

С.В. КОЛОТІЛОВ

НАНОМАГНЕТИКИ З ПОРИСТОЮ СТРУКТУРОЮ ТА ЇХ СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ

Наукове повідомлення молодого вченого на засіданні Президії НАН України
15 лютого 2012 року

У повідомленні наведено результати досліджень нових наноманетиків з пористою структурою. Встановлено фактори, що впливають на магнітні властивості таких систем, досліджено вплив адсорбції/десорбції діаманітних субстратів на магнітні властивості пористих координаційних полімерів, а також розроблено нові підходи до створення сполук і композитів, що поєднують феро- або ферімагнітні властивості зі здатністю сорбувати задані субстрати. Окреслено можливі сфери застосування таких наноманетиків, зокрема проведення біохімічних або медичних аналізів.

Інтерес до наноманетиків з пористою структурою зумовлений унікальним поєднанням фізичних властивостей, що притаманне сполукам і композитам цього класу, а також матеріалам на їх основі. Поряд зі здатністю сорбувати певні субстрати такі речовини і композити мають перспективні для практичного застосування магнітні властивості. Завдяки цьому наноманетики з пористою структурою розглядають як основу для створення нових магнітних матеріалів, властивості яких змінюються в разі заповнення пор субстратами, а також як сорбенти, що можуть вилучатися із середовищ під дією магнітного поля. Матеріали на основі пористих наноманетиків можуть знайти застосування при створенні активних елементів магнітних сенсорів, а використання магнітних сорбентів дасть змогу істотно спростити ряд процедур виділення заданих речовин з рідин, що важливо, зокрема, в медичній діагностиці.

В останні роки до наноманетиків відносять об'єкти різних класів: такі як поліядерні комплекси (частинки, що містять кілька іонів металів, зв'язаних іншими атомами,

іонами або відносно короткими містковими групами), координаційні полімери (сполуки полімерної будови, утворені за участю координаційних зв'язків — зв'язків іонів металу з іншими атомами), а також нанорозмірні частинки оксидів перехідних металів або самих металів [1]. Поліядерні комплекси вважають наноманетиками завдяки розміру молекули, що перебуває в нанодіпазоні, а координаційні полімери містять нанорозмірні «структурні блоки», а в деяких випадках нанорозмірні пори. Оскільки магнітні властивості поліядерних комплексів і координаційних полімерів визначаються характеристиками окремих молекул чи металовмісних структурних блоків у складі полімеру, такі сполуки часто називають «молекулярними магнетиками» [1, 2]. Роботи з дослідження молекулярних магнетиків проводяться в Інституті фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського з середини 90-х років [2].

Магнітні властивості поліядерних комплексів і наночастинок визначаються так званими обмінними (або магнітними) взаємодіями спінів неспарених електронів, що знаходяться на орбіталях іонів металів. Енергія таких взаємодій пропорційна параметру J , який можна вважати однією з основних ха-

рактик магнітно-зв'язаних систем. Обмінні взаємодії можуть зумовлювати паралельну чи антипаралельну орієнтацію «сусідніх» спінів. Такі випадки мають назву феромагнітних або антиферомагнітних взаємодій і характеризуються додатними або від'ємними значеннями J відповідно.

Незважаючи на порівняно значну кількість робіт, присвячених розробленню шляхів синтезу пористих координаційних полімерів і магнітних наночастинок, актуальним завданням є встановлення факторів, що впливають на магнітні властивості таких систем, дослідження впливу адсорбції/десорбції діамагнітних субстратів на магнітні властивості координаційних полімерів, а також пошук підходів до створення сполук і композитів, що поєднують феро- або ферімагнітні властивості зі здатністю сорбувати задані субстрати. Нагадаємо, що діамагнетиками називають речовини, які майже не взаємодіють з магнітним полем (строго кажучи, дуже слабо виштовхуються з магнітного поля); феро- або ферімагнетиками, навпаки, втягуються в магнітне поле, причому досить сильно.

