

ХІМІЧНЕ КОНСТРУЮВАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ МАГНІТОКЕРОВАНИХ АДСОРБЕНТІВ ДЛЯ ЕКСТРАКЦІЇ НУКЛЕЇНОВИХ КИСЛОТ

**Л.С. Семко, С.В. Хуторний, Л.П. Сторожук, Л.С. Дзюбенко,
Н.В. Абрамов, П.П. Горбик**

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна
e-mail: sergiyhutornyy@gmail.com*

Відповідно до запропонованої нами моделі структури магнітокерованих шаруватих адсорбентів для адсорбції нуклеїнових кислот (Fe_3O_4/SiO_2 / поліметакрилоксипропілсилоксан / поліакриламід) була розроблена методика їх синтезу. За допомогою методів РФА та ІЧ-Фур'є спектроскопії проведено ідентифікацію шарів адсорбенту. Дані DTA та термогравіметрії дозволили оцінити термостабільність та процеси термодеструкції шарів адсорбенту при нагріванні, визначити температури Кюрі та Нееля для магнетиту. Досліджено магнітні властивості одержаних адсорбентів. Встановлено взаємозв'язок між структурою наноконкомпозитів Fe_3O_4/SiO_2 , $Fe_3O_4 / SiO_2 /$ метакрилоксипропілсилоксан, $Fe_3O_4/ SiO_2/$ поліметакрилоксипропілсилоксан / поліакриламід та їх магнітними характеристиками. Показано, що на отриманому адсорбенті відбувається повна адсорбція ДНК.

Вступ

Сьогодні проводяться інтенсивні дослідження по хімічному конструюванню унікальних магнітокерованих наноструктурних шаруватих матеріалів з ієрархічною архітектурою, різноманітним дизайном поверхні шарів, а також магнітних супрамолекулярних структур, що містять магнітний компонент (ядро) та багатошарову немагнітну оболонку [1, 2]. Комплекс поліфункціональних властивостей таких матеріалів зумовлює перспективність їх практичного застосування як магнітодіелектриків, для запису інформації з надвисокою густиною, для створення елементів спінової електроніки, каталізаторів, сенсорів, для вирішення ряду задач в біології та медицині (наприклад для переносу ліків, нанороботів та імуномагнітних комплексів, що містять клітини, бактерії, віруси та інші організми) [3–13]. Відомі дослідження по розробці нових магнітних адсорбентів і імуносорбентів, які можуть застосовуватися для очистки крові від вірусів, в онкології, імуноаналізі, для сепарації клітин тощо [4, 7, 8].

Особливий інтерес викликає розробка магнітокерованих наноструктурних адсорбентів із розвиненою багатошаровою ієрархічною будовою поверхні. Інформацію стосовно магнітних адсорбентів наведено в [5–7], а магнітокерованих імуносорбентів в [10]. Такі шаруваті матеріали складаються з магнітної основи (ядра) та біосумісної немагнітної оболонки сорбенту, що містить шар модифікатора або поєднуючий шар та зовнішнє покриття зі специфічними адсорбційними властивостями для екстракції заданої сполуки або імуного компонента (переважно імуноглобуліну (Ig)). Як магніточутливу фазу використовують переважно залізо, кобальт, нікель, оксиди заліза. Для створення сорбційної оболонки застосовують оксиди кремнію, титану, олова [8–10].

Найбільш поширеними наноконкомпозитами для створення магнітних шаруватих адсорбентів є матеріал магнетит/оксид кремнію. Для отримання поверхневого шару наноконкомпозитів типу Fe_3O_4/SiO_2 можуть бути використані силікати лужних металів або алкоксиди кремнію [11, 12]. Раніше нами була показана принципова можливість

створення нанокомпозитів типу магнетит/оксид кремнію та імуносорбентів на їх основі [10, 13], а в [14] адсорбентів для екстракції нуклеїнових кислот. Проте ряд питань, що стосуються оптимізації складу, організації структури шарів, дизайну їх поверхні, оптимальних умов одержання асорбентів, взаємозв'язку між структурою та магнітними властивостями в нанокомпозитах, залишилися не вирішеними. Деякі з цих питань будуть розглянуті в даній роботі, яка присвячена одержанню, формуванню структури та дослідженню магнітних властивостей багатошарових адсорбентів для швидкої екстракції полінуклеотидів (нуклеїнових кислот).

Для реалізації мети роботи пропонується наступна якісна модель магнітокерованого адсорбенту, що складається з ядра магнітного компонента (магнетиту), який покритий шаром оксиду кремнію, поєднуючого шару з метакрилового полімеру й зовнішнього покриття з поліакриламідом (ПАА). Функції кожного шару такі: магнітне ядро дозволяє керувати рухом частинок адсорбенту в просторі (розчині) при дії магнітного поля; шар оксиду кремнію запобігає окисненню магнетиту, підвищує його термічну стабільність, за допомогою цього шару можна також збільшити питому поверхню адсорбенту, полімер зовнішнього шару забезпечує адсорбцію заданої сполуки; поєднуючий шар з'єднує шар SiO_2 та ПАА хімічним зв'язком. Адсорбент призначений переважно для адсорбції полінуклеотидів (нуклеїнових кислот).

