

**КОМПОЗИТНІ
МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ
НАНОЧАСТИНОК**

Композит – неоднорідний матеріал, що складається з двох або більшої кількості компонентів, які зв'язано між собою (хімічними зв'язками або іншим чином), але кожен компонент може бути чітко розрізнений (є межа розділу фаз).

Наявність зв'язку компонентів – відмінність композиту від механічної суміші. Композит поводить себе як єдине ціле.

Створення композитів – ефективний і простий метод створення матеріалів з заданою комбінацією властивостей.

У багатьох випадках властивість компоненту зберігається в складі композиту, але чисельна характеристика, що описує таку властивість, зменшується пропорційно вмісту такого компоненту.

Виключення: один з компонентів “протидіє” прояву певної властивості. Наприклад, введення люмінесцентних частинок в непрозору поглинаючу матрицю (вугілля) не призведе до створення люмінесцентного композиту.

Переваги композитів перед індивідуальними речовинами:

- простота “підбору” комбінації заданих властивостей, що забезпечується підбором відповідних компонентів;
- простота регулювання прояву заданої властивості, що забезпечується регулюванням вмісту компоненту;
- як правило, можуть бути застосовані усі методи модифікації кожної окремої компоненти.

Недоліки композитів у порівнянні з індивідуальними речовинами:

майже неможливо впливали на одну властивість через іншу властивість, оскільки “носії” таких властивостей є окремими фазами, а безпосередньо контактує лише мала частка речовини з різних фаз.

Чому композити саме наночастинок?

“Перемішування” різних фаз на нанорівні дозволяє досягти більшої однорідності, збереження властивостей у меншій частці композиту.

Приклади властивостей, які можуть бути комбіновані:

- феро- або ферімагнетизм (рух в магнітному полі);
- висока сорбційна ємність завдяки високій площі поверхні або специфічній пористій структурі;
- люмінесценція (“квантові крапки”);
- висока або специфічна каталітична активність;
- “відгук” на дію певного реагенту.

Приклади композитів:

- модифіковані наночастинки (наночастинка – домінуючий по компонент, задає дискретну будову усього композиту і певні властивості);
- наночастинки в пористих матрицях;
зокрема, магнітні наночастинки в пористих матрицях.

Магнітні сорбенти - сорбенти, частинки яких здатні рухатися під дією зовнішнього магнітного поля. Здатність до "відгуку" на магнітне поле дозволяє застосовувати магнітні сорбенти в гетерогенних середовищах, оскільки для їх відокремлення не потрібне фільтрування системи.

Композити на основі дискретних наночастинок

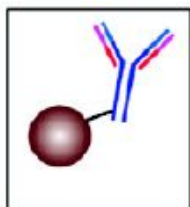
Potential applications

specific binding, drug delivery

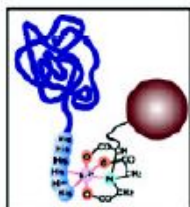
bacteria detection, protein separation

multimodal imaging

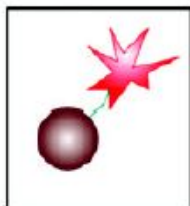
"Biomolecules"



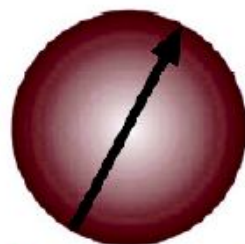
antibodies or DNAs



ligands or receptors



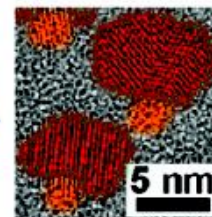
dyes



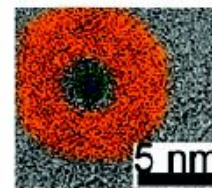
Magnetic nanoparticles

"Nanocomponents"

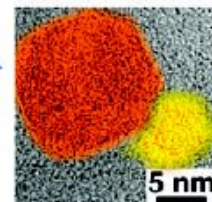
QDs



"nanodrugs"



metal



Potential applications

multimodal imaging

drug delivery, MRI

multimodal imaging, multivalency

Multifunctional Magnetic Nanoparticles: Design, Synthesis, and Biomedical Applications

J. Gao, H. Gu, B. Xu

Acc. Chem. Res., 2009., 42, 1097-1107

Металічні наночастинки

Приклади гомо- і гетерометалічних наночастинок, отриманих з неводних розчинів солей шляхом відновлення

B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, C. J. O'Connor *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3893

| compd | starting material | solvent ^a | reductant ^b | stabilizer ^c | conditions | product size ^d (nm) |
|-----------------------------------|-----------------------|----------------------|---|-------------------------|---------------------|--------------------------------|
| Fe | Fe(OEt) ₂ | THF | NaBEt ₃ H | THF | 16 h at 67 °C | 10–100 |
| Fe | Fe(acac) ₃ | THF | Mg* | THF | | ~8 ^e |
| Fe ₂₀ Ni ₈₀ | Fe(OAc) ₂ | EG | EG | EG | reflux (150–160 °C) | 6 (A) |
| | Ni(OAc) ₂ | | | | | |
| Co | Co(OH) ₂ | THF | NaBEt ₃ H | THF | 2 h at 23 °C | 10–100 |
| Co | CoCl ₂ | THF | Mg* | THF | | ~12 |
| Co ₂₀ Ni ₈₀ | Co(OAc) ₂ | EG | EG | EG | reflux (150–160 °C) | 18–22 (A) |
| | Ni(OAc) ₂ | | | | | |
| Ni | Ni(acac) ₂ | HDA | NaBH ₄ | HDA | 160 °C | 3.7 (C) |
| Ni | NiCl ₂ | THF | Mg* | THF | | ~94 ^e |
| Ni | Ni(OAc) ₂ | EG | EG | EG | reflux (150–160 °C) | 25 (A) |
| Ru | RuCl ₃ | 1,2-PD | 1,2-PD | Na(OAc) and DT | 170 °C | 1–6 (C) |
| Ag | AgNO ₃ | methanol | NaBH ₄ | MSA | room temp | 1–6 (C) |
| Ag | AgClO ₄ | DMF | DMF | 3-APTMS | 20–156 °C | 7–20 (C) |
| Au | AuCl ₃ | THF | K ⁺ (15C5) ₂ K ⁻ | THF | -50 °C | 6–11 (C) |
| Au | HAuCl ₄ | formamide | formamide | PVP | 30 °C | 30 (C) |

^a EG = етиленгліколь; DMF = диметилформаїд; HAD = гексадецилаїн; THF = тетраїдрофуран; 1,2-PD = 1,2-пропандїол.

^c MSA = меркаптобурштинова кислота; 3-APTMS = 3-(амїнопроїл)триметоксіилан; PVP = полі (вінїлпірроїдон); DT = додекантїон.

^d (A) = агломерати; (C) = колоїд/монодисперсні

^e Оцїнка з значення площа поверхні S(БЕТ) у припущеннї про сферичну форму наночастинок)

Підходи до створення магнітних сорбентів

```
graph TD; A([Підходи до створення магнітних сорбентів]) --> B[Формування оболонки на магнітних наночастинках]; A --> C[Формування суцільної пористої матриці на наночастинках (захоплення наночастинок)]; A --> D[Формування магнітних наночастинок в порах матриці (пори мають бути достатньо великими)];
```

Формування оболонки на магнітних наночастинках

Формування суцільної пористої матриці на наночастинках (захоплення наночастинок)

Формування магнітних наночастинок в порах матриці (пори мають бути достатньо великими)

Магнітний сорбент на основі дискретних наночастинок Fe_3O_4

Магнітна компонента:

Наночастинки Fe_3O_4 (суперпарамагнітні, ферімагнетики)

Рецепторна компонента:

Протеїн А *Staphylococcus aureus*, який здатен оборотно і селективно зв'язувати γ -імуноглобуліни

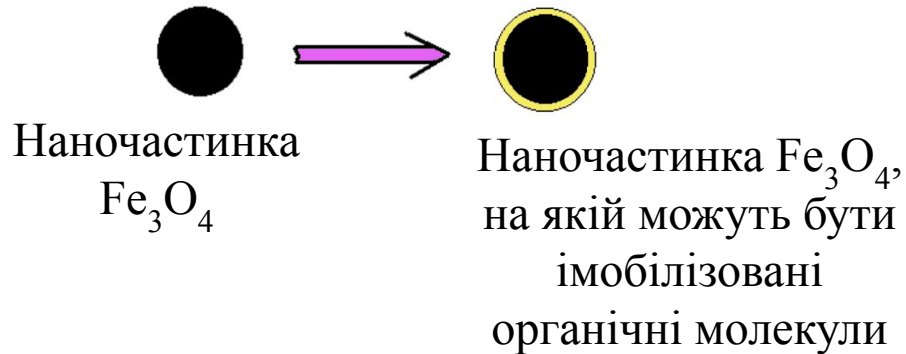
Методи дослідження "роботи сорбента":

Імуноглобуліни в розчині детектуються за допомогою сенсора плазмонного резонансу (ПР), вкритого протеїном А. Метод дозволяє визначати наявність імуноглобулінів, їх відсутність, і оцінювати їх кількість.

