є одним із найбільш коштовних металів, тому її збір і концентрування з технологічних відходів є економічно вигідним.

Одним з актуальних напрямів використання сполук платини є виготовлення медичних препаратів цитотоксичної дії, що застосовуються в багатьох схемах сучасної онкотерапії. На сьогодні найширшого застосування в онкології набули протипухлинні препарати на основі цис-дихлордіамінплатини: цисплатин та його аналоги, що серійно випускаються в різних країнах у вигляді розчинів та ліофілізованих форм. Діючою речовиною цисплатину є сіль Пейроне, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, цис-дихлордіамінплатина (II).

Механізм протипухлинної дії цис-дихлордіамінплатини пов'язаний зі здатністю до біфункціонального алкілювання ланцюгів ДНК, що призводить до подальшого пригнічення біосинтезу нуклеїнових кислот і апоптозу клітин. У початковій фазі період напіввиведення лікарського препарату з крові $\tau_{1/2}$ складає 20–50 хв., у кінцевій фазі за нормальної видільної функції нирок 58–73 год., при анурії — 240 год. За 5 діб нирками виводиться 27–43% цисплатину, платину можна виявити в тканинах протягом 4 місяців після введення.

Важливо зазначити, що побічними ефектами терапії препаратами цис-дихлордіамінплатини є виникнення токсико-алергічних реакцій організму. Тому, пошук шляхів адсорбційного вилучення йонів платини з метою детоксикації організму та утилізації лікарських засобів, що втратили придатність, є особливо актуальним.

Дана робота є продовженням досліджень адсорбції важких металів на поверхні наноструктур на основі магнетиту [5, 10, 12]. Відмітимо, що спосіб адсорбційної іммобілізації лікарського препарату цисплатин на поверхні магнеточутливих носіїв з модифікованою поверхнею та поліфункціональних наноконструктивів з метою створення нових форм онкологічних лікарських засобів цитотоксично-

го механізму дії, нами використано в низці робіт, наприклад, в [5, 10]. Однак, завдання цілеспрямованих досліджень, присвячених розробленню новітніх магнеточутливих медико-біологічних адсорбентів для вилучення біологічно активних комплексів платини та детоксикації організму, як свідчать літературні дані, залишається актуальним, як з наукової, так і прикладної точок зору.

Метою роботи є вивчення адсорбції комплексів цис-дихлордіамінплатини на поверхні нанорозмірного магнетиту (Fe_3O_4) та нанокompatитів складу Fe_3O_4 /мезо-2,3-димеркаптосукцинова кислота (ДМСК), Fe_3O_4 /гідроксоапатит (ГА), Fe_3O_4 / γ -амінопропілсилоксан (γ -АПС), Fe_3O_4 /поліакриламід (ПАА).

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Задачі роботи охоплювали синтез нанорозмірного однодоменого магнетиту, хімічне модифікування його поверхні, дослідження адсорбційних властивостей магнетиту і нанокompatитів з різною хімічною природою поверхні щодо комплексів платини.

Вибір нанорозмірного магнетиту як вихідного матеріалу зумовлено його унікальними фізико-хімічними властивостями, прийнятною біосумісністю, накопиченим досвідом у галузі модифікування поверхні, можливостями керування рухом наночастинок у рідких середовищах за допомогою зовнішнього магнетного поля, застосування на стадіях розділення та вилучення адсорбентів методом магнетної сепарації, освоєння промислового виробництва магнетокерованих сорбційних матеріалів.

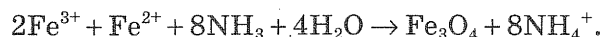
До особливостей однодоменого стану магнетних частинок можна віднести однорідність намагнетованості при будь-яких значеннях і напрямках поля \mathbf{H} , можливість існування не лише в твердотільних феро- і ферімагнетних стопах і сполуках, а також і в рідинах (суспензіях), які одержують диспергуванням відповідних однодомених частинок у рідких середовищах. Для намагнетування до насичення зразків суспензій однодомених феромагнетних частинок, розподілених у діамагнетних матрицях, потрібні поля значно меншої напруженості, ніж у випадку багатодомених. Створення в таких системах магнетної текстури, при якій осі легкого намагнетування частинок орієнтовані в одному напрямку (вісь текстури), призводить до збільшення намагнетованості і коерцитивної сили.

Для модифікування поверхні наночастинок магнетиту і синтезу нанокompatитів використовували речовини, які відомі своєю біосумісністю з середовищем живого організму і здатністю зв'язувати катіони металів, зокрема, мезо-2,3-димеркаптосукцинову кислоту, γ -амінопропілсилоксан, гідроксоапатит, поліакриламід [5, 10–14].

Методики синтезу, структура, властивості і дані стосовно функціональних груп поверхні досліджених наноструктур досить дета-

льно наведено в [4–6, 10], тому нижче їх наведено з відповідними посиланнями.

Синтез нанорозмірного магнетиту. Синтез магнетиту [5] здійснювали співосадженням солей заліза згідно з реакцією:



Одержаний золь осаджували в магнетному полі, промивали дистильованою водою.

Методами растрової електронної мікроскопії (РЕМ) високої роздільної здатності встановлено, що частинки магнетиту характеризувались розмірами 3–24 нм і еліпсоїдною формою. Середній розмір частинок залежав від умов синтезу, шириною розподілу за розмірами можна було керувати технологічно.

Модифікування поверхні магнетиту мезо-2,3-димеркаптосукциновою кислотою. Модифікування поверхні наночастинок магнетиту мезо-2,3-димеркаптосукциновою кислотою [5] виконували шляхом суспендування наважки (50 мг) частинок магнетиту в толуолі (20 мл) з такою ж кількістю ДМСК, розчиненою в 20 мл диметилсульфоксиді (ДМСО). Реакцію виконували за кімнатної температури впродовж 24 годин. Одержану реакційну суміш центрифугували, осад промивали етанолом та дистильованою водою.