Сучасні методи виділення препаратів нуклеїнових кислот базуються на екстракції біологічного матеріалу в водних розчинах речовин, що викликають денатурацію білків [15, 16] та пов'язані з багатостадійними процесами. Проте для одержання чистих препаратів нуклеїнових кислот без домішок, а також їх швидкого осадження із розчину доцільно розробити спеціальні магнітокеровані адсорбенти. Деякі відомості про такі адсорбенти наведено в [17, 18].

Вибір зовнішнього шару ПАА для нанокомпозиту при адсорбції нуклеїнових кислот зумовлений наступними міркуваннями. Відомо [19], що нейтральний характер NH_2 -групи в амідах карбонових кислот (АКК) визначається тим, що вільна електронна пара атомів азоту спряжена з подвійним зв'язком карбонільної групи. Проте в залежності від складу реакційної суміші та рН середовища аміди можуть проявляти як кислотні, так і основні властивості. Наприклад, диметилацетамід дає солі з HCl , HClO_4 та H_2PtCl_6 , стійкі в концентрованих водних розчинах.

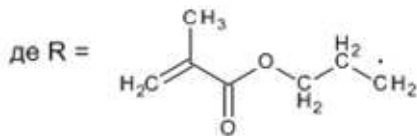
Молекули ДНК та РНК – біополімери, мономерами котрих є нуклеотиди [20]. Нуклеїнові кислоти вступають в безліч хімічних реакцій. ДНК є сильною багатоосновною кислотою, яка повністю іонізується за умови $\text{pH} = 4$. Іонізовані фосфатні групи, розташовані на периферії подвійної спіралі ДНК, надають їй великий негативний заряд. ДНК може утворювати міцні стехіометричні комплекси з білками лужного характеру, а також металами. В цьому відношенні вони являються поліден-татними лігандами. Потенційними центрами зв'язування амідної групи є негативно-заряджені фосфатні, а також OH - групи азотистих основ нуклеїнових кислот [20].

Найбільш імовірно, що нуклеїнові кислоти, мономерними одиницями яких є нуклеотиди (що складаються з фосфатного залишку, вуглеводневого компонента піримідинової та пуринової основи), за умови $\text{pH} \approx 5 \dots 6$ будуть взаємодіяти з амідною групою поліакриламідом, утворюючи міцний адсорбційний зв'язок. Тим самим буде забезпечуватися повна адсорбція нуклеїнових кислот на адсорбентах і максимальне вилучення їх з розчину.

Методики експерименту та досліджень

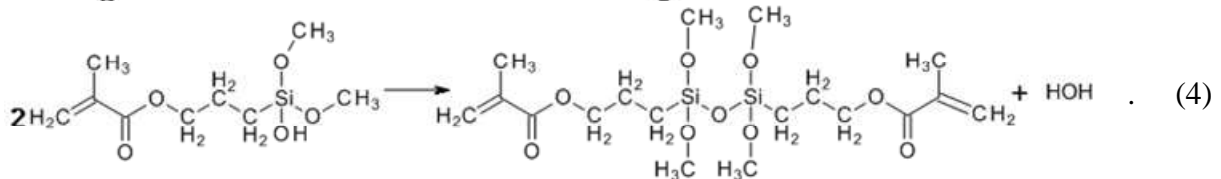
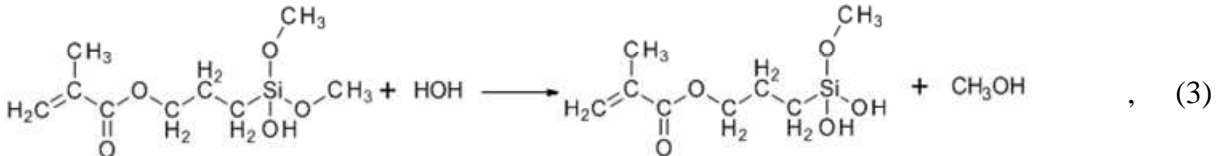
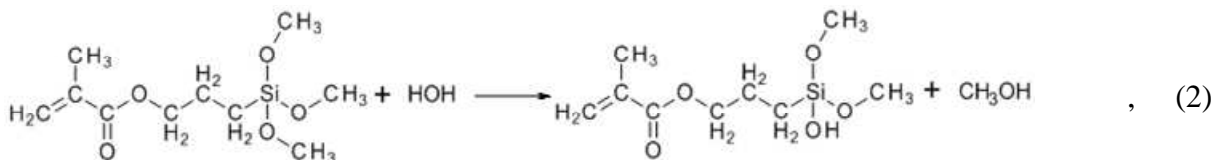
Синтез адсорбенту містить декілька стадій: одержання нанокристалічного магнетиту, нанокомпозиту на основі магнетиту з поверхневим шаром діоксиду кремнію, формування поєднуючого шару та зовнішнього шару поліакриламідом. Магнетит та

