

УДК 539.211:544.723

## ВПЛИВ ПРИРОДИ ПОВЕРХНІ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВІ ОДНОДОМЕННОГО МАГНЕТИТУ НА АДСОРБЦІЮ ЦИС-ДИХЛОРОДАМІНПЛАТИНИ (II)

Камінський О.М.<sup>2</sup>, Кусяк Н.В.<sup>2</sup>, Петрановська А.Л.<sup>1</sup>, Туранська С.П.<sup>1</sup>, Горбик П.П.<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

<sup>2</sup> Житомирський державний університет імені Івана Франка  
вул. Велика Бердичівська, 40, Житомир, 10008, Україна

Синтезовано зразки однодоменого магнетиту та нанокмпозитів на його основі:  $Fe_3O_4$ /димеркаптосукцинова кислота,  $Fe_3O_4$ /гідроксиапатит,  $Fe_3O_4$ /γ-амінопропілсилоксан,  $Fe_3O_4$ /поліакриламід. Досліджено вплив хімічної природи поверхні синтезованих наноструктур на адсорбцію цис-дихлородіамінплатини (II). Побудовано ізотерми та кінетичні криві адсорбції в перерахунку на катіони  $Pt^{2+}$ . Найкращі адсорбційні параметри спостерігались у нанокмпозитів  $Fe_3O_4$ /поліакриламід та  $Fe_3O_4$ /γ-амінопропілсилоксан. Показано перспективність використання нанорозмірного магнетиту і його модифікованих форм для створення магніточутливих адсорбентів цис-дихлородіамінплатини (II), зокрема, медико-біологічного призначення.

Адсорбція складає основу багатьох способів розділення речовин, заснованих на вибіркового концентруванню компонентів газової або рідкої фази на поверхні твердотілого адсорбенту [1]. Вказаний метод є ефективним у багатьох випадках, а особливо тоді, коли інші технології розділення, наприклад із застосуванням перегонки, систем абсорбції або мембранних технологій, є малопродуктивними або економічно не вигідними. Тому вдосконалення відомих та вивчення нових адсорбційних процесів набуває все більшого значення при створенні сучасних інноваційних технологій, захисті довкілля тощо та відкриває нові можливості їх використання.

Виробничі показники адсорбційних установок значною мірою залежить від вибору адсорбенту для кожного випадку розділення. Тому в багатьох країнах постійно ведуться дослідження, спрямовані на створення нових адсорбентів та вивчення адсорбційних процесів.

Використання сорбентів з магнітними властивостями значно полегшує сепарацію та збір 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].

Останніми роками з'явилося багато публікацій і цікавих підходів, спрямованих на створення нових сорбційних матеріалів широкого функціонального призначення, що характеризуються унікальними властивостями [11]. Однак, актуальним завданням залишається створення ефективних сорбентів іонів та комплексів платини, зокрема, з рідких середовищ. Як відомо, платина є одним з найбільш дорогіших 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 набув протипухлинний препарат цисплатин, який серійно випускається промисловістю у вигляді ліофілізатів та розчинів.

Діючою речовиною цисплатини є сіль Пейроне,  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ , цис-дихлородіамінплатина (II).

Механізм протипухлинної дії цис-дихлородіамінплатини (II) пов'язаний зі здатністю до біфункціонального алкілювання ланцюгів ДНК,

\* контактний автор [gorbyk@isc.gov.ua](mailto:gorbyk@isc.gov.ua), [pgorbyk@mail.ru](mailto:pgorbyk@mail.ru)  
ХФТП 2013. Т. 4. № 3

що приводить 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, в кінцевій фазі при нормальній видільній функції нирок 58–73 год, при анурії – 240 год. 27–43 % цисплатину виводиться нирками за 5 діб, платину можна виявити в тканинах протягом 4 місяців після введення [12, 13].

Терапія препаратами *цис*-дихлородіамінплатини призводить до виникнення токсико-алергічних реакцій організму, тому пошук шляхів адсорбційної детоксикації організму є особливо актуальним. Крім того, пошук ефективних сорбційних технологій вилучення платини з лікарських засобів, що втратили придатність, та інших технологічних відходів також є актуальним.

Дана робота є продовженням досліджень адсорбції важких металів на поверхні наноструктур на основі магнетиту [5, 10, 14]. Зауважимо, що спосіб адсорбційної іммобілізації лікарського препарату цисплатини на поверхні магніточутливих носіїв з модифікованою поверхнею та поліфункціональних наноконструктивів з метою створення нових форм онкологічних лікарських засобів цитотоксичного механізму дії використано нами в ряді робіт, наприклад, в [5, 10]. Однак, постановка цілеспрямованих досліджень, присвячених розробці новітніх магніточутливих медико-біологічних адсорбентів для вилучення біологічно активних комплексів платини та детоксикації організму, як свідчать літературні дані, залишається актуальною як з наукової, так і прикладної точок зору.

Метою роботи є вивчення впливу природи поверхні магніточутливих наноструктур на адсорбцію *цис*-дихлородіамінплатини (на прикладі однодоменого магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та його модифікованих форм – наноконструктивів складу  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /мезо-2,3-димер-каптосукцинова кислота ДМСК,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /гідроксопатит ГА,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ / $\gamma$ -амінопропілсилоксан  $\gamma$ -АПС,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /поліакриламід ПАА).

#### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Задачі роботи включали синтез нанорозмірного однодоменого магнетиту, хімічне модифікування його поверхні, дослідження адсорбційних властивостей магнетиту і наноконструктивів з різною хімічною природою

поверхні по відношенню до комплексів платини.

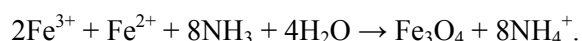
Вибір нанорозмірного магнетиту вихідного матеріалу зумовлено його унікальними фізико-хімічними властивостями, прийнятною біосумісністю, накопиченим досвідом у галузі модифікування поверхні, можливостями керування рухом наночастинок в рідких середовищах зовнішнім магнітним полем, застосування на стадіях розділення та вилучення адсорбентів методу магнітної сепарації, перспективою промислового виробництва магнітокерованих сорбційних матеріалів.

До особливостей однодоменого стану магнітних частинок можна віднести однорідність намагніченості при будь-яких значеннях і напрямках поля  $H$ , можливість існування не лише у твердотільних феро- і ферімагнітних сплавах та сполуках, а також і в рідинах (суспензіях), які отримують диспергуванням відповідних однодомених частинок в рідких середовищах. Для намагнічування до насичення зразків суспензій однодомених феромагнітних частинок, розподілених в діамагнітних матрицях, потрібні поля значно меншої напруженості, ніж у випадку багатодомених. Створення в таких системах магнітної текстури, при якій осі легкого намагнічення частинок орієнтовані в одному напрямку (вісь текстури), приводить до збільшення намагніченості і коерцитивної сили.

Для модифікування поверхні наночастинок магнетиту та синтезу наноконструктивів використовували речовини, які відомі своєю біосумісністю із середовищем живого організму та здатністю зв'язувати катіони металів, зокрема, мезо-2,3-димеркаптосукцинову кислоту,  $\gamma$ -амінопропілсилоксан, гідроксопатит, поліакриламід [5, 10, 11, 14–16].

Методики синтезу, структура, властивості і дані стосовно функціональних груп поверхні досліджених наноструктур детально наведені в [4–6, 10].

Синтез магнетиту [5] здійснювали співосадженням солей заліза згідно реакції:



Одержаний золь осаджували в магнітному полі, промивали дистильованою водою.

Методами растрової електронної мікроскопії (РЕМ) високої роздільної здатності встановлено, що частинки магнетиту характе-

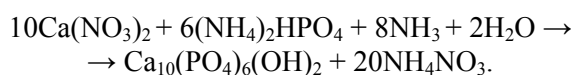
ризувались розмірами 3–23 нм і еліпсоїдною формою. Середній розмір частинок залежав від умов синтезу, інтервалом розподілу за розмірами можна було керувати технологічно.

Модифікування поверхні наночастинок магнетиту мезо-2,3-димеркаптосукциновою кислотою [5] проводили суспендуванням наважки (50 мг) частинок магнетиту у толуолі (20 мл) з такою ж кількістю ДМСК, розчиненою у 20 мл диметилсульфоксиду (ДМСО). Реакцію проводили при кімнатній температурі протягом 24 год. Отриману реакційну суміш центрифугували, осад промивали етанолом та дистильованою водою.

Наявність тіольних функціональних груп ДМСК на поверхні магнетиту підвищує стійкість та міцність покриття завдяки утворенню дисульфідних міжмолекулярних містків та полімеризації первинного адсорбційного шару. 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 наночастинок магнетиту  $\gamma$ -амінопропілтриетоксисилоном ( $\gamma$ -АПТЕС) здійснено рідкофазовим методом [17].  $\gamma$ -АПТЕС перед застосуванням витримували над молекулярними ситами та позбавлялись олігомерів перегонкою у вакуумі. Магнетит перед модифікуванням витримували в 10 % розчині  $\gamma$ -АПТЕС в толуолі протягом 8 год для повного змочування поверхні.

При модифікуванні поверхні магнетиту гідроксопатитом необхідну кількість вихідних компонентів розраховували таким чином, щоб молярне співвідношення Ca : P було в межах 1.67 : 1.75 [5]. Покриття гідроксопатиту на поверхні високодисперсного магнетиту одержували золь-гель методом згідно реакції:



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 pH 11 15 %  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Наважку  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  поміщали у розчин  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , до якого поступово додавали при інтенсивному перемішуванні розчин  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . В результаті реакції утворюється об'ємний осад. Реакційну суміш перемішували ще протягом 1 год при

нагріванні до 100 °С та залишали на 24 год. Утворений наноккомпозит  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$  промивали дистильованою водою до нейтрального pH та відділяли за допомогою постійного магніту. Для одержання нанодисперсного матеріалу продукт реакції обробляли ультразвуком двічі, з перервою 5–10 хв, протягом 5 хв.

Модифікування поверхні магнетиту поліакриламідом [5] полягало в формуванні покриття на поверхні нанорозмірного магнетиту полімеризацією акриламідом зі зшиваючим агентом N,N'-метилен-біс-акриламідом в плазмі тліючого височастотного розряду. Аналіз кінетичних кривих титрування подвійних вуглець-вуглецевих зв'язків свідчив про повну полімеризацію шару акриламідом протягом 2 хв.

