

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА**

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра химии нефти и органического катализа
Лаборатория химии поверхности

**Утверждено
методической комиссией
Химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова**

И.И. Кулакова, Г.В. Лисичкин, Р.Ю. Яковлев

**ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ
ПОВЕРХНОСТИ ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА**

**учебное пособие к спецкурсу
кафедры химии нефти и органического катализа
«Химия поверхности и нанотехнологии»**

**Под редакцией
профессора, докт. хим. наук Г.В. Лисичкина**

Москва 2018

В пособии подробно рассмотрены особенности строения и свойств сравнительно нового наноматериала – наноалмаза детонационного синтеза (ДНА), а также методы химического модифицирования его поверхности. Обсуждено влияние модифицирования на физические, химические, физико-химические, в том числе и каталитические, свойства ДНА. Особое внимание в пособии уделено химическому модифицированию ДНА для его медико-биологических применений.

Настоящее учебное пособие предназначено для студентов, магистрантов и аспирантов Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, специализирующихся на кафедре химии нефти и органического катализа. Также оно может быть полезно научным работникам и преподавателям, занимающимся химией поверхности твёрдого тела.

Библиогр.: 11 лит. источников, 20 рис., 18 табл.

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
I ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ДЕТОНАЦИОННОМ НАНОАЛМАЗЕ.....	7
I.1 Немного истории.....	7
I.2 Строение первичной частицы детонационного наноалмаза.....	9
I.3 Является ли детонационный алмаз наноматериалом?.....	16
I.4 Зачем нужно химически модифицировать поверхность детонационного наноалмаза?.....	20
II МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА.....	24
II.1 Изменение функционального покрова поверхности детонационного наноалмаза.....	27
II.1.1 Восстановление.....	27
II.1.2 Окисление.....	30
II.1.3 Галогенирование.....	34
II.1.4 Аминирование.....	39
II.2 Ковалентная прививка молекул к поверхности детонационного наноалмаза.....	41
II.2.1 Реакции нуклеофильного замещения на поверхности наноалмаза.....	41
II.2.2 Радикальные реакции на поверхности алмаза.....	46
II.2.3 Реакции [2+2]- и [2+4]-циклоприсоединения на поверхности алмаза.....	47
II.2.4 Ковалентная прививка биологически активных веществ к поверхности наноалмаза.....	48
III ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА ФИЗИЧЕСКИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ, ХИМИЧЕСКИЕ И	

	БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА.....	54
III.1	Унифицирование физико-химических свойств поверхности наноалмаза.....	55
III.2	Влияние газофазной обработки на устойчивость наноалмаза в окислительных средах.....	57
III.3	Влияние модифицирования на физико-химические свойства поверхности наноалмаза.....	59
III.3.1	Гидрофильно-гидрофобные свойства.....	59
III.3.2	Ионообменная ёмкость.....	62
III.3.3	Сорбционно-хроматографические свойства.....	64
III.3.4	Сорбционные свойства в отношении биологически активных веществ.....	66
III.3.5	Электрофизические свойства.....	67
III.3.6	Диспергируемость.....	69
III.3.7	Спекаемость.....	71
III.3.8	Применение наноалмаза в гальванических покрытиях	72
IV	МОДИФИЦИРОВАНИЕ ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА ДЛЯ МЕДИКО-БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ.....	74
IV.1	Визуализация наноалмаза в организме.....	74
IV.2	Динамика проникновения конъюгатов ДНА–ЛВ в клетки.....	76
IV.3	Активность иммобилизованных ферментов.....	78
IV.4	Специфическая активность конъюгата ДНА-глицин <i>in vivo</i>	79
IV.5	Антибактериальная и фунгицидная активность.....	83
V	ДЕТОНАЦИОННЫЙ НАНОАЛМАЗ в катализе.....	85
	Рекомендуемая литература.....	91

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ

- АРТЕС – аминопропилтриэтоксисилан
БАВ – биологически активное вещество
ВВ – взрывчатые вещества
ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография
ДНА – детонационный наноалмаз
ДНК – дезоксирибонуклеиновая кислота
ДРС – динамическое рассеяние света
ДТА–ДТГ – дифференциальный термический анализ –
дифференциальная термогравиметрия
ДХМ – дихлорметан
ИК – инфракрасная спектроскопия
КФГ – кислотные функциональные группы
КЭП – композиционное электрохимическое покрытие
ЛВ – лекарственное вещество
ЛП – лекарственный препарат
ЛС – лекарственное средство
ОКР – область когерентного рассеяния
ПДД – пористый дисперсный алмаз
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
РФЭС (XPS) – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
РФА – рентгенофазовый анализ
ТГ – смесь тротил-гексоген
УДА – ультрадисперсный детонационный наноалмаз
УНТ – углеродные нанотрубки
УФС – ультрафиолетовая спектроскопия
Fmoc – флуоренилметилоксикарбонил

ВВЕДЕНИЕ

Химическое модифицирование поверхности – это совокупность приёмов, предназначенных для закрепления на поверхности твёрдого тела определённых, заранее заданных химических соединений. Физические свойства поверхностно модифицированного материала зависят от природы подложки (носителя), а химические – от природы закреплённого вещества. В качестве подложки могут выступать любые твёрдые тела, однако модифицирование органических полимеров принято выделять в отдельную область химии высокомолекулярных соединений, так называемые полимераналогичные реакции. В химии привитых поверхностных соединений рассматриваются минеральные подложки различной природы: металлы, оксиды, соли, углеродные носители. Дисперсность носителя может меняться в широких пределах – от массивного материала до частиц наномасштабного диапазона.

Предметом рассмотрения настоящего учебного пособия является химическое модифицирование наночастиц алмаза, а также свойства модифицированных наночастиц и их применение в различных областях науки и техники. Привлекательность наноалмаза в качестве подложки обусловлена комплексом его уникальных свойств: химическая инертность, низкая токсичность, богатые возможности модифицирования, люминесценция, относительная дешевизна, наличие производственной базы и др.

Химическое модифицирование наноалмаза позволяет направленно изменять гидрофильно-липофильный баланс его поверхности, управлять его адсорбционными и каталитическими свойствами, получать ассоциаты и конъюгаты с биологически активными молекулами для визуализации физиологических и патологических процессов, синтезировать конъюгаты с лекарственными веществами для их адресной доставки.

I. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ДЕТОНАЦИОННОМ НАНОАЛМАЗЕ

I.1. Немного истории

Наряду со статическим синтезом алмаза при высоких температурах и давлениях, который в СССР был успешно осуществлен в 1960 г. коллективом сотрудников АН под руководством академика Л.Ф. Верещагина, велись исследования и по динамическому синтезу алмаза, когда реакционная масса, представляющая собой графит, сажу или иной углеродсодержащий материал, либо их смесь с металлами-катализаторами, подвергается кратковременному ударному воздействию. Суть этого метода состоит в синтезе наноструктур путем взрыва в контролируемой атмосфере. Синтетические алмазы рождаются, если говорить кратко, из углерода, который содержится, в том числе, и в молекулах взрывчатого вещества.

Разработки в области динамического синтеза алмазов стали колыбелью для открытия принципиально новых разновидностей высокодисперсных алмазных материалов, в их числе и наноалмазов детонационного синтеза. Такие работы велись в нескольких научных центрах СССР: ВНИИТФ (Снежинск), ИХФ АН СССР (Черноголовка), Институте гидродинамики (Новосибирск), Институте сверхтвёрдых материалов и Институте проблем материаловедения (Киев), НПО «Алтай» (Бийск) и др. [1, 2].

История синтеза ультрадисперсных детонационных алмазов (УДА) уникальна. В России на протяжении 19 лет его открывали трижды. Впервые был открыт синтез УДА из углерода молекул взрывчатых веществ во ВНИИТФ под руководством академика Е.И. Забабахина в 1963 г. Вследствие режима секретности этот факт для остального научного мира оставался неизвестным вплоть до конца 80-х годов. В 1982 г. синтез УДА был вновь «открыт» А.М. Ставером и А.И. Лямкиным под руководством академика В.М. Титова в ИГ СО АН СССР (Новосибирск) и Г.И. Саввакиным под руководством академика В.И. Трефилова в ИПМ АН УССР (Киев).

Продолжались исследования В.В. Даниленко, К.В. Волкова, которые также стояли у истоков технологии синтеза детонационных УДА. В 2011г. «за разработку технологии получения наноалмаза» академик Г.В. Сакович был награждён международной премией Rusnanoprize, учрежденной государственной корпорацией «РОСНАНО».

В 1984 г. в Бийске было налажено опытное производство УДА под руководством Г.В.Саковича. Им же с сотрудниками НПО «Алтай» был исследован ряд областей применения этого перспективного материала. Промышленное производство детонационных ультрадисперсных алмазных материалов организовано на нескольких научно-производственных предприятиях России и СНГ (ВНИИТФ, Снежинск; ИСМ им. В.Н. Бакуля, Киев; НПО «Синта», Минск и др.). Следует отметить, что в США первые сообщения о синтезе УДА появились в 1987 г.

Развитие этого направления науки и технологии в СССР надолго задержали ряд обстоятельств: общая неподготовленность промышленности к развитию наноматериалов и нанотехнологий в 60-х годах XX в.; режим секретности, существовавший в СССР на все работы по синтезу алмаза. В связи с успешным развитием синтеза алмаза при статических давлениях развитие альтернативных методов Правительством СССР было признано нецелесообразным. Кроме того, открытие синтеза УДА было сделано в институте (ВНИИТФ), профиль основных работ которого был далек от алмазной тематики; и лишь в 1986 г. работы по УДА были возобновлены, так как были включены в конверсионную тематику – утилизацию списанных боеприпасов. Дополнительные сведения об этой сложной истории можно почерпнуть также из монографий, обзоров, в том числе и обзора патентной литературы. В настоящее время положение исправляется, и интерес к УДА возрождается, особенно в связи с задачами его применения в медицине и фармакологии.

Интенсивные исследования ДНА проводятся во многих странах. На Химическом факультете МГУ помимо авторов настоящего пособия с ДНА работают сотрудники кафедр аналитической химии, радиохимии и физической химии.

I.2. Строение первичной частицы детонационного наноалмаза

Наноалмазы (ультрадисперсные или кластерные алмазы) могут быть получены различными методами, но наиболее коммерчески доступный в промышленном масштабе – детонация в неокислительной атмосфере индивидуальных взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом или их смесей. Обычно используют смесь тротила с гексогеном или октогеном, взятых в определённых соотношениях. Синтез детонационных наноалмазов (ДНА) осуществляется в специальных камерах в течение долей микросекунды при давлении от 17 до 30 ГПа и температуре свыше 3000 К, т.е. в условиях термодинамической стабильности алмаза. Так как необходимые для синтеза наноалмазов условия существуют в течение очень короткого промежутка времени – лишь $\sim 0,3$ мкс, кристаллиты образующегося ДНА имеют наноразмер (4-6 нм) и довольно узкое распределение по дисперсности. Но при недостаточно быстром охлаждении возможна графитизация алмазных частиц. Поэтому при взрывном синтезе наноалмаза продукты детонации интенсивно охлаждаются газообразными (CO_2 , N_2 , Ar), жидкими (вода) или твёрдыми хладагентами (лёд).