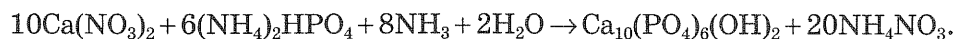
Наявність тіольних функціональних груп ДМСК на поверхні магнетиту підвищує стійкість та міцність покриття внаслідок утворення дисульфідних міжмолекулярних містків. Крім того, тіольні групи дають можливість утворювати дисульфідні містки з цистеїном, а в подальшому приєднуватись до молекул білків, що, в свою чергу, полегшує виведення ДМСК з організму.

Модифікування поверхні магнетиту γ -АПС. Модифікування поверхні наночастинок магнетиту γ -АПС здійснено рідиннофазним способом у толуолі [15]. Як модифікатор використовували γ -амінопропілтриетоксисилан (γ -АПТЕС), який перед застосуванням витримували над молекулярними ситами та позбавлялись від олігомерів перегонкою у вакуумі. Магнетит перед модифікуванням витримували в 10%-розчині γ -АПТЕС у толуолі протягом 8 годин для повного змочування поверхні.

Модифікування поверхні магнетиту поліакриламідом. Модифікування поверхні магнетиту поліакриламідом [5] полягало у формуванні покриття на поверхні нанорозмірного магнетиту полімеризацією акриламіду зі зшивальним агентом N,N'-метилен-біс-акриламідом у плазмі жевріючого високочастотного розряду. Аналіз кінетичних кривих титрування подвійних вуглець-вуглецевих зв'язків свідчив про повну полімеризацію шару акриламіду впродовж 2 хв.

Модифікування поверхні магнетиту гідроксопатитом. При модифікуванні поверхні магнетиту гідроксопатитом, необхідну кількість вихідних компонентів розраховували таким чином, щоб мо-

лярне співвідношення Са:Р було в межах 1,67:1,75 [5]. Покриття гідроксоапатиту на поверхні високодисперсного магнетиту одержували золь-гель-методом згідно з реакцією:



Два водних розчини 0,1 М $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та 0,1 М $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ доводили до рН = 11–15% NH_4OH . Наважку Fe_3O_4 поміщали в розчин $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, до якого поступово додавали при інтенсивному перемішуванні розчин $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Реакційну суміш перемішували протягом 1 год. при нагріванні до 100°C та залишили на 24 год. Утворений наноконкомпозит $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ промивали дистильованою водою до нейтрального рН та відділяли за допомогою постійного магнету. Для одержання нанодисперсного матеріалу продукт реакції обробляли ультразвуком двічі, з перервою у 5–10 хв., впродовж 5 хв.

Дослідження біосумісності нанорозмірного магнетиту та наноконкомпозитів. Дослідження біосумісності нанорозмірного магнетиту та наноконкомпозитів $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$ та $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПАА}$ оцінювали за їх впливом на життєздатність клітин прищеплювального асцитного штаму лімфолейкозу L-1210, лінії раку молочної залози людини MCF-7 та хлібопекарських дріжджів *Saccharomyces cerevisiae*. Встановлено, що життєздатність вказаних клітин становила 98–99%.

Дослідження адсорбції катіонів Pt^{2+} на поверхні магнетиту, наноконкомпозитів $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$ та $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПАА}$. Адсорбцію на поверхні нанорозмірного магнетиту та наноконкомпозитів складу $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПАА}$ здійснювали з розчинів цис-дихлордіамінплатини у фізіологічній рідині. Розрахунки адсорбційної ємності наноструктур та концентрації розчинів виконували за вмістом Pt^{2+} -йонів.

Розчини цис-дихлордіамінплатини готували в діапазоні концентрацій Pt^{2+} від 10 до 200 мг/л. Адсорбцію здійснювали в динамічному режимі при рН = 7,1 за кімнатної температури. До 0,1 г сорбенту додавали 0,03 л розчину цис-дихлордіамінплатини і струшували протягом 3 годин в шейкері.

Адсорбційну ємність (A) на поверхні вихідного й модифікованого магнетиту визначали мірянням концентрації йонів Pt^{2+} у розчинах до і після адсорбції із застосуванням атомно-абсорбційного аналізу за допомогою спектрофотометра С-115М у полум'яній суміші ацетилен-повітря. Міряння виконували при довжині хвилі 265,7 нм.

Ємність сорбенту A [мг/г] розраховували за формулою:

$$A = (C_0 - C_p)V/m,$$

де C_0 і C_p — концентрація вихідного розчину та розчину після сорбції [мг/л], V — об'єм розчину [л], m — наважка сорбенту [г]. На ос-

нові одержаних результатів побудовані ізотерми сорбції катіонів та обчислені параметри, що характеризують адсорбцію за Ленгмюровим рівнянням.

Коефіцієнти розподілу E [л/г] йонів Pt^{2+} між поверхнею наноконкомпозиту та розчином розраховували за формулою $E = A/C_p$, ступінь вилучення R визначали за формулою $R(\%) = [(C_0 - C_p)/C_0] \cdot 100$.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Питома поверхня синтезованого магнетиту складала $S = 90-180$ м²/г (визначено за тепловою десорбцією аргону). Методами рентгеноструктурного аналізу (дифрактометр ДРОН-4-07) ідентифіковано фазу Fe_3O_4 (рис. 1, а). Дослідження морфології висушених зразків магнетиту методами атомної та магнетної силової мікроскопії показало, що вони схильні до утворення агрегатів, розмір яких сягає 500 нм. Контури атомно-силових та магнетно-силових зображень частинок збігалися, що свідчило про відсутність немагнетних фаз.