Дослідження біосумісності нанорозмірного магнетиту та наноккомпозитів  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$  та  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПАА}$  проводили шляхом вимірювання їх впливу на життєздатність клітин прищеплюючого асцитного штаму лімфолейкозу L-1210, лінії раку молочної залози людини MCF-7 та хлібпекарських дріжджів *Saccharomyces cerevisiae*. Встановлено, що життєздатність вказаних клітин становила 98–99 %.

Адсорбцію на поверхні нанорозмірного магнетиту та наноккомпозитів  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПАА}$  здійснювали з розчинів *цис*-дихлородіаміноплатини у фізіологічній рідині. Розрахунки адсорбційної ємності наноструктур та концентрації розчинів проводили за вмістом іонів  $\text{Pt}^{2+}$ .

Розчини *цис*-дихлородіаміноплатини готували в діапазоні концентрацій  $\text{Pt}^{2+}$  від 10 до 200 мг/л. Адсорбцію здійснювали у динамічному режимі при pH = 7.1 і кімнатній температурі. До 0.1 г сорбенту додавали 30 мл розчину *цис*-дихлородіаміноплатини і струшували протягом 3 годин на шейкері, потім розчин відфільтровували.

Адсорбційну ємність на поверхні вихідного та модифікованого магнетиту визначали вимірюванням концентрації іонів  $\text{Pt}^{2+}$  в розчинах до і після адсорбції із застосуванням атомно-абсорбційного методу за допомогою спектрофотометра С-115 М у полум'яній суміші ацетилен-повітря. Вимірювання проводили при довжині хвилі 265.7 нм.

Ємність сорбенту  $A$  (мг/г) розраховували за формулою:

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

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

Коефіцієнти розподілу  $E$  (л/г) іонів  $Pt^{2+}$  між поверхнею нанокompозиту та розчином розраховували за формулою  $E = A/C_p$ , ступінь вилучення  $R$  визначали за формулою:

$$R, \% = [(C_0 - C_p) / C_0] \cdot 100.$$

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Питома поверхня синтезованого магнетиту складала  $S = 90\text{--}180 \text{ м}^2/\text{г}$  (визначено за тепловою десорбцією аргону). Методами рентгеноструктурного аналізу (дифрактометр ДРОН-4-07) ідентифіковано фазу  $Fe_3O_4$ . Дослідження морфології висушених зразків магнетиту методами атомної та магнітної силової мікроскопії показало, що вони схильні до утворення агрегатів, розмір яких сягає 500 нм. Контури силових та магнітно-силових зображень частинок співпадали, що свідчило про відсутність немагнітних фаз.

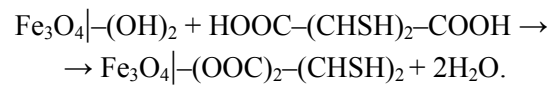
Криві намагнічування зразків вимірювали за допомогою вібраційного магнітометра на частоті 228 Гц при кімнатній температурі. Опис установки і методика вимірювань викладені в [18]. Для досліджень використовували сухі розмагнічені високодисперсні зразки. Синтезований магнетит виявляв суперпарамагнітні властивості.

В [19] показано, що умова абсолютної однодомності (однорідної намагніченості при всіх значеннях перемагнічуючого поля) частинок магнетиту ( $T = 300 \text{ К}$ ) виконується при  $d < 50 \text{ нм}$ . Отже, частинки дослідженого ансамблю розмірами 3–23 нм є абсолютно однодомними.

Наявність шарів ДМСК, ГА, АПС, ПАА на поверхні магнетиту практично не впливала на магнітні властивості вихідного магнетиту (ядра нанокompозиту).

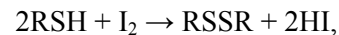
Вивченням ІЧ-спектрів поверхні магнетиту встановлена присутність функціональних груп  $-OH$ , концентрація яких складала 2.2 ммоль/г або 24 мкмоль/м<sup>2</sup> при  $S_{\text{пит}} = 90 \text{ м}^2/\text{г}$  (розраховано за даними термогравіметричного аналізу).

Приєднання ДМСК до поверхні оксиду заліза здійснюється за реакцією:



Наявність ДМСК та утворення оболонки на поверхні магнетиту підтверджено ІЧ-фур'є спектроскопічними дослідженнями (фур'є-спектрометра "Perkin Elmer", модель 1720X) в діапазоні 400–4000 см<sup>-1</sup> та методами рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (електронний спектрометр ЕС - 2402 з енергоаналізатором РНОIBOS-100-SPECS).

У спектрі нанокompозита  $Fe_3O_4$ /ДМСК спостерігаються три основні групи смуг при ~550, ~1400, ~1630, 2505 і 2510 см<sup>-1</sup>, які характеризують, відповідно, зв'язки S-S, C=O та S-H ДМСК-покриття на поверхні магнетиту. Аналіз методом титрування (Кімбола-Крамера-Ріда), заснований на реакції



показав, що кількість груп SH в нанокompозитах складає 2.4 ммоль/г. При  $S_{\text{пит}} = 130 \text{ м}^2/\text{г}$  вміст груп  $-SH$  становив 19 мкмоль/м<sup>2</sup>.