То, что первичные частицы ДНА имеют малый размер, согласуется с высказанным в литературе утверждением в том, что алмаз – наиболее устойчивое углеродное вещество при размерах не более 4-5 нм. Наноалмазы обнаружены в различных природных объектах и могут быть синтезированы в лабораторных условиях.

Крайне неравновесные условия формирования и очень большие скорости роста обуславливают образование алмазов с уникальными физико-

химическими свойствами. Образуется дефектная структура алмазной фазы, в которой, наряду с вакансиями в кристаллической решётке и разорванными связями, в виде примесей имеются включённые атомы химических элементов, присутствующих во взрывчатом веществе.

Очищенный тем или иным способом от неалмазных углеродных компонентов и от основной части неуглеродных примесей (металлов, оксидов, карбидов и пр.) ДНА представляет собой порошок, который содержит агрегаты первичных частиц различных размеров и разной прочности. Порошок содержит значительные количества кислорода, водорода и азота, которые химически и адсорбционно связаны с поверхностью частиц. При этом содержание примесей зависит от условий синтеза ДНА, способов его очистки и последующей обработки. В среднем ДНА состоит на 92-98% из углерода, который в основном находится в алмазной фазе. Имеются также кислород (до 4%), водород (0,5-2,0%), азот (2-3%) и несгораемый остаток (0,5-8,0%), состоящий из оксидов, карбидов и солей Fe, Ti, Cr, Cu, K, Ca, Si, Zn, Pb и др. Последние соединения относятся к группе трудноудаляемых примесей. Кислород, азот и водород частично входят в состав сорбированных на ДНА соединений (CO, CO₂, N₂, H₂O и др.), которые могут находиться на доступной поверхности или быть «замурованы» в закрытых порах агрегатов наночастиц. Но другая часть этих атомов находится в составе поверхностных функциональных групп. Важно понимать, что они являются неотъемлемой частью надмолекулы ДНА, подобно тому как кислород и азот входят в состав функциональных производных углеводородов. Функциональные группы можно разрушить, обменять на другие, но они всегда есть на поверхности ДНА, также как и на поверхности макрокристаллов и зёрен порошков алмаза других генетических типов.

Первичные частицы наноалмаза имеют сложное строение. Они, согласно исследованиям И.И. Кулаковой с сотр. [3], представляют собой гигантскую

молекулу, в которой углеродная часть представлена алмазным ядром, окруженным нарушенной углеродной оболочкой, с которой связан слой поверхностных функциональных групп, локализованных на нескомпенсированных валентностях поверхностных атомов углерода (рис. 1).

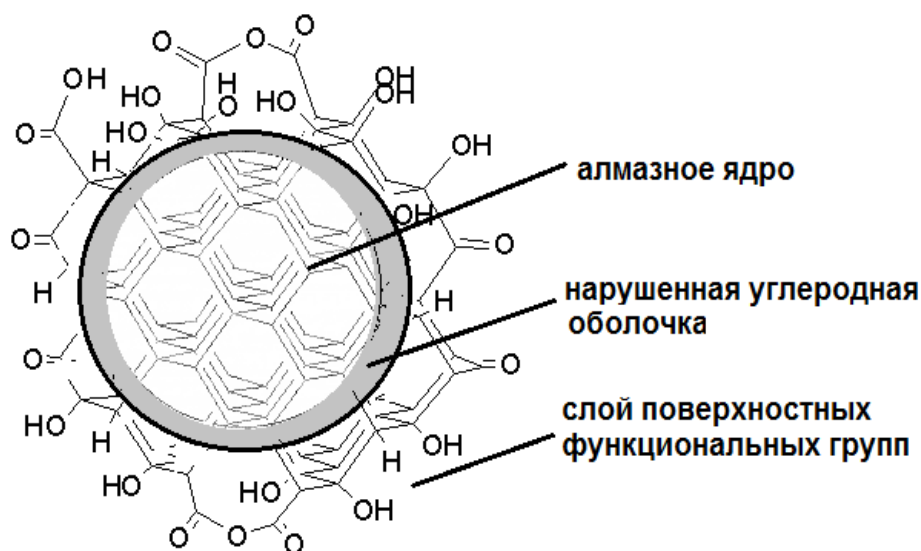


Рисунок 1. Модель структуры первичной частицы ДНА.

Строение нарушенной углеродной оболочки (её толщина, содержание в ней углерода в разных состояниях гибридизации, наличие различных углеродных фаз) зависит от условий синтеза и очистки и различно в ДНА от разных производителей. На основании результатов квантово-химических расчётов строения частицы ДНА с определённым содержанием С, О, N показано, что ядро частицы наноалмаза размером 4-6 нм содержит 75-90 % атомов углерода; переходная оболочка (толщиной 0,2-1,0 нм) – 10-20 % атомов углерода, а поверхностные функциональные группы – ~5% атомов углерода. Отмеченное во многих работах влияние способа охлаждения алмазной шихты на состав и количество функциональных групп на поверхности ДНА может быть обусловлено тем, что в разных условиях синтеза у алмазных частиц образуется углеродная оболочка с разным соотношением sp^2 - и sp^3 -углерода и, следовательно, с различными возможностями образования на ней функциональных групп.

Согласно данным, полученным с помощью просвечивающей электронной микроскопии (рис. 2), детонационный наноалмаз образован первичными частицами сферической формы размером ~ 5 нм, причём распределение по размерам весьма узкое.

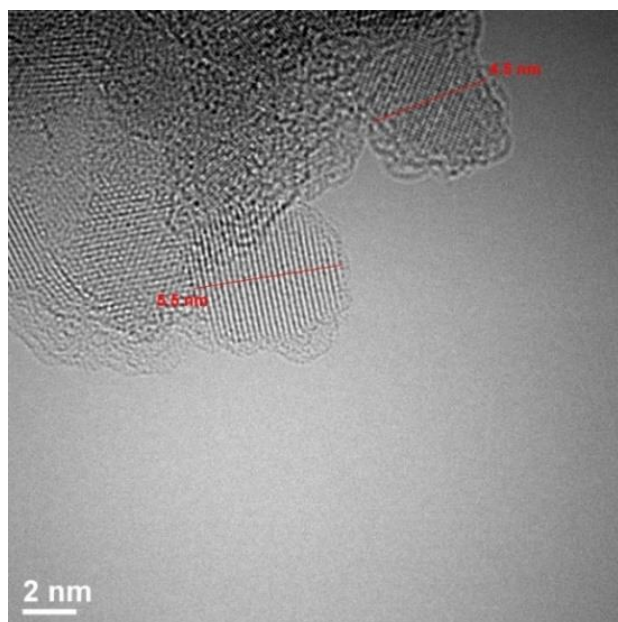


Рисунок 2. Электронная микрофотография частицы ДНА, полученная на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ).

Это заключение подтверждено также и результатами, полученными при изучении малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. При изучении дифракции электронов на образцах ДНА исходного (торговой марки УДА-СФ ФГУП СКТБ «Технолог», г. Санкт-Петербург) и подвергнутых различной химической обработке наблюдается типичная для алмаза дифракционная картина. Разложение рефлекса (111) в ряд Фурье позволило получить кривую распределения кристаллического потенциала и показать, что первичная алмазная частица имеет средний размер 5 нм, причём диаметр алмазного ядра составляет ~ 3 нм, а толщина поверхностного углеродного слоя ~ 1 нм. Последний имеет нарушенную алмазную структуру, так как нет резкой границы изменения кристаллического потенциала. При этом химическая обработка (водородом, хлором, фтором, алкилгалогенидами) практически не

влияет на структуру частицы (размеры алмазного ядра и межслоевые расстояния в нём). Постоянство распределения кристаллического потенциала для всех изученных образцов позволило сделать вывод, что процесс модифицирования не влияет на толщину нарушенной углеродной оболочки. Неалмазного углерода в частицах ДНА, как исходного, так и модифицированного, не было обнаружено. В структуре изученных образцов модифицированного наноалмаза не обнаружено фаз углерода в sp^2 -состоянии также и с помощью твёрдотельного ^{13}C ЯМР).

Установленный факт отсутствия sp^2 -углерода в частицах ДНА согласуется с опубликованными работами, авторы которых утверждают, что поверхностный слой наноалмазных частиц содержит более чем 99% атомов углерода в состоянии sp^3 -гибридизации и что в частицах обнаруживаются две алмазные фазы – кристаллическая и нарушенная.

Наличие азота в частице наноалмаза является доказанным фактом. В коммерческих образцах ДНА содержание азота сильно различается и может достигать 4,5 масс. %. При этом его общее содержание только немного снижается после высокотемпературной обработки. Но долгое время вопрос о том, где и как в алмазных частицах локализован азот, оставался дискуссионным. Так, некоторые авторы считают, что азот входит только в состав поверхностного слоя алмазных кластеров, тогда как другие исследователи высказывают предположение, что частица наноалмаза полая и весь азот находится во внутренней полости частицы или в объёме частиц в виде различных примесных центров; другие учёные на основании косвенных данных утверждают, что азот равномерно распределён по объёму частицы.

Полученные в специальных экспериментах результаты свидетельствуют о том, что азот находится в ДНА как в виде азотсодержащих поверхностных функциональных групп, так и в объёме частицы. Действительно, на поверхности коммерческого ДНА, согласно полученным ИК спектрам, были

обнаружены нитратные и другие азотсодержащие группы, а после восстановительной обработки образца этих групп на поверхности ДНА уже нет. При этом в частице ДНА азот остается. Но находится он в нарушенной углеродной оболочке или входит в состав кристаллического алмазного ядра? Ответ на этот вопрос был получен в эксперименте по ступенчатому окислению ДНА кислородом с одновременным масс-спектральным анализом газовой фазы. В этом эксперименте был использован хлорированный НА с узким распределением агрегатов по размеру (с максимумом 70 нм). Симбатная зависимость выхода диоксида углерода и азота при окислении ДНА (рис. 3) практически до полного окисления навески свидетельствует, что азот равномерно распределён по всему объёму частицы НА.

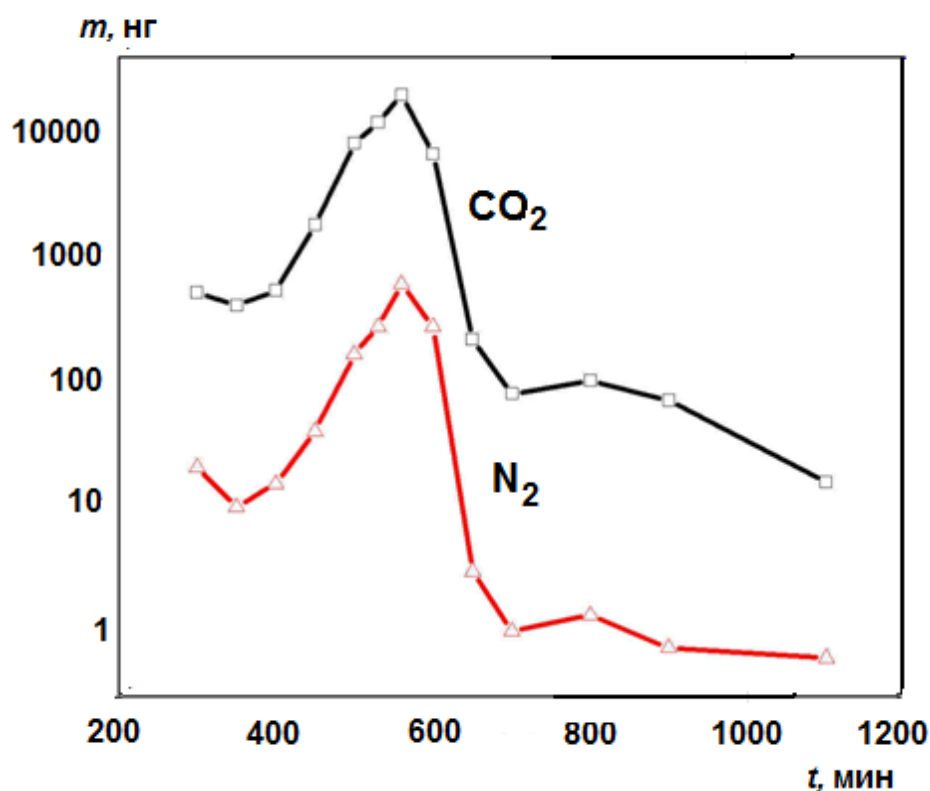


Рисунок 3. Зависимость выделения CO₂ и N₂ от температуры ступенчатого окисления ДНА (выдержка образца в течение 30 мин при каждой температуре).

