

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Желтов Ю.В., Кудинов В.И., Малофеев Г.Е. Разработка сложнопостроенных месторождений вязкой нефти в карбонатных коллекторах М.:Ижевск, 2011. – 317 с.
2. Алтунина Л.К., Кувшинов В.А. Увеличение нефтеотдачи пластов композициями ПАВ.– Новосибирск: Наука, 1995. – 196 с.
3. Svarovskaya L.I. Combined physico-chemical and microbiological EOR method / L.I. Svarovskaya, L.K.Altunina, Z.A. Rozhenkova // Proceedings of the 10th European Symposium "Improved Oil Recovery". – Brighton, Unaited Kingdom, August 18-20. 1999. – Report N 038.6 139 pages.
4. The Enzymes / Edited by Paul D. Boyer, third ed. – New York and London, 1971. – V. IV. – P. 1–21.
5. Горелова Ю.С. Ускоренный метод определения карбамида в водных, спиртоводных и углеводородных растворах / Ю.С. Горелова, Р.М. Абзалов, П.Л. Ольков, Е.Ю. Горелова, Ф.С. Бактермиров // Заводская лаборатория. – 1992. – № 11. – С. 14–16.
6. Большой практикум по микробиологии под ред. Г. Л. Селибера. – М.: Высшая школа, 1962. – 491с.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА МОДИФИКАЦИИ НАНОЧАСТИЦ НОЛЬ ВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В БИМЕДИЦИНСКОЙ ОБЛАСТИ

О.А. Гусельникова

Научный руководитель: к.х.н. П.С. Постников
Национальный исследовательский Томский Политехнический Университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30634050
E-mail: guselnicovaoa@tpu.ru

DEVELOPMENT OF MODIFICATION METHOD OF ZERO VALENT IRON NANOPARTICLES FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

O. A. Guselnikova

Scientific Supervisor: Dr. P.S. Postnikov
Tomsk Polytechnic University, Russian Fededration, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: guselnicovaoa@tpu.ru

New and easy approach for in situ synthesis of zerovalent magnetic aryl coated iron NPs was proposed. Arenediazonium tosylates were used as modification agent to give long term protection to the highly reactive zerovalent iron core. Obtained NPs with average particle size of 10 nm are highly stable and are not expose to the air oxidation. Advantages of the present methodology rely not only on the rapidity, efficiency, mild condition of synthesis and low price of precursor but also on the formation of strong covalent binding, this features make obtained NPs highly suitable for further medical applications. Stabilized suspension of obtained NPs can be also used for development of imaging contrast agent for MRI analysis, or even as theranostic agent.

Ароматические соли диазония известны как превосходные агенты для модификации различных наноповерхностей. Полученные относительно недавно научной группой Филимонова, арендиазоний тозилаты (АДТ) [1] лишены недостатков классических солей диазония. Стабильные АДТ проявляют высокую реакционную способность в широком ряде превращений, в том числе в процессах

модификации. Однако на сегодняшний день известно ограниченное число примеров модификации металлических магнитных наночастиц ароматическими солями диазония. Так же известны методы синтеза ноль валентных наночастиц железа с использованием высоких температур и давления [2], двухфазных систем [3], различных ПАВ и стабилизаторов [4], однако все они требуют сложного аппаратного оформления и использования сложных химических систем. Тем не менее существует необходимость придания нужных свойств поверхностям металлических наночастиц с помощью их модификациями различными функциональными группами. Таким образом, целью моей работы был синтез наночастиц железа и изучение процесса поверхностной модификации с использованием аренидазоний тозилатов.

Нами был осуществлен синтез наночастиц по известной методике Glavee [5]. Модификация осуществлялась при комнатной температуре добавлением водного раствора п-нитроаренидазоний тозилата к свежеприготовленной суспензии наночастиц железа в

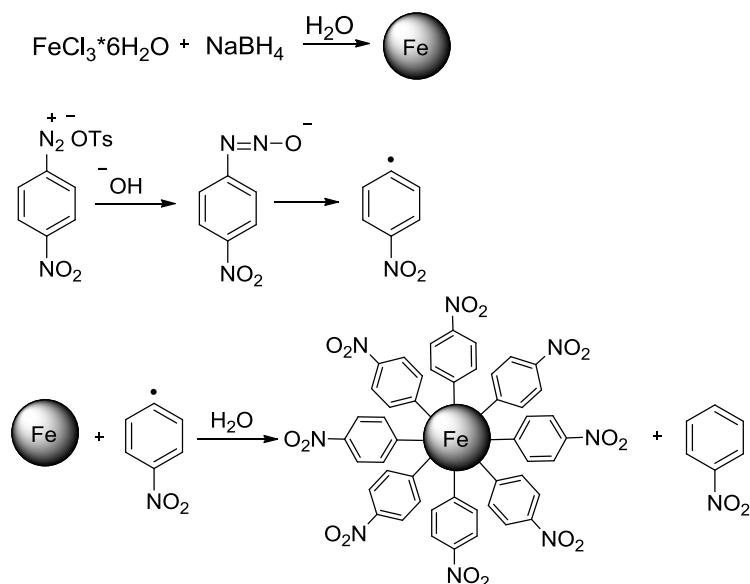


Рис 1. Принципиальная схема синтеза и модификации наночастиц железа с использованием АДТ

течении 5–10 минут (Рис. 1):

Недавно было показано, что тетрафторборатные соли диазония способны модифицировать поверхность Fe₃O₄ наночастиц в щелочной среде при pH=9 через образование диазотатов [6]. Мы предполагаем, что по аналогии в щелочной среде (добавление боргидрида натрия) 4-нитробензолдиазоний тозилат по аналогии дает радикалы через образование диазотатов, которые в

дальнейшем и участвуют в процессе модификации, что так же подтверждается образованием нитробензола по окончанию реакции.

