

PACS numbers: 31.15.A-, 68.43.Bc, 68.47.Jn, 75.47.Lx, 78.66.Vs, 81.07.Wx, 82.65.+r

Влияние функционализации поверхности на характеристики наночастиц магнетита

Н. А. Пещерова, О. А. Горбань*, И. К. Носолев*, В. А. Глазунова*,
Г. К. Волкова*, Т. Е. Константинова*

*Донецкий национальный университет,
ул. Университетская, 24,
83001 Донецк, Украина*

**Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины,
ул. Р. Люксембург, 72,
83114 Донецк, Украина*

Изучено влияние поверхностной функционализации на характеристики синтезированных наночастиц магнетита. Рассмотрены факторы, определяющие агрегацию в системе наночастиц магнетита с модифицированной поверхностью. Показано, что тип и заряд на гетероатоме функциональной группы, аппретированной на поверхность магнетита, обуславливает морфологию системы.

Вивчено вплив функціоналізації поверхні на характеристики синтезованих наночастинок магнетиту. Розглянуто фактори, що визначають агрегацію в системі наночастинок магнетиту з модифікованою поверхнею. Показано, що тип та заряд на гетероатомі функціональної групи, яку аппретовано на поверхню магнетиту, зумовлює морфологію системи.

Effect of surface functional groups on the characteristics of synthesized magnetite nanoparticles is studied. The factors of magnetite nanoparticles aggregation are studied. As shown, the system morphology depends on nature and charge of the magnetite-surface functional-group heteroatom.

Ключевые слова: наночастицы магнетита, функционализация поверхности, хемосорбция.

(Получено 18 ноября 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

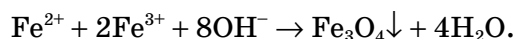
Высокодисперсные магнитные наночастицы с иммобилизованными

на поверхности синтетическими и природными биологическими, активными соединениями являются перспективными системами для использования в различных областях медицины и биотехнологии [1–3]. Широкий спектр их применения обусловлен возможностью получения на их основе магнитоуправляемых препаратов используемых не только для гипертермии, но и как средства эффективной доставки и локализации лекарственных препаратов. Исследовательские работы в этой области базируются на концепции применения наночастиц как самостоятельных терапевтических агентов, так и комплексных органо-неорганических систем типа минеральное ядро–функциональная оболочка [4]. Особое внимание в этом аспекте отводится наночастицам на основе оксидов железа Fe_2O_3 и Fe_3O_4 . Вместе с тем, изменение функциональности поверхности, особенно в случае наносистем, может значительно изменить ее структурные и морфологические характеристики, что необходимо учитывать, например, при дальнейшем аппретировании лекарств.

Целью этой работы является исследование влияния природы функциональных групп поверхности на характеристики наноразмерной системы магнетита (Fe_3O_4).

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для решения задач синтеза был выбран метод химического осаждения. Осаждение магнетита выполнено из растворов солей железа (III) и (II) с концентрацией 3% водным 20% раствором аммиака по следующей схеме синтеза:



Водная смесь $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ приготовлена из расчета соотношения между ионами железа (III) и (II) — 2:1. Осаждение реализовано при фиксированной температуре 40°C и скорости перемешивания 700 об/мин в течение 2 минут. Фильтрация осадка осуществлена на воронке Бюхнера, промывку водой выполняли до полного исчезновения следов аммиака. Осадок высушен в течение 24 часов при комнатной температуре.

Модификация поверхности наночастиц магнетита аминокислотами выполнена путем хемосорбции аминокислотной ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{COOH}$), меркаптоуксусной ($\text{HS-CH}_2\text{COOH}$) и пропионовой ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{COOH}$) кислот на их поверхности. Адсорбция на поверхности наночастиц выполнена из 2% водного раствора кислоты. Время адсорбции составляло 20 минут. О прохождении сорбции свидетельствуют данные ИК-Фурье спектроскопии диффузного отражения. Спектры диффузного отражения исследуемых систем приведены на рис. 1.