Наличие на поверхности частиц ДНА функциональных групп — неотъемлемое их свойство, которое изучено с помощью различных физико-

химических и химических методов и у большинства ученых не вызывает сомнений. Оно широко используется для направленного модифицирования ДНА. Тем не менее, некоторые исследователи высказывают сомнения в существовании функционального покрова на ДНА. Так, например, японский учёный Е. Осава [4] пишет: «*Finally, we must note that our previous belief that the highly polar nature of DN primary particles was caused by the presence of polar functional groups like COOH and OH on the surface was probably wrong. Infrared evidence for the existence of COOH and OH groups are weak and there is no chemical proof like alkaline titration for the existence of COOH groups. Ji et al. have long proved, by means of in situ infrared spectra of heated agglutinates powder, that OH groups originate from the absorbed water. We are now very sure that there is no C–OH group on the surface of SNBD: all OH vibrations stem from the hydration water. The interpretation of V-potential in SNBD (positive when washed with acid and negative when washed with alkali or ammonia) should be reconsidered*».

Это утверждение следует отнести к заблуждениям, поскольку оно находится в противоречии с данными, полученными многочисленными исследователями при изучении физико-химических характеристик ДНА и его химических превращений. Так, например, в ИК спектрах ДНА после обработки водородом при 800 °С (рис. 4) всегда проявляется четкая полоса поглощения изолированных групп О–Н, которые могут принадлежать только наноалмазу, но никак не адсорбированной воде.

Также из приведенных на рисунке спектров следует, что упомянутая обработка приводит к значительному уменьшению интенсивности полосы поглощения адсорбированной воды и резкому увеличению интенсивности полос поглощения гидридных групп. Это однозначно свидетельствует об изменении химического состояния поверхности ДНА, вызванного обработкой.

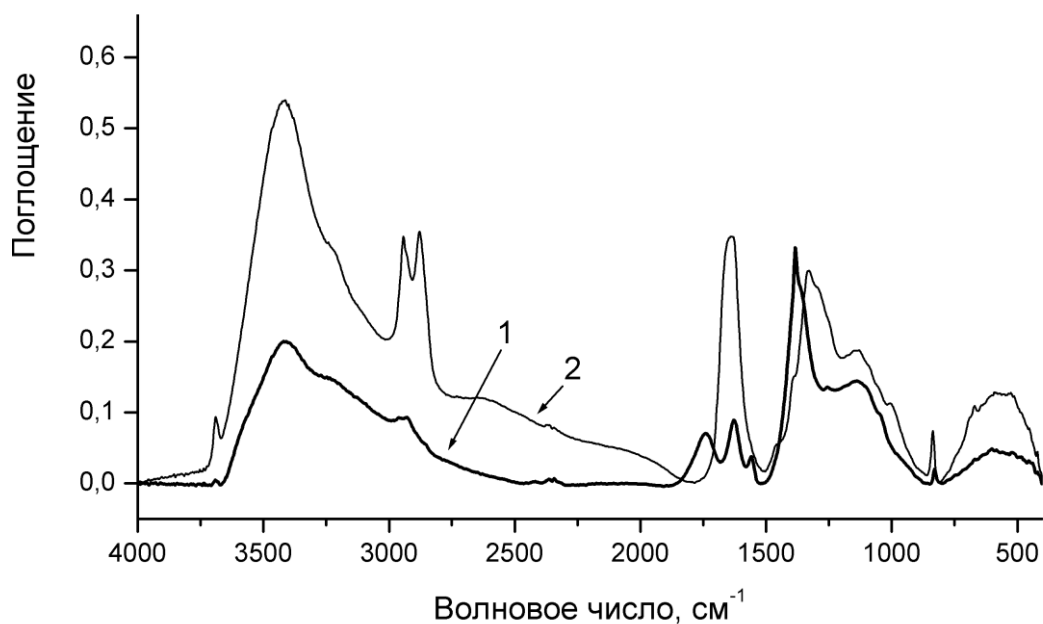


Рисунок 4. ИК спектры поглощения ДНА (торговая марка УДА-СФ ФГУП СКТБ «Технолог», Санкт-Петербург): 1- коммерческого без обработки, 2 - после обработки водородом при 800 °С в течение 5 ч (спектры зарегистрированы в идентичных условиях).

Успешное проведение разнообразных химических реакций с ДНА также обеспечено именно наличием на его поверхности функциональных групп [5]. Но об этом речь пойдет ниже.

1.3. Является ли детонационный алмаз наноматериалом?

Полученный детонационным синтезом алмаз первоначально назвали ультрадисперсным, а по мере изучения его стали называть наноалмазом. Рассмотрим, насколько это корректно. Ведь применение термина «наночастица» обусловлено не только её размером. Оно связано с тем, что при малом размере частицы появляются новые свойства, которыми данное вещество в массивном состоянии не обладает. Этот размер может значительно отличаться как для разных веществ, так и при рассмотрении различных свойств одного и того же вещества. Как правило, это значение размера не превышает 100 нм, и в настоящее время большинство исследователей

используют эту величину как границу максимального размера наночастиц. Необходимо отметить, что у некоторых веществ многие свойства претерпевают наибольшие изменения при уменьшении размеров частиц до 5-10 нм.

А как обстоит дело в случае детонационного алмаза? Ультрадисперсный алмаз может быть получен, как и всякое твёрдое тело, двумя путями: диспергированием *bulk*-алмаза (т.е. «сверху вниз») и конденсацией, т.е. синтезом алмаза из молекул прекурсоров («снизу вверх»). Будет ли это одно и то же?

Сравним частицы алмаза одного размера, например, 50 нм. В случае детонационного алмаза мы будем иметь 50-нанометровые агрегаты из первичных частиц сферической формы размером в единицы нанометров, а величина площади удельной поверхности будет превосходить 300 м²/г. Кроме того, первичные частицы, образующие агрегаты, имеют трехслойную структуру и содержат большое количества поверхностных функциональных групп, о чем шла речь выше. В случае же «дроблёного алмаза» (синтетического или природного) частицы будут монолитными осколками неправильной формы, с острыми краями и вершинами, а величина удельной поверхности таких образцов равна всего 55 м²/г, т.е. она соизмерима с геометрической поверхностью алмазных осколков (для алмазных кубиков с ребром 50 нм расчёт дает величину 33 м²/г). Это свидетельствует о том, что рассматриваемые образцы должны иметь разные свойства.

Действительно, у детонационного ультрадисперсного алмаза наиболее сильно проявляется влияние химического состояния поверхности частиц на многие его физико-химические свойства. Так, было обнаружено, что сорбция малых количеств воды на поверхности порошков детонационного алмаза вызывает сильное увеличение её диэлектрической проницаемости. Другой пример – механизм обработки поверхностей с использованием паст на основе

детонационного алмаза не абразивный, а механохимический – твёрдые частицы способствуют активации и локализации химических реакций на поверхности обрабатываемых твёрдых поверхностей и удалению продуктов химических реакций в наномасштабе. В результате образуется зеркальная гладкая поверхность материалов с субнаношероховатым рельефом, не содержащая микро- и нанопарапин, ямок, участков травления и других микродефектов.

Поэтому при использовании детонационного алмаза должны приниматься во внимание как свойства, характерные для алмазного ядра (химическая инертность, механическая прочность, биосовместимость), так и свойства, обусловленные наличием поверхностного слоя функциональных групп, которые могут вступать в реакции, подобно функциональным группам в обычных органических соединениях. В основе же использования порошка «дроблёного» алмаза лежат многие физико-химические свойства массивного алмаза, такие как механическая прочность твёрдость, теплопроводность, оптические и абразивные свойства.

Следовательно, термин «наноалмаз» в полной мере справедлив для алмаза, синтезируемого путем детонации ВВ. Это типичный «наноматериал», образованный первичными частицами со средним размером 4-6 нм.

В связи с этим интересно сравнить ДНА с органическими молекулами ряда адамантана, углеродный каркас которого аналогичен структурным элементам кристаллической решетки алмаза. Впервые такой подход был использован в 1993 г., когда исследователи выделили коллоидные алмазы, которые в дальнейшем и стали называть наноалмазами. В табл. 1 приведены генеалогические ряды соединений, получаемых при поликонденсации простых органических соединений.

Таблица 1. Генеалогические ряды продуктов алмазной поликонденсации с учётом изменений состава и размеров макромолекул.

Размер	Классы соединений			$C_{\text{общ}}/C_{\text{пов}}$
	углеводороды (C_nH_x)	спирты ($C_nO_xH_x$)	кетоны (C_nO_x)	
Молекулы				
3,5 Å	адамантан	тетраоксиадаматан	гексаоксоадаматан	1
<i>Конденсированные полиадамантаны с группами</i>				
< 1 нм	–Н	–ОН	=О	1,3÷13
Коллоидные частицы				
<i>Наноалмазы с функциональным покровом из групп</i>				
1÷10 ² нм	$C_{\text{алм.}}-H$	$C_{\text{алм.}}-OH$	$C_{\text{алм.}}=O$	13÷10 ³
Кристаллы				
<i>Микрокристаллы алмаза с покровом из групп</i>				
0.1÷10 ² МКМ	$C_{\text{алм.}}-H$	$C_{\text{алм.}}-OH$	$C_{\text{алм.}}=O$	10 ³ ÷10 ⁶
<i>Макрокристаллы алмаза с покровом из групп</i>				
>0,1 мм	$C_{\text{алм.}}-H$	$C_{\text{алм.}}-OH$	$C_{\text{алм.}}=O$	>10 ⁶

По размеру частиц и доле поверхностных атомов в общем числе атомов углерода в частице ($C_{\text{пов}}/C_{\text{общ}} = 7 \cdot 10^{-2} \div 1 \cdot 10^{-3}$) ДНА является промежуточным между молекулярными структурами органических соединений разных классов и кристаллами алмаза, т. е. практически является коллоидным состоянием алмазного вещества. В отличие от крупных кристаллов, ДНА имеет развитую поверхность, поэтому представляет собой особый тип алмазного материала, у которого свойства определяются химическим состоянием его поверхности. Особенность этого материала заключается в том, что в нём сочетается

механическая, термическая, радиационная и химическая стойкость алмаза с лабильностью функционального покрова поверхности.