Для изучения структуры поверхности модифицированных наночастиц нами был проведен сравнительный анализ полученных ИК-спектров немодифицированных (Fe-NPs) и модифицированных (Fe-NPs-mod) образцов, который говорит о присутствии соответствующих нитрофенильных функциональных групп (3100-3000 см⁻¹ - валентные C-H, 2000 см⁻¹ - деформационные C-H, 1500-1600 см⁻¹ валентные C-C, 1300-1400 см⁻¹ - валентные N=O, 900-1100 см⁻¹ - деформационные C-H). ИК-спектр Fe-NPs показывает полосы поглощения, характерные для фаз окисленного железа (910 и 720 см⁻¹ – колебания связей Fe-O-H, 620 см⁻¹ – колебания связей Fe-O) [7].

Проведение ТГ-ДСК-ДТА анализа в среде кислорода воздуха Fe-NPs железа показывает потерю массы, а затем ее резкий пророст при температуре 490 °С, что может говорить об окислении поверхности металла и появлении оксидной фазы, однако для Fe-NPs-mod наблюдается потеря 15% массы исследуемой навески, которая сопровождается выделением CO₂ (по данным масс-селективного детектирования). Методом РФА показано, что порошки Fe-NPs, выдержанных на воздухе в течение 2

недель, состоят, преимущественно, из двух фаз: 72,2 % гетита и чистого железа. На рентгенограмме Fe-NPs-mod пики, ассоциируемые с фазой гетита отсутствуют, в составе порошка обнаруживается только фаза чистого Fe. Уникальным является тот факт, что органические функциональные группы способны предотвращать окислительные процессы. Результаты низкотемпературной адсорбции азота позволяют сделать вывод о том, что все полученные материалы являются низкопористыми, что характерно для сферически симметричных нанокристаллов с размером 10-15 нм. Модификация поверхности Fe-NPs логично приводит к увеличению удельной поверхности с 66,7 м²/г до 92,7 м²/г. В первую очередь, причиной данного эффекта является процесс деагломерации наночастиц при взаимодействии с солью диазония.

Таким образом, показано, что АДТ способны модифицировать поверхность наночастиц металлов. Полученные композитные материалы были охарактеризованы рядом физико-химических методов. Полученные Fe-NPs Fe-NPs-mod со средним размером 10 нм обладают способностью не окисляться на кислороде воздуха и остаются стабильными. Разработанная стратегия позволяет синтезировать наночастицы ноль валентного железа быстро и эффективно с заданными свойствами. Мы предполагаем, что разработанный подход позволит получать наночастицы для биомедицинских целей в силу низкой цены на основной прекурсор (FeCl₃*6H₂O), использования воды в качестве среды реакции, стабильных ковалентных связей модифицирующего агента с поверхностью наночастиц и возможности варьирования функциональных групп, входящих в состав молекулы.

Работа была выполнена при поддержке Гранта РФФИ 13-03-98009 р_сибирь_a «Синтез гибридных железо-углеродных наночастиц с модифицированной поверхностью органическими субстратами 2013-2015».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Filimonov V. D., Trusova M. E., Postnikov P. S., Krasnokutskaya E. A., Lee Y. M., Hwang H. Y., Kim H., Chi K.-W., Unusually, Stable, Versatile, and Pure Arenediazonium Tosylates: Their Preparation, Structures, and Synthetic Applicability // *Org. Lett.* – 2008. – V. 10. – №. 18. – P. 3961–3964.
2. Xiaomin N., Xiaobo S., Huagui Zh. Studies on the one-step preparation of iron nanoparticles in solution // *Journal of Crystal Growth.* – 2005. – V. 275. – P. 548–553.
3. Ghosh D., Chen S. Palladium nanoparticles passivated by metal-carbon covalent linkages // *J. Mater. Chem.* – 2008. – V. 18. – P. 755–762.
4. Farrel D., Majetich S., Wilcoxon J. Preparation and characterization of monodisperse Fe nanoparticles // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V. 107. – P. 11022–11030.
5. Glavee G. N. et al. Chemistry of Borohydride Reduction of Iron(II) and Iron(III) Ions in Aqueous and Nonaqueous Media. Formation of Nanoscale Fe, FeB, and Fe₂B Powders // *Inorg. Chem.* – 1995. – V. 34. – P. 28–35.
6. Griffete, N.; Herbst, F.; Pinson J.; Ammar, S.; Mangeney C., Preparation of Water-Soluble Magnetic Nanocrystals Using Aryl Diazonium Salt Chemistry // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133 – P. 1646–1649.
7. Gotic M., Music S., Mossbauer, FT-IR and FE SEM investigation of iron oxides precipitated from FeSO₄ solutions // *Journal of Molecular Structure.* – 2007. – V. 834–836. – P. 445–453.