С. В. Колотилов, П. Н. Болтовец, Б. А. Снопко, В. В. Павлищук
Теор. и эксперим. химия, 2006, 42, 204-209.

Магнітний сорбент на основі дискретних наночастинок Fe_3O_4

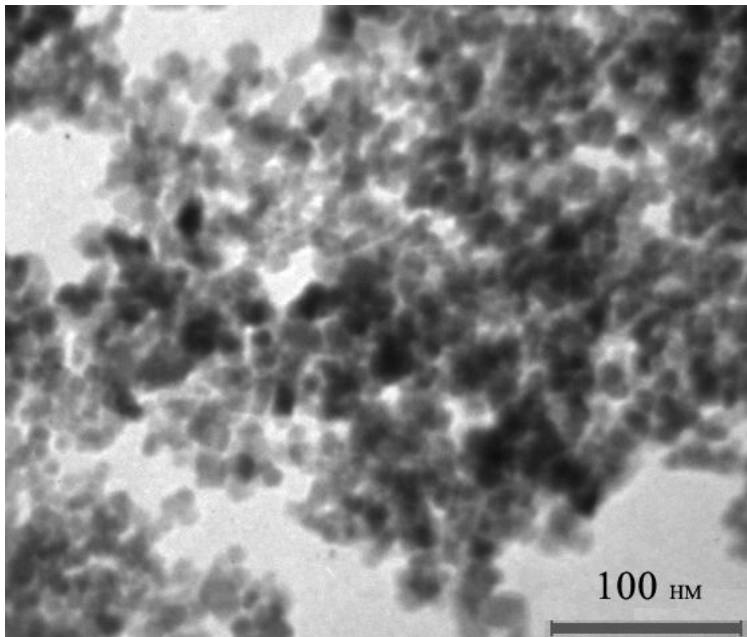
Отримання матриці сорбенту



Для ковалентної іммобілізації рецепторної молекули необхідно створення "активного шару" на наночастинці

Вимоги до "активного шару":

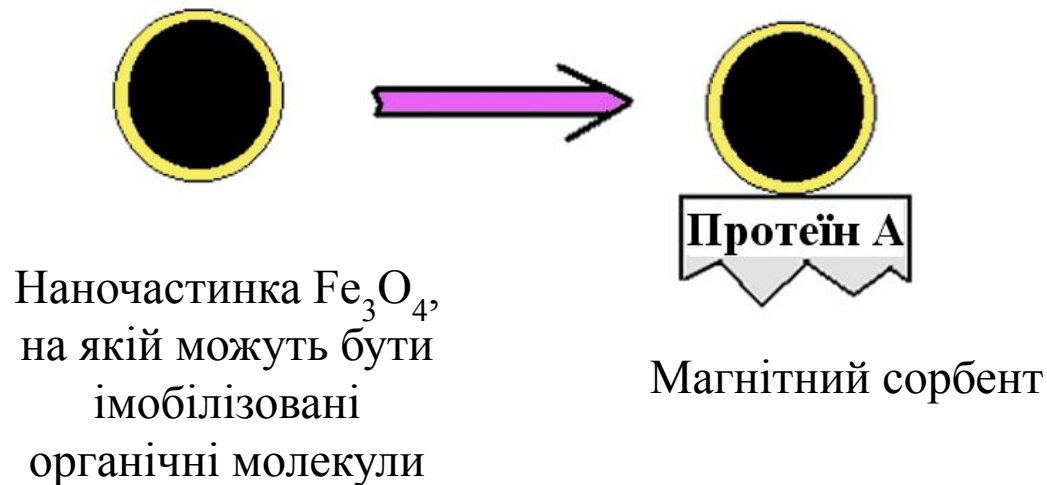
- надійне зв'язування рецепторної молекули;
- збереження активності рецепторної молекули (доступний активний центр, збереження конфігурації)



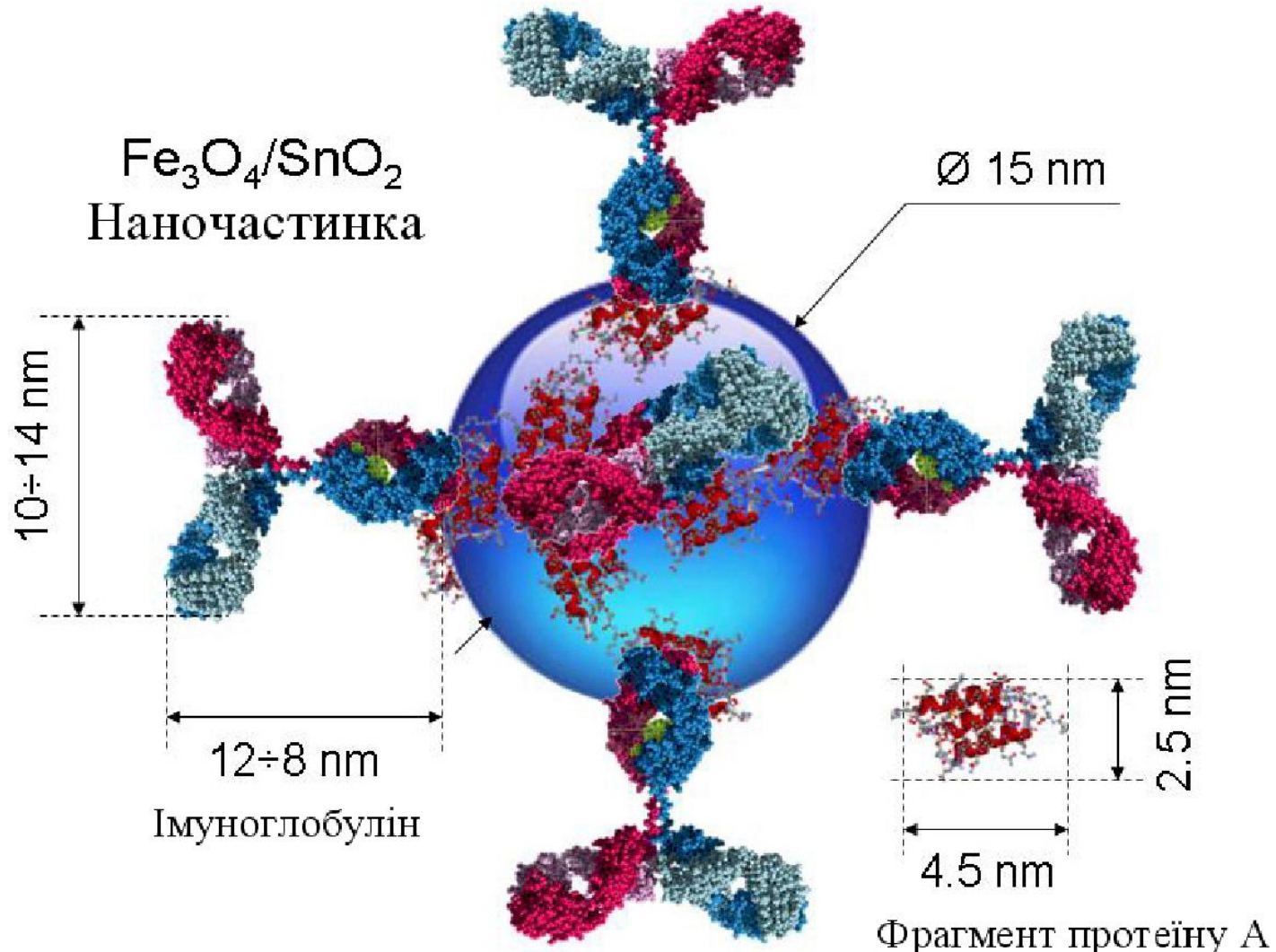
Магнітний сорбент на основі дискретних наночастинок Fe_3O_4

Створення “активного шару” –

1. “Активація” наночастинок (створення шару гідратованого SnO_2 на наночастинках).
2. Імобілізація протеїну А на активованих наночастинках.