Таким образом, из вышеизложенного следует, что химическое состояние поверхности оказывает решающее влияние на свойства ДНА материалов.

1.4. Зачем нужно химически модифицировать поверхность детонационного наноалмаза?

Детонационный наноалмаз привлекателен для применения в различных областях науки и техники. В основном его используют для получения электрохимических и химических покрытий, в качестве присадок к моторным маслам и смазкам, добавок к полимерам и резинам, в пастах для финишного полирования, а также как сырье для получения новых композиционных и полупроводниковых материалов. В последнее время интерес к применению ДНА все более смещается в область биологии и медицины. Одним из перспективных ускоренно развивающихся направлений в фармакологии, является использование ДНА в качестве носителя в системах доставки лекарственных веществ.

Однако широкое применение ДНА сдерживается из-за невоспроизводимости и нестабильности его физико-химических характеристик, которые к тому же отличаются у наноалмазов от разных производителей. Ведь наноалмаз – это материал, свойства которого в наибольшей степени, чем у других алмазных материалов, определяются химией его поверхности. Поэтому частично решить проблему получения наноалмазов с заранее заданными и воспроизводимыми поверхностными свойствами позволяет их химическое модифицирование.

Прежде, чем обсуждать химическое модифицирование поверхности ДНА, стоит остановиться на используемой в данном тексте терминологии.

Химическое модифицирование поверхности наноалмаза – это химические превращения поверхностных функциональных групп, не

затрагивающие алмазное ядро. Если это превращение связано только с изменением природы поверхностных функциональных групп, часто говорят о *функционализации* ДНА. Если же превращение происходит в результате химической реакции поверхностных функциональных групп с различными соединениями, говорят о *ковалентной прививке*. В зарубежной научной литературе термин «*функционализация*» объединяет в себя как получение определённых функциональных групп, так и ковалентную прививку веществ и по смыслу аналогичен «*химическому модифицированию*». В результате ковалентной прививки на поверхности образуется ***привитый слой***, т.е. совокупность функциональных групп и/или соединений, ковалентно закреплённых на поверхности. Его составляющими элементами являются собственно привитые молекулы, часть остова носителя и остаточные структурные группы поверхности. ***Поверхностная концентрация привитых молекул***, или ***плотность прививки*** – параметр, характеризующий количество вещества, закреплённого на поверхности образца ДНА. Эту концентрацию принято измерять в количестве привитых групп на 1 нм^2 поверхности. Возможно модифицирование поверхности ДНА и в результате адсорбции на ней различных веществ, т.е. ***адсорбционная иммобилизация***.

Итак, химическое модифицирование поверхности – это изменение химического состояния поверхности, оно позволяет направленно изменять физико-химические свойства поверхности и получать функциональные материалы с требуемыми свойствами. Например, химическая прививка органических молекул к поверхности оксидных материалов, в частности кремнезёма, позволяет получать эффективные сорбенты для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Так, на химически модифицированных кремнезёмах выполняется до 90% всех анализов методом ВЭЖХ. Химическое модифицирование ДНА дает возможность целенаправленно изменять не только его физико-химические свойства, но и

реакционную способность поверхности. Оно может привести к созданию новых перспективных материалов, которые будут сочетать уникальные свойства алмаза и специфические свойства привитого химического соединения, расширяя таким путем сферу практического применения ДНА.

Как и для любых углеродных наночастиц, для ДНА характерна высокая доля поверхностных атомов в общем числе атомов углерода в частице. Так, при среднем диаметре частицы ДНА 4,2 нм доля поверхностных атомов углерода составляет ~15%. Поскольку практически все эти атомы находятся в состоянии, sp^3 -гибридизации, то для ДНА характерно и большое количество функциональных групп на поверхности частиц, что выгодно отличает ДНА от других форм наноуглерода (рис. 5).

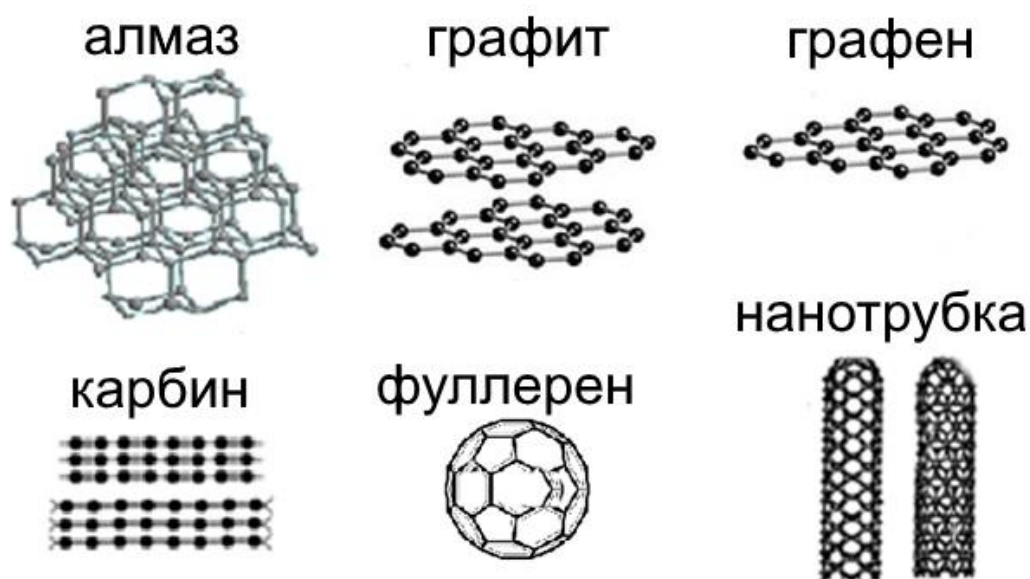


Рисунок 5. Структура углеродных наночастиц.

В аллотропах углерода за исключением алмаза из-за особенностей их структуры только часть поверхностных атомов связана с функциональными группами. Так, базальная грань графита химически инертна – функциональные группы могут локализоваться только на поверхности призматических граней. В углеродных нанотрубках (УНТ) функциональные группы находятся на открытом конце трубок; функционализация и

химическое модифицирование УНТ приводит к разрыву двойных C=C связей на поверхности к нарушению углеродной структуры. У алмаза же все его поверхностные атомы могут быть связаны с функциональными группами. Следовательно, только в случае наноалмаза в химическом модифицировании могут участвовать все поверхностные атомы углерода, причём процесс модифицирования не приведёт к нарушению кристаллической структуры частиц.

II. МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА

Высокая концентрация и разнообразие природы функциональных групп ДНА позволяет использовать широкий спектр химических реакций для изменения химического состояния поверхности наноалмазных частиц. Важно, что при проведении химических реакций с поверхностными группами не затрагиваются атомы углерода нарушенной оболочки и ядра ДНА.

Как правило, ДНА от разных производителей имеют различные свойства из-за различий в сырье, условиях синтеза и применяемых методов очистки. Поэтому различны и их характеристики, а результаты исследований, проводимых с ДНА, не всегда воспроизводимы (эффекты физико-химической и бионезквивалентности). Поверхность коммерческих наноалмазных материалов в нативном состоянии всегда покрыта слоем функциональных групп, в первую очередь, кислородсодержащих (карбокисильные, кетонные, спиртовые, ангидридные и др.), образовавшихся за счёт насыщения свободных валентностей поверхностных атомов углерода во время их синтеза и последующих обработок.

Была продемонстрирована возможность термодесорбционной масс-спектрометрии как аналитического метода исследования химии поверхности ДНА. С помощью этого метода установлено, что марки ДНА различаются в основном концентрацией, составом и структурой поверхностных функциональных групп, которые разлагаются с образованием летучих продуктов в разных температурных интервалах. Температурные профили летучих продуктов разложения, измеряемые методом термодесорбционной масс-спектрометрии, можно рассматривать как «химические паспорта» наноалмазов, содержащие информацию об их индивидуальных особенностях,

а также об изменениях функционального поверхностного покрова наночастиц в результате химического модифицирования.

Наиболее удобный для практического использования и поэтому чаще всего используемый метод изучения функционального состава поверхности – ИК спектроскопия в разных её вариантах. Однако этот метод не даёт возможности получить количественные результаты, а лишь только сравнительные. Поэтому у некоторых учёных данные, полученные методом ИК спектроскопии, вызывают сомнения (см. выше).

В связи с этим обстоятельством стоит остановиться на исследованиях, специально посвящённых воспроизводимости ИК спектроскопических данных. Так, на широкой выборке образцов коммерческих и химически модифицированных ДНА показано, что условия изучения порошков ДНА при помощи ИК спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в области $7000-650\text{ см}^{-1}$ обеспечивают воспроизводимые и характерные спектры, на основании которых возможна достоверная идентификация большинства характеристических полос поглощения ДНА. При этом авторы работы делают вывод: *«Таким образом, можно с большой долей уверенности сказать, что ИК спектроскопия ...может служить простым, эффективным и, главное надёжным, методом паспортизации различных марок наноалмазов...»* [6].

Следует отметить, что именно с помощью метода ИК спектроскопии проверено предположение о том, что функциональный состав поверхности агрегатов разного размера может различаться. Для эксперимента был взят ДНА марки «Реал-Дзержинск» (Россия). Исходный образец ДНА был фракционирован и зарегистрированы ИК спектры полученных фракций исходного ДНА (осадка после центрифугирования в течение 1, 6 и 720 мин) и высушенной надосадочной жидкости. Установлено, что качественных и существенных количественных отличий между спектрами нет. Следовательно,

во-первых, различия в составе поверхностных групп для агрегатов разного размера минимальны, во-вторых, дисперсность образцов наноалмазов не оказывает принципиального влияния на регистрируемые спектры. Для подтверждения природы полос при 3405 см^{-1} и 1635 см^{-1} , относящихся к колебаниям адсорбированной воды, был проведен эксперимент по нагреву образца ДНА с одновременной регистрацией ИК спектров. Было установлено, что нагревание образцов ведёт к уменьшению этих пиков, вплоть до их полного исчезновения.

Согласно *остовой гипотезе*, высказанной В.Б. Алесковским [7], ковалентный кристалл, каковым и является частица ДНА можно рассматривать как гигантскую молекулу (*надмолекулу*), которая имеет две части: внутреннюю (остов) и внешнюю (набор тех или иных функциональных групп). Масса такой надмолекулы огромна, и такая молекула обладает поверхностью. Обе части надмолекулы связаны друг с другом химическими связями. Соотношение их масс зависит от дисперсности частиц твёрдого тела: масса функциональных групп исчезающе мала у довольно крупных частиц, а у наночастиц становится соизмеримой с массой остова, что хорошо иллюстрирует табл. 1. Функциональные группы на поверхности наноалмаза, как и на поверхности других твёрдых тел, можно окислить, восстановить, разрушить при нагревании, обменять целиком или их отдельные фрагменты на другие, удалить вместе с атомами углерода (нарушив при этом поверхностную структуру и соотношение sp^3 - и sp^2 -атомов). Методом химической сборки (ковалентной прививки) к ним можно присоединить различные органические и неорганические молекулы. Но функциональные группы всегда есть на поверхности ДНА, также как и на поверхности других алмазных материалов, и поэтому он может вступать в реакции, характерные для органических соединений, что приводит к химическому модифицированию его.