Можна запропонувати два основних підходи до створення наномагнетиків з пористою структурою. Перший підхід полягає у «складанні» пористої кристалічної ґратки з окремих поліядерних молекул (або іонів). У цьому разі магнітні властивості утвореної пористої речовини визначаються переважно властивостями окремих блоків, а характеристики пористої структури (площа поверхні, об'єм пор) залежать від способу «складання» таких «молекулярних цеглинок». Другий підхід ґрунтується на створенні композитів введенням магнітних наночастинок у пористу матрицю певної структури або формуванням магнітних наночастинок у порах готового сорбенту. Магнітні властивості такої системи визначатимуться властивостями наночастинок, а сорбційні характеристики — будовою пористої матриці (з урахуванням того, що частина пор може бути зайнята магнітними наночастинами). Відповідно, властивості й галузі застосування речовин і композитів,

отриманих за цими двома підходами, дещо відрізнятимуться. Магнітні властивості координаційних полімерів чутливіші до заповнення пор різними субстратами, однак для руху таких речовин у середовищі потрібно створити зовнішнє магнітне поле дуже високої напруженості. Навпаки, композити магнітних наночастинок у пористих матрицях легко рухаються під дією «звичайного» постійного магніту, проте навряд чи можна очікувати, що магнітні властивості таких систем помітно змінюватимуться при заповненні пор іншими речовинами.

Прикладом пористого координаційного полімеру, магнітні властивості якого змінюються залежно від наявності діамагнітних молекул у порах, може бути сполука $[\{Fe_3O(HCO_2)_6\}\{Mn(HCO_2)_3(H_2O)_3\}]_n \cdot 3,5nHCO_2H$. Цей комплекс утворено за допомогою зв'язування триядерних катіонів $\{Fe_3O(HCO_2)_6\}^+$ аніонами $\{Mn(HCO_2)_3(H_2O)_3\}^-$ у двовимірні шари, в яких формуються гексагональні пори, що нагадують бджолині стільники (рис. 1). Ці пори, а також простір між шарами заповнено молекулами мурашиної кислоти HCO_2H (що входить до складу реакційної суміші, в якій утворюється цей координаційний полімер). Виявилось, що видалення мурашиної кислоти з пор і заміна її молекулами води приводить до істотної зміни магнітної сприйнятливості координаційного полімеру, а параметр J , що характеризує обмінні взаємодії триядерних блоків між собою та з аніонами $\{Mn(HCO_2)_3(H_2O)_3\}^-$, змінюється в дев'ять разів [3]. Цей ефект виявляється за температур, нижчих від $-200^\circ C$, однак нещодавно було показано, що заповнення пор діамагнітними молекулами може спричинити двократну зміну магнітної сприйнятливості пористого координаційного полімеру навіть за кімнатної температури [4]. Встановлення того факту, що діамагнітні молекули можуть впливати на магнітні властивості координаційних полімерів, є важливим результатом фундаментальних досліджень.

Важливою проблемою є визначення причин, що приводять до зміни магнітних властивостей сорбенту при заповненні або звільненні

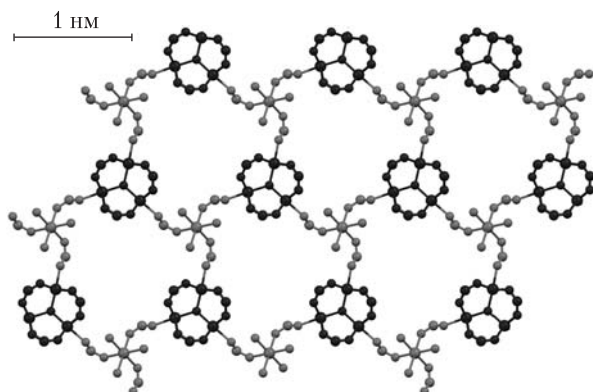


Рис. 1. Фрагмент кристалічної ґратки $[\{Fe_3O(HCO_2)_6\}\{Mn(HCO_2)_3(H_2O)_3\}]_n$. Темним кольором позначено триядерні катіони $\{Fe_3O(HCO_2)_6\}^+$, світлим — аніони $\{Mn(HCO_2)_3(H_2O)_3\}^-$. Порожнини заповнено молекулами мурашиної кислоти; ці молекули, а також усі атоми водню на рисунку не показано