На рисунку 1, б наведено ТЕМ-зображення масиву частинок магнетиту, гістограма розподілу за розмірами N частинок (рис. 1, в), які знаходяться в обведеній ділянці з середнім арифметичним значенням розміру в ансамблі $d_0 = 9,38$ нм і $\sigma_d = 3,38$ нм та крива логарифмічно нормального розподілу з параметрами: математичне очікування розміру $M(d) = 9,38$ нм і середньоквадратичний відхил від середнього розміру (d_0) $\sigma_d = 3,38$ нм. Теоретичну частоту m_i наявності в ансамблі з таким розподілом частинок розміром, який належить i -му інтервалу розраховували за формулою

$$m_i = N h f(d_i), \quad (1)$$

де

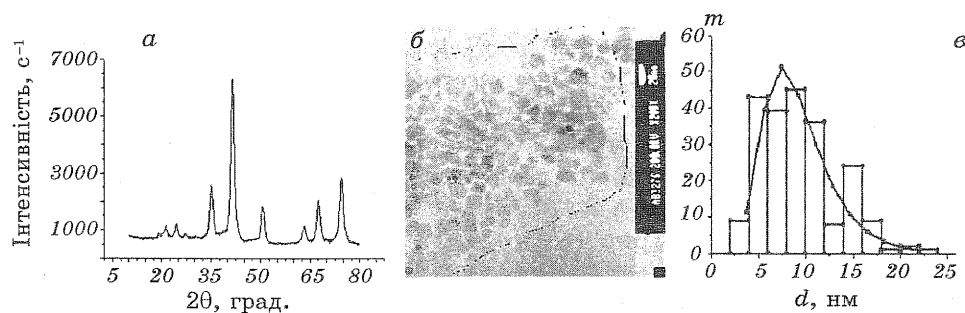


Рис. 1. Дифрактограма зразка вихідного Fe_3O_4 (а), ТЕМ зображення частинок магнетиту (б), гістограма розподілу за розмірами частинок, які знаходяться в обведеній ділянці, та крива логарифмічно нормального розподілу з параметрами: $M(d) = 9,38$ нм і $\sigma_d = 3,38$ нм (в).

$$f(d_i) = \frac{1}{d_i \sigma_{\ln d} \sqrt{2\pi}} e^{-[\ln d_i - M(\ln d)]^2 / 2\sigma_{\ln d}^2}, \quad (2)$$

$h = 2$ нм — ширина інтервалу, $M(\ln d) = 2,14$ і $\sigma_{\ln d} = 0,42$ — математичне очікування і середньоквадратичний відхил логарифму розміру відповідно, $N = 217$.

У [16] показано, що умова абсолютної однодоменності (однорідної намагнетованості при всіх значеннях перемагнетувального поля) частинки магнетиту при 300 К виконується при $d < 50$ нм. Отже, частинки дослідженого ансамблю розмірами 2–24 нм є абсолютно однодоменними.

На основі аналізу літературних даних щодо значень питомої намагнетованості насичення (σ_s) монодисперсій магнетиту з різним діаметром частинок було одержано емпіричну залежність

$$\sigma_s = a - b\{1 + e^{-(2,1-d/c)}\}^{-1}, \quad (3)$$

де сталі a , b і c становлять $82,0$ Гс·г⁻¹·см³, $92,2$ Гс·г⁻¹·см³ і 3 нм відповідно, яка дозволяє знайти σ_s частинки діаметром d (нм) у діапазоні 4–42 нм.

Характерний час теплових флуктуацій (τ_N) магнетного моменту однодоменної частинки з одновісною анізотропією за умови $KV/(k_B T) \geq 1$ визначали за Неелевою формулою [17]:

$$\tau_N = \tau_0 \exp\{KV/(k_B T)\}, \quad (4)$$

де $\tau_0 = \text{const} = 10^{-9} - 10^{-13}$ с, K — густина енергії магнетної анізотропії, V — об'єм частинки, k_B — Больцманова стала, T — температура. Він швидко зростає зі збільшенням об'єму частинки. Наприклад, при $\tau_0 = 10^{-9}$ с, $K = 1,4 \cdot 10^5$ ерг/см³ (значення для магнетиту [18]) і $T = 300$ К τ_N складає $4,4 \cdot 10^{-9}$ с, $2,0 \cdot 10^{-3}$ с і $10,0$ с для сферичних частинок з діаметрами 9,4 нм, 20,0 нм і 23,4 нм відповідно.

Температура блокування (T_b) відповідає умові $t_{\text{вим}} = \tau_N$, де $t_{\text{вим}}$ — час мірвання магнетних характеристик. Якщо $t_{\text{вим}} = 10$ с, $\tau_0 = 10^{-9}$ с, з формули (4) одержуємо $KV/k_B T \cong 23,0$. Тоді $T_b \cong KV/23k_B$. Температура блокування для дослідженого ансамблю частинок ($d_0 = 9,38$ нм) складала 135–150 К при значенні намагнетувального поля 100 Е. Частинки магнетиту з $d > 23,4$ нм блокуються при $\cong 300$ К і відповідають за гістерезис (рис. 2, а).

Рівноважна намагнетованість таких ансамблів досягається за Неелевим механізмом релаксації магнетних моментів частинок (4).

Для одержання співвідношень, справедливих для ансамблю однакових суперпарамагнетних частинок, користуються класичним Лянжевеневим законом, виведеним для намагнетованості ансамблю молекул парамагнетного газу [18]:

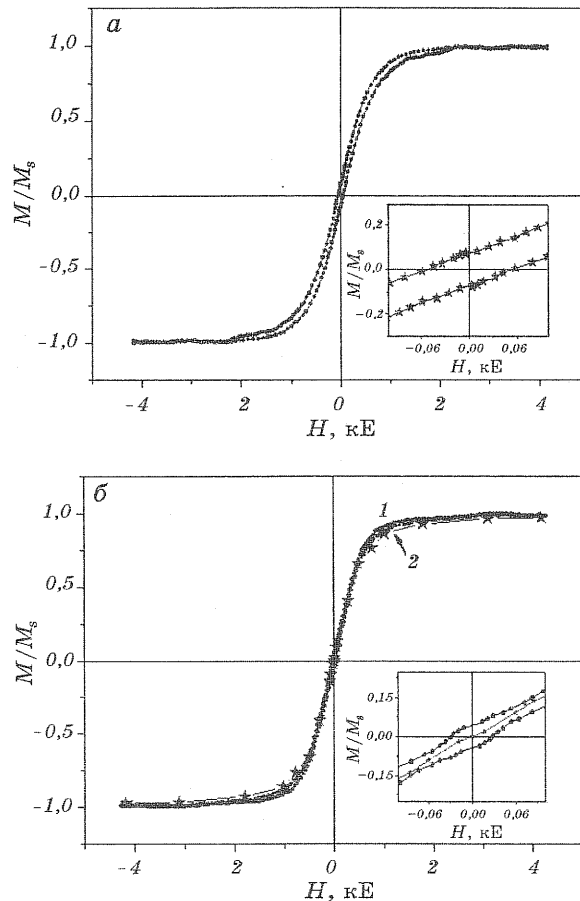


Рис. 2. Криві магнетного гістерезису ансамблю модифікованих наночастинок Fe₃O₄/OI. На (а) та магнетної рідини Fe₃O₄/OI. Na + H₂O (б). На вставках — початкові ділянки кривих.

$$\bar{m}/m = \text{cth}\alpha - \alpha^{-1} \equiv L(\alpha),$$

де \bar{m} — компонента середнього магнетного моменту частинки у напрямку поля напруженістю H , m — абсолютна величина магнетного моменту частинки, $L(\alpha)$ — Лянжевенова функція, $\alpha = mH/(k_B T)$.