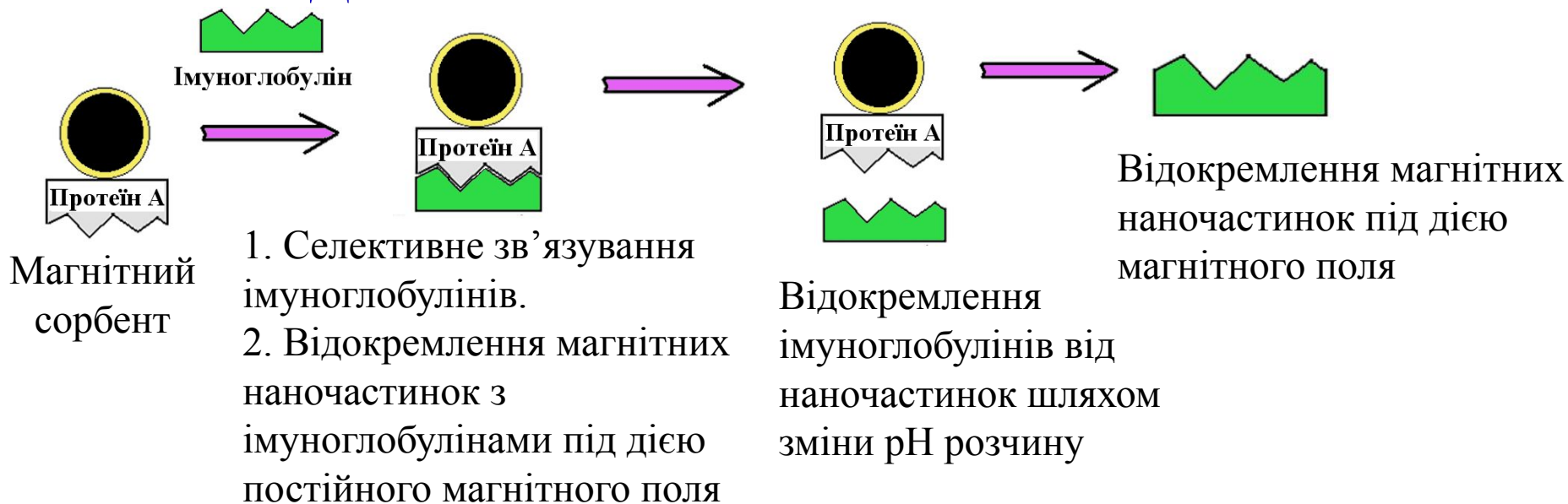


МОДЕЛЬ МАГНІТНОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВІ НАНОЧАСТИНОК



Магнітний сорбент на основі дискретних наночастинок Fe_3O_4

ВІДОКРЕМЛЕННЯ ІМУНОГЛОБУЛІНІВ

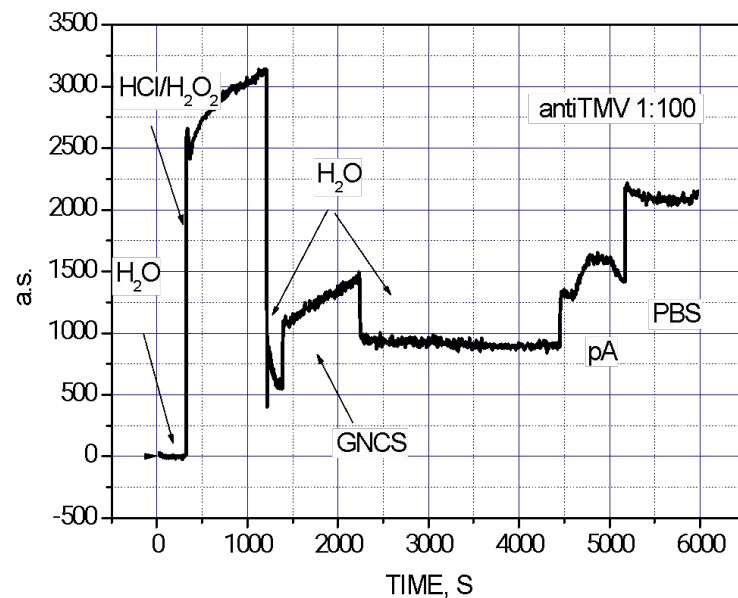


Зміна сигналу сенсору ППР при його очистці, створенні шару протеїну А та зв'язування імуноглобулінів вірусу тютюнової мозаїки

GNCS = гуанідину тіоціанат (реагент для створення проміжного тіоціанатного шару для іммобілізації протеїну А)

pA = протеїн А

antiTMV = антитіла до вірусу тютюнової мозаїки).

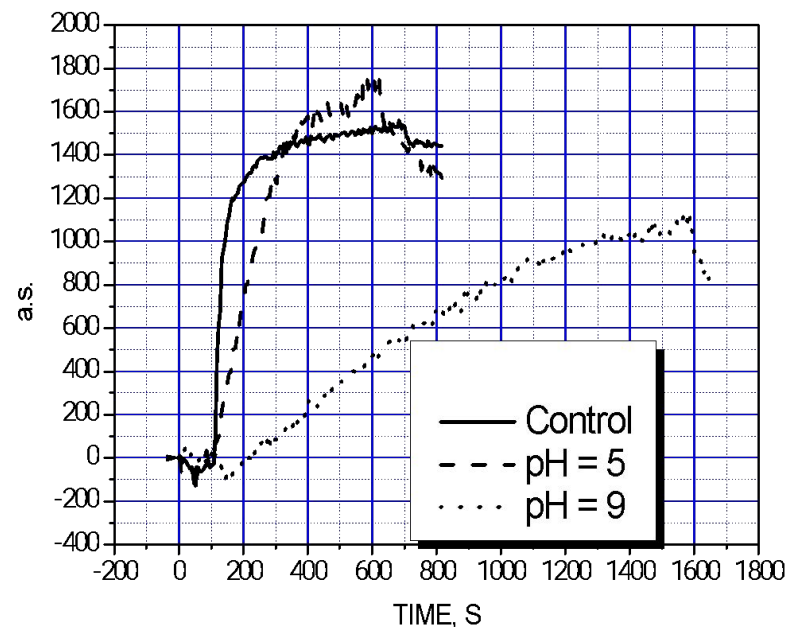


ВПЛИВ КОНФОРМАЦІЇ ПРОТЕЇНУ А НА АКТИВНІСТЬ СОРБЕНТУ

ПРОТЕЇН А:

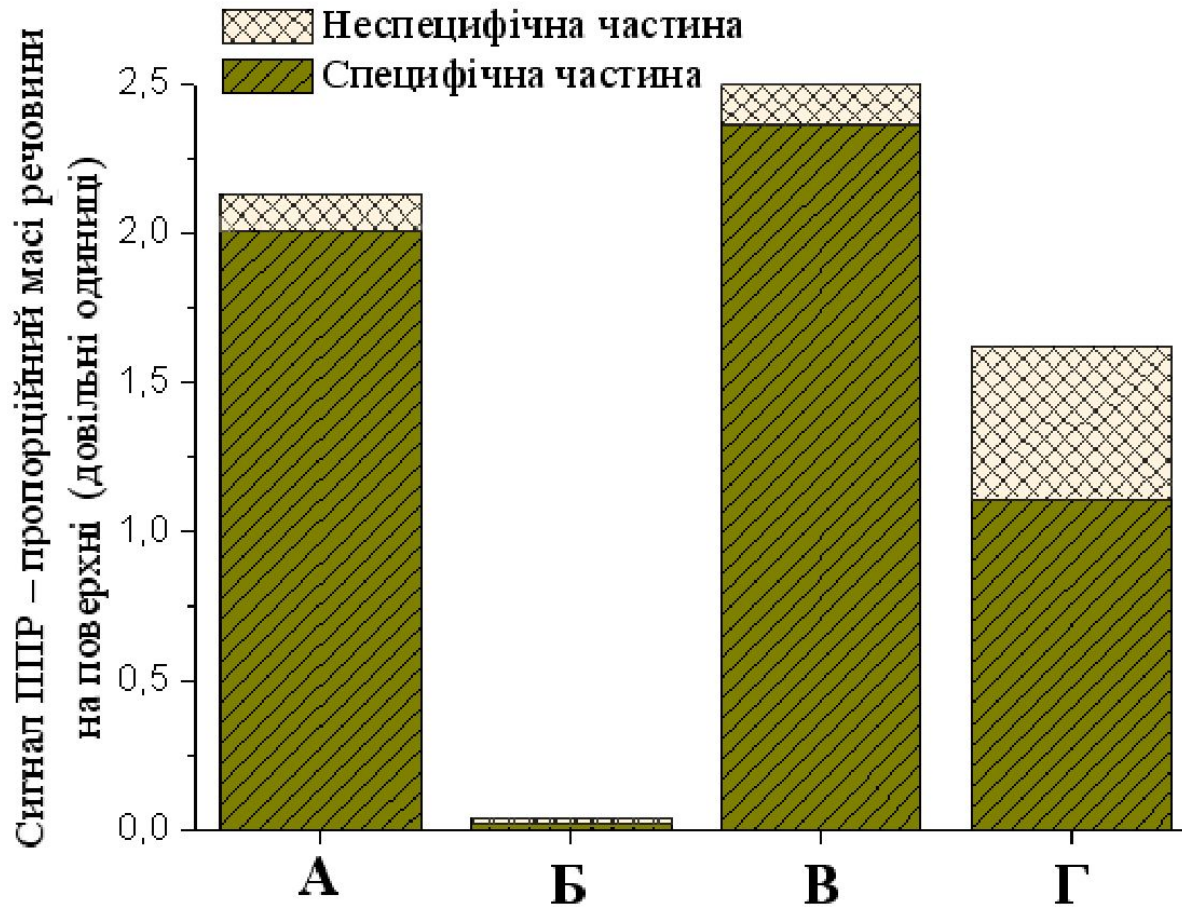
Лінійна конформація рН біля 5

Глобулярна конформація рН біля 9

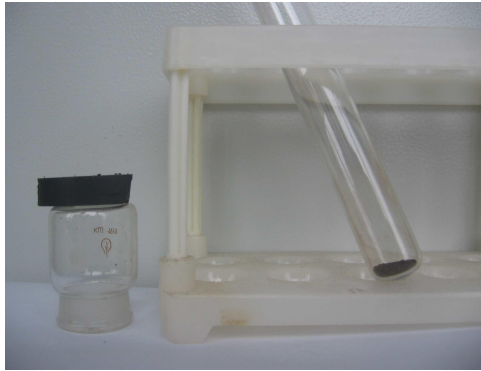


Сигнал сенсору ПР в розчинах, що містять імуноглобуліни, після їх відокремлення з використанням сорбенту з протеїном А, імобілізованим при різних рН

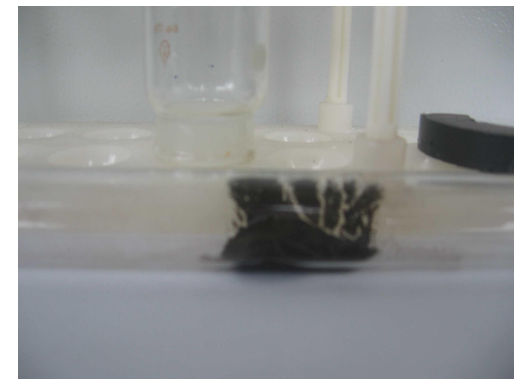
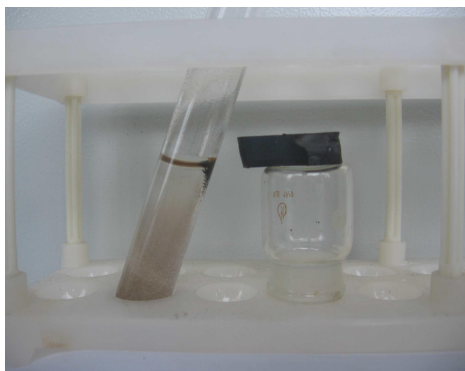
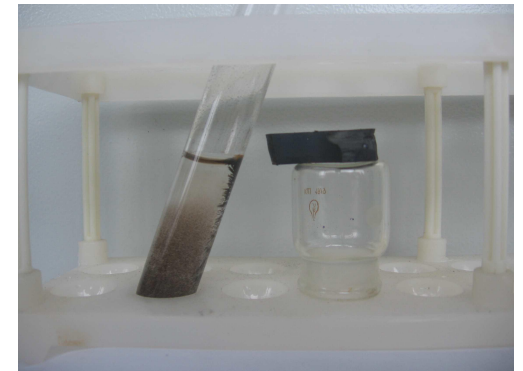
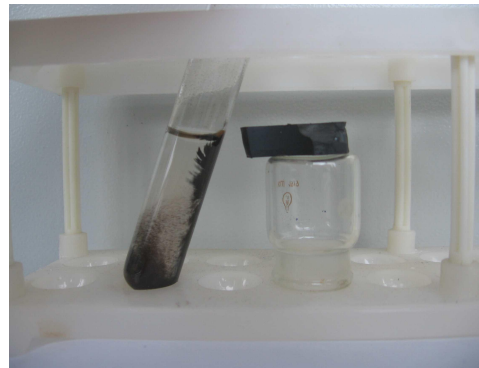
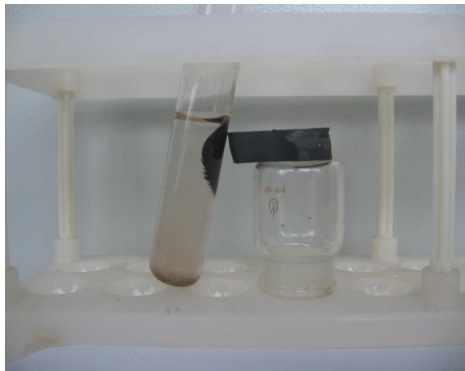
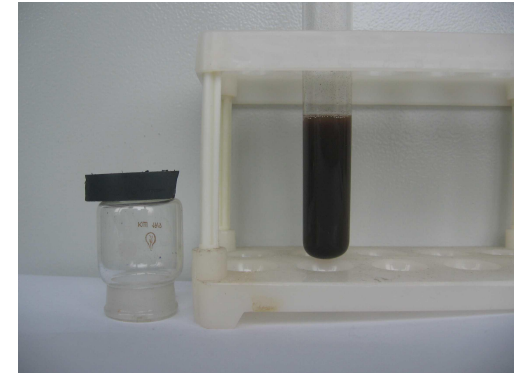
СЕЛЕКТИВНІСТЬ ВИЛУЧЕННЯ ІМУНОГЛОБУЛІНІВ