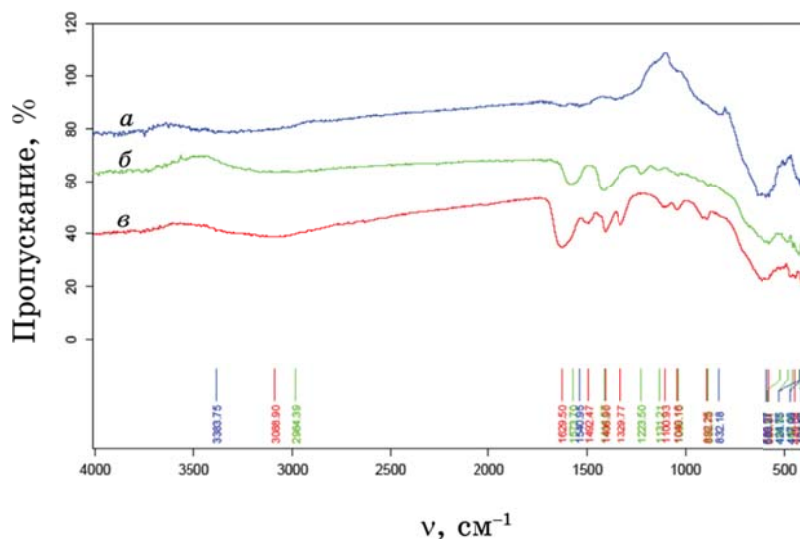


Рис. 1. ИК-спектры диффузного отражения: *a* — Fe_3O_4 ; *б* — Fe_3O_4 , модифицирование аминоксусной кислотой; *в* — Fe_3O_4 , модифицирование меркаптоуксусной кислотой.

Анализ ИК-спектров диффузного отражения выявил хорошо различимые полосы, характерные для функциональных групп использованных модификаторов. Показано, что в спектре немодифицированного магнетита наблюдаются интенсивные полосы, которые можно отнести к колебаниям ОН-групп воды и ОН-групп адсорбированных на поверхности. Так, широкая полоса с максимумом при 3372 см^{-1} относится к валентным колебаниям ОН-групп воды, интенсивная полоса при 1625 см^{-1} относится к деформационным колебаниям ОН-групп воды, адсорбированной на поверхности. Отметим, что в ИК-спектрах пропускания модифицированных наночастиц магнетита также присутствуют полосы этих поглощений. Во всех образцах наблюдаются полосы с частотами 2923 см^{-1} и 2853 см^{-1} , которые относят к симметричным и ассиметричным валентным колебаниям СН-связи в CH_2 -группе. Наличие полос поглощения в области 1387 см^{-1} и 1328 см^{-1} свидетельствует о присутствии на поверхности первичных аминогрупп. В ИК-спектре модифицированных оксидов также проявляются полосы, соответствующие другим колебаниям, характерным для аминогруппы. Это полосы — при 915 см^{-1} , 1089 и 1047 см^{-1} . О сорбции меркаптоуксусной кислоты свидетельствует появление в спектре полос 2984 , 1224 см^{-1} . Наличие полос поглощения в области 2960 и 2870 см^{-1} свидетельствует о присутствии на поверхности метиленовых групп. Отсутствие полосы С=О-колебаний СООН-групп, проявляющейся в функциональных кислотах при 1827 см^{-1} и 1710 см^{-1} (плечо на по-

лосе деформационных колебаний воды) в ИК-спектрах модифицированных частиц магнетита вероятно свидетельствует о их хемосорбции на поверхности частиц.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Аппретирование на поверхность функциональных групп другой природы, в частности amino-, тио- или метильных, изменяет зарядовое состояние поверхности, что может приводить к изменению морфологических характеристик нанопорошковых систем. Для модифицированных систем данные электронной просвечивающей микроскопии иллюстрируют изменение степени агрегации в порошковых системах; см. рис. 2.

Как видно из представленных данных, развитая методика синтеза позволила реализовать получение монофазных наночастиц магнетита со средним размером наночастиц 7–10 нм, что согласуется с данными РСА. Согласно данным РСА средний размер ОКР составляет 7 нм.

Известно, что агрегация в коллоидных системах может быть обусловлена следующими факторами: зарядом на поверхности наночастиц, размером наночастиц, способностью функциональных групп поверхности образовывать водородные связи, стерическим фактором или электростатическим взаимодействием. Агрегация в системе наночастиц магнетита с модифицированной поверхностью может быть результатом действия не просто отдельного фактора, а их суммы. При этом заряд на гетероатоме функциональной группы может вносить основной вклад в реализацию того или иного взаимодействия.