Для монодисперсної колоїдної магнетної рідини (МР):

$$\frac{\bar{m}}{m} = \frac{M(H)}{\phi M_d} = \frac{M(H)}{M_s} = L(\alpha), \quad \alpha = \frac{\pi M_d H d^3}{6 k_B T},$$

де $M(H)$ — намагнетованість МР в полі H , M_d і M_s — намагнетованості насичення твердого магнетика і магнетної рідини відповідно,

φ — об'ємна частка твердої фракції.

Для полідисперсної колоїдної МР на основі магнетиту [18]:

$$\frac{M(H)}{\varphi M_d} = \frac{\sum_i n_i (d_i - d_s)^3 L\left(\frac{M_d H}{k_B T} \frac{\pi}{6} (d_i - d_s)^3\right)}{\sum_i n_i d_i^3}, \quad M(H) = n\bar{m}, \quad M_s = nm, \quad (5)$$

де d_i — зовнішній діаметр частинки, $d_i - d_s$ — діаметр магнетного ядра, n і n_i — кількість всіх частинок і частинок i -го діаметра в одиничному об'ємі МР відповідно, $M_d = \rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \sigma_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \cong 5,24 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3} \times 92,0 \text{ Гс}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{см}^3 \cong 482,1 \text{ Гс}$. Було виявлено [18], що для узгодження експериментальної кривої намагнетування з теоретичною, необхідно припустити, що частинки мають слабкомагнетний шар товщиною $d_s/2 = 0,83 \text{ нм}$ (стала ґратниці магнетиту при 300 К становить 0,824 нм). Виникнення згаданого шару вважали результатом хімічної взаємодії частинки зі стабілізуювальною поверхнево-активною речовиною [19]. Однак, вимірюваннями Мессбауєрових спектрів колоїдних частинок Fe_3O_4 його зафіксовано не було [20].

Узгодження вказаних кривих нами було досягнуто не шляхом внесення в формулу (5) параметра d_s слабкомагнетного шару, а в припущенні, що M_d залежить від діаметра частинки: $M_d = \rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \sigma_s$, де значення σ_s розраховували за формулою (3). Тоді

$$\frac{M(H)}{M_s} = \left(\sum_{i=1}^{11} m_i d_i^3 \sigma_s(d_i) \right)^{-1} \sum_{i=1}^{11} m_i d_i^3 \sigma_s(d_i) L\left(\frac{\rho \sigma_s(d_i) H}{k_B T} \frac{\pi}{6} d_i^3 \right), \quad (5')$$

де m_i розраховували за формулою (1).

Петлі гістерезису магнетного моменту зразків вимірювали за допомогою вібраційного магнетометра на частоті 228 Гц при кімнатній температурі. Опис установки і методику вимірювань викладено в [21]. Для досліджень використовували сухі розмагнетовані вискодисперсні зразки.

На рисунку 2, а наведено криву магнетного гістерезису ансамблю наночастинок Fe_3O_4 з модифікованою поверхнею олеатом натрію (Ol. Na). Вказане модифікування здійснено з метою запобігання агрегації наночастинок магнетиту і, як свідчили експериментальні результати, практично не впливає на намагнетування окремих частинок.

У багатьох практично важливих випадках виконання функцій наночастинок і нанокомпозитів на їх основі (спрямований транспорт лікарських препаратів до органів- і клітин-мішеней, розпізнавання і деконтамінація вірусів тощо) здійснюється в рідких середовищах. Крім того, рідина є найбільш переважною формою магнеточутливих лікарських препаратів для введення в організм по крово-

носній системі [10].

У магнетних рідинах наночастинки здійснюють Броунів поступальний та обертальний рух, і рівноважна намагнетованість МР у прикладеному магнетному полі може бути досягнута шляхом обертання самих частинок відносно дисперсійного середовища. Такий механізм релаксації намагнетованості характеризується броунівським часом обертальної дифузії τ_B , який визначається об'ємом частинки, в'язкістю середовища η та температурою. Для МР на водній основі ($\eta = 0,07 \text{ г}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) для сферичних частинок розмірами $d = 6$ та 34 нм τ_B складає 10^{-6} та 10^{-4} с відповідно. При $t_{\text{вим}} = 10 \text{ с}$ рівноважна намагнетованість МР встигає встановитися, і $\sigma(H)$ характеризується значно меншим гістерезисом (рис. 2, б).

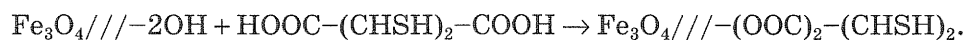
На рисунку 2, б наведено експериментальна крива 1 та теоретична, розрахована за формулою (5') (крива 2), польові залежності нормованої намагнетованості МР складу $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ol. Na} + \text{H}_2\text{O}$.

Таким чином, показано, що за експериментально вимірним розподілом наночастинок в ансамблі можна розрахувати криву намагнетування магнетної рідини на їх основі.

Відмітимо, що наявність шарів ДМСК, ГА, АПС, ПАА на поверхні магнетиту практично не впливала на магнетні властивості вихідного магнетиту (ядра наноконкомпозиту).

Вивченням ІЧ-спектрів поверхні магнетиту встановлено наявність ОН-функціональних груп, концентрація яких складала $2,2 \text{ ммоль/г}$ або 24 мкмоль/м^2 , при $S_{\text{пит.}} = 90 \text{ м}^2/\text{г}$ (розраховано за даними термогравіметричного аналізу) [5].