його пор. Оскільки магнітні властивості таких систем визначаються взаємодією неспарених електронів, зрозуміло, що будь-який чинник, який змінює стан (енергію) електронів на орбіталях іонів металів або впливає на «шлях взаємодії» електронів (так званий «обмінний канал»), спричинятиме зміну магнітної сприйнятливості пористої матриці. Стан електронів на орбіталях і «шлях» їх взаємодії, у свою чергу, визначаються структурою речовини (довжинами зв'язків між окремими атомами, кутами між такими

зв'язками тощо), а також так званою електронною будовою сполуки — передусім часом, упродовж якого електрони перебувають на тих чи інших атомних і молекулярних орбіталях, і ступенем делокалізації електронної густини. Отже, завдання зводиться до відповіді на запитання: «Як саме заповнення або звільнення пор сорбенту впливає на його просторову і електронну будову?»

Інформацію про електронну будову металовмісних сполук можна отримати за допомогою спектральних методів. Зокрема, було показано, що найбільшого впливу діаманітних субстратів на магнітні властивості пористого координаційного полімеру можна досягти в разі, якщо такий субстрат зв'язується безпосередньо з іоном металу [4]. Разом з тим визначити просторову будову речовини на різних стадіях заповнення пор не просто. Більшість методів, які можна було б для цього застосувати (наприклад, метод рентгеноструктурного аналізу), придатні для визначення будови зразків, кристалічна ґратка яких ідеально впорядкована. Такі монокристалічні зразки можна одержати, але будь-яка зміна їхнього складу (в тому числі видалення будь-яких молекул з пор або заміна таких молекул на інші) призводить до порушення ідеального впорядкування, що унеможливує застосування методів структурних досліджень. У такому разі деякі відомості

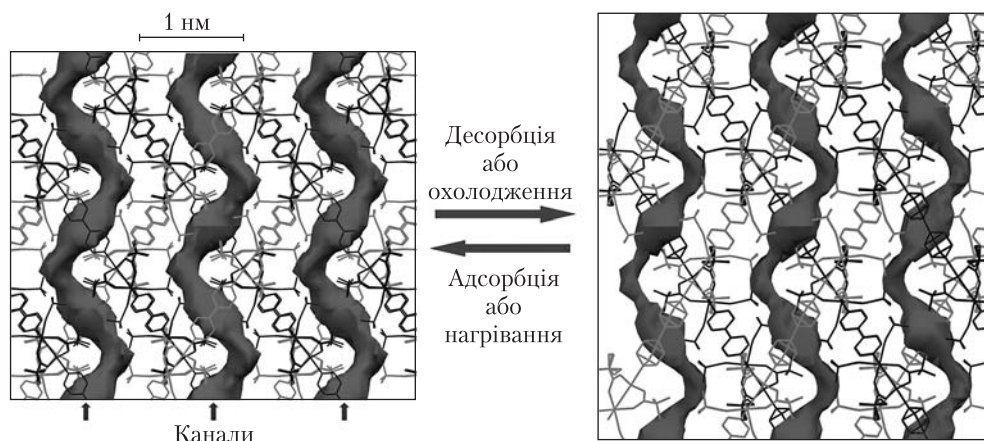


Рис. 2. Зміна форми каналів у пористому координаційному полімері $[Fe_2NiO((CH_3)_3CCO_2)_6(biru)_{1.5}]_n$ ($biru = 4,4'$ -біпіридин) залежно від температури та наявності субстратів у порах

про структуру сорбенту на різних стадіях заповнення пор можна отримати непрямыми методами. Було встановлено, що в деяких випадках зміна температури спричинює зміну форми й об'єму пор (каналів) у координаційному полімері, які збігаються зі структурними змінами під час заповнення цих каналів молекулами субстратів (рис. 2) [5].