II.1. Изменение функционального покрова поверхности детонационного наноалмаза

Изменение физико-химических свойств поверхности кристаллов алмаза вообще и особенно алмазных микро- и субмикро-порошков в результате различного вида обработок интересовало учёных давно. С появлением ДНА химическое модифицирование его поверхности используется не только для изменения его физико-химических свойств, но и для последующей прививки целевых соединений.

Следует отметить, что химическое модифицирование поверхности ДНА в отличие от модифицирования оксидных, металлических и иных неуглеродных поверхностей имеет некоторые особенности. Во-первых, поверхность коммерческого ДНА всегда полифункциональна (см., например, рис. 1 и 4). Поэтому для наиболее эффективного модифицирования необходимо создание на поверхности ДНА, по возможности, монофункционального покрова, т.е. необходимо создать поверхность с каким-либо единственным типом функциональных групп.

Наиболее удобными способами создания монофункциональной поверхности наноалмаза, согласно большинству литературных данных, считаются её восстановление (гидрирование) и окисление.

II.1.1. Восстановление

Известно несколько способов восстановления поверхности ДНА. Это, прежде всего, высокотемпературная обработка водородом или водородной плазмой. Также используют взаимодействие с различными восстановителями, например, такими как диборан (B_2H_6), алюмогидрид лития ($LiAlH_4$). Эти восстановители используют для восстановления кислородсодержащих групп на поверхности ДНА до гидроксильных, т.е. для получения гидроксильной поверхности.

Высокотемпературная обработка водородом (гидрирование), представляет собой один из наиболее удобных и распространённых способов унифицирования исходной поверхности ДНА. Одна из первых работ по газофазной обработке частиц ДНА водородом была выполнена В.Ф. Локтевым с соавт. [8]. Обычно гидрирование ДНА проводят посредством обработки его поверхности газообразным водородом при 1073-1173 К в течение 1-5 ч. В ходе восстановительной обработки происходит образование новых С–Н групп на поверхности, преимущественно в результате деструкции и восстановления кислородсодержащих групп, что показано методами ИК спектроскопии диффузного отражения (см. рис. 4), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Описанные в литературе варианты метода обработки алмаза микроволновой водородной плазмой более трудоёмки и сложны в техническом исполнении. Однако при значительно меньшем времени проведения процесса (~20-30 мин) метод имеет ту же эффективность, что и обычная высокотемпературная обработка водородом.

Согласно большинству литературных источников и высокотемпературная обработка ДНА водородом, и его восстановление с помощью водородной плазмы позволяют получить покрытую гидридными группами поверхность, подготовленную к дальнейшим реакциям. Однако, было показано (ИК спектры приведены на рис. 4), что после высокотемпературной обработки поверхности ДНА водородом в указанных выше условиях не все кислородсодержащие группы восстанавливаются, а получается бифункциональная поверхность (рис. 6), на которой есть как –Н, так и –ОН группы.

Кроме ИК спектров, доказательства наличия –ОН групп на поверхности гидрированного ДНА получены и путем проведения химических реакций, идущих с этими функциональными группами. Таким образом, и высокотемпературная водородная обработка алмаза, и его восстановление с

помощью водородной плазмы, согласно литературным данным, позволяют получить унифицированную поверхность, подготовленную к дальнейшим реакциям.

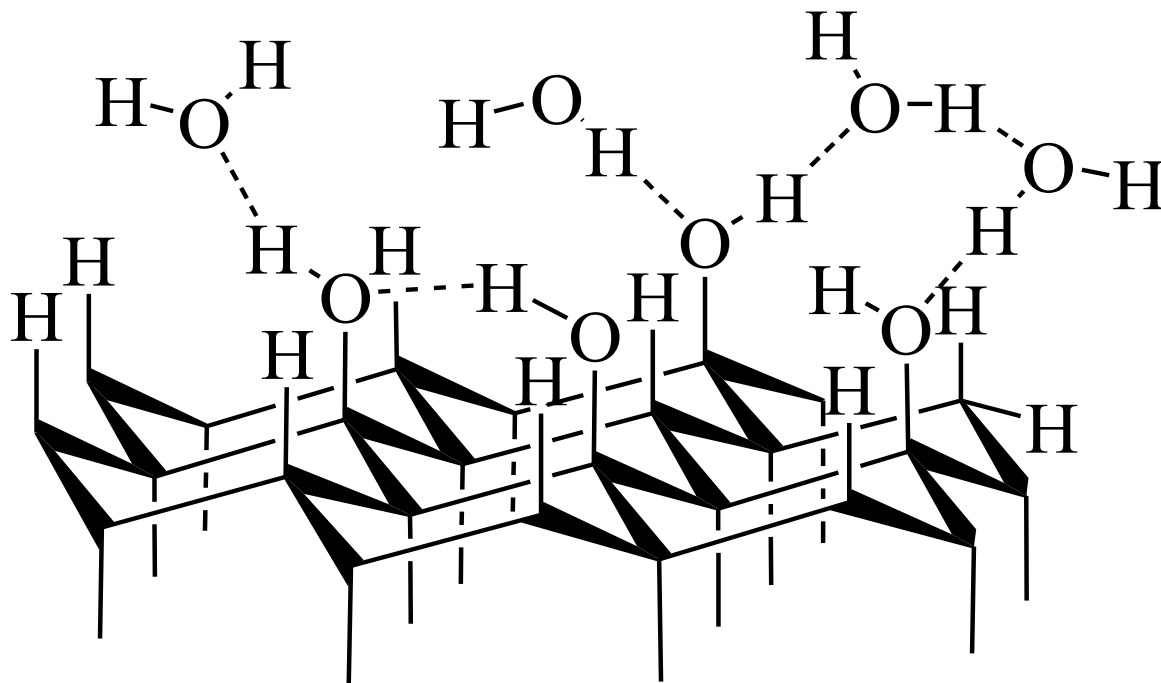


Рисунок 6. Схематическое изображение поверхности ДНА после высокотемпературной обработки водородом.

Стоит особо остановиться на исследованиях, авторы которых впервые методом термической активации трития синтезировали ДНА с введенным на его поверхность тритием. [³H] ДНА имеет такие же химические свойства, что и гидрированный алмаз, но благодаря радиоактивной метке его можно использовать в биомедицинских исследованиях, например, для изучения распределения в организме экспериментальных животных. Установлено, что эффективность мечения ДНА повышается при использовании гидрированного ДНА, а также за счёт увеличения доступной для мечения поверхности путем предварительной дезагрегации частиц ДНА.

II.1.2. Окисление

Окисленная поверхность ДНА представляет интерес как сама по себе, так и как матрица для проведения на ней различных реакций. Иногда окисление используют для дополнительной очистки поверхности наноалмаза. Окисление алмазной поверхности можно проводить как в жидкой, так и в газовой фазе.

Жидкофазное окисление наноалмаза. Кислородсодержащие группы, и прежде всего – карбоксильные, на поверхности ДНА синтезируют обработкой его целым рядом жидкофазных окислителей. Этот процесс жёсткого окисления может приводить к потерям алмазного углерода и уменьшению размера алмазного ядра. Окисление проводят с помощью кислот-окислителей или их смесей. Используют концентрированные кислоты HClO_4 , HNO_3 , H_2SO_4 . Также используют так называемую «пиранью» – смесь серной кислоты и перекиси водорода, или смесь концентрированных серной и азотной кислот (3:1 или иное).

Титрование окисленных ДНА раствором NaOH показало, что жидкофазно окисленная поверхность имеет кислые свойства, причём концентрация протоногенных групп меняется в зависимости от условий обработки от 0,34 до 2,52 мг-экв./м². Это указывает на присутствие сильнокислых поверхностных групп, вероятнее всего – карбоксильных. Сопоставление количества кислотных центров на поверхности алмаза, определённого методом титрования раствором гидрокарбоната натрия, с количеством групп, вступивших в реакцию с ацилхлоридом и тионилхлоридом свидетельствует о наличии на поверхности кислотных групп разной силы.

Химико-аналитические исследования показали, что окисленный алмаз содержит карбоксильные, карбонильные, гидроксильные, эфирные и другие кислородсодержащие группы. Это подтверждается характерными полосами в

ИК спектрах поглощения (полоса в области $1730-1760\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о присутствии на поверхности карбонильных, а в области $1270-1120\text{ см}^{-1}$ – эфирных групп).

Более информативным методом, позволяющим обнаружить и конкретизировать формы связи кислорода с поверхностью алмаза, является рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Взаимодействие алмаза с различными окислительными реагентами приводит к существенному увеличению концентрации кислорода, при этом рассматриваемые реагенты избирательно воздействуют на поверхность. Так, например, расщепление линии $O\ 1s$ в случае $\{100\}$ поверхности алмаза позволяет заключить, что на этой поверхности присутствуют, по крайней мере, два типа кислородсодержащих групп: карбонильные и эфироподобные.

Заметим, что к результатам анализа ДНА методом РФЭС следует относиться с осторожностью: глубина анализа поверхности этим методом не превышает 5 нм, тогда как средний диаметр первичных частиц – 4-6 нм. Таким образом, метод РФЭС «видит» как поверхность, так и часть объёма частиц

Газофазное окисление наноалмаза проводят чистым кислородом, воздухом, либо обработкой в аргоне, содержащим примесь кислорода. Также известны работы по окислению ДНА озоном. В зависимости от природы окислителя и температуры обработки набор кислородсодержащих функциональных групп может меняться.

При газофазном окислении ДНА воздухом в динамическом режиме (условия ДТА-ДТГ) наблюдаются эндотермический и экзотермические эффекты, которые обусловлены десорбцией адсорбированных газов, воды и других летучих примесей, деструкцией поверхностных функциональных групп и газификацией нарушенной углеродной оболочки на поверхности алмазного ядра. Затем начинается взаимодействие алмазного ядра частицы

наноалмаза с кислородом воздуха, которое заканчивается полным сгоранием ДНА.

ИК спектры поглощения газофазно окисленного ДНА в сопоставлении со спектрами коммерческого и гидрированного представлены на рис. 7. Функциональный покров алмазных частиц в исходном ДНА был сформирован в процессе промышленной очистки его разбавленной азотной кислотой. В его спектре поглощения (спектр 1) присутствует интенсивная полоса связанных водородными связями поверхностных гидроксильных групп и адсорбированной воды с широким максимумом при 3405 см^{-1} . В области валентных колебаний связей групп $C_{sp^3}\text{-H}$ ($2800\text{-}3000\text{ см}^{-1}$) наблюдаются малоинтенсивные полосы поглощения. Полоса 1737 см^{-1} обусловлена присутствием на поверхности карбонильных групп ($>C=O$). При 1617 см^{-1} наблюдаются деформационные колебания гидроксильных групп адсорбированной воды.