композит Fe₃O₄ /SiO₂ одержували аналогічно як прекурсор для одержання шару оксиду кремнію використовували тетраетоксисилан. Вміст SiO₂ в цьому нанокompозиті варіювали від 0,15 до 0,7 г SiO₂ на 1 г магнетиту. Для створення проміжного поєднуючого шару використовували 3-метакрилоксипропілтриетоксисилан (МТОПС) та поступали наступним чином. Спочатку брали 10 г порошку Fe₃O₄/SiO₂, попередньо висушеного при 150 °С протягом 10 год, додавали його в 100 мл толуолу і перемішували до утворення однорідної суспензії. Потім до отриманої суміші додавали 4 мл 3-метакрилоксипропілтриетоксисилану, 0,7 мл диметиламіноетанолу та 50 мкл фенолу. Синтез проводили на водяній бані в роторному вакуумному змішувачі при температурі 85 °С протягом 3 год. По закінченню полімеризації мономера на поверхні носія (через 3 год) проводили декантацію суміші та промивали спочатку в 50 мл толуолу, далі в 100 мл метанолу та 100 мл водного 40 %-го розчину метанолу. Виділяли нанокompозит декантацією, використовуючи магніт. Згідно з розробленою методикою для розрахунку кількості продуктів весь процес гідролізу МТОПС можна умовно відобразити рівнянням:



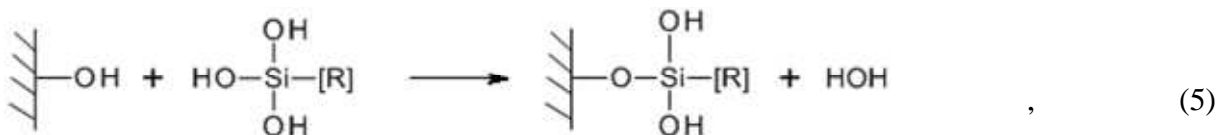
(1)

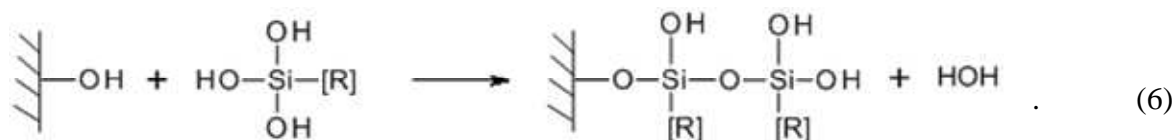
Стехіометрично на повний гідроліз МТОПС витрачається 0,9072 г H₂O (ν-H₂O = 0,0504 моль). Ймовірно, що гідроліз МТОПС відбувається за наступною схемою:



Далі можливе формування тримерів, тетрамерів з наступним утворенням просторової структури 3-метакрилоксипропіл-*n*-гідроксисилоксанового полімеру (де *n* – кількість OH груп). В данному випадку процес гідролізу МТОПС перебігає в присутності поверхні нанокompозиту Fe₃O₄/SiO₂ та відбувається значно складніше.

Паралельно реакції гідролізу проходить поліконденсація МТОПС з поверхневим шаром нанокompозиту (SiO₂). При ступінчатому утворенні силосанів формується просторова сітка:





Формування зовнішнього шару поліакриламід у проводили шляхом радикальної полімеризації акриламід у. Метакрильні групи на поверхні нанокомпозиту модифікованого МТОПС виступали як зв'язуючий агент. Для утворення зовнішнього шару з поліакриламід отриманий нанокомпозит $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{МТОПС}$ додавали до 100 мл 40 %-го розчину метанолу та перемішували. Потім до суміші додавали 9 г акриламід у (мономеру), 0,3 г динізу (ініціатор полімеризації) та знову перемішували. Далі на водяній бані в роторному змішувачі проводили радикальну полімеризацію акриламід у при 60 °С протягом 10 год. Наступним кроком є декантація отриманого порошку нанокомпозиту та промивка його в 400 мл теплої дистильованої води. Для осадження порошку та очистки його від домішок використовували магнітне поле.

Для визначення властивостей магнетиту, та одержаних нанокомпозитів застосовували такі методики. Питому поверхню вихідного Fe_3O_4 та зразків $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ визначали по адсорбції азоту (метод BET) на установці "Kelvin-1042" (Costech International Instruments). Ідентифікація магнетиту в нанокомпозиті проводилась із застосуванням методу рентгенофазного аналізу (РФА) за допомогою дифрактометра (ДРОН-4-07) у випромінюванні кобальтового аноду ($\lambda = 1,79021 \text{ \AA}$) з залізним фільтром у відбитих променях і геометрією зйомки за Бреггом-Брентано. Для визначення наявності шару SiO_2 , метакрилсилоксану, поліакриламід у в нанокомпозиті застосовували ІЧ-Фур'є спектроскопію. Дослідження нанокомпозитів проводили на ІЧ-Фур'є спектрометрі NEXUS виробництва Thermo Nicolet (США) в діапазоні 600 – 4000 cm^{-1} .

Для вивчення процесів перетворення, що відбуваються в шарах нанокомпозитів за умови нагрівання, застосовували метод диференціального термічного аналізу (ДТА) та диференціальної термогравіметрії (ДТА). Криві ДТА, втрати маси TG та швидкості втрати маси DTG реєстрували на дериватографі Q-1500Д фірми MOM (Будапешт) в інтервалі температур 20–1000 °С за швидкості нагрівання 10 град/хв. Наважка речовин складала 0,5–0,7 г. Для характеристики процесів, що відбуваються при термографічних дослідженнях вводили наступні позначення: T_K , T_H – температура Кюрі та Нееля відповідно, m_1 , m_2 – маса зразка початкова та за певної температури відповідно, Δm – зміна маси зразка, $\Delta m = m_1 - m_2$, $\Delta m/m_1$ – відносне значення зміни маси зразка, %.