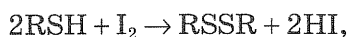
ДМСК приєднується до оксиду заліза шляхом утворення зв'язку карбоксильної групи з гідроксильною групою поверхні за реакцією:



Наявність ДМСК і утворення оболонки на поверхні магнетиту підтверджено ІЧ-Фур'є-спектроскопічними дослідженнями (Фур'є-спектрометр 'Perkin Elmer', модель 1720X) в діапазоні $400-4000 \text{ см}^{-1}$ і методами Рентгенової фотоелектронної спектроскопії (електронний спектрометр ЕС-2402 з енергоаналізатором РНОІВОС-100-SPECS).

На спектрі наноконкомпозиту $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$ (рис. 3, а) спостерігаються три основні групи смуг при $\cong 550 \text{ см}^{-1}$, $\cong 1400 \text{ см}^{-1}$ і $\cong 1630 \text{ см}^{-1}$, 2505 см^{-1} і 2510 см^{-1} , які характеризують, відповідно, S-S-, C=O- та S-H-зв'язки ДМСК-покриття на поверхні магнетиту.

Аналізом результатів методи титрування (Кімбола-Крамера-Ріда), що ґрунтується на реакції



показано, що кількість SH-груп у наноконкомпозитах складає $2,4$

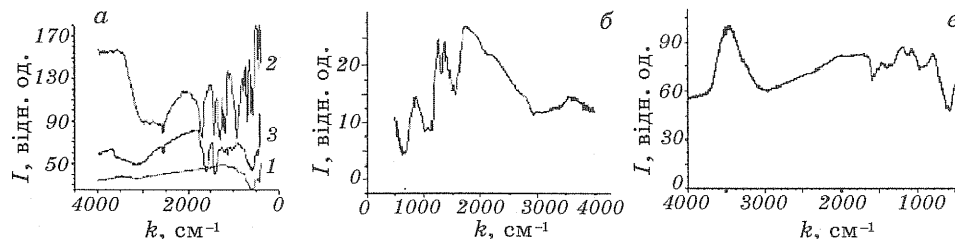


Рис. 3. ІЧ-Фур'є-спектри: *a* — магнетиту (1), ДМСК (2) та нанокompозиту $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$ (3); *б* — нанокompозиту $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$; *в* — нанокompозиту $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПАА}$.

ммоль/г. При $S_{\text{пит.}} = 130 \text{ м}^2/\text{г}$ вміст SH-груп становив $19 \text{ мкмоль}/\text{м}^2$.

В ІЧ-Фур'є-спектрах нанокompозитів $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$ (рис. 3, *б*) реєстрували смуги поглинання (СП) 1052 і 1108 см^{-1} , характерні при утворенні полімерної структури Si–O–Si.

Унаслідок модифікування магнетиту γ -амінопропілсилоксаном поверхня набувала основних властивостей за рахунок щеплення γ -амінопропільних груп. Кількість реакційноздатних аміногруп у модифікованих зразках магнетиту визначали за даними термогравіметричного аналізу. Вона становила $2,2 \text{ ммоль}/\text{г}$ ($24 \text{ мкмоль}/\text{м}^2$) при $S_{\text{пит.}} = 90 \text{ м}^2/\text{г}$, що узгоджується з відповідними значеннями для концентрації OH-груп вихідного магнетиту.

В ІЧ-Фур'є-спектрі нанокompозитів $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПАА}$ (рис. 3, *в*) спостерігаються смуги, що відповідають коливанням груп полімерного покриття. Дифузна СП (максимум при 2989 см^{-1}) обумовлена перекиванням кількох смуг, що відповідають валентним коливанням СН-, CH_2 -, NH_2 -груп поліакриламіді. Інтенсивна СП 1585 см^{-1} відноситься до валентних коливань амідної С=О-групи, з боку низьких частот крило цієї смуги при 1521 см^{-1} можна віднести до деформаційних коливань NH_2 -груп. СП 1407 і 1359 см^{-1} характеризують симетричні та антисиметричні деформаційні коливання CH_2 -груп, а також деформаційні коливання СН-груп. Малоінтенсивна СП при 1130 см^{-1} відноситься до С–N-деформаційних коливань амідної групи. У цій же ділянці спектра можуть відбуватися коливання Fe–N-зв'язків. СП невеликої інтенсивності в ділянці $980\text{--}560 \text{ см}^{-1}$ можуть бути пов'язані з оксидами заліза, що утворюються на поверхні магнетних частинок при даному методі формування шару ПАА.

Вміст ПАА на поверхні магнетиту змінювали в межах 5–40% мас. Істотних змін магнетних властивостей нанокompозитів $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПАА}$, в порівнянні з вихідним магнетитом, при цьому не спостерігалось.

Рентгенофазовий аналіз зразків магнетиту, інкапсульованого гідроксоапатитом, виконували на дифрактометрі ДРОН-УМ1 з використанням фокусування Рентгенових променів за Бреггом–Брента-

но, CoK_α -випромінення анода ($\lambda = 0,179021$ нм) та Fe-фільтра у відбитих променях. Згідно з одержаними даними, досліджувані зразки містили магнетит і гідроксоапатит. Методами Рентгенової фотоелектронної спектроскопії встановлено, що фаза гідроксоапатиту характеризується співвідношенням $\text{Ca/P} = 1,7$, яке відповідає стехіометрії реакції його утворення. Середній розмір кристалітів магнетиту і гідроксоапатиту розраховували згідно з Рентгеновими дифракційними піками, з використанням формули Шеррера. Товщина шару гідроксоапатиту на поверхні наночастинок магнетиту, визначена за співвідношенням площ $\text{Fe}2p$ -/ $\text{Fe}3p$ -ліній та приросту маси наноконструкту ($\cong 30\%$), становить $\cong 4$ нм.

З аналізу ІЧ-Фур'є-спектрів зразків $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ (рис. 4, б) можна зробити висновки, що широка смуга поглинання в області 3500 см^{-1} відповідає валентним коливанням ОН-груп поверхні наноконструкту.