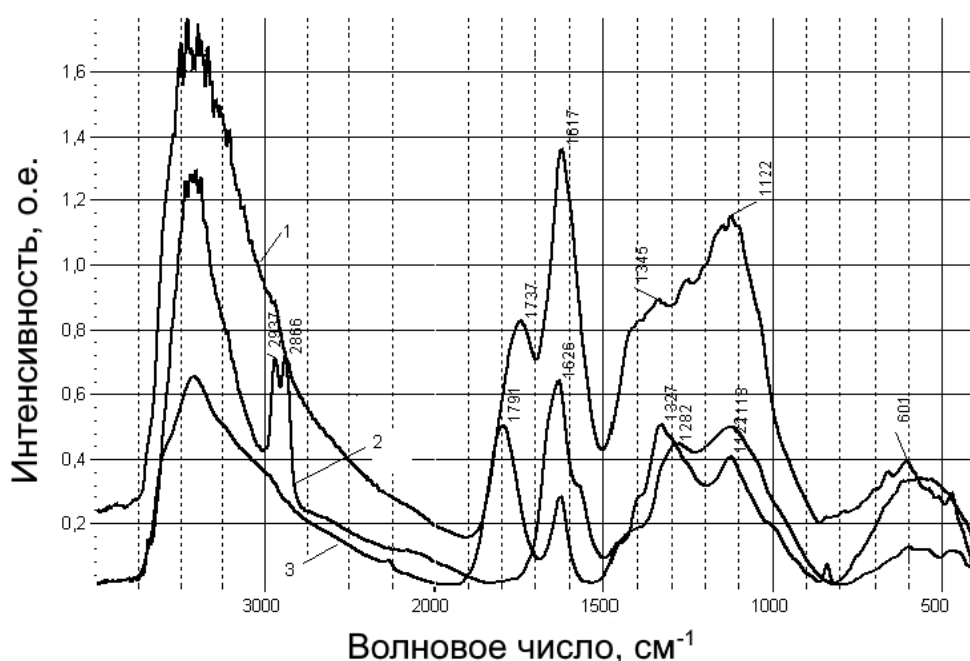


Рисунок 7. ИК спектры поглощения образцов ДНА (УДА-СТП ФГУП «СКТБ «Технолог», Россия): 1 – исходного; 2 – модифицированного водородом при $800\text{ }^\circ\text{C}$, 5 ч; 3 – модифицированного воздухом при $400\text{ }^\circ\text{C}$, 5 ч.

После обработки воздухом при 400 °С (спектр 3) полоса поглощения карбонильных групп значительно смещается в сторону больших волновых чисел (1791 см⁻¹), что свидетельствует об образовании мостиковых С–О–С связей, соседствующих с карбонильными группами. После обработки исходного ДНА водородом в ИК спектре (спектр 2) полностью исчезает полоса поглощения карбонильных групп, но появляются интенсивные полосы поглощения 2941 и 2877 см⁻¹, указывающие на образование новых С–Н связей при *sp*³-гибризованном атоме углерода. Считают, что полоса 2941 см⁻¹ соответствует С–Н на октаэдрической грани алмаза, а полоса 2877 см⁻¹ – на кубической грани алмаза.

Данные по влиянию условий окислительно-восстановительной обработки ДНА разных марок на концентрацию протоногенных поверхностных групп приведены в табл. 2.

Таблица 2. Содержание поверхностных протоногенных групп на образцах ДНА, подвергнутых обработке в различных условиях.

Марка ДНА, производитель	Режим обработки	Содержание групп, 10 ⁻⁴ моль/г
УДА, «Синтез взрывом», г. Бийск	коммерческий образец	5,48±0,15
	воздух, 400 °С, 2 ч	10,06±0,15
	воздух, 400 °С, 5 ч	14,67±0,15
	водород, 800 °С, 2 ч	7,35±0,15
	водород, 800 °С, 4 ч	6,89±0,15
УДА-СТП, ФГУП СКТЬ «Технолог», г. Санкт-Петербург	коммерческий образец	3,2±0,1
	водород, 800 °С, 5 ч	0,2±0,1
	воздух, 400 °С, 5 ч	9,9±0,1

Иногда газофазное окисление используют для дополнительной очистки коммерческих ДНА. Например, ДНА «водного» синтеза РФЯЦ-ВНИИТФ (Снежинск, Россия), очищенные производителем от примесей с помощью

смеси $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, дополнительно очищают нагреванием на воздухе. Эта обработка с последующим диспергированием в воде (с использованием ультразвуковой установки высокой мощности) и многостадийного ультрацентрифугирования позволяет получить стабильные гидрозолы частиц ДНА.

Также возможно окисление ДНА озоном или воздушной плазмой. Однако эти процессы, хотя и идут при низких температурах, требуют специального оборудования. Функциональный же состав поверхности практически не отличается от состава поверхности, полученной при окислении воздухом, что подтверждено данными ИК спектроскопии.

II.1.3. Галогенирование

Полученная в результате гидрирования поверхность ДНА содержит группы C–H, которые отличаются низкой реакционной способностью, и поэтому для проведения на такой поверхности реакций ковалентной прививки требуется её активация. Один из способов активации поверхности ДНА–H заключается в галогенировании (хлорировании или фторировании), которые могут быть осуществлены различными методами. Кроме того, галогенирование поверхности ДНА проводят для получения материалов с гидрофобными свойствами, что имеет место в случае фторированных поверхностей. Как правило, фторированные алмазы или алмазы с привитыми перфторалкильными группами представляют собой конечные продукты, которые непосредственно используются в технике и технологии. Заметим, что процессы фторирования играют существенную роль в модифицировании различных углеродных материалов, позволяя создавать материалы с принципиально новыми физико-химическими свойствами.

Рассмотрим основные методы галогенирования алмазных материалов. Сразу стоит отметить, что подавляющее большинство работ относится к

процессам фторирования, либо введения перфторалкильных групп, и к процессам хлорирования, тогда как бромирование и, тем более, йодирование, в силу неустойчивости продуктов и трудностей реализации процессов, практически не исследовались.

Фторирование поверхности ДНА. Для фторирования ДНА, как и других алмазных материалов, могут быть использованы различные фторирующие агенты: молекулярный фтор, безводный фтористый водород, трифторид хлора, атомарный фтор, плазма CF_4 и других фторуглеродов.

Обычно фторирование проводят при повышенных температурах: 250-500 °С и часто ему предшествует обработка ДНА водородом при температурах 800-900 °С. При высокотемпературном фторировании наблюдается образование сложных смесей фторуглеродов в качестве побочных продуктов, что указывает на протекание процессов деструкции в поверхностном слое алмаза. При фторировании же при комнатной температуре образуется лишь фтористый водород.

Несмотря на разнообразие предложенных методов фторирования, только В.Н. Хабашеску и сотр. [9] предложили эффективный метод фторирования наноалмаза без предварительной высокотемпературной обработки водородом. Исходный ДНА нагревали в реакторе при 150-470 °С в течение 3-4 ч. Затем в реактор отдельно друг от друга подавали газообразные фтор и водород в соотношении 3:1; реакцию проводили в течение 48 ч. Использование небольшого количества водорода в данном процессе, как пишут авторы, необходимо для образования фтороводорода, катализирующего процесс фторирования. В ИК спектрах образцов после фторирования при 310 °С регистрируются лишь интенсивные полосы поглощения связей С-Ф. По мнению авторов, им удалось получить наноалмаз с практически монофункциональной фторированной поверхностью. Авторы показали, что

при фторировании ДНА при 150 °С продукт содержит 5,0, при 310 °С – 6,5, при 410 °С – 7,9, а при 470 °С – 8,6 ат. % фтора.

Фторирование алмаза с помощью микроволновой плазмы SF_4 проводят обычно при температурах 300-1000 °С, а для наноалмаза сообщается о возможности фторирования в условиях тлеющего разряда при комнатной температуре. Показано, что применение микроволновой плазмы SF_4 приводит к поверхностной концентрации фтора 0,71 ат/нм², тогда как применение смеси 98% SF_4 с 2% O_2 позволяет на порядок увеличить концентрацию фтора – до 7,4 ат/нм². При этом с помощью ЯМР-¹⁹F спектроскопии показано, что до 90% фтора принадлежит связям С–F, а 5-10% – CF_3 -группам. Также была установлена подвижность атомов фтора на поверхности алмаза и их неравномерное распределение по ней, что указывает на протекание фторирования преимущественно в местах дефектов поверхности.

Установлено также, что простой нагрев алмаза в атмосфере SF_4 вплоть до 1000 °С не приводит к фторированию поверхности: для протекания процесса необходимо создание плазмы. При этом предварительно восстановленный алмаз фторируется при значительно более низкой температуре, чем исходный. Однако количественных данных о содержании фтора в работе не приведено.

Проведены исследования по сопоставлению эффективности газофазного фторирования ДНА в зависимости от способа введения фтора. Фторирование молекулярным фтором при комнатной температуре и давлении ~ 50 кПа в течение 48 ч позволило ввести 12,5 ат. % фтора на поверхность ДНА, тогда как фторирование в плазме SF_6 при комнатной температуре и давлении ~ 133 Па в течение 2,5 ч – 14,5 ат. % фтора. После фторирования отмечалась заметная дезагрегация частиц порошка ДНА и то, что фторированный ДНА совершенно не смачивается водой. Полученная в этом случае степень введения фтора на

поверхность заметно превышает достигнутую (4-6 ат. % фтора) при использовании плазмы SF₆, полученной в условиях тлеющего разряда.

Хлорирование поверхности ДНА. Хлорированная поверхность алмаза чаще всего является промежуточным продуктом на пути к синтезу привитых поверхностных соединений. Наиболее распространённым хлорирующим агентом для алмазных материалов является молекулярный хлор, также применение находит и хлористый сульфурил. Хлорированию обычно подвергают предварительно гидрированную поверхность алмаза, процесс ведут в газовой фазе при фотоиницировании или повышенной температуре, либо в жидкой фазе (CHCl₃) с помощью сульфурилхлорида. Однако следует отметить, что упоминаемая в литературе температура газофазного хлорирования 850 °С вызывает серьёзные сомнения в возможности получения хлорированной поверхности, ведь рядом исследователей было показано, что хлорированная поверхность алмазных микропорошков стабильна лишь до ~300 °С. Тем не менее, в литературе приводятся сведения о содержании хлора в модифицированном образце на уровне 8 масс. %.

Отмечено, что оба способа инициирования (термический и фотохимический) при газофазном хлорировании приводят к одинаковым результатам. Следует отметить, что некоторые авторы проводили хлорирование при 425 °С и хлорированная поверхность была стабильна, что несколько противоречит данным предыдущей работы.

Жидкофазному хлорированию с помощью сульфурилхлорида подвергают только предварительно восстановленные алмазы, в качестве инициатора используют 2,2'-азобисизобутиронитрил. Реакцию обычно ведут при 50 °С в безводном хлороформе в атмосфере аргона в течение 8 ч. Данных о содержании хлора в ДНА после хлорирования авторы не приводят. Кроме того, не удалось зарегистрировать пик хлора (Cl 2p) в рентгенофотоэлектронных спектрах. Также следует отметить, что в

упомянутых работах, посвящённых хлорированию, указывается, что в ИК-спектрах диффузного отражения не регистрируются полосы поглощения C-Cl.

Нами была разработана методика жидкофазного хлорирования ДНА молекулярным хлором, растворённым в CCl_4 , при комнатной температуре. Для инициирования фотохимической реакции использовали облучение светом в видимом диапазоне. Максимальная поверхностная концентрация хлора, которую удалось достичь в указанных условиях, составляет 12 ат. %.

Описано хлорирование ДНА в плазме CCl_4 . Концентрация хлора на поверхности в этом случае оказалась 8,7 ат. %, что было значительно ниже, чем при жидкофазном хлорировании.