Для дослідження магнітних властивостей порошоків магнетиту і нанокомпозитів на його основі використовували вібраційний магнітометр. Частота і амплітуда вібрації зразка задавалися генератором коливань і підсилювачем низької частоти. Вимірювання проведено на частоті 228 Гц при кімнатній температурі. Зразками для досліджень слугували сухі розмагнічені порошоки. Методика вимірів описана в [13]. Як зразок порівняння використовували Fe_3O_4 (98 %) фірми Nanostructured Amorphous Materials, США. На основі експериментальних результатів будували циклічні залежності значень намагніченості (σ) від напруженості магнітного поля (H) – петлі гістерезису. Використовуючи ці залежності, визначали наступні магнітні характеристики порошоків магнетиту та нанокомпозитів: намагніченість насичення (M_s), питому намагніченість насичення (σ_s), залишкову намагніченість (σ_r) та коерцитивну силу (H_c).

Результати експерименту та їх обговорення

Досліджені структура та властивості одержаних нанокомпозитів і встановлено, що одержаний нанокомпозит $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{МТОПС}/\text{ПАА}$ має розвинену структуру поверхні із значною кількістю амідних груп. При цьому питома поверхня збільшується

від $90 \text{ м}^2/\text{г}$ для магнетиту до $164 \text{ м}^2/\text{г}$ для нанокompозиту $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ та до $165 \text{ м}^2/\text{г}$ для $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{МТОПС}/\text{ПАА}$.

Наявність Fe_3O_4 в композитах була підтверджена даними дифракції рентгенівського випромінювання по присутності на дифрактограмах рефлексів при кутах відбиття $2\theta = 21,5; 35; 41,5; 50,5; 63,4; 67,5; 74^\circ$ з міжплощинними відстанями $4,8; 2,95; 2,52; 2,9; 1,7; 1,6; 1,48 \text{ \AA}$), що відповідають кристалічній фазі магнетиту Fe_3O_4 (JCPDS № 19-629). Більш детально аналіз аналогічних дифрактограм описано в [22], де встановлено, що мінімальна товщина шару, яка перешкоджає окисленню частинок магнетиту, забезпечується модифікуванням $0,15\text{--}0,18 \text{ г SiO}_2$ на 1 г магнетиту; $1,5\text{--}1,8 \text{ мг}$ на 1 м^2 магнетиту.

На основі даних рентгенофазового аналізу за допомогою рівняння Шерера [23, 24] розраховане значення середнього розміру кристалітів Fe_3O_4 , яке дорівнює 12 нм . Було також встановлено, що середня товщина шару SiO_2 на поверхні магнетиту за умови його вмісту $0,2 \text{ г}$ ($16,7 \%$) та $0,5 \text{ г}$ ($33,3 \%$) складає відповідно приблизно $0,8 \text{ нм}$ та $2,3 \text{ нм}$.

З метою уточнення процесів формування шарів адсорбента та коригування технологічного режиму їх одержання розглянемо дані ДТА і ДТА (рис.1). Раніше при вивченні процесів перетворення, які відбуваються в магнетиті за умови його нагрівання до температури 1000°C , нами було встановлено, що область експлуатації порошку розглянутого нанокристалічного магнетиту без втрати його магнітних властивостей не може перевищувати 400°C [10].

Термічна стабільність адсорбентів – важлива їх експлуатаційна характеристика. Аналізуючи дані ДТА та термогравіметричного аналізу, які стосуються перетворень, що відбуваються в структурі нанокompозитів $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (рис. 1а) бачимо, що на кривій ДТА чітко проявляється ендотермічний ефект з мінімумом при $T=120^\circ\text{C}$. Цей ефект, як і для немодифікованого магнетиту, відповідає втраті фізично адсорбованої води [10]. При подальшому підвищенні температури суттєвих змін на кривих ДТА та DTG не спостерігається у зв'язку з тим, що процеси гідролізу і конденсації ТЕОС в зразках нанокompозитів закінчилися до проведення цих досліджень. За умови нагрівання в печі дериватографа зразка від 20 до 1000°C значення втрати маси ($\Delta m/m_1$) складає лише $4,40 \%$. Значна частина маси втрачається при нагріванні від початкової температури до 180°C ($\Delta m/m_1 = 3,16 \%$). При підвищенні температури ($T > 200^\circ\text{C}$) відбувається дегідроксилювання поверхні нанокompозитів. Проте, при нагріванні від 180 до 1000°C втрачається лише $1,24 \%$ від загального значення початкової маси зразка. Низькі значення втрати маси також дають підставу припустити, що процеси гідролізу ТЕОС, поліконденсації та руйнування полімерного покриття $(\text{SiO}_2)_n$ відбулися до температури термообробки (400°C) і на поверхні нанокompозиту не лишилися зайві домішки, які могли б перешкоджати взаємодії МОПТС з гідроксильними групами поверхневих шарів SiO_2 .

Для оцінки процесів термодеструкції, що відбуваються на повітрі в поверхневих шарах нанокompозитів $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{МТОПС}$ та $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ПМТОПС}/\text{ПАА}$, проаналізуємо їх термограми (рис.1б, в). Після видалення води, розчинників та інших продуктів синтезу (максимальна швидкість втрати маси при 100°C крива DTG) в області $120\text{--}580^\circ\text{C}$ для зразків $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{МТОПС}$ спостерігається екзотермічний ефект з максимумом при 370°C , для $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ПМТОПС}/\text{ПАА}$ при 360°C відповідно. Ці ефекти викликані процесами окиснення та термодеструкції полімерів [25], при цьому максимальна швидкість втрати маси спостерігається за температури 350°C . Враховуючи той факт, що інтенсивне окиснення поверхневих шарів полімерів та втрати маси відбувається вище 200°C , можна вважати цю температуру максимальною температурою експлуатації магнітокерованого адсорбенту $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ПМТОПС}/\text{ПАА}$.