В ІЧ-фур'є-спектрах нанокompозитів  $Fe_3O_4$ /γ-АПС реєстрували інтенсивний дублет смуг поглинання 1052 і 1108 см<sup>-1</sup>, обумовлений утворенням полімерної структури Si-O-Si. В результаті модифікування магнетиту γ-амінопропілсилоксаном поверхня набувала основних властивостей за рахунок прищеплення γ-амінопропільних груп. Кількість реакційоздатних аміногруп в модифікованих зразках магнетиту визначали методом термогравіметричного аналізу. Вона становила 2.2 ммоль/г, або 24 мкмоль/м<sup>2</sup> при  $S_{\text{пит}} = 90 \text{ м}^2/\text{г}$ , що узгоджується з відповідними значеннями для концентрації груп  $-OH$  вихідного магнетиту.

Рентгенофазовий аналіз зразків магнетиту, інкапсульованого гідроксопатитом, проводили на дифрактометрі ДРОН-УМ1 з використанням фокусування рентгенівських променів за Бреггом-Брентано,  $CoK\alpha$  випромінювання аноду ( $\lambda = 0.179021 \text{ нм}$ ) та Fe-фільтра у відбитих променях. Згідно одержаних даних, досліджувані зразки містили магнетит і гідроксопатит. Методами рентгенівської 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 рентгенівськими дифракційними піками з використанням формули Шеррера. Товщина шару гідроксоапатиту на поверхні наночастинок магнетиту, визначена за співвідношенням площ ліній  $\text{Fe}_2\text{P}/\text{Fe}_3\text{P}$  та приростом маси нанокompозиту ( $\sim 30\%$ ), становить  $\sim 4$  нм.

З аналізу ІЧ Фур'є-спектрів зразків  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$  можна зробити висновки, що широка смуга поглинання (СП) в області  $3500\text{ см}^{-1}$  відповідає валентним коливанням груп  $-\text{OH}$  поверхні нанокompозиту. Широка СП в області  $1380\text{ см}^{-1}$ , яка відсутня у спектрі магнетиту, відповідає валентним коливанням зв'язків  $\text{P}-\text{O}$ . СП  $1645\text{ см}^{-1}$  характеризує деформаційні коливання молекул води, адсорбованих на поверхні нанокompозиту. СП при  $1460\text{ см}^{-1}$  належить деформаційним коливанням груп  $-\text{OH}$ , а також вказує на наявність в структурі зразка груп  $-\text{CO}_3^{2-}$ . СП в області  $1095-1100\text{ см}^{-1}$  належить коливанням груп  $-\text{PO}_4^{3-}$  і  $-\text{HPO}_4^{2-}$  структури гідроксоапатиту. СП в області  $800-500\text{ см}^{-1}$  належать деформаційним коливанням груп  $-\text{Fe}-\text{OH}$  магнетиту. При термообробці відбувається руйнування водневих зв'язків і видалення фізично адсорбованої води, однак, завдяки високій термічній стійкості зв'язку груп  $-\text{OH}$  з катіоном ГА, інтенсивність СП по  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ , зв'язаних з цією групою, не знижується.

У ІЧ-спектрі магнетиту з поліакриламідним покриттям спостерігається інтенсивна СП  $3428\text{ см}^{-1}$ , обумовлена валентними коливаннями зв'язку  $\text{N}-\text{H}$ . СП  $2851$  і  $2922\text{ см}^{-1}$  відносяться до симетричних і асиметричних валентних коливань груп  $-\text{CH}_2$  ПАА. СП  $1677\text{ см}^{-1}$  належить валентним коливанням амідної групи  $-\text{C}=\text{O}$ , низькочастотне крило якої при  $1642\text{ см}^{-1}$  пов'язане з деформаційними коливаннями груп  $-\text{NH}_2$  ПАА. Смуги при  $1360$  і  $1465\text{ см}^{-1}$  відносяться до симетричних і асиметричних коливань груп  $-\text{CH}_2$  ПАА. СП при  $1120\text{ см}^{-1}$  належить деформаційним коливанням амідної групи  $\text{C}-\text{N}$ . У цій самій області реєструються також смуги поглинання заряджених форм атомарного і молекулярного кисню ( $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{O}^-$  та ін.), виникнення яких можливе в процесі полімеризації поліакриламиду в плазмі ВЧ-розряду.

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

Дослідження процесів адсорбції *цис*-дихлородіамінплатини проводили на нанокompозитах з різною хімічною природою поверхні:  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПАА}$ ; для порівняння використовували вихідний магнетит.

Одержані результати свідчили про залежність адсорбційної активності поверхні синтезованих зразків щодо *цис*-дихлородіамінплатини. В цілому, з експериментальних даних видно, що зростання рівноважної концентрації *цис*-дихлородіамінплатини приводить до адсорбційного насичення поверхні адсорбентів. Така форма ізотерм може бути описана рівнянням Ленгмюра, яке справедливе для адсорбентів з енергетично еквівалентними адсорбційними центрами.