Бромирование поверхности ДНА. Данные по бромированию алмаза и тем более ДНА не многочисленны. Тем не менее, было осуществлено бромирование алмазного микропорошка молекулярным бромом в хлороформе при нагревании до $50\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 8 ч. Показано, что бромирование селективно для грани {100}.

Селективность бромирования алмаза была использована для получения дополнительной информации о природе C-N групп на поверхности гидрированного ДНА. Было предположено, что к бромированию по ионному механизму будет способна лишь октаэдрическая грань, атомы углерода на поверхности которой могут быть сравнены с третичными атомами углерода молекулы адамантана, кубическая же грань способна лишь к радикальному бромированию. Образец гидрированного ДНА был подвергнут ионному бромированию в условиях, в которых обычно проводят бромирование каркасных углеводов; в качестве катализатора был использован $AlBr_3$. Сравнение ИК спектров гидрированного и бромированного ДНА позволило провести отнесение полос поглощения в области $2800\text{-}3000\text{ см}^{-1}$ к $\equiv\text{C-N}$ или $>\text{CH}_2$ фрагментам, присутствующим на октаэдрической или кубической поверхности, соответственно. Другим важным результатом ионного

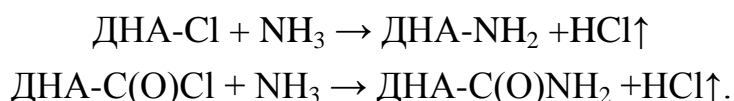
бромирования стало исчезновение полосы поглощения при 1330 см^{-1} в ИК спектре. Известно, что галогеноводороды в присутствии кислот Льюиса, а в случае третичных спиртов и в их отсутствие, способны замещать ОН-группы в спиртах на атом галогена. Поскольку при бромировании выделяется бромистый водород, то он легко замещает ОН-группы на бром, особенно в присутствии AlBr_3 . Таким образом, обнаруженный факт стал свидетельством наличия поверхностных гидроксильных групп и их доступности для реагентов.

Было проведено бромирование наноалмаза с помощью AlBr_3 . Показано, что ионное бромирование позволяет практически полностью заместить поверхностные спиртовые группы на атомы брома. Однако всегда остается проблема удаления использованного металлсодержащего катализатора, что при достаточно высокой величине $S_{\text{уд}}$ наноалмазов, может стать существенной проблемой.

II.1.4. Аминирование

Первичные аминогруппы на поверхности ДНА являются удобной для последующих превращений функцией. Следует обратить внимание на то, что в литературе ДНА с закреплёнными соединениями, содержащими концевую аминогруппу, часто также называют аминированными.

Согласно литературным данным, закономерности аминирования алмазных микропорошков и ДНА одинаковы. Обычно аминирование ДНА проводят газообразным аммиаком при повышенной температуре ($425\text{ }^\circ\text{C}$), используя заранее хлорированную поверхность ДНА:



Можно проводить аминирование ДНА с помощью аммиака и метиламина при комнатной температуре и облучении УФ-светом. При этом

показано, что температура процесса оказывает существенное влияние на химический состав поверхности (рис. 8).

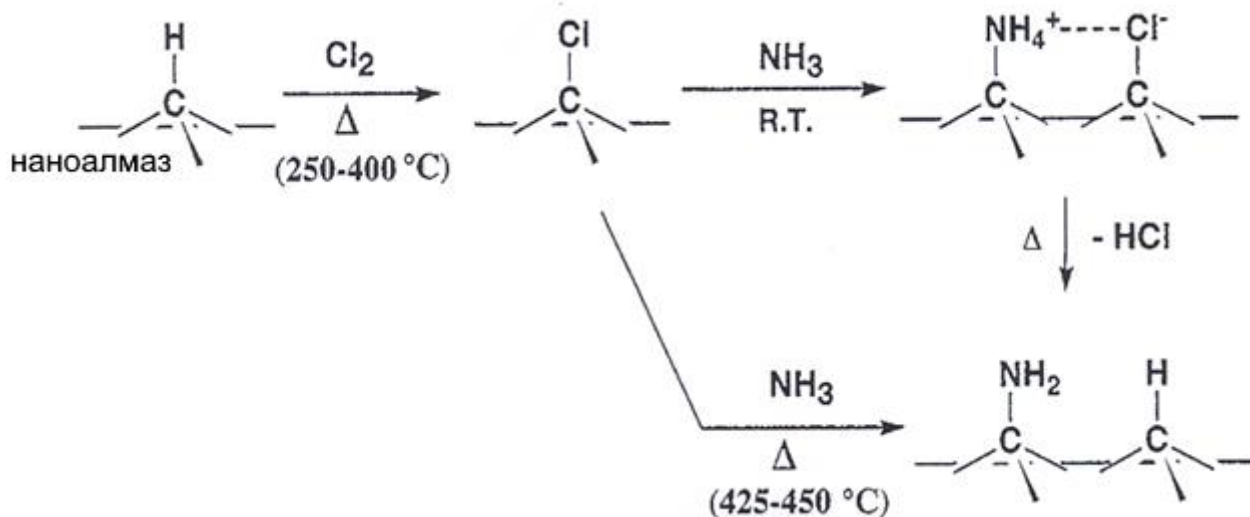


Рисунок 8. Схема аминирования хлорированной поверхности алмаза.

Так, при комнатной температуре происходит образование солей аммония, по-видимому, вследствие взаимодействия аммиака с адсорбированным HCl , несмотря на предпринятые меры по удалению продуктов после хлорирования. При увеличении температуры аминирования до $200\text{ }^\circ\text{C}$ регистрируются группы $>\text{C}=\text{NH}$ и $\equiv\text{C}-\text{NH}_2$; при $300\text{ }^\circ\text{C}$ на поверхности остаются лишь иминогруппы. При проведении аминирования при более жёстких условиях установлено влияние температуры на результат процесса: образование аммонийных групп на поверхности алмаза при комнатной температуре и аминогрупп при повышенных температурах, также отмечено образование нитрильных групп при проведении аминирования при $450\text{ }^\circ\text{C}$, что может быть вызвано дегидрированием группы $\equiv\text{C}-\text{NH}_2$. При этом подчеркивается, что полного замещения поверхностных функциональных групп ДНА на аминогруппы не достигается.

II.2. Ковалентная прививка молекул к поверхности детонационного наноалмаза

Исследования химического модифицирования ДНА методом ковалентной прививки начали интенсивно развиваться с начала нынешнего столетия, и к настоящему времени успехи в этом направлении впечатляют. Опубликовано множество оригинальных статей и обзоров. При этом, как следует из литературы, подходы к созданию на алмазной поверхности привитых слоёв одинаковы и для «bulk»-алмаза, и для ДНА. Поэтому авторы пособия сочли возможным ограничиться лишь обсуждением этих подходов и обобщенным рассмотрением полученных результатов, а больше внимания уделить выявленному влиянию химического модифицирования на свойства ДНА.

II.2.1. Реакции нуклеофильного замещения на поверхности наноалмаза

Логично, что предварительно галогенированную поверхность алмаза используют для модифицирования различными нуклеофилами. В литературе описаны методы модифицирования N-нуклеофилами (аммиак, этилендиамин, метиламин, *n*-бутиламин, этиловый эфир глицина и др.), C-нуклеофилами (ряд литийорганических соединений) и S-нуклеофилами (H₂S). Описаны реакции ковалентной прививки к гидроксильной поверхности ДНА, восстановленной алюмогидридом лития, к аминированной поверхности. Наиболее быстрыми темпами увеличивается число публикаций по ковалентной прививке биологически активных веществ (БАВ) к поверхности ДНА.

Реакции с N-нуклеофилами. В качестве N-нуклеофилов можно использовать, например, алкиламины. Так, модифицирование ДНА *n*-бутиламином проводили при комнатной температуре в атмосфере аргона. В

ИК спектре модифицированного образца были зарегистрированы полосы поглощения связей С–Н, в то время как характерных полос поглощения аминогруппы не наблюдалось. Для количественной оценки степени прививки модифицированный образец подвергли пиролизу, полученные вещества анализировали с помощью газовой хроматографии, что позволило сделать вывод о прививке *n*-бутиламина к поверхности алмаза.

Описан способ модифицирования поверхности стеклянной пластинки, предварительно обработанной аминопропилтриэтоксисиланом (АРТЕС), фторированными наноалмазами (рис. 9).

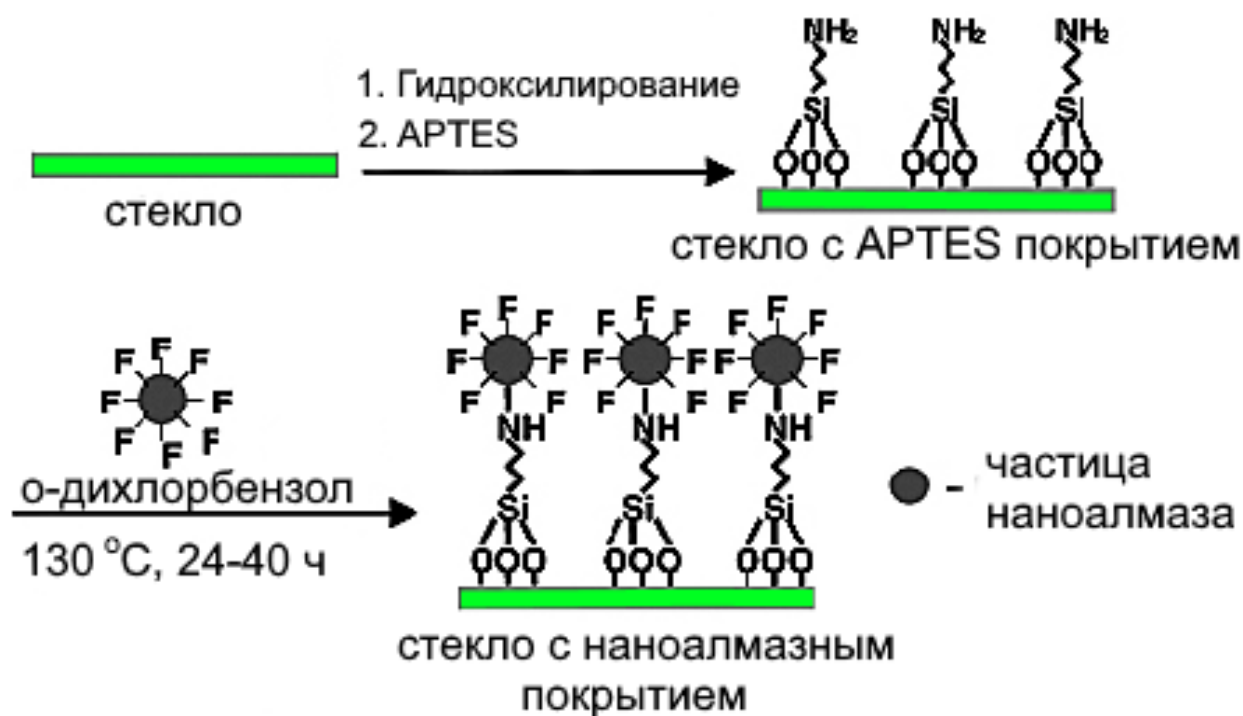


Рисунок 9. Схема реакции между аминированной стеклянной подложкой и фторированными частицами ДНА.