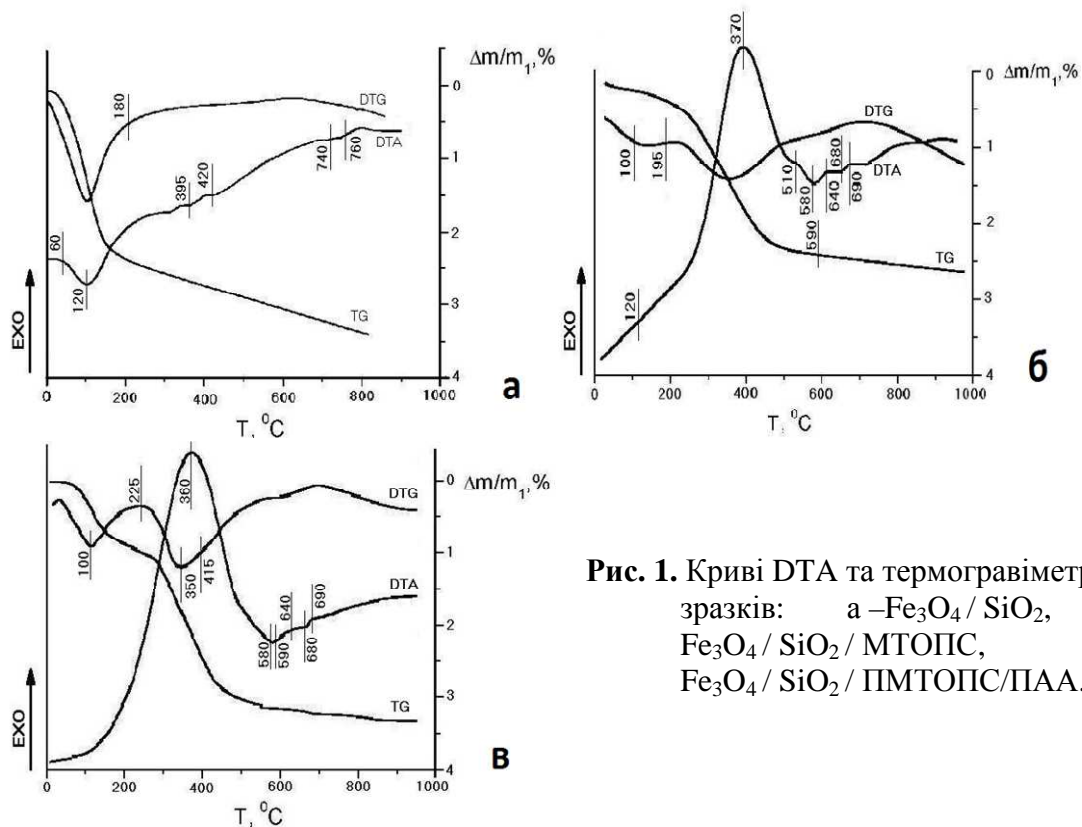


Рис. 1. Криві DTA та термогравіметрії зразків: а – $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, б – $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{МТОПС}$, в – $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ПМТОПС/ПАА}$.

Відзначимо, що після закінчення основних процесів термодеструкції полімерів адсорбенту, на кривих DTA (рис.1 б, в) вище 580°C спостерігається декілька перегинів. Можна припустити, що в області зламу кривої $600 - 640^\circ\text{C}$ знаходиться точка Кюрі (перехід другого роду), вище якої магнетит втрачає феромагнітні властивості. За літературними даними T_K для мікрокристалічного магнетиту знаходиться в області температур $550-600^\circ\text{C}$ [26]. Окрім того, в області температур $680-690^\circ\text{C}$ чітко проявляється перехід другого роду. Цей перехід ми інтерпретували як точку Нееля – температуру антиферомагнітного розупорядкування в частинках $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Він проявляється в зламі кривої DTA в області переходу і зміщенні термографічної осі відносно осі координат. За літературними даними точка Нееля $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ знаходиться в межах $685-690^\circ\text{C}$, тобто одержані експериментальні результати узгоджуються з літературними даними [26].

Для ідентифікації кожного з немагнітних шарів нанокompatитів були одержані ІЧ-Фур'є – спектри на стадіях щеплення на магнетит SiO_2 (рис. 2), на нанокompatит $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 3-метакрилоксипропілтриметоксисилану та після посадки на поверхню $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{МТОПС}$ поліакриламиду.