Варто зауважити значну адсорбційну активність нанорозмірного немодифікованого магнетиту. Так, для  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  при  $298\text{ К}$   $A_{\text{max}} = 80.1$  мг/г, ступінь вилучення становить  $66.2\%$  (рис. 1 а, в, відповідно).

Модифікування поверхні магнетиту ДМСК,  $\gamma\text{-АПС}$ , ПАА та ГА по-різному змінює його адсорбційні показники щодо *цис*-дихлородіамінплатини.

Так, поява на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  тіольних 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, а ступінь вилучення досягає  $85.4\%$  (рис. 1 б, г, відповідно). Дані функціональні групи підвищують іммобілізацію *цис*-дихлородіамінплатини на поверхні композиту. Кінетичні дослідження вилучення комплексів нанорозмірним магнетитом та нанокompозитом свідчать, що основна частина *цис*-дихлородіамінплатини на  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$  адсорбується вже за перші  $10-30$  хв (рис. 1 в, г).

Утворення на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  активних груп  $-\text{NH}_2$  в результаті модифікування його  $\gamma\text{-АПС}$  приводить до зростання адсорбційної ємності магніточутливих нанокompозитів (рис. 2 а). Величина  $A_{\text{max}}$ , отримана з відповідної ізотерми адсорбції для композиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$  при  $298\text{ К}$ , становить  $84$  мг/г при ступені вилучення  $93.8\%$ . Для даного

композиту швидше настає рівновага – основна частина комплексів  $Pt^{2+}$  на  $Fe_3O_4/\gamma$ -АПС

адсорбується вже за перші 20–30 хв (рис. 2 б).

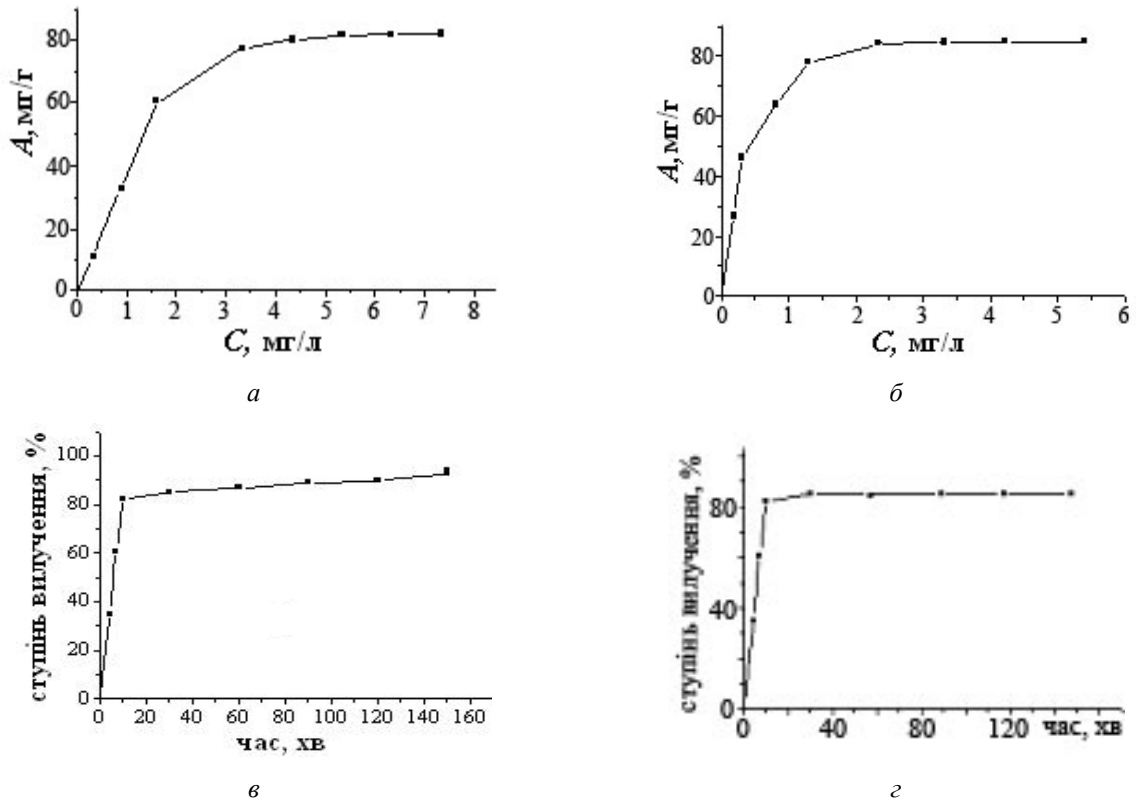


Рис. 1. Ізотерми адсорбції та кінетика вилучення *цис*-дихлородіамінплатини нанорозмірним  $Fe_3O_4$  (а, в) та наноконкомпозитом  $Fe_3O_4/DMCK$  (б, г)