Таким чином, щоб зрозуміти, що відбувається при заповненні або вивільненні пор, часто достатньо встановити будову зразка за іншої температури (що з погляду експериментальних досліджень дуже просто). Ще один підхід до вирішення цієї проблеми може базуватися на дослідженні структури зразків, спеціально виділених із різних розчинників, що різняться співвідношенням кількості координаційної сполуки-«хазяїна» до розчинника-«гостя». Логічно припустити, що будова таких сполук певною мірою моделює будову зразків на різних стадіях адсорбції субстратів [6]. Порівняння будови низки «модельних сполук» з різним вмістом захоплених молекул розчинника, які спеціально синтезовано в умовах, що дають змогу виділити монокристалічні зразки для рентгеноструктурного аналізу, також дозволяє дійти висновків про можливі зміни структури сорбенту при його десольватації або ресольватації.

Як приклад наноманетика з пористою структурою на основі оксидних наночастинок можна навести композит, одержаний «виросуванням» нанопористого матеріалу структурного типу МСМ-41 за наявності магнітних наночастинок Fe_3O_4 . За хімічним складом МСМ-41 є пористою модифікацією SiO_2 , а пори утворюються завдяки особливостям процесу осадження цієї речовини з розчину (діаметр пор-каналів становить близько 3 нм). Наночастинок Fe_3O_4 мають розмір ~ 15 нм — вони не можуть розміститися в каналах пористої матриці, а просто «захоплюються» нею в процесі росту [7, 8]. Вибір саме таких наночастинок зумовлений їх низькою вартістю і простотою отримання, що важливо для широкого використання магнітного сорбенту. Хоча магнітні наночастинок можуть блокувати деякі канали

МСМ-41, значення площі поверхні й об'єму пор утвореного магнітного сорбенту є на рівні аналогів, що нині використовуються, а магнітні характеристики достатні для того, щоб сорбент можна було виділяти з розчинів під дією звичайного постійного магніту. Одержані сорбенти здатні зв'язувати багато різних субстратів, а за допомогою модифікації поверхні (створення селективних покриттів) можна досягти вилучення заданих молекул із сумішей.

Переваги сорбентів такого типу перед звичайними «немагнітними» матеріалами полягають у можливості швидкого їх вилучення з рідин, у тому числі з гетерогенних середовищ. Це може стати особливо корисним під час проведення біохімічних або медичних досліджень, наприклад, аналізу крові на предмет наявності певних протеїнів, вірусів чи клітин, у тому числі ракових. Ілюстрацією таких можливостей може бути вилучення імуноглобулінів з крові за допомогою магнітного сорбенту на основі наночастинок Fe_3O_4 , на яких іммобілізовано протеїн А (цей протеїн специфічно зв'язує імуноглобуліни). Сорбент, на поверхні якого сконцентровано імуноглобуліни, можна виділити з препарату, просто «витагнувши» його постійним магнітом; при цьому інші суспендовані частинки (такі, як клітини крові) залишаються в рідині, а попереднє фільтрування препарату не є необхідним. Після цього сорбент переносять у буферний розчин з певним значенням рН, де зв'язок протеїну А з імуноглобулінами розривається — імуноглобуліни залишаються в розчині, а сорбент, як і в попередньому випадку, можна просто «витагнути» магнітом [9, 10].

Подальші роботи в галузі наноманетиків з пористою структурою можуть бути спрямовані в кількох напрямках. Важливим завданням є підвищення селективності взаємодії з субстратами, що вкрай потрібно для створення сенсорів щодо отруйних молекул, забрудників, компонентів вибухівки тощо. Наразі показано вплив адсорбції діамантних молекул на магнітні характеристики сорбентів, проте цікавою фундаментальною проблемою є встановлення того, чи впливає