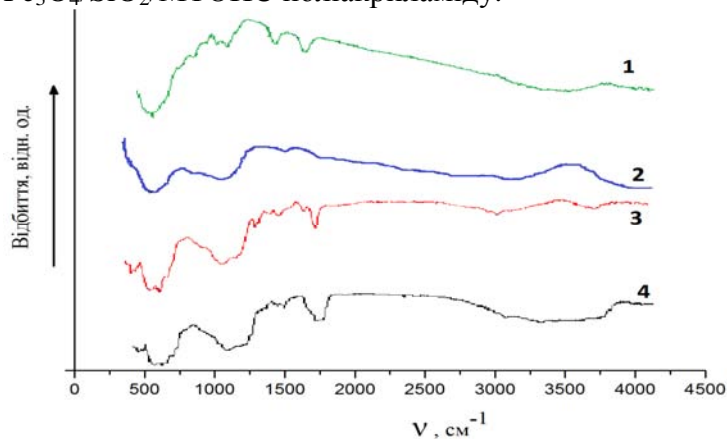


Рис. 2. ІЧ-Фур'є-спектри:
 1 – Fe_3O_4 , 2 – $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$,
 3 – $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{МТОПС}$,
 4 – $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ПМТОПС/ПАА}$.

Характеристика смуг поглинання для порошку Fe_3O_4 (1) детально описана в [10]. В поверхневих шарах SiO_2 (крива 2) в ІЧ-спектрі спостерігаються смуги поглинання $1080, 810, 406 \text{ см}^{-1}$, які відповідають коливанням зв'язку Si-O-Si в кремнеземі. 970 см^{-1} – валентні коливання зв'язків Si-O в групі Si-O-X , де X в більшості випадків це H або Me [10, 27]. Смуга поглинання 1072 см^{-1} (крива 3) обумовлена каркасними коливаннями зв'язку Si-O-Si , а смуга 937 см^{-1} відповідає коливанням Si-O в групі Si-O-X , де X – залишок від 3-МТОПС. При 1720 см^{-1} відбувається поглинання $-\text{C=O}$ групи метакрильного залишку МТОПС [28]. На спектрі для нанокompозиту $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/3\text{-МТОПС/ПАА}$ (4) спостерігається також смуга валентних коливань $-\text{C=O}$ метакрильної групи (1690 см^{-1}), але вона перекривається зі смугою $-\text{C=O}$ ПАА, а низькочастотне крило цієї смуги відноситься до деформаційних коливань $-\text{NH}_2$ групи аміду. В інтервалі $1300\text{--}1460 \text{ см}^{-1}$ спостерігаються симетричні та антисиметричні деформаційні коливання $-\text{CH}_2$ груп [28].

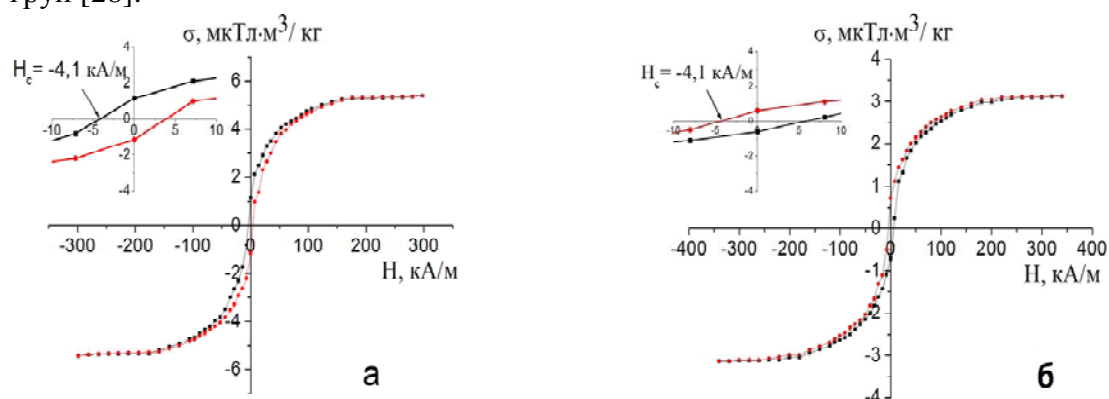


Рис. 3. Петлі гістерезису зразків: а – Fe_3O_4 , б – $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ПМТОПС}/\text{ПАА}$. На вставках – криві намагнічення в області низьких магнітних полів.

Магнітні властивості одержаних нанокompозитів (рис. 3, таблиця) характеризуються вузькими петлями гістерезису, типовими для нанокристалічних матеріалів. При дослідженні магнітних властивостей серії порошоків одержаних композитів в порядку $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{МТОПС} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ПМТОПС}/\text{ПАА}$ спостерігається тенденція зміни магнітних показників при збільшенні вмісту немагнітних компонентів (рис.3, таблиця). Магнітні вимірювання показали, що синтезовані матеріали характеризуються значеннями коерцитивної сили $2,5\text{--}4,1 \text{ кА/м}$ і питомої намагніченості насичення $3,1\text{--}5,2 \text{ мкТл}\cdot\text{м}^3/\text{кг}$. При цьому утворення немагнітних шарів в нанокompозиті приводить до нелінійної зміни значень H_c та зменшення σ_s , найбільш суттєве зниження величини σ_s спостерігається при утворенні поєднуючого шару 3-метакрилоксипропілсилоксану та поліакриламід.