Широка СП в області 1380 см^{-1} , яка відсутня в спектрі магнетиту, відповідає валентним коливанням зв'язків Р–О. СП 1645 см^{-1} характеризує деформаційні коливання молекул води, адсорбованих на поверхні наноконструкту. СП при 1460 см^{-1} належить деформаційним коливанням ОН-груп, а також вказує на наявність в структурі зразка груп CO_3^{2-} . СП в області $1095\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ належить коливанням груп PO_4^{3-} і HPO_4^{2-} структури гідроксоапатиту. СП в області $800\text{--}500\text{ см}^{-1}$ належать деформаційним коливанням Fe–ОН-груп магнетиту. При термообробці відбувається руйнування водневих зв'язків і видалення фізично адсорбованої води, однак, завдяки високій термічній стійкості зв'язку ОН-груп з катіоном ГА, інтенсивність СП, по $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ в'язаних з цією групою, не знижується.

Синтезовані наноструктури (магнетит і наноконструкти з поверхнями різної хімічної природи: $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПАА}$) використано для досліджень процесів адсорбції ком-

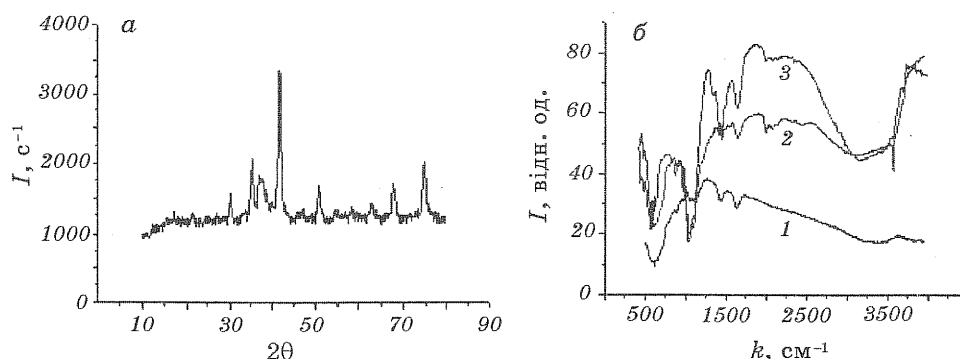


Рис. 4. Дифрактограма наноконструкту $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ (а) та ІЧ-Фур'є-спектри (б) вихідного Fe_3O_4 (1), ГА (2) та конструкту $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ (3).

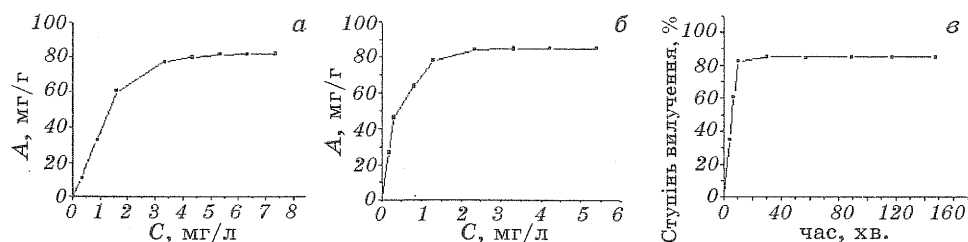


Рис. 5. Ізотерми адсорбції цис-дихлордіамінплатини нанорозмірним Fe_3O_4 (а), наноконкомпозитом $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$ (б), кінетика вилучення комплексів наноконкомпозитом $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$ (в).

плексів цис-дихлордіамінплатини.

Одержані результати свідчать про різну адсорбційну ємність поверхні синтезованих зразків щодо комплексів цис-дихлордіамінплатини. В цілому, з експериментальних даних видно, що зростання рівноважної концентрації (C) цис-дихлордіамінплатини призводить до адсорбційного насичення моношару поверхні адсорбентів. Така форма ізотерм може бути описана Ленгмюровим рівнянням, яке справедливе для адсорбентів з енергетично еквівалентними адсорбційними центрами.

Слід відмітити досить значну адсорбційну активність нанорозмірного немодифікованого магнетиту. Так, для Fe_3O_4 при 298 К $A_{\text{max}} = 80,1$ мг/г (рис. 5, а) ступінь вилучення становить 66,2%.

Модифікування поверхні магнетиту ДМСК, γ -АПС, ПАА та ГА по-різному змінює його адсорбційні показники щодо комплексів цис-дихлордіамінплатини.

Так, поява на поверхні Fe_3O_4 тиольних функціональних груп після модифікування його мезо-2,3-димеркаптосукциновою кислотою, збільшує адсорбційну ємність магнетиту. Для $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$ $A_{\text{max}} = 83,4$ мг/г (рис. 5, б), а ступінь вилучення досягає 85,4%. Дані функціональні групи підвищують іммобілізацію цис-дихлордіамінплатини на поверхні композиту. Кінетичні дослідження вилучення комплексів нанорозмірним магнетитом та $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$ -наноконкомпозитом свідчать, що відповідні криві є якісно аналогічними, а основна частина цис-дихлордіамінплатини адсорбується вже за перші 10–30 хв. (рис. 5, в).

Утворення на поверхні Fe_3O_4 активних $-\text{NH}_2$ -груп унаслідок модифікування його γ -АПС, призводить до зростання адсорбційної ємності магнеточутливих наноконкомпозитів (рис. 6, а). Величина A_{max} , одержана з відповідної ізотерми адсорбції для композиту $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma$ -АПС при 298 К, становить 84 мг/г при ступені вилучення 93,8%. Для даного композиту швидше настає рівновага — основна частина комплексів Pt^{2+} на $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma$ -АПС адсорбується за 20–30 хв. (рис. 6, б).

