

УДК 546.72, 544.77

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ МАГГЕМИТА ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ КРИОХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ЖЕЛЕЗА(III)

О.И. Верная*, А.С. Шумилкин, В.П. Шабатин, Т.И. Шабатина, М.Я. Мельников

(кафедра химической кинетики; *e-mail: olga_vernaya@mail.ru)

Наночастицы маггемита размером 40–150 нм были получены термическим разложением ацетилацетоната железа, предварительно подвергнутого криохимической модификации. Для определения состава и структуры полученных частиц и криомодифицированной соли-предшественника использовали рентгенофазовый анализ, термоаналитические методы (ТГ, ДСК), ИК-спектроскопию и просвечивающую электронную микроскопию.

Ключевые слова: наночастицы, оксид железа, маггемит, ацетилацетонат железа, криохимическая модификация, термическое разложение.

Наночастицы магнетита и маггемита (окисленная форма магнетита), как и другие наноматериалы, имеют большую удельную поверхность и высокую долю поверхностных атомов с некомпенсированными связями. Кроме того, они обладают суперпарамагнитными свойствами, которые проявляются при размере частиц ниже порогового значения (~128 нм). В этом случае частицы переходят в суперпарамагнитное однодоменное состояние и становятся равномерно намагниченными по всему объему. При отсутствии внешнего магнитного поля средняя намагниченность суперпарамагнитных частиц равна нулю, но во внешнем магнитном поле они ведут себя как парамагнетики. Уникальные свойства магнитных оксидов железа позволяют найти им применение в разных областях. Их используют в системах записи и хранения информации, в аналитической химии, для очистки вод. На их основе разрабатывают химические и биологические сенсоры [1–3]. На использовании суперпарамагнитных наночастиц основаны методы магнитной твердофазной экстракции и концентрирования, а также метод магнитной сепарации, который используют для разделения клеток, белков, ферментов, ДНК [3, 4]. Наночастицы магнетита имеют большой потенциал в медицине: на их основе разрабатывают агенты для магнитной резонансной томографии (МРТ) и магнитной гипертермии, они могут служить магнитными векторами в системах направленной доставки лекарств, их также используют в тканевой инженерии [3, 5–8]. Кроме того, наночастицы магнетита и маггемита могут служить

катализаторами ряда процессов, таких как алкилирование по Фриделю–Крафтсу [9–10] и синтез Фишера–Тропша [11].

Суперпарамагнитные наночастицы оксидов железа получают методом совместного осаждения солей трех- и двухвалентного железа в мольном соотношении 2:1 раствором аммиака или щелочи. В целях контроля размера и формы получаемых частиц этот процесс проводят при высоких давлении и температуре (гидротермальным и сольвотермальными методами) в обратных мицеллах или с помощью полиольного метода, когда многоатомные спирты используют в качестве растворителей, стабилизаторов и осадителей для получаемых наночастиц [5, 8, 12–13]. Для синтеза суперпарамагнитных наночастиц оксидов железа применяют окисление наночастиц железа кислородом воздуха. Последние получают по технологиям «сверху вниз» (измельчение в мельницах), и «снизу вверх» (лазерное испарение) [14, 15]. Для получения наночастиц магнетита используют метод биоминерализации, основанный на том, что магнитотактические бактерии способны получать наночастицы магнетита [5, 16]. Для синтеза наночастиц магнитных оксидов железа используют также метод термического разложения металлоорганического соединения-предшественника в присутствии органических растворителей и поверхностно-активных веществ (ПАВ). Этот процесс требует значительных временных затрат и последующей очистки получаемых частиц от используемых органических растворителей и ПАВ [17]. Использование низкотемпературных

технологий для снижения размера и увеличения удельной поверхности соединений-предшественников (органических солей и комплексов железа) с последующим их термическим разложением позволит исключить трудоемкую стадию очистки от органических растворителей, которая необходима для последующего биомедицинского применения получаемых магнитных наночастиц. В рамках настоящей работы метод криохимической модификации применен к ацетилацетонату железа ($\text{Fe}(\text{acac})_3$), который использовали как прекурсор при получении суперпарамагнитного оксида железа.

Экспериментальная часть

Ацетилацетонат железа («Sigma-Aldrich», 99%+) и уксусную кислоту («Русхим», 99,8%) использовали без предварительной очистки. Криохимическую модификацию ацетилацетоната железа проводили, используя разработанные ранее методики [18–21]. Термическое разложение криомодифицированной соли осуществляли при 300 °C в течение 5 мин в печи марки «Dion Siblab Next».