Таблиця. Магнітні характеристики нанокompозитів

Зразок	Показники		
	$H_c, \text{ кА/м}$	$\sigma_s, \text{ мкТл}\cdot\text{м}^3/\text{кг}$	$\sigma_r, \text{ мкТл}\cdot\text{м}^3/\text{кг}$
Fe_3O_4	$4,10 \pm 0,01$	$5,44 \pm 0,01$	$1,2 \pm 0,01$
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$	2,54	5,23	1,1
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{МТОПС}$	3,64	3,38	0,48
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ПМТОПС}/\text{ПАА}$	4,1	3,14	0,6
Fe_3O_4 “N&AM”(зразок порівняння)	10,1	7,50	1,7

Проведено дослідження адсорбції ДНК та імуноглобуліну на поверхні магнітного нанокompозиту $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ПМТОПС}/\text{ПАА}$. При цьому використано ДНК з риб (salmon sperm). Адсорбцію ДНК та Ig проводили у фізіологічному середовищі протягом 2 год в динамічному режимі за умови $\text{pH}=6$ при кімнатній температурі. Встановлено, що одержаний адсорбент слабо адсорбує імуноглобулін, проте при малому вмісті ДНК в розчині (0,2–0,5 мг на 100 мл) відбувається повне осадження ДНК на адсорбенті.

Висновки

Запропонована модель структури шаруватих адсорбентів магнетит/діоксид кремнію/поліметакрилоксипропілсилоксан/поліакриламід із розвиненою зовнішньою поверхнею для екстракції нуклеїнових кислот. Розроблена методика синтезу, досліджені структура та властивості цих адсорбентів, ідентифіковані їх шари. Методами ДТА та термогравіметрії оцінено процеси окиснення та термодеструкції при нагріванні шарів полімерів, які містить адсорбент; виявлено, що інтенсивне окиснення поверхневих шарів полімерів та втрати маси відбувається вище 200°C . Визначено температури переходу другого роду для нанокристалічного магнетиту після термодеструкції полімерів в адсорбенті (T_k та T_n). Одержаний адсорбент має вузькі петлі гістерезису, типові для нанокompозитів, до складу яких входять нанокристалічні магнітні речовини, та такі магнітні характеристики: питома намагніченість насичення $3,14 \text{ мкТл}\cdot\text{м}^3/\text{кг}$ коерцитивна сила $4,1 \text{ кА/м}$, залишкова намагніченість $0,6 \text{ мкТл}\cdot\text{м}^3/\text{кг}$. Для одержаного нанокompозиту спостерігається слабка адсорбція імуноглобуліну (нормального людського) та повна адсорбція ДНК риб (salmon sperm).

Література

1. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направлений исследований / Под. ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса. – Москва: Мир, 2002. – 292 с.
2. Горбик П.П. Супрамолекулярна хімія на межі розподілу фаз: пріоритетні напрямки та перспективи // Тези конф.: Нанорозмірні системи. Будова – Властивості – технології. – 2007. – Київ: Комункомплексі.– 2007. – С. 9.
3. Шпак А.П., Куницкий Ю.А., Карбовский В.Л. Кластерные и наноструктурные материалы. – Київ: Академперіодика.– 2001.– Т.1.– С. 588.
4. Pat. 6730230 USA, MKI G 01 N 033/569, Use of high density microparticles for removal of pathogens/ D.Cook, R. Monroy, may 4. 2004.
5. Semko L.S., Ogenko V.M., Revo S.L., Mishchenko V.N. Electric and magnetic properties of composite materials in the polyethylene–nano–crystalline nickel system // Functional Materials, 9, № 3. – 2002. – С.513–518.
6. Семко Л.С., Шевляков Ю.А., Чуйко О.О., Горбик П.П. Сенсорні властивості нанокompозитів на основі поліетилену і нанокристалічного нікелю // Металлофізика и новейшие технологии. – 2006. – Т. 28, № 6. – С.729–737.
7. Горбик П.П., Петрановська А.Л., Сторожук Л.П., Дубровін І.В., Семко Л.С., Чехун В.Ф. Медико–біологічні нанокompозити на основі магнетиту: синтез, модифікація, функціолізація поверхні для застосування *in vitro* // Хімія, фізика и технология поверхности. – 2006.– Вып. 11–12.– С. 22.
8. Пат.10467 UA, U. 7 B01J20/02,20/30, Спосіб приготування магнітного нанорозмірного сорбенту для імунологічних і біохімічних об'єктів / Павліщук В.В., Колотілов С.В., Снопок Б.А., Болтовець П.Л., Походенко В.Д.– № u200504183, 04.05.2005.– Бюл. №11.– 15.11.2005.
9. Семко Л.С., Горбик П.П., Чуйко О.О., Сторожук Л.С., Дубровін І.В., Оранська О.І, Рево С.Л. Модифікування магнетиту діоксидом титану та властивості одержаних композитів // Доп. НАН України.– № 2.– 2007.– С. 150–157.