С целью выяснения этого обстоятельства были рассчитаны электронные структуры гетерокислот-модификаторов с использованием *ab initio* расчетов в рамках программного пакета GAMESS (US)4

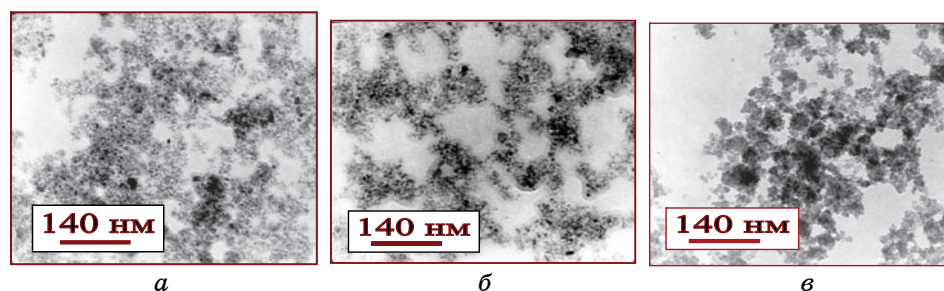


Рис. 2. Морфология модифицированных нанопорошков магнетита (водная среда): *a* — $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$; *б* — SHCH_2COOH ; *в* — $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$.

(версия PC GAMESS) при оптимизации геометрии в базисе STO-21N/3 и учете эффекта растворителя в рамках модели РСМ [5].

Полученные результаты показали, что заряды на гетероатомах кислот убывают по абсолютной величине в ряду $\text{NH}_2 > \text{CH}_3 > \text{SH}$, при этом заряды на скелетных атомах углеводородного скелета не зависят от природы гетероатома. Согласно литературным данным [6], в такой же последовательности убывают и электроотрицательности гетероатомов функциональных групп O(3,5), N(3,0), C(2,6), S(2,6). Отметим, что рассчитанный дипольный момент для этих молекул составил $1,71D$, $1,93D$, $2,8D$ для тиогликолевой, пропионовой и аминоксусной кислот соответственно. Таким образом, видно, что атом азота имеет наибольший остаточный заряд и его присутствие в гликолевой кислоте обуславливает высокий дипольный момент молекулы. Это приводит к способности молекул гликолевой кислоты участвовать в образовании водородных связей, и образованию цвиттер-ионов. Таким образом, аппретирование аминоксусных групп на поверхность магнетита должно привести к усилению взаимодействия между наночастицами магнетита, вызванного реализацией водородных связей и электростатического притяжения между разноименно заряженными локальными участками поверхности, что ведет к более сильной агрегации наночастиц магнетита в этой системе. Замена в результате аппретирования OH^- -групп на SH -группы, с гетероатомом, который несет нулевой заряд, приводит к снижению суммарного заряда поверхности, что ведет к коагуляции наночастиц. В случае CH_3 -группы, хотя мы и имеем достаточно высокий заряд на атоме углерода, однако при аппретировании таких групп на поверхности магнетита большой объем метильной группы создает стерические препятствия при взаимодействии наночастиц. В связи с чем, аппретирование поверхности магнетита метильными группами не должно сильно повлиять на степень агрегации в такой системе.

Приведенные рассуждения хорошо согласуются с оценкой удельной поверхности модифицированных наночастиц магнетита. Так удельная поверхность составляет 171 ± 10 м²/г для немодифицированной и 169 ± 10 , 119 ± 7 и 95 ± 13 м²/г для модифицированных метильными, тии- и аминоксусными группами систем соответственно.

4. ВЫВОДЫ

Показано что природа функциональной группы влияет на степень агрегации в системе наночастиц магнетита с модифицированной поверхностью. Агрегацию в таких системах можно рассматривать как результат реализации взаимодействий различного типа, определяемых типом и зарядом на гетероатоме функциональной группы.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. P. Tartaj, M. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. Gonzalez-Carreño, and C. J. Serna, *J. Phys. D: Phys.*, **36**: 182 (2003).
2. Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, and J. Dobson, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **36**: 167 (2003).
3. Y. Qiang, J. Antony, A. Sharma, J. Nutting, D. Sikes, and D. Meyer, *J. Nanoparticle Research*, **8**: 489 (2006).
4. Л. С. Семко, П. П. Горбик, О. О. Чуйко, Л. П. Сторожук, І. В. Дубровін, О. І. Оранська, С. Л. Рево, *Доповіди НАН України*, № 2: 150 (2007).
5. M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz et al., *J. Comput. Chem.*, **14**: 1347 (1993).
6. *Краткий справочник физико-химических величин* (Ред. А. А. Равдель, А. М. Пономарева) (Ленинград: Химия: 1983).