Термогравиметрический анализ полученных образцов проводили на приборе «TG 209 F1 Perseus» («NETZSCH», Германия) по программе: нагрев от 25 до 400 °C со скоростью 10 К/мин в токе аргона. Навеску образца 5–10 мг помещали в алюминиевый тигель. Дифференциальную сканирующую калориметрию проводили на приборе «DSC 204 F1 Phoenix» («NETZSCH», Германия) по программе: нагрев от 25 до 400 °C со скоростью 10 К/мин в токе аргона. Навеску образца 5–10 мг помещали в алюминиевый тигель. Для получения микрофотографий использовали просвечивающий электронный микроскоп «LEO 912 AB Omega» («ZEISS», Germany) при увеличении от $\times 80$ до $\times 500000$. Рентгенофазовый анализ (РФА) порошкообразных образцов проводили на дифрактометре «Rigaku D/MAX-2500» (Япония) на $\text{CuK}\alpha$ -излучении ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) в интервале углов (2θ) от 5 до 80°. Спектры ИК-Фурье порошкообразных образцов снимали по методике диффузного отражения в диапазоне 4000–400 см^{-1} по 32 скана с разрешением 1 см^{-1} на спектрометре «Bruker Tensor II» (Германия) с приставкой «ATR platinum».

Результаты и их обсуждение

Ацетилацетонат анион с ионами металлов, в том числе ионами Fe^{3+} , образует хелатные комплексы, содержащие плоские шестичленные циклы, в которых оба атома кислорода молекулы

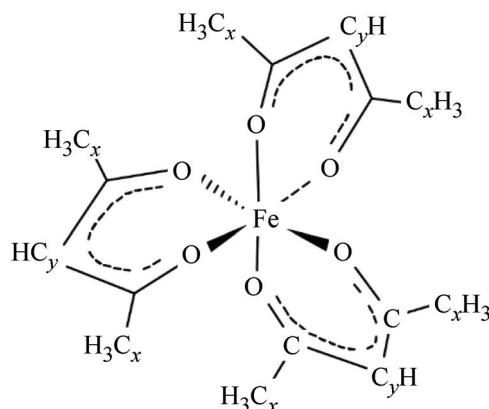


Рис. 1. Химическая структура ацетилацетоната железа(III)

лиганда связаны с ионом металла (рис. 1). Спектры Фурье-ИК ацетилацетоната железа(III) до и после криохимической модификации приведены на рис. 2. В спектрах исходной и модифицированной соли присутствуют полосы, характерные для ацетилацетоната железа [22]. Интенсивная полоса при 1566 см^{-1} относится преимущественно к валентным (ν) колебаниям $\text{C}\cdots\text{O}$ с небольшим вкладом валентных колебаний $\text{C}\cdots\text{C}_y$. Интенсивность полосы при 1520 см^{-1} в первую очередь определяется валентными колебаниями $\text{C}\cdots\text{C}_y$ с небольшим вкладом деформационных (δ) колебаний $\text{C}\cdots\text{C}_y\text{H}$. Разные типы деформационных колебаний метильных групп проявляются малоинтенсивной полосой при 1441 см^{-1} и более широкими и интенсивными полосами при 1355 и 1351 см^{-1} для исходного и криомодифицированного ацетилацетоната железа(III) соответственно. Слабая полоса при 1418 см^{-1} относится к валентным колебаниям $\text{C}\cdots\text{O}$. В спектрах также присутствуют полосы 1273 см^{-1} ν ($\text{C}-\text{C}_x\text{H}_3$) и ν ($\text{C}\cdots\text{C}_y$); 1188 см^{-1} δ ($\text{C}\cdots\text{C}_y\text{H}$); 927 см^{-1} ν ($\text{C}-\text{C}_x\text{H}_3$), ν ($\text{C}\cdots\text{C}_y$) и δ ($\text{C}\cdots\text{C}_y\cdots\text{C}$); 802 см^{-1} ν ($\text{C}-\text{C}_x\text{H}_3$); 654 и 432 см^{-1} ν ($\text{Fe}-\text{O}$); 558, 549, 413 см^{-1} δ ($\text{O}\cdots\text{C}-\text{CH}_3$); 406 см^{-1} δ ($\text{O}\cdots\text{C}-\text{C}_x\text{H}_3$, $\text{O}\cdots\text{C}\cdots\text{C}_y$). Полосы при 1008, 771, 665 см^{-1} относятся к деформации хелатного кольца вне плоскости (кручение). Полоса при 1008 см^{-1} относится также к деформационным колебаниям $\text{H}-\text{C}_x-\text{C}$ и $\text{H}-\text{C}_x-\text{C}\cdots\text{C}_y$. Таким образом, результаты ИК-спектроскопии показывают, что химические трансформации в ходе криохимической модификации отсутствуют.