10. Семко Л.С., Горбик П.П., Сторожук Л.П., Дзюбенко Л.С. Модифікування магнетиту діоксидом кремнію // Фізика і хімія тверд. тіла. – 2007. – Т.8, №3. – С. 526–532.
11. Pat.6447911 USA, МКІ В32В 005/16, Silica adsorbent on magnetic substrate/ J.Neil, L.Lee.– №723446, 09.2002.– Prior 10.09.2002.
12. Pat.6924033 USA, Int. СІ. В32В 005/16, Silica adsorbent on magnetic substrate/ J.Neil, L.Lee.– №615998, 07.2003.– Prior 2.08.2005.
13. Семко Л.С., Горбик П.П., Абрамов М.В., Сіренко О.Г., Дубровін І.В., Оранська О.І. Структура та магнітні властивості наноконкомпозитів магнетит/діоксид кремнію // Хімія, фізика и технология поверхности. – 2008. – №14. – С. 374–381.
14. Magnetically operated adsorbents for DNA extraction / Intern. symp.: Modern problems of surface chemistry and physics / Book of abstracts.– Kyiv, Ukraine, May 18 – 21, 2009.– 509 p.
15. Русаков В.М., Скобелев Л.И. Фракционирование белков плазмы в производстве препаратов крови.– Москва: Медицина.– 1985.– 224 с.
16. Белки плазмы крови и их фракционирование в производстве препаратов крови / А.А. Фром, Л.И. Скобелев, В.М. Русаков, А.А. Никитенко.– Москва: Медицина.– 1974.– 251 с.
17. Pat.6503762 USA, Int. СІ. G01N 033/553, Magnetic carrier, preparation thereof, and method of extraction of nucleic acid / Yamauchi.T. – №702758, 25.12.1997. – Prior. 1.11.2000.
18. Pat.6746608 USA, Int. СІ. В01D015/00, В01D015/08, С08J001/02, Use of adsorbent polymer particles in DNA separation / Smiley, Leonard, H. – №317980, 19.12.2001. – Prior.12.12.2002.
19. Марч Дж. Органическая химия.– М: Мир.– 1987.
20. Биохимия: Учебник /Н.Е. Кучеренко, Ю.Д. Бабенюк, А.Н, Васильев и др.– Київ: Вища школа – 1988.– 432 с.
21. Семко Л.С., Сторожук Л.П., Горбик П.П.. Магнітні наноконкомпозити Fe₃O₄/SiO₂ та імуносорбенти на їх основі // Хімія, фізика и технология поверхности.–2009. – Вып. 15.– С. 311–319.
22. Semko L.S., Dzubenko L.S., Ogenko V.M., Revo S.L. //J. Thermal Analysis and Calorimetry.– 2002. – V.70. – P. 621 – 631.
23. Оранська Е.И., Горников Ю.И., Фесенко Т.В., Автоматизированная методика определения средних размеров кристаллов поликристаллических твёрдых тел. Завод. лаб. – 1994.– Т. 60, № 1. – С. 28–38.
24. Гинье А. Рентренография кристаллов. Москва: Физматгиз. – 1961.– 604 с.
25. Брык М.Т. Деструкция наполненных полимеров.– Москва: Химия.– 1989.– 186 с.
26. Таблицы физических величин / Под ред. И.К. Кикоина. – Москва: Атомиздат.– 1976.–1006 с.
27. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул.– Москва: Мир.– 1991.– 514 с.
28. Браун Д., А. Флойд А., Сейнзбери М. Спектроскопия органических веществ.– М: Мир.– 1992.– 300 с.

ХИМИЧЕСКОЕ КОНСТРУИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫХ АДСОРБЕНТОВ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИИ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ

**Л.С. Семко, С.В. Хуторной, Л.П. Сторожук, Л.С. Дзюбенко,
Н.В. Абрамов, П.П. Горбик**

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

В соответствии с предложенной нами моделью структуры магнитоуправляемых слоистых адсорбентов для адсорбции нуклеиновых кислот (Fe_3O_4/SiO_2 /полиметакрилоксипропилсилоксан/полиакриламид) была разработана методика их синтеза. С помощью РФА и ИК-Фурье спектроскопии проведено идентификацию слоёв адсорбента. Данные DTA и термогравиметрии позволили оценить термостабильность и процессы термодеструкции слоёв адсорбента при нагревании, определить температуры Кюри и Нееля для магнетита. Исследованы магнитные свойства полученных адсорбентов. Установлена взаимосвязь между структурой нанокomпозитов Fe_3O_4/SiO_2 , Fe_3O_4/SiO_2 /полиметакрилоксипропилсилоксан, Fe_3O_4/SiO_2 /полиметакрилоксипропилсилоксан/полиакриламид и их магнитные характеристики. Показано, что на полученном адсорбенте происходит полная адсорбция ДНК.

CHEMICAL ENGINEERING AND RESEARCH THE PROPERTIES OF MAGNETICALLY OPERATED ADSORBENTS FOR THE EXTRACTION OF NUCLEIC ACIDS

**L.S Semko, S.V. Hutornyuy, L.P Storozhuk. L.S. Dzyubenko,
N.V. Abramov, P.P. Gorbyk**

*Chuiiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
17 General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine*

In accordance with our proposed model of the structure magnetically layered adsorbents for adsorption of nucleic acids (Fe_3O_4/SiO_2 /polymetacryloxypropylsiloksane/polyacrylamide), a method for their synthesis was developed. Layers of adsorbent were identified by the help of XRD and FTIR spectroscopy. The DTA and thermogravimetry data gave the opportunity to estimate the thermal stability and processes of thermodestruction for layers of the heated adsorbent and made possible to determine the Curie and Neel temperatures for magnetite. The magnetic properties of the adsorbents were investigated. A relationship between the structure of nanocomposites Fe_3O_4/SiO_2 , Fe_3O_4/SiO_2 /polymetacryloxypropylsiloksane, Fe_3O_4/SiO_2 /polymetacryloxypropylsiloksane/polyacrylamide and their magnetic characteristics was found. The obtained adsorbent was shown extract DNA from the solution totally.