Магнітний сорбент на основі дискретних наночастинок Fe_3O_4

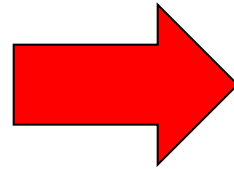


**ЯК ЦЕ
ПРАЦЮЄ**

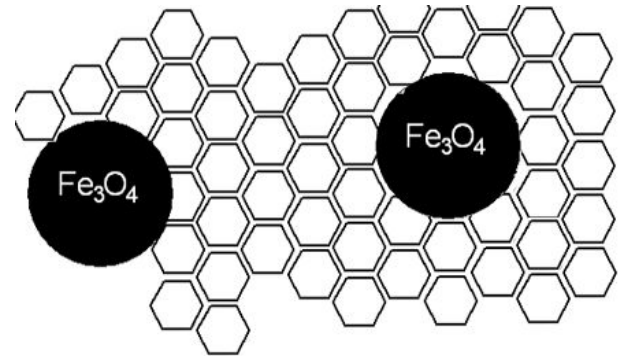


Магнітний сорбент на основі наночастинок Fe_3O_4 в пористій матриці

**ІЗОЛЮВАНІ
НАНОЧАСТИНКИ**



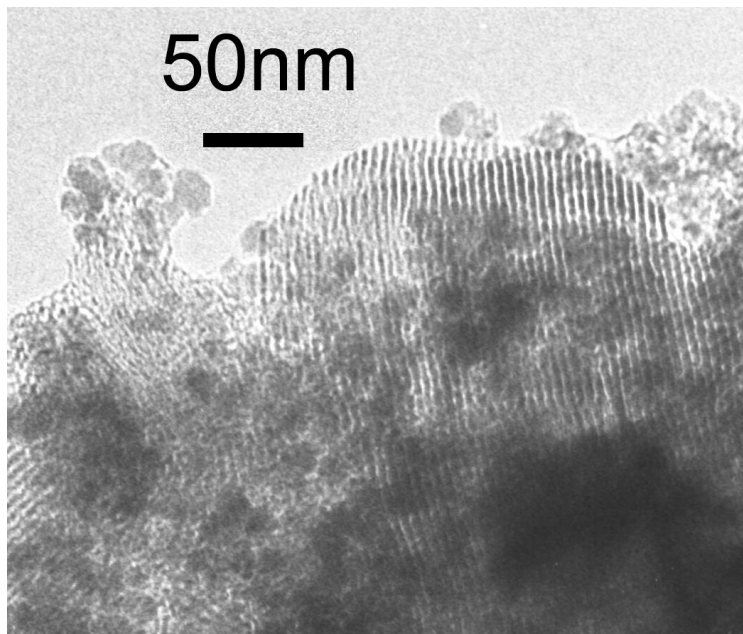
**НАНОЧАСТИНКИ В
ПОРИСТІЙ МАТРИЦІ**



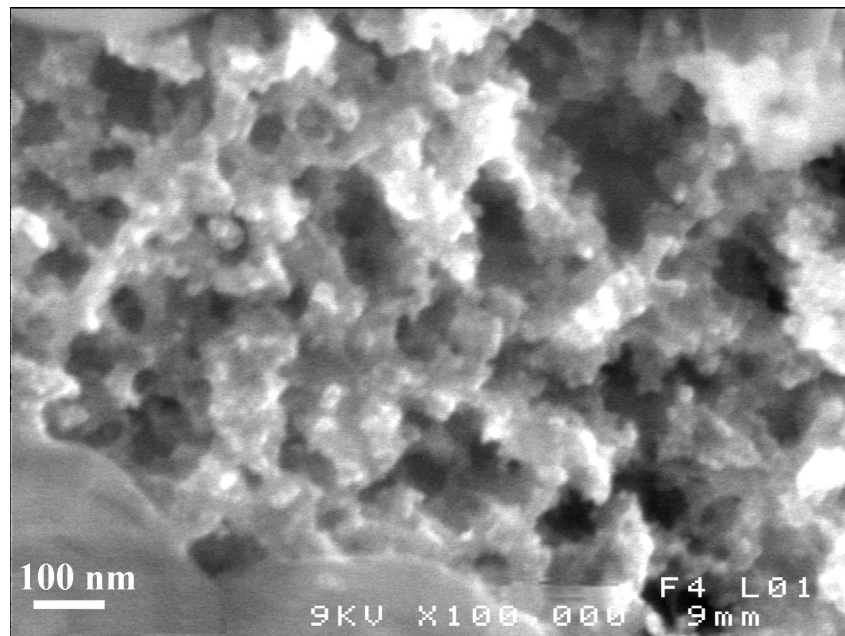
S. V. Kolotilov, O. Shvets, O. Cador, N. Kasian, V. G. Pavlov, L. Ouahab, V. G. Ilyin, V. V. Pavlishchuk *J. Solid State Chem.* **2006**, 179, 8, 2426-2432

Магнітний сорбент на основі наночастинок Fe_3O_4 в пористій матриці

| № | Вміст Fe_3O_4 , % | Площа поверхні, $\text{m}^2/\text{г}$ | Об'єм мікропор, $\text{cm}^3/\text{г}$ | Об'єм мезопор, $\text{cm}^3/\text{г}$ |
|----|-----------------------------------|---------------------------------------|--|---------------------------------------|
| 1 | 1.4 | – | – | – |
| 1' | 1.8 | 666 | 0.1 | 0.73 |
| 2 | 4.2 | – | – | – |
| 2' | 5.4 | 602 | 0.1 | 0.73 |
| 3 | 13.2 | – | – | – |
| 3' | 18.0 | 526 | 0 | 0.51 |
| 4 | 24.0 | – | – | – |
| 4' | 35.1 | 392 | 0 | 0.39 |