магнітне поле на сорбційні характеристики пористих сполук. Нарешті, необхідно умовою використання створених композитів у цілях медичної діагностики, транспортування лікарських препаратів тощо виступає проведення їх практичних випробувань.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Gatteschi D., Sessoli R., Villain J.* Molecular nanomagnets. — New York: Oxford University Press, 2006. — 399 p.
2. *Павліщук В.В.* Молекулярний магнетизм поліядерних комплексів 3d-переходних металів // Теорет. і експерим. химія. — 1997. — Т. 33. — С. 341–361.
3. *Lytvynenko A.S., Kolotilov S.V., Cadour O. et al.* Porous 2D coordination polymeric formate built up by Mn(II) linking of Fe₃O units: influence of guest molecules on magnetic properties // Dalton Trans. — 2009. — V. 18. — P. 3503–3509.
4. *Пат. № 65704* Україна. Активні елементи хімічних сенсорів на основі координаційного полімеру кобальту(II) для детектування і кількісного визначення речовин, що містять донорні атоми / Ю.А. Сацька, Р.А. Полунін, Н.П. Бурковська та ін. — Опубл. 12.12.2011.
5. *Polunin R.A., Kolotilov S.V., Kiskin M.A. et al.* Structural flexibility and sorption properties of 2D porous coordination polymers constructed from trinuclear heterometallic pivalates and 4,4'-bipyridine // Eur. J. Inorg. Chem. — 2011. — V. 32. — P. 4985–4992.
6. *Pavlishchuk A.V., Kolotilov S.V., Zeller M. et al.* Magnetic and Sorption Properties of Supramolecular Systems Based on Pentanuclear Copper(II) 12-Metallacrown-4 Complexes and Isomeric Phthalates: Structural Modeling of the Different Stages of Alcohol Absorption // Eur. J. Inorg. Chem. — 2011. — V. 31. — P. 4826–4836.
7. *Kolotilov S.V., Shvets O.V., Cadour O. et al.* Synthesis, structure and magnetic properties of porous magnetic composite, based on MCM-41 molecular sieve with Fe₃O₄ nanoparticles // J. Solid State Chem. — 2006. — V. 179, N 8. — P. 2426–2432.
8. *Пат. № 17038* Україна. Спосіб приготування магнітного сорбенту на основі пористих матриць з інкорпорованими магнітними наночастинками / С.В. Колотілов, О.В. Швець, Н.В. Касьян та ін. — Опубл. 15.09.2006.
9. *Пат. № 10467* Україна. Спосіб приготування магнітного нанорозмірного сорбенту для імунологічних і біохімічних об'єктів / В.В. Павліщук, С.В. Колотілов, Б.А. Снопко та ін. — Опубл. 15.11.2005.
10. *Колотілов С.В., Болтовец П.Н., Снопко Б.А., Павліщук В.В.* Наноразмерный магнитный композит для извлечения γ-иммуноглобулинов из биологических сред // Теор. и эксперим. химия. — 2006. — Т. 42. — С. 204–209.



Сергій Володимирович КОЛОТІЛОВ

Кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник лабораторії спектроскопії полімерів Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України.

У 1999 р. закінчив з відзнакою хімічний факультет Київського національного університету імені Тараса Шевченка і вступив до аспірантури Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України. 2002 року захистив кандидатську дисертацію на тему «Синтез, структура, спектральні, магнетохімічні і редокс-властивості поліядерних комплексів нікелю(II) з оксимвісними лігандами» (науковий керівник – член-кореспондент НАН України В.В. Павліщук).

Є співавтором 52 наукових статей та 7 патентів України. Голова Ради молодих учених і спеціалістів Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України (з 2007 р. і дотепер).

Лауреат премії НАН України для молодих учених 2004 р. (у співавторстві з к.х.н. К.С. Гавриленко і к.х.н. О.І. Приходько). В 2007 р. нагороджений медаллю НАН України «Талант, натхнення, праця». Лауреат премії Верховної Ради України найталановитішим молодим ученим в галузі фундаментальних і прикладних досліджень та науково-технічних розробок за 2010 р. (разом з к.х.н. К.С. Гавриленко).

Коло наукових інтересів – магнітні і сорбційні властивості пористих координаційних полімерів 3d- і 4f- металів; магнетизм поліядерних комплексів 3d- і 4f- металів; сорбційні і магнітні властивості композитів на основі пористих кремнеземів і магнітних наночастинок, мультифункціональні матеріали.