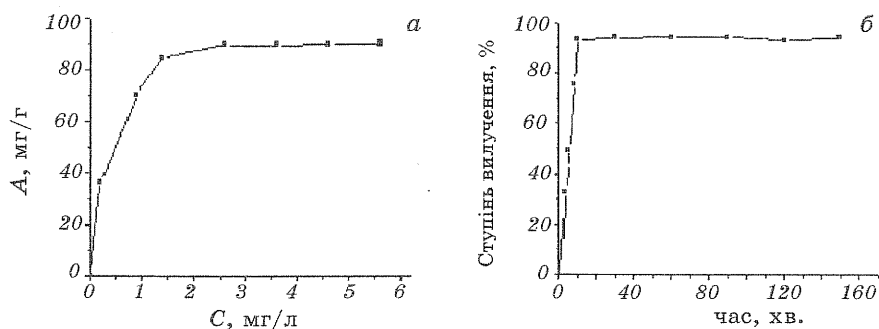


Рис. 6. Ізотерма адсорбції (а) та кінетика вилучення цис-дихлордіамінплатини (б) нанокompозитами $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$.

Ще більші значення адсорбції цис-дихлордіамінплатини спостерігались на поверхні нанокompозитів $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПАА}$. Величина A_{max} , одержана з відповідної ізотерми адсорбції для $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПАА}$ -композиту, становила 109,5 мг/г при ступені вилучення 99,9% (рис. 7, а, б).

Наведені експериментальні дані свідчать про покращення адсорбційних показників магнетиту після утворення на його поверхні внаслідок модифікування тіольних та аміногруп.

Модифікування магнетиту гідроксоапатитом, на відміну від ДМСК, $\gamma\text{-АПС}$ та ПАА, зменшує адсорбційну активність нанокompозитів $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ по відношенню до комплексів цис-дихлордіамінплатини (рис. 7, в). Як свідчать експериментальні дані, адсорбція комплексів зменшується: $A_{\text{max}} = 54$ мг/г, ступінь вилучення 64,8%. Щодо настання часу рівноваги для поверхні $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$, то він залишається в межах, аналогічних для вище наведених композитів, — 20–30 хвилин (рис. 7, з).

Можливо, це відбувається внаслідок зменшення кількості гідроксильних груп на поверхні нанокompозиту $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$, порівняно з поверхнею вихідного магнетиту.

У таблиці 1 наведено адсорбційну ємність наноструктур A [мг/г] (за катіонами Pt^{2+}) з різною хімічною природою поверхні, обчислені коефіцієнти розподілу (E [л/г]) та ступінь вилучення (R [%]) при максимальній концентрації вихідного розчину $C_0 = 200$ мг/л і наважці 0,1 г. Видно, що кожна поверхня нанокompозиту дає різні величини адсорбції та коефіцієнт розподілу E . Так, у разі модифікування магнетиту ДМСК, АПС та ПАА коефіцієнти розподілу значно перевищують відповідні величини для вихідного Fe_3O_4 та модифікованого ГА і відображають зсув рівноваги в бік іммобілізації речовини на поверхні. Останнє може свідчити про активну участь введених функціональних тіольних та аміногруп у процесах адсорбції комплексів цис-дихлордіамінплатини.

Найкращі адсорбційні параметри спостерігались у нанокompози-

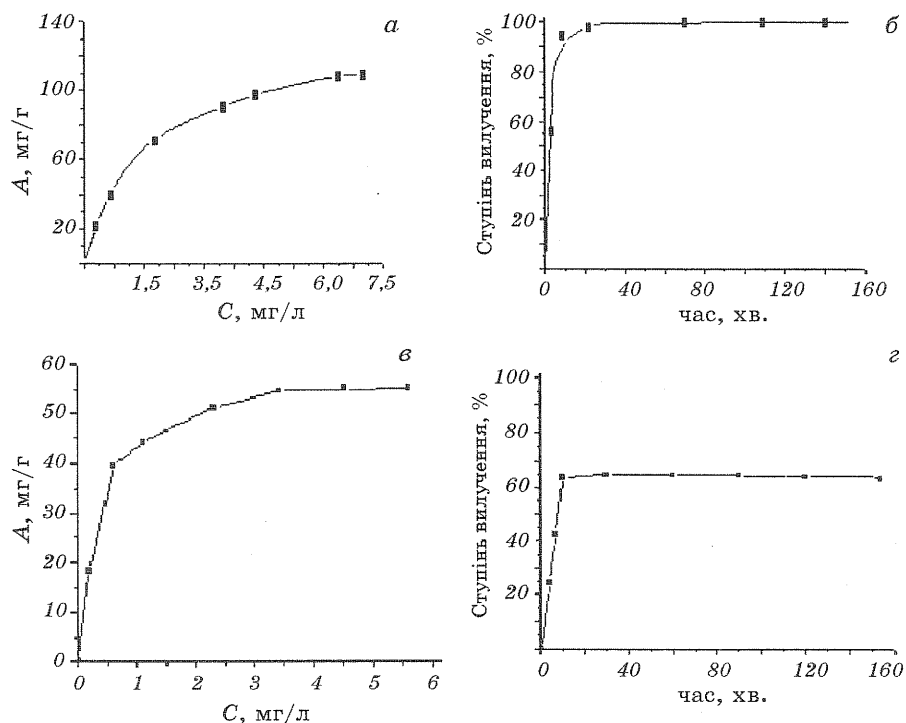


Рис. 7. Ізотерма адсорбції (а, в) і кінетика вилучення (б, г) комплексів цис-дихлордіамінплатини нанокompозитами Fe₃O₄/ПАА (а, б) і Fe₃O₄/ГА (в, г).

тів Fe₃O₄/ПАА та Fe₃O₄/γ-АПС. Можливо, це пов'язане зі схильністю аміногруп до утворення комплексів з йонами платини. Як відомо, наявність гідроксильних груп на поверхні наноструктур може спричиняти йонообмінний механізм адсорбції, в той час як поверхневі аміногрупи схильні до комплексоутворення [22].

Найвищі параметри адсорбції, зафіксовані на Fe₃O₄/ПАА-компо-

ТАБЛИЦЯ 1. Адсорбція цис-дихлордіамінплатини наноструктурами з різною хімічною природою поверхні.