Результаты ИК-спектроскопического исследования подтверждаются данными рентгено-

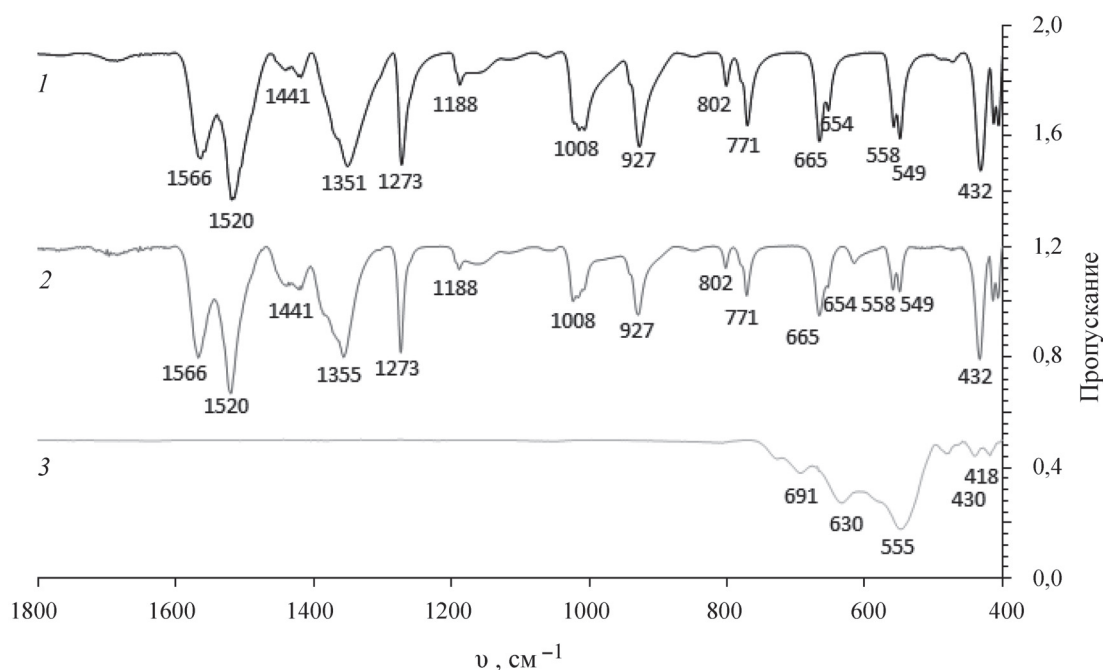


Рис. 2. ИК-спектры исходного (1), криомодифицированного (2) ацетилацетоната железа(III) и маггемита (3)

Межплоскостные расстояния и соответствующие им интенсивности для исходного и криомодифицированного ацетилацетоната железа(III) и наночастиц маггемита

Ацетилацетонат железа(III)		Ацетилацетонат железа(III) (криомодифицированный)		Маггемит	
<i>d</i> , Å	<i>I</i> _{отн} , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> _{отн} , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> _{отн} , %
8,174	51,3	8,359	67,9	4,734	8,4
6,808	31,4	6,829	100,0	3,702*	7,3
6,736	100,0	6,756	62,1	3,393*	4,7
5,220	26,7	5,288	31,8	2,926	37,3
4,352	8,3	4,386	11,8	2,498	100,0
4,136	32,9	4,186	32,5	2,391	11,9
3,971	14,1	4,010	14,3	2,084	22,0
3,889	20,3	3,919	20,4	1,704	15,9
3,807	7,9	3,852	15,4	1,603	36,2
3,731	35,9	3,765	48,9	1,471	55,9
3,612	10,3	3,644	13,2	1,317	9,1
3,514	21,4	3,541	28,2	1,270	11,9
3,127	5,3	3,161	9,3	–	–
2,853	2,4	2,844	11,8	–	–
2,832	12,6	2,532	10,0	–	–
2,545	8,8	–	–	–	–

*Межплоскостные расстояния, характерные только для маггемита.