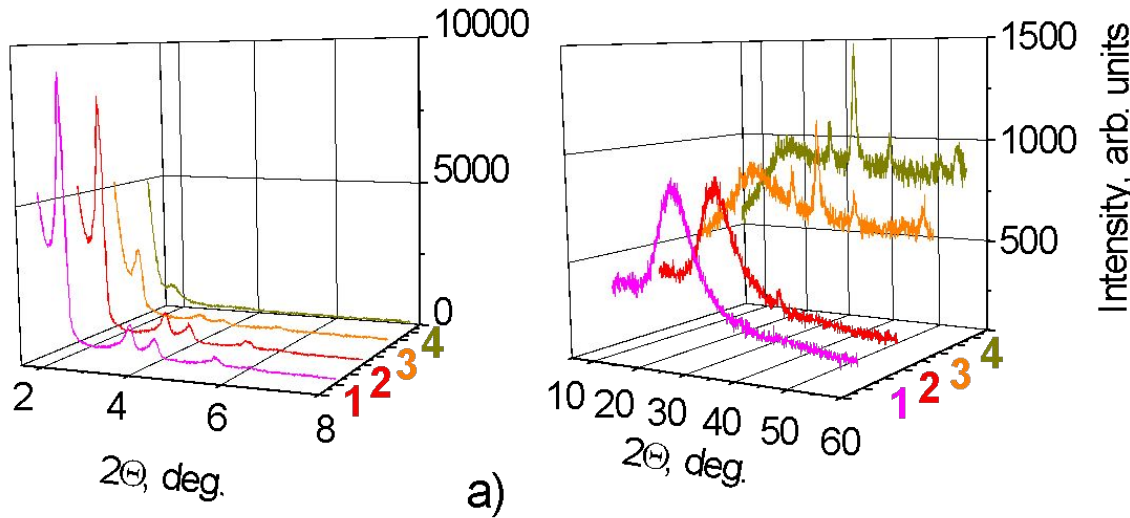


TEM

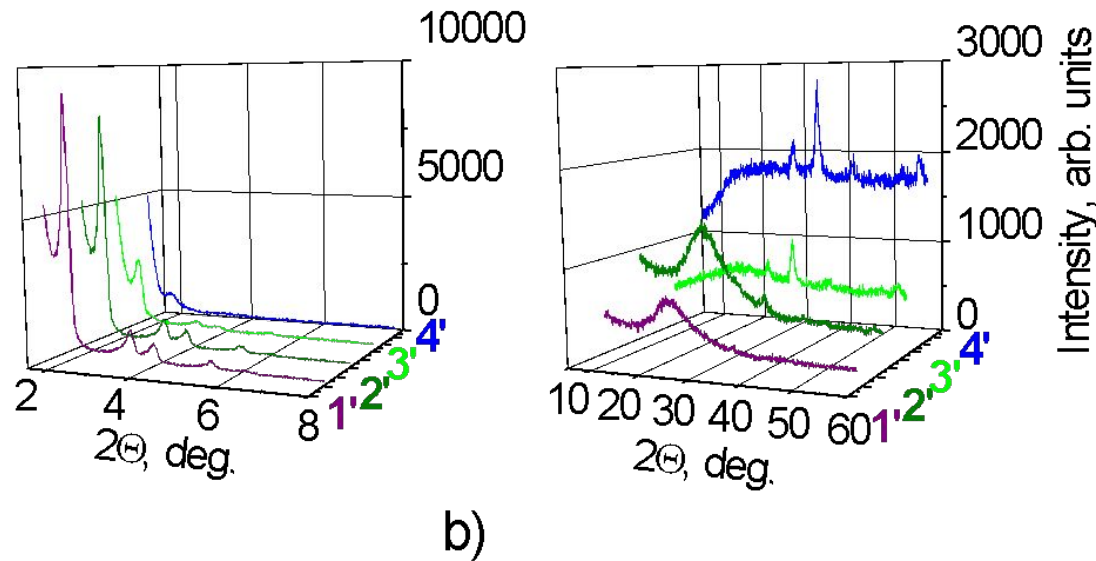


SEM

Магнітний сорбент на основі наночастинок Fe_3O_4 в пористій матриці



Дифрактограми композиту є суперпозицією дифрактограм наночастинок і матриці

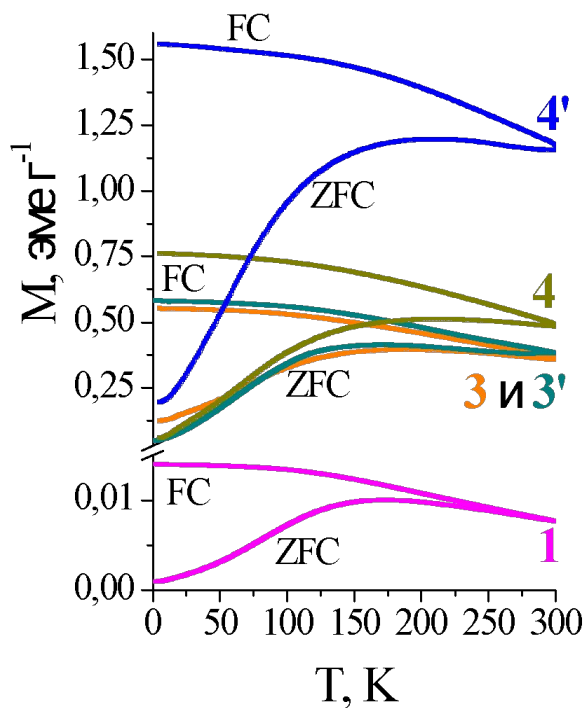


Магнітний сорбент на основі наночастинок Fe_3O_4 в пористій матриці

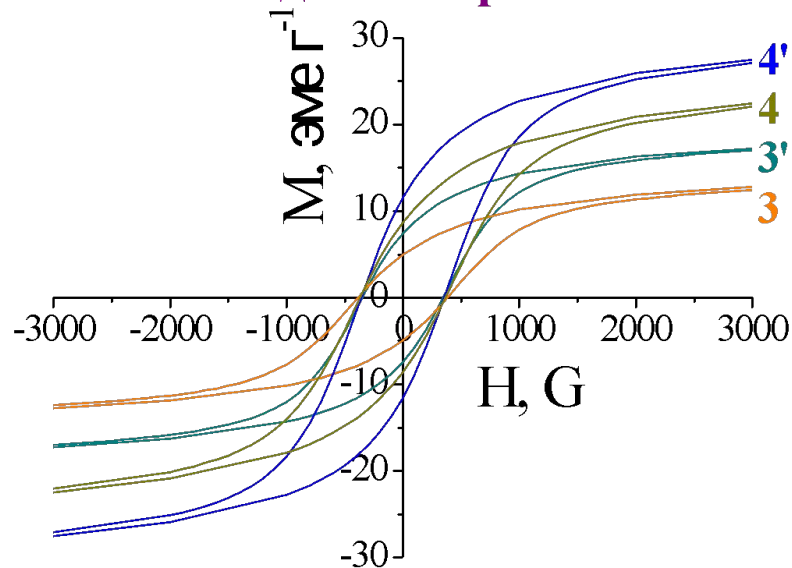
Магнітні характеристики композитів.

| | 1 | 3 | 3' | 4 | 4' |
|--|------|------|------|------|------|
| $M_S, \text{e.m.o.}\cdot\text{г}^{-1}$ (300 K) | 0.31 | 13.5 | 17.8 | 23.9 | 28.4 |
| $M_S, \text{e.m.o.}\cdot\text{г}^{-1}$ (5 K) | 0.44 | 18.0 | 22.4 | 32.3 | 34.9 |
| H_C, G (300 K) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| H_C, G (5 K) | 375 | 385 | 350 | 369 | 356 |

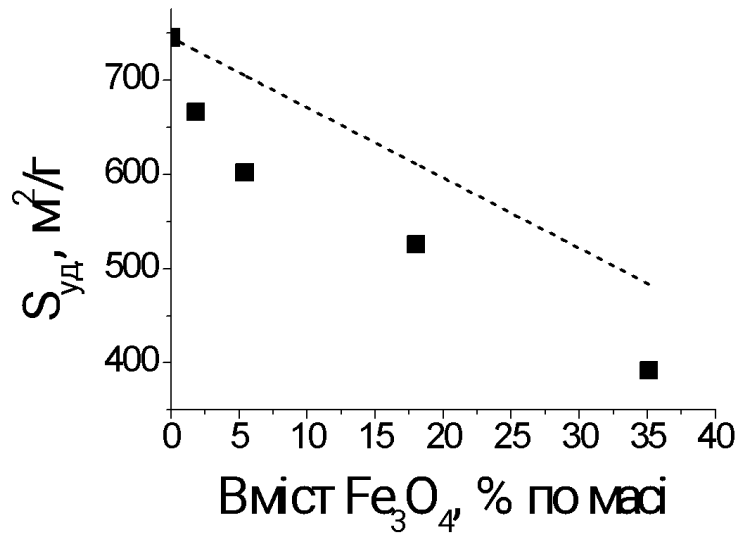
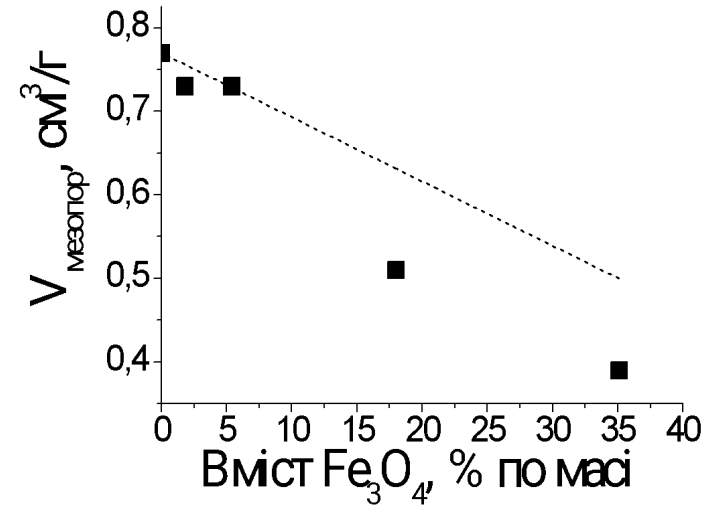
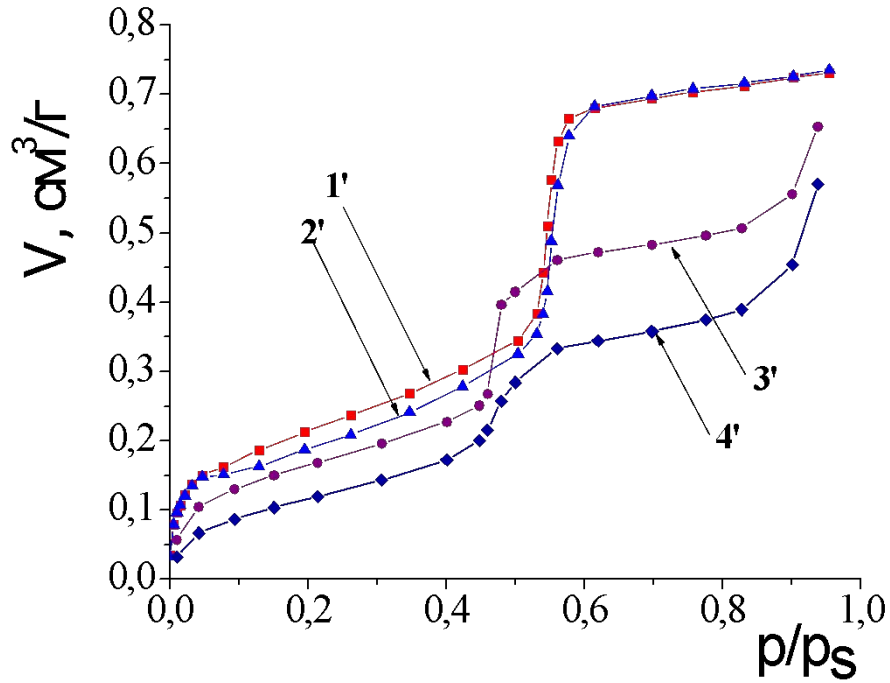
Залежність намагніченості композитів від температури в нульовому полі (ZFC) і полі 10 Oe (FC)



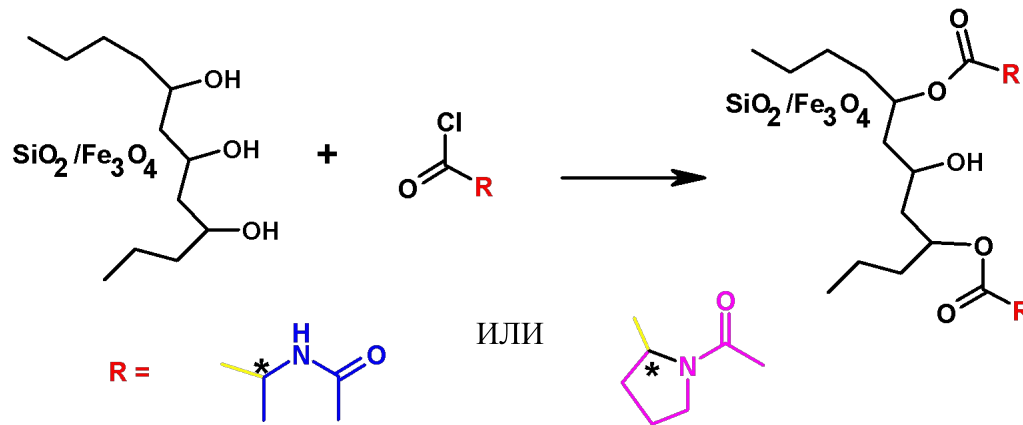
Залежність намагніченості композитів від поля при 5 K