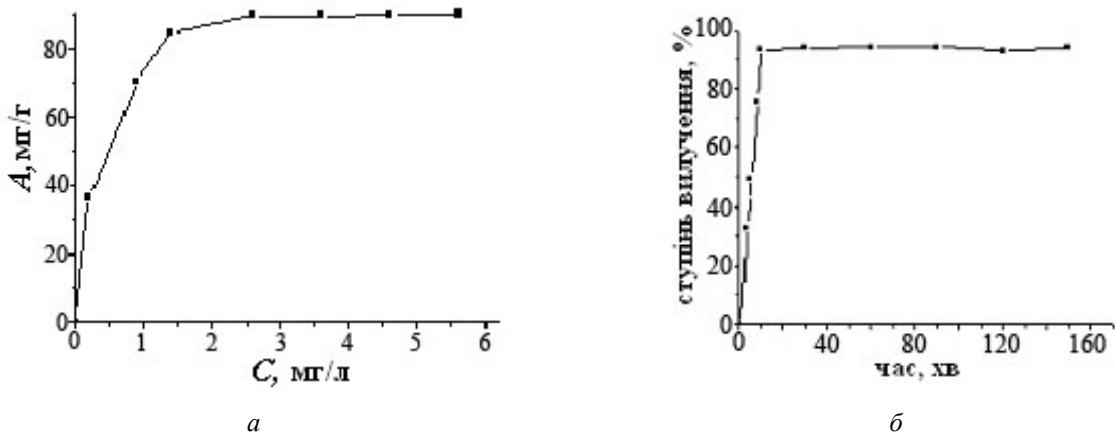


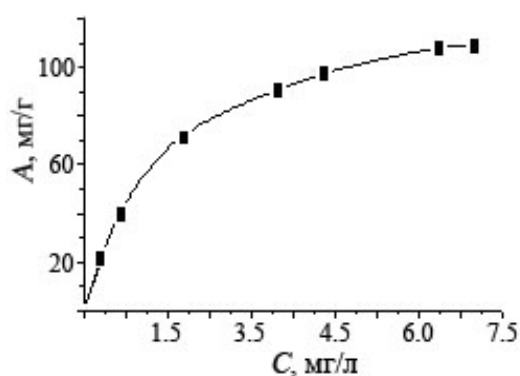
Рис. 2. Ізотерма адсорбції (а) та кінетика вилучення *цис*-дихлородіамінплатини (б) наноконкомпозитами  $Fe_3O_4/\gamma$ -АПС

Ще більші значення адсорбції *цис*-дихлородіамінплатини спостерігались на поверхні наноконкомпозитів  $Fe_3O_4/ПAA$ . Величина  $A_{max}$ , отримана з відповідної ізотерми адсорбції для композиту  $Fe_3O_4/ПAA$ ,

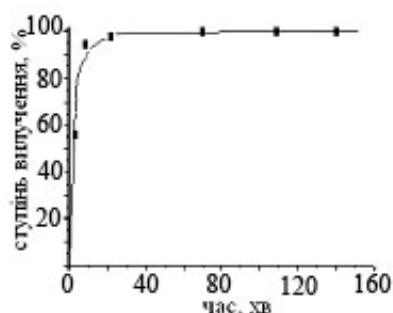
становила 109.5 мг/г при ступені вилучення 99.9 % (рис. 3 а, б).

Наведені експериментальні дані свідчать про покращення адсорбційних показників магнетиту після утворення на його поверхні тільних та аміногруп в результаті

модифікування. Але модифікування магнетиту гідроксиапатитом, на відміну від ДМСК,  $\gamma$ -АПС та ПАА, зменшує адсорбційну активність нанокompatитів  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$  по відношенню до комплексів платини (рис. 4 а). Як свідчать експериментальні дані, адсорбція комплексів зменшується:  $A_{\text{max}} = 54 \text{ мг/г}$ , 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 вищенаведених композитів – 20–30 хв (рис. 4 б).



а



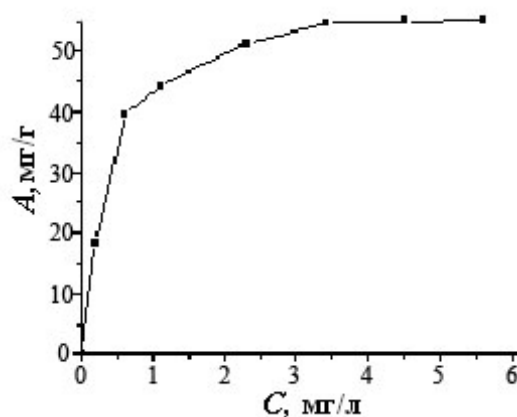
б

Рис. 3. Ізотерма адсорбції (а) та кінетика вилучення (б) *цис*-дихлородіамінплатини нанокompatитами  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПАА}$

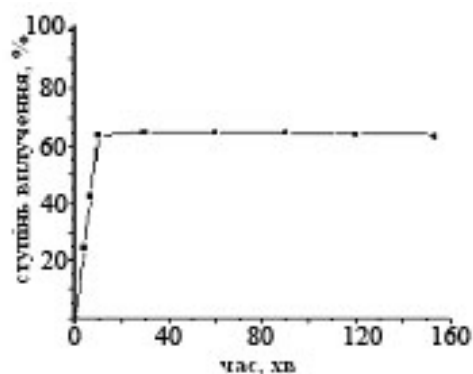
Подібна ситуація може виникнути, зокрема, внаслідок зменшення концентрації активних гідроксильних груп на поверхні гідроксиапатиту в нанокompatиті  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$  порівняно з поверхнею вихідного магнетиту.