фазового анализа, представленными в таблице. Сравнение межплоскостных расстояний и соответствующих им интенсивностей исходного и полученного криомодифицированного ацетилацетонатов железа(III) показывает, что эти соли имеют одну и ту же кристаллическую решетку. Перераспределение интенсивностей, а также незначительное смещение дифракционных максимумов у криомодифицированного ацетилацетоната железа(III) по сравнению с исходным образцом связан, скорее всего, с нанодисперсностью полученной нами соли ацетилацетоната железа(III).

Термограмма $\text{Fe}(\text{acac})_3$ показывает, что криомодифицированная соль начинает активно разлагаться между 186 и 320 °С с потерей массы, равной 63%. Кривая дифференциальной сканирующей калориметрии $\text{Fe}(\text{acac})_3$ согласуется с термогравиметрическими данными: присутствуют эндотермический пик при 187 °С (3,169 мВт/мг), который соответствует плавлению (184 °С) и последующему кипению (188 °С) $\text{Fe}(\text{acac})_3$, и экзотермический пик при 228 °С (3,169 мВт/мг), соответствующий термическому разложению хелатного комплекса железа(III).

Фурье-ИК-спектроскопические исследования образцов, полученных термическим разложением криомодифицированной соли при 300 °С, показали, что в спектре исчеза-

ют пики, характерные для ацетилацетоната железа (рис. 1, кривые 1, 2), при этом появляются полосы при 418, 430, 555, 630, 691 cm^{-1} , относящиеся, согласно [23–24], к маггемиту (рис. 1, кривая 3). Наличие оксида железа со структурой маггемита в полученном порошке подтверждается также результатами РФА (таблица). Кроме дифракционных максимумов, которые можно отнести как к маггемиту, так и к магнетиту [25], присутствуют пики, характеризующие только маггемит: 3,702 Å ($hkl - 210$) и 3,393 Å ($hkl - 211$). Кроме того, пик ($hkl - 511$) смещен в сторону больших углов 57,48° (1,603 Å), что также характерно для маггемита, а не магнетита (1,620 Å). Согласно микрофотографиям, размер частиц полученного порошка маггемита составляет 40–150 нм.

Таким образом, криохимическое модифицирование ацетилацетоната железа(III) перед его термическим разложением позволяет получать наночастицы оксида железа, имеющие структуру маггемита и размер 40–150 нм, без использования токсических органических растворителей, наличие которых нежелательно при использовании суперпарамагнитных частиц в биомедицинских целях.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 16-13-10365-П). Конфликта интересов нет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hwang S., Umar A., Dar G., Kim S.H., Badran R. // *Sensor Appl. Sensor Lett.* 2014. Vol. 5. P. 97.
- Long N.V., Teranishi T., Yang Y., Thi C., Cao Y., Nogami M. // *Int. J. Metallurgical Mater. Eng.* 2015. Vol. 1. 119. P. 1.
- Vallabani N.V.S., Singh S. // *Biotech.* 2018. Vol. 8. 6. P. 279.
- Fu C., Ravindra N. // *Bioinspired, Biomimetic and Nanobiomaterials.* 2012. Vol. 1. P. 229.
- Leong S.S., Yeap S.P., Lim J.K. // *Interface Focus.* 2016. Vol. 6. P. 1.
- Sumpter B.G., Dave P.N., Chopda L.V. // *J. Nanotech.* 2014. P. 1 (<https://www.hindawi.com/journals/jnt/2014/398569/>).
- Arias L.S., Pessan J.P., Vieira A.P.M., Lima T.M.T., Delbem A.C.B., Monteiro D.R. // *Antibiotics (Basel).* 2018. Vol. 7. N 2. P. 46.
- Ansari S.A.M.K., Ficiarà E., Ruffinatti F.A., Stura I., Argenziano M., Abollino O., Cavalli R., Guiot C., D'Agata F. // *Materials (Basel).* 2019. Vol. 12. N 3. P. 465.
- Ростовщикова Т.Н., Смирнов В.В., Цодиков М.В., Бухтенко О.В., Максимов Ю.В., Киселева, О.И., Панкратов, Д.А. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2005. Vol. 6. С. 1376.
- Rostovshchikova T., Smirnov V., Kiseleva O., Yushchenko V., Tzodikov M., Maksimov Y., Suzdalev I., Kustov L., Tkachenko O. // *Catal. Today.* 2010. Vol. 152. N 1–4. P. 48.
- Moodley P., Scheijen F.J.E., Niemantsverdriet J.W., Thüne P.C. // *Catal. Today.* 2010. Vol. 154. N 1–2. P. 142.
- Hugouenq P., Levy M., Alloyeau D., Lartigue L., Dubois E., Cabuil V., Ricolleau C., Roux S., Wilhelm C., Gazeau F., Bazzi R. // *J. Phys. Chem. C.* 2012. Vol. 116. P. 15702.
- Kurland H.-D., Grabow J., Staupendahl G., Müller F.A., Müller E., Dutz S., Bellemann M.E. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2009. Vol. 321. P. 1381.
- Kurland H.-D., Grabow J., Dutz S., Müller E., Sierka M., Müller F.A. // *Cryst. Growth Des.* 2013. Vol. 13. P. 4868.
- Timko M., Molcan M., Hashim A., Skumiel A., Müller M., Gojzewski H., Jozefczak A., Kovac J., Rajnak M., Makowski M., Kopčanský P. // *IEEE Trans. Magn.* 2013. Vol. 49. P. 250.
- McBain S., Yiu H., Dobson J. // *Int. J. Nanomed.* 2008. Vol. 3. P. 169.
- Ansari S., Ficiarà E., Ruffinatti F.A., Stura I., Argenziano M., Abollino O., Cavalli R., Guiot C., D'Agata F. // *Materials (Basel).* 2019. Vol. 12. N 3. P. 465.
- Шабатина Т.И., Верная О.И., Нурждина А.В., Звукова Н.Д., Семенов А.М., Шабатин В.П., Лозинский В.И.,