Магнітний сорбент на основі наночастинок Fe_3O_4 в пористій матриці



СТВОРЕННЯ АКТИВНОГО ШАРУ НА ПОВЕРХНІ МСМ-41 ШЛЯХОМ ІММОБІЛІЗАЦІЇ ОПТИЧНО-АКТИВНИХ МОЛЕКУЛ

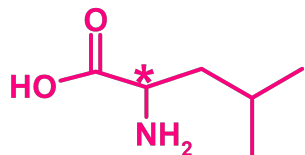


Сорбційні характеристики композитів з імобілізованими похідними амінокислот на поверхні МСМ-41/Fe₃O₄

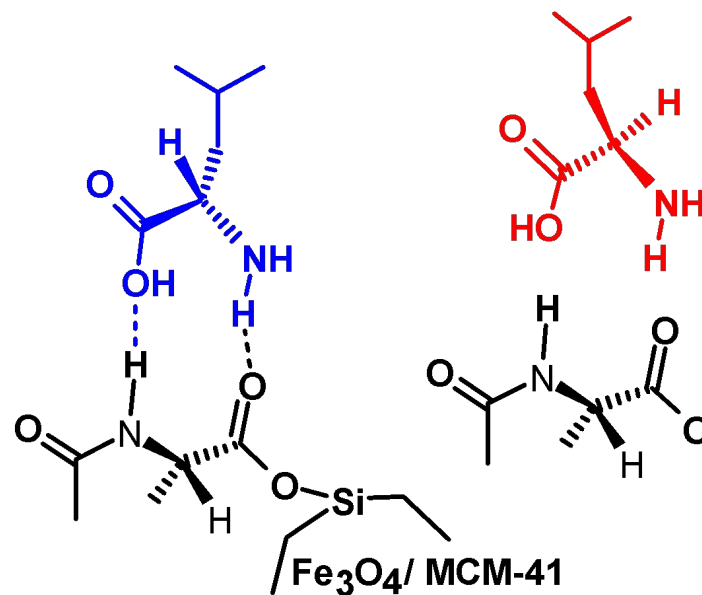
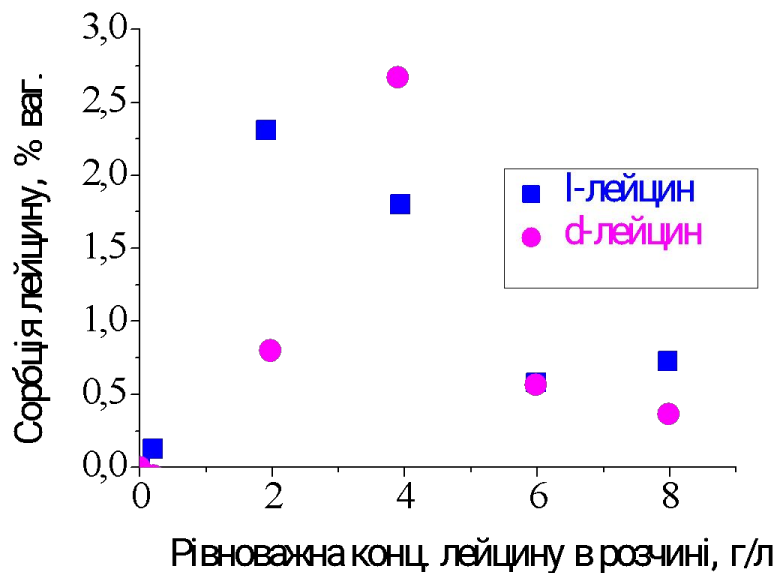
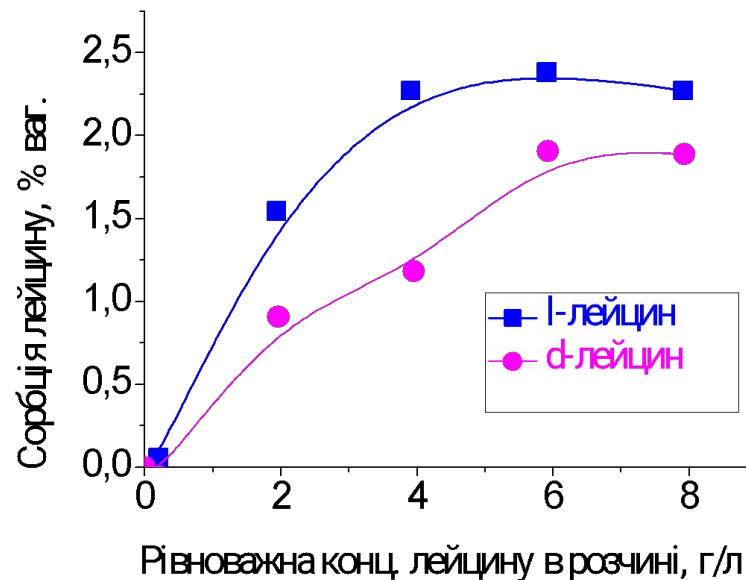
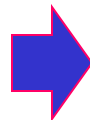
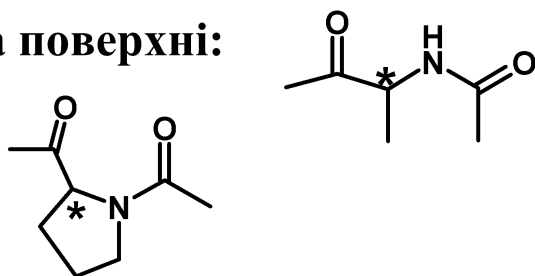
| Зразок | S(по CH ₃ OH), м ² /г, 290 К | S(по N ₂), м ² /г, 77 К | V _{мікропор} , см ³ /г | V _{повний} , см ³ /г |
|--|--|--|--|--|
| N-ацетилаланін/ МСМ-41/Fe ₃ O ₄ | 265 | 260 | 0,035 | 0,40 |
| N-ацетилпролін/ МСМ-41/Fe ₃ O ₄ | 343 | 245 | 0,035 | 0,38 |
| МСМ-41/Fe ₃ O ₄ | 530 | – | 0 | 0,55 |

Ізотерми сорбції L-лейцину і D-лейцину композитами з модифікованою поверхнею з водного розчину при рН=5

Лейцин



Молекула на поверхні:



Трикомпонентні композити

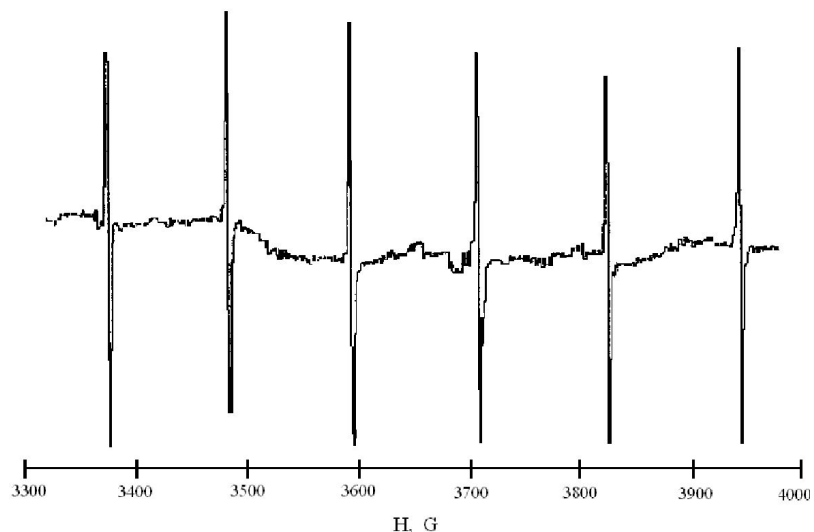
Задача: розробити активний елемент сенсору, в якому змінюється концентрація “неспарених електронів” (тобто інтенсивність сигналу ЕПР) в залежності від концентрації аналіту

Проблема: інтенсивність сигналу ЕПР є відносною величиною, що залежить навіть від положення ампули в спектрометрі

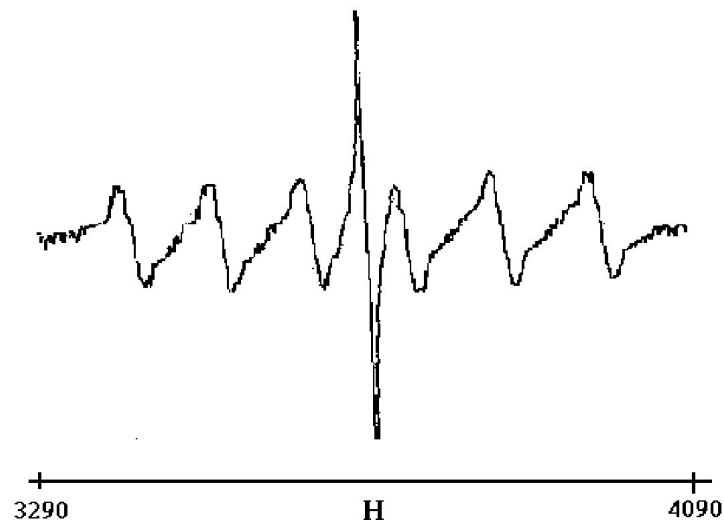
Вирішення проблеми: введення стандарту, інтенсивність сигналу якого не змінюється

Яковенко А.В, Колотілов С.В., Павліщук В.В.
Патент України 25750 U, 2007.