В таблиці наведено адсорбційну ємність наноструктур (за катіонами  $\text{Pt}^{2+}$ ) з різною хімічною природою поверхні, обчислені коефіцієнти розподілу та ступінь вилучення при максимальній концентрації вихідного розчину  $C_0 = 200 \text{ мг/л}$ , наважці 0.1 г,  $V = 0.03 \text{ л}$ . Видно, що кожна поверхня нанокompatиту 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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та модифікованого ГА і відображають зсув рівноваги в бік іммобілізації речовини на поверхні. Останнє може свідчити про активну участь введених функціональних тіольних- та аміногруп в процесах адсорбції *цис*-дихлородіамінплатини.



а



б

Рис. 4. Ізотерма адсорбції (а) та кінетика вилучення (б) *цис*-дихлородіамінплатини нанокompatитами  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$

Найкращі адсорбційні параметри спостерігались у нанокompatитів  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПАА}$  та  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$ . Можливо, це пов'язано зі схильністю аміногруп до утворення комплексів з іонами платини. Як відомо, наявність гідроксильних груп на поверхні наноструктур може визначати іонообмінний механізм адсорбції, в той час як поверхневі аміногрупи схильні до комплексоутворення [20].

Найвищі параметри адсорбції зафіксовані на композитах  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПАА}$ , що може бути

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

На завершення зауважимо, що адсорбцію саме *цис*-дихлородіаміноплатини на поверхні

синтезованих наноструктур підтверджено експериментально спектральними методами та дослідженнями цитотоксичності адсорбованої речовини.

**Таблиця.** Адсорбція *цис*-дихлородіаміноплатини наноструктурами з різною хімічною природою поверхні

Тип наноструктури	Адсорбційна ємність <i>A</i> ,	Коефіцієнт розподілу	Ступінь вилучення
	мг/г	<i>E</i> , л/г	<i>R</i> , %
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	80.10	2.16	66.20
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ДМСК	83.40	4.77	85.40
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /γ-АПС	84.00	12.92	93.80
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ПАА	109.5	16.2	99.90
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ГА	54.00	1.08	64.80

### ВИСНОВКИ

Досліджено адсорбцію *цис*-дихлородіаміноплатини нанорозмірним однодомним магнетитом та нанокompозитами на його основі: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/димеркаптосукцинова кислота, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/гідроксоапатит, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/γ-амінопропілсилоксан, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/поліакриламід. Встановлено залежність адсорбційних характеристик наноструктур від хімічної природи їх поверхні. Побудовано ізотерми і кінетичні криві

адсорбції в розрахунку на катіони Pt<sup>2+</sup>. Найкращі адсорбційні параметри спостерігались у нанокompозитів Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ПАА та Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/γ-АПС. Результати досліджень свідчать про перспективність використання нанорозмірного магнетиту і нанокompозитів на його основі для створення магніточутливих адсорбентів *цис*-дихлородіаміноплатини, зокрема, медико-біологічного призначення.

## Влияние природы поверхности наноструктур на основе однодомного магнетита на адсорбцию *цис*-дихлородиаминоплатины (II)

Каминский А.Н., Кусяк Н.В., Петрановская А.Л., Туранская С.П., Горбик П.П.

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, gorbyk@isc.gov.ua, pgorbyk@mail.ru  
Житомирский государственный университет имени Ивана Франко  
ул. Большая Бердичевская, 40, Житомир, 10008, Украина*

*Синтезированы образцы однодомного магнетита и нанокompозитов на его основе: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/димеркаптосукциновая кислота, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/гидроксиапатит, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/γ-аминопропилсилоксан, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/полиакриламид. Исследовано влияние химической природы поверхности синтезированных наноструктур на адсорбцию *цис*-дихлородиаминоплатины (II). Построены изотермы и изучены кинетические кривые адсорбции в пересчете на катионы Pt<sup>2+</sup>. Лучшие адсорбционные параметры наблюдались у нанокompозитов Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/полиакриламид и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/γ-аминопропилсилоксан. Показана перспективность использования наноразмерного магнетита и его модифицированных форм для создания магниточувствительных адсорбентов *цис*-дихлородиаминоплатины, в частности, медико-биологического назначения.*



## The influence of nature of the surface of nanostructures based on single-domain magnetite on the adsorption of *cis*-dichlorodiamineplatinum (II)

Kaminskiy O.M., Kusyak N.V., Petranovska A.L., Turanska S.P., Gorbyk P.P.