- Мельников М.Я. // Российские нанотехнологии. 2018. Vol. 13. N 3–4. С. 76.
19. Шабатина Т.И., Верная, О.И. Карлова Д.Л., Нурждина А.В., Шабатин В.П., Семенов А.М., Лозинский В.И., Мельников М.Я. // Российские нанотехнологии. 2018. Vol. 13. N 9–10. С. 92.
20. Верная О.И., Шабатин В.П., Семенов А.М., Шабатина Т.И., Мельников М.Я. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2: Химия. 2020. Т. 61. № 4. С. 326.
21. Shabatina, T. I., Vernaya, O. I., Shabatin, V.P., Melnikov, M. Y., Semenov, A. M., and Lozinsky, V. I. // Applied Sciences. 2020. Vol. 10. N 170. P. 1.
22. Diaz-Acosta D., Baker J., Cordes W., Pulay P. // J. Phys. Chem. A. 2001. Vol. 105. P. 238.
23. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. Cornell R.M., Schwertmann U. Wiley VCH Verlag GmbH & Co: 2003. P. 147.
24. Колида Ю.Я., Антонова А.С., Кроначева Т.Н., Корнев В.И. // Вестн. Удмурт. ун-та. 2014. 4. С. 52.
25. Kim W., Suh C.-Y., Cho S.-W., Roh K.-M., Kwon H., Song K., Shon I.-J. // Talanta. 2012. Vol. 94. P. 348.

Поступила в редакцию 10.01.2020
Получена после доработки 12.01.2020
Принята к публикации 20.03.2020

SYNTHESIS OF MAGHEMITE NANOPARTICLES BY THERMAL DECOMPOSITION OF CRYOCHEMICALLY MODIFIED IRON(III) ACETYLACETONATE

O.I. Vernaya*, A.S. Shumilkin, V.P. Shabatin, T.I. Shabatina, M.Ya. Melnikov

(Lomonosov Moscow State University, Division of Chemical Kinetic; *e-mail: olga_vernaya@mail.ru)

Maghemite nanoparticles 40–150 nm in size were obtained by thermal decomposition of iron acetylacetonate, previously subjected to cryochemical modification. The composition and structure of the obtained particles and the cryomodified precursor were characterized by the following physicochemical methods: XRD, thermoanalytical methods (TG, DSC), FTIR and transmission electron microscopy.

Key words: nanoparticles, iron oxide, maghemite, iron acetylacetonate, cryochemical modification, thermal decomposition.

Сведения об авторах: Верная Ольга Ивановна – науч. сотр. кафедры химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (olga_vernaya@mail.ru); Шумилкин Алексей Сергеевич – студент химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (alexpard99@gmail.com); Шабатин Владимир Петрович – ст. науч. сотр. кафедры химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (vovapsh@rambler.ru); Шабатина Татьяна Игоревна – зав. лабораторией химии низких температур, вед. науч. сотр. кафедры химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, докт. хим. наук, доцент (tatanashabatina@yandex.ru); Мельников Михаил Яковлевич – зав. кафедрой химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, докт. хим. наук, профессор (melnikov46@mail.ru).