Композит МСМ-41 / MnO / Вердазильний радикал

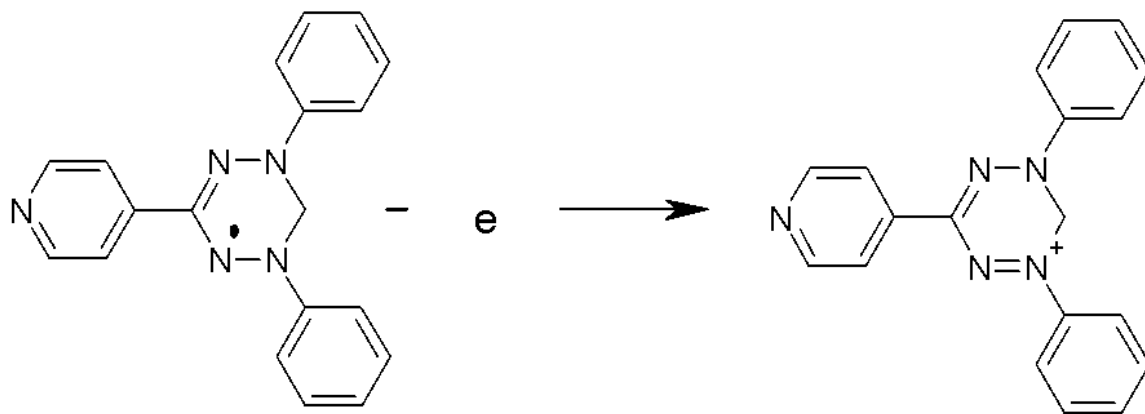
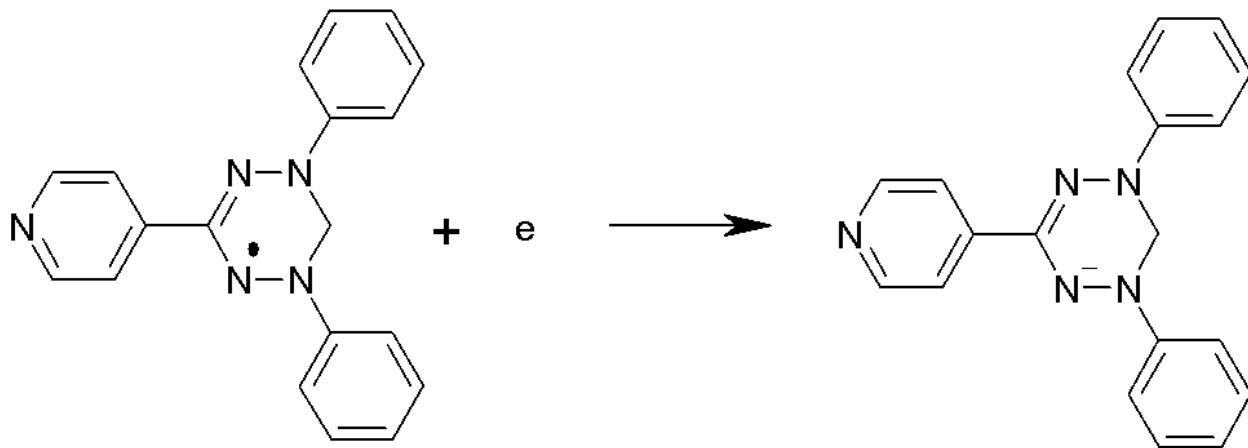


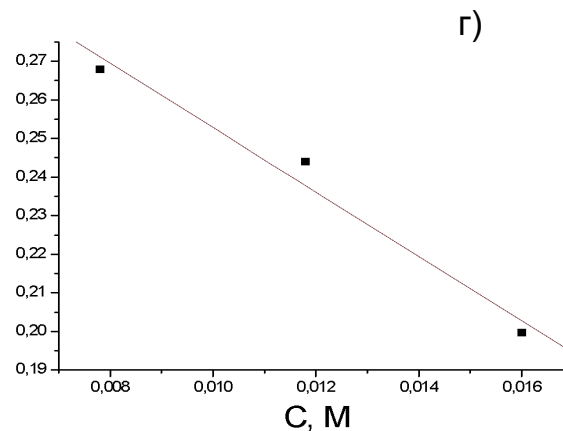
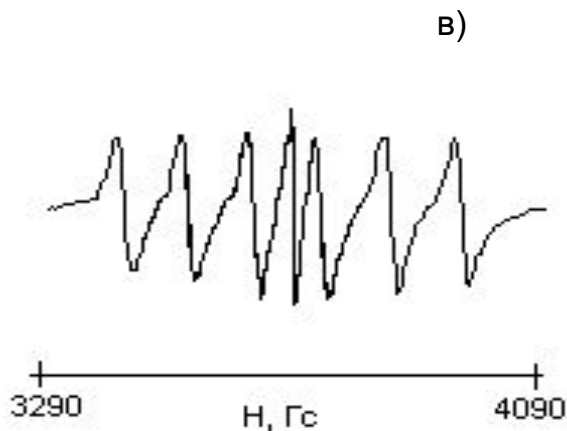
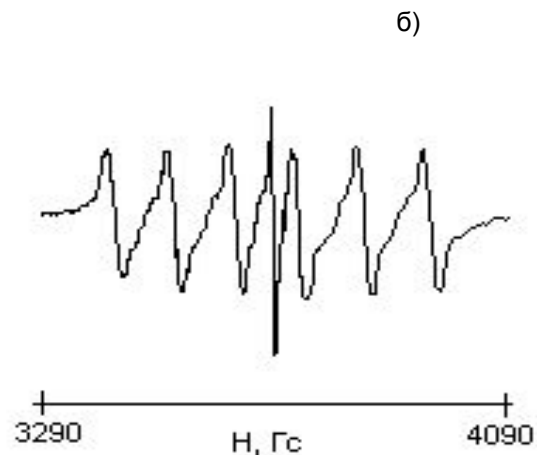
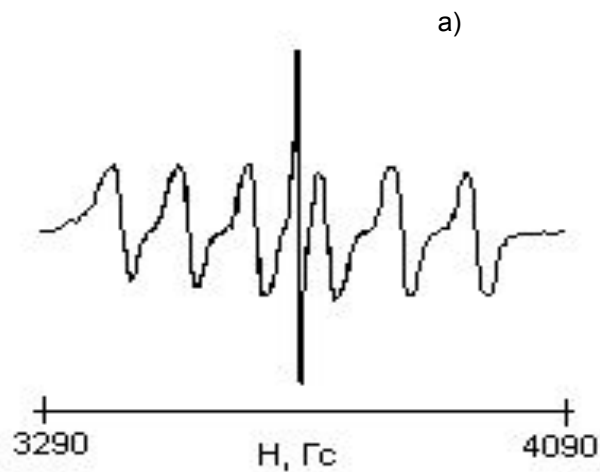
Спектр ЕПР подвійного
композиту на основі
МСМ-41 та MnO.



Спектр ЕПР потрійного
композиту на основі МСМ-41,
4-піридилвердазилу та MnC_2O_4 .

“Зникнення” неспареного електрону вердазильного радикалу під дією окисників або відновників





Спектри ЕПР потрійного композиту на основі МСМ-41, 4-піридилвердазилу та MnC_2O_4 , обробленого розчинами CuSO_4 з концентрацією $7,8 \cdot 10^{-3}$ М (а), $11,8 \cdot 10^{-3}$ М (б), $16 \cdot 10^{-3}$ М (в) та калібрувальна крива (г).