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, gorbyk@isc.gov.ua, pgorbyk@mail.ru  
Zhytomyr Ivan Franko State University  
40 Velyka Berdychevska Str., Zhytomyr, 10008, Ukraine*

*The synthesis has been made of patterns of single-domain magnetite and related nanocomposites: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/dimercaptosuccinic acid, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/hydroxylapatite, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/γ-aminopropylsiloxane. The influence has been examined of chemical nature of surface of the synthesized nanostructures on the adsorption of *cis*-dichlorodiamineplatinum complexes. The isotherms and kinetics of adsorption were studied in terms of Pt<sup>2+</sup> cations. The best adsorption parameters were observed for Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/polyacrylamide and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/γ-aminopropylsiloxane nanocomposites. The perspective of using nano-sized magnetite and its modified forms has been shown for the creation of magnetosensitive adsorbents of *cis*-dichlorodiamineplatinum complexes, in particular, for biomedical applications.*

**Keywords:** magnetite, nanocomposite, dimercaptosuccinic acid, hydroxyapatite, γ-aminopropylsiloxane

### ЛІТЕРАТУРА

1. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Пер. с англ. – 2-е изд. – Москва: Мир, 1984. – 306 с.
2. Загребин Л.В., Шестов С.С., Яновский Ю.Г. и др. Метод очистки крови от вирусной инфекции путём сорбции на магнитоуправляемых наночастицах // Технологии живых систем. – 2008. – Т. 5, № 2–3. – С. 111–118.
3. Яновский Ю.Г., Данилин А.Н., Захаров А.П., Жогин В.А. Опыт-конструкторские разработки портативного устройства для экстракорпоральной очистки биологических сред организма от токсинов и вирусов с использованием магниточувствительных нано- и микрочастиц // Альманах клинической медицины / III Троицкая конференция «Медицинская физика и инновации в медицине» Москва, (2008). – Т. XVII, ч. 2. – С. 293–296.
4. Shpak A.P., Gorbyk P.P. (eds.). Nanomaterials and Supramolecular Structures: Physics Chemistry, and Applications. – Springer, 2009. – 420 p.
5. Шпак А.П., Чехун В.Ф., Горбык П.П., Туров В.В. Наноматериалы и наноконструкты в медицине, биологии, экологии. – Киев: Наукова думка, 2011. – 444 с.
6. Горбык П.П., Горобец С.В., Турелик М.П. и др. Биофункционализация наноматериалов и наноконструктов. – Киев: Наукова думка, 2011. – 283 с.
7. Мищенко В.М., Картель М.Т., Луценко В.А. та ін. Магніточутливі адсорбенти на основі активованого вугілля: синтез та властивості // Сб. Поверхность. – 2010. – Вып. 2 (17). – С. 276–285.
8. Колотилов С.В., Болтовец П.Н., Снопко Б.А., Павлюк В.В. Наноразмерный магнитный композит для извлечения γ-иммуноглобулинов из биологических сред // Теор. эксперим. химия. – 2006. – Т. 42, № 4. – С. 204–209.
9. Семко Л.С., Хуторний С.В., Сторожук Л.П. та ін. Хімічне конструювання та дослідження властивостей магнітокеро-ваних адсорбентів для екстракції нуклеїнових кислот // Сб. Поверхность. – 2010. – Вып. 2 (17). – С. 330–339.
10. Gorbyk P.P., Chekhun V.F. Nanocomposites of medicobiologic destination: reality and perspectives for oncology // Functional materials. – 2012. – V. 19, N 2. – P. 145–156.

11. Туранская С.П., Каминский А.Н., Кусяк Н.В. и др. Синтез, свойства и применение магнитоуправляемых адсорбентов // Сб. Поверхность. – 2012. – Вып. 4(19). – С. 266–292.
12. Оборотова Н.А. Направленная доставка противоопухолевых препаратов // Антибиотики и химиотерапия. – 1991. – Т. 36, № 10. – С. 47–50.
13. Крис Е.Е., Волченкова И.И., Григорьева А.С. и др. Координационные соединения металлов в медицине. – Киев: Наукова думка, 1986. – 216 с.
14. Кусяк Н.В., Камінський О.М., Петрановська А.Л., Горбик П.П. Адсорбція катіонів на поверхні нанорозмірного магнетиту // Сб. Поверхность. – 2011. – Вып. 3(18). – С. 151–155.
15. Aposhian H., Aposhian M. Meso-2,3-dimercaptosuccinic acid: chemical, pharmacological and toxicological properties of an orally effective metal chelating agent // Annu. Rev. Pharmacol. Toxiol. – 1990. – V. 30. – P. 279–306.
16. Yantasee W., Warner C.L., Sangvanich T. et al. Removal of heavy metals from aqueous systems with thiol functionalized superparamagnetic nanoparticles // Environ. Sci. Technol. – 2007. – V. 41, N 14. – P. 5114–5119.
17. Петрановська А.Л., Федоренко О.М., Сторожук Л.П. та ін. Модифікування наночастинок магнетиту  $\gamma$ -амінопропілтриетоксисиланом рідинно-фазовим методом // Доп. НАН України. – 2006. – № 1. – С. 157–162.
18. Борисенко Н.В., Богатырев В.М., Дубровин И.В. и др. Синтез и свойства магниточувствительных нанокмозитов на основе оксидов железа и кремния // Сборник трудов под ред. А.П. Шпака и П.П. Горбика “Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур”. – Киев: Наукова думка, 2007. – Т. 1. – С. 394–406.
19. Абрамов Н.В., Горбик П.П. Свойства ансамблей наночастиц магнетита и магнитных жидкостей для применений в онкотерапии // Сб. Поверхность. – 2012. – Вып. 4(19). – С. 246–265.
20. Химия поверхности кремнезема. Под ред. Чуйко А.А. – Т. 1, Ч. 1. – Киев, 2001. – 736 с.

Надійшла 31.01.2013, прийнята 12.04.2013