Тип наноструктури	Адсорбційна ємність A, мг/г	Коефіцієнт розподілу E, л/г	Ступінь вилучення R, %
Fe ₃ O ₄	80,10	2,16	66,20
Fe ₃ O ₄ /ДМСК	83,40	4,77	85,40
Fe ₃ O ₄ /γ-АПС	84,00	12,92	93,80
Fe ₃ O ₄ /ПАА	109,5	16,2	99,90
Fe ₃ O ₄ /ГА	54,00	1,08	64,80

зитах, що може бути обумовлено наявністю об'ємної пористої структури поліакриламідного покриття, характерної для використаного способу полімеризації.

На завершення відмітимо, що адсорбцію саме комплексів цис-дихлордіамінплатини на поверхні синтезованих наноструктур підтверджено експериментально спектральними методами та дослідженнями цитотоксичності адсорбованої речовини на клітинних лініях.

Наведені результати свідчать про перспективність використання нанорозмірного магнетиту і нанокомпозитів на його основі для створення магнеточутливих адсорбентів цис-дихлордіамінплатини, зокрема, медико-біологічного призначення.

4. ВИСНОВКИ

Синтезовано однодомений магнетит і нанокомпозити $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСА}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПАА}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$. Вивчено розподіл за розмірами частинок Fe_3O_4 та магнетні властивості їх ансамблю. Розрахунки кривої намагнетування магнетної рідини на основі однодоменого Fe_3O_4 в межах теорії мікромагнетизму задовільно узгоджуються з експериментальними результатами в припущенні, що намагнетованість насичення частинок залежить від їх розмірів. Вивчено ізотерми та кінетику адсорбції комплексів цис-дихлордіамінплатини залежно від хімічної природи поверхні наноструктур. Найкращі адсорбційні параметри спостерігались у нанокомпозитів $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПАА}$ та $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$. Показано перспективність використання нанорозмірного магнетиту і нанокомпозитів на його основі для створення магнеточутливих адсорбентів комплексів платини, зокрема, медико-біологічного призначення.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. С. Грег, К. Синг, *Адсорбция, удельная поверхность, пористость. 2-е изд.* (Москва: Мир: 1984).
2. Л. В. Загребин, С. С. Шестов, Ю. Г. Яновский, А. Н. Данилин, В. А. Жогин, А. И. Алёхин, Н. Н. Гончаров, *Технологии живых систем*, 5, № 2–3: 111 (2008).
3. Ю. Г. Яновский, А. Н. Данилин, А. П. Захаров, В. А. Жогин, *Альманах клинической медицины. III Троицкая конф. «Медицинская физика и инновации в медицине» (3–6 июня 2008 г.)* (Москва: 2008), т. XVII, ч. 2, с. 293.
4. *Nanomaterials and Supramolecular Structures: Physics Chemistry, and Applications* (Eds. A. P. Shpak and P. P. Gorbyk) (London: Springer Science + Business Media B.V.: 2009).
5. *Наноматериалы и нанокомпозиты в медицине, биологии, экологии* (Ред. А. П. Шпак, В. Ф. Чехун) (Киев: Наукова думка: 2011).

6. П. П. Горбик, С. В. Горобец, М. П. Турелик, В. Ф. Чехун, А. П. Шпак, *Биофункционализация наноматериалов и нанокompозитов* (Киев: Наукова думка: 2011).
7. В. М. Міщенко, М. Т. Картель, В. А. Луценко, А. Д. Ніколайчук, Н. В. Кусяк, О. М. Кордубан, П. П. Горбик, *Міжвідомчий зб. наук. праць «Поверхность»*, вып. 2 (17): 276 (2010).
8. С. В. Колотилов, П. Н. Болговец, Б. А. Снопок, В. В. Павлицук, *Теоретическая и экспериментальная химия*, 42, № 4: 204 (2006).
9. Л. С. Семко, С. В. Хуторний, Л. П. Сторожук, Л. С. Дзюбенко, Н. В. Абрамов, П. П. Горбик, *Міжвідомчий зб. наук. праць «Поверхность»*, вып. 2 (17): 330 (2010).
10. P. P. Gorbyk and V. F. Chekhun, *Functional Materials*, 19, No. 2: 145 (2012).
11. С. П. Туранская, А. Н. Каминский, Н. В. Кусяк, В. В. Туров, П. П. Горбик, *Міжвідомчий зб. наук. праць «Поверхность»*, вып. 4 (19): 266 (2012).
12. Н. В. Кусяк, О. М. Камінський, А. Л. Петрановська, П. П. Горбик, *Міжвідомчий зб. наук. праць «Поверхность»*, вып. 3 (18): 151 (2011).
13. H. Aposhian and M. Aposhian, *Ann. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, 30: 279 (1990).
14. W. Yantasee, C. L. Warner, T. Sangvanich, R. S. Addleman, T. G. Carter, R. J. Wiacek, G. E. Fryxell, C. Timchalk, and M. G. Warner, *Environ. Sci. Technol.*, 41, No. 14: 5114 (2007).
15. А. Л. Петрановська, О. М. Федоренко, Л. П. Сторожук, П. П. Горбик, О. О. Чуйко, Л. С. Дзюбенко, О. І. Оранська, *Доповіді НАН України*, № 1: 157 (2006).
16. Н. В. Абрамов, П. П. Горбик, *Міжвідомчий зб. наук. праць «Поверхность»*, вып. 4 (19): 246 (2011).
17. L. Néel, *C. R. Acad. Science*, 228, No. 6: 664 (1949).
18. Р. Розенцвейг, *Феррогидродинамика* (Москва: Мир: 1989).
19. М. И. Шлиомис, *УФН*, 112, вып. 3: 427 (1974).
20. В. Е. Фетрман, *Магнитные жидкости* (Минск: Вышейшая школа: 1988).
21. Н. В. Борисенко, В. М. Богатырев, И. В. Дубровин, Н. В. Абрамов, М. В. Гавая, П. П. Горбик, *Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур* (Ред. А. П. Шпак, П. П. Горбик) (Киев: Наукова думка: 2007), т. 1, с. 394.
22. R. W. Chantrell, J. Popplewell, and S. W. Charles, *IEEE Trans. Magn.*, 14, No. 5: 975 (1978).
23. *Химия поверхности кремнезема* (Ред. А. А. Чуйко) (Киев: УкрИНТЭИ: 2001), т. 1, ч. 1.