Как отмечают авторы приведенных результатов, размер привитых частиц ДНА (измерен с помощью атомно-силовой микроскопии) составлял 10-40 нм. Фактически, авторы получили систему «стекло – АРТЕС – ДНА F», где АРТЕС служил линкером для связи ДНА с поверхностью стекла. Наслаивание на полученную систему дополнительных порций фторированного наноалмаза

посредством образования новых слоёв с помощью диаминов, по мнению авторов, позволит использовать подобные материалы, например, для создания сенсоров и для получения различных защитных поверхностей.

Нами к поверхности фторированного ДНА ковалентно были привиты этилендиамин и гидрохлорид этилового эфира глицина. ИК спектры поглощения промытых и просушенных после аминирования порошков ДНА свидетельствуют о прививке указанных веществ к его поверхности.

С целью получения устойчивого в различных средах наноалмазного сорбента с гидрофобной поверхностью привили октадециламин к хлорированному пористому дисперсному алмазу ППД. Контроль за протеканием реакции вели с помощью метода ИК спектроскопии (рис. 10).

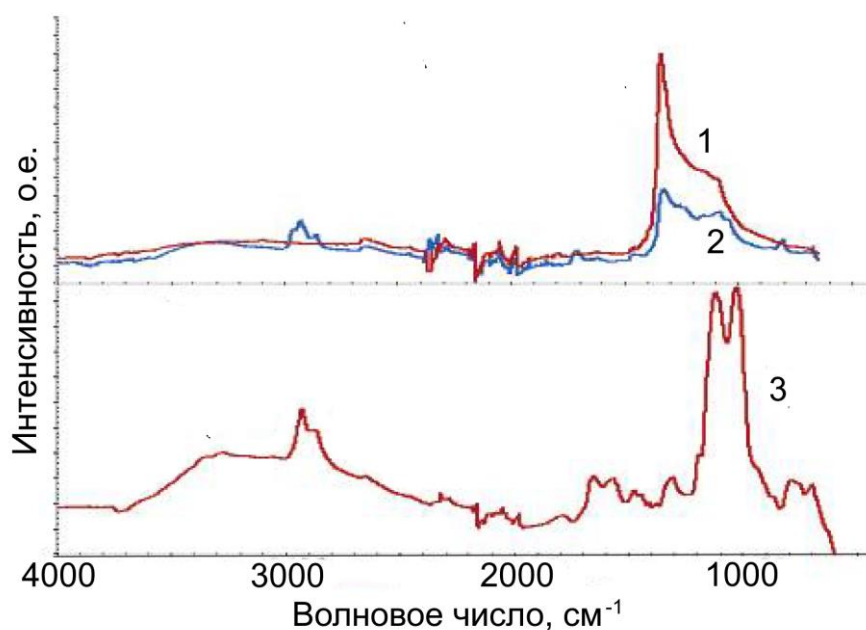


Рисунок 10. ИК спектры фторированного ДНА (1), после его реакции с гидразином (2) и АРТЕС (3) и гидразином (3).

Реакции с С-нуклеофилами. Наиболее используемыми реагентами для проведения этих реакций являются литийорганические соединения. Модифицированию такими соединениями (MeLi, *n*-BuLi, *sec*-BuLi, *t*-BuLi, *n*-HexLi) подвергают хлорированные и фторированные поверхности алмаза и наноалмаза. Модифицирование проводят в инертном растворителе (ТГФ,

гексан) при комнатной температуре в атмосфере инертного газа. По данным пиролитического эксперимента, удалось привить бутильные группы к ~6% поверхностных атомов углерода. Газохроматографический анализ продуктов пиролиза полученных образцов показал наличие метана, этана, пропана, пропена, *n*-бутана, изобутана. При аналогичном анализе исходного гидрированного образца не удалось зафиксировать даже метан.

В описанных выше условиях хлорированная поверхность ДНА и ППД хорошо алкилируется с помощью R-Li. О прививке судили по ИК спектрам модифицированных наноалмазов (рис. 10 и 11), в которых чётко прослеживается увеличение интенсивности полос поглощения в области 2800-3000 см^{-1} , где проявляются валентные колебания связей $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$.

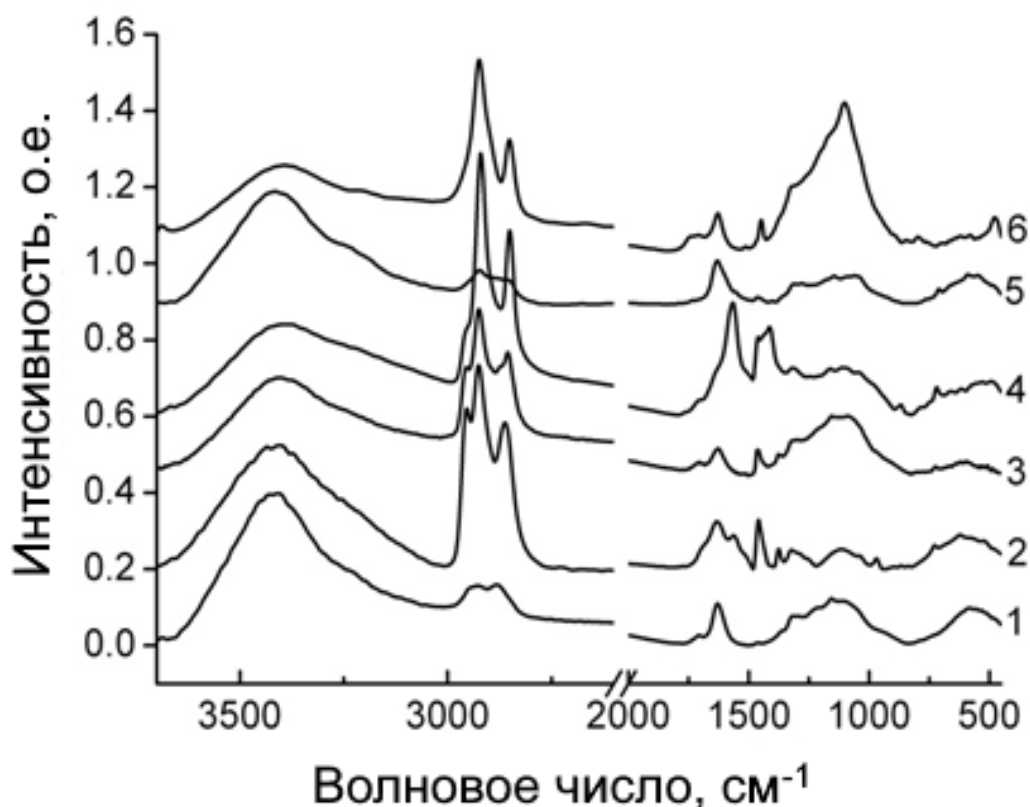


Рисунок 10. ИК спектры образцов ДНА с привитыми алкильными радикалами: 1 – CH_3 , 2 – *n*- C_4H_9 , 3 – *n*- C_6H_{13} , 4 – *n*- $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$, 5 – *n*- $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$, 6 – *cyc*- C_6H_{11} .

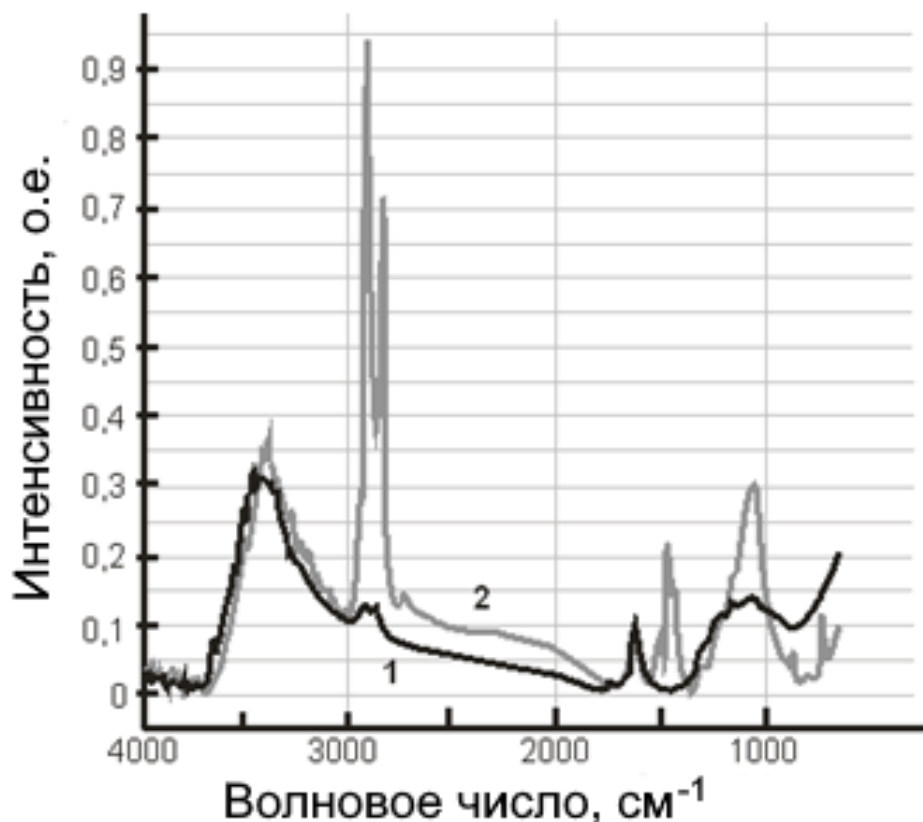


Рисунок 11. ИК спектры ППД: 1 – исходного, 2 – с привитым слоем гексадецильных радикалов.

Реакции с S-нуклеофилами. Изучено модифицирование восстановленной и хлорированной алмазной поверхности с помощью сероводорода. Модифицирование проводили при пониженном давлении и при УФ облучении в течение 0,5 ч. В обоих случаях было зарегистрировано появление полос поглощения при 2970 см^{-1} , которые были идентифицированы как валентные колебания S–H. Однако, это вызывает серьёзные сомнения, так как обычно полосы поглощения групп S–H находятся существенно ниже, при $2600\text{--}2550\text{ см}^{-1}$. Тем не менее, удалось зарегистрировать пик S 2p в РФЭС для обоих образцов. При этом отмечается, что в случае модифицирования хлорированного алмаза интегральная интенсивность пика S 2p выше, чем в случае восстановленного. Это дало основание полагать, что хлорированная поверхность более реакционноспособна по отношению к сероводороду, чем восстановленная.

II.2.2. Радикальные реакции на поверхности алмаза

Радикальные реакции для химического модифицирования порошков ДНА были исследованы одними из первых. В этих реакциях поверхностный терминальный водород отщепляется с образованием активных радикальных частиц, которые связываются с такими соединениями, как одно- и двухосновные органические кислоты, нитросоединения, пероксид бензоила, нитрилы.

В литературе подробно рассмотрены радикальные процессы, приводящие к определённым привитым соединениям на алмазе: прививка перфторалкильных групп пиролизом перфторалкилйодидов или азосоединений, прививка ацильных групп и прививка алкенов с образованием С–С связи с поверхностью.

Идея использовать перфторалкилйодиды или перфторозалканы основывается на их способности образовывать перфторалкильные радикалы в условиях фото- или термохимического инициирования. Образующиеся радикалы взаимодействуют далее с поверхностью алмаза, как представлено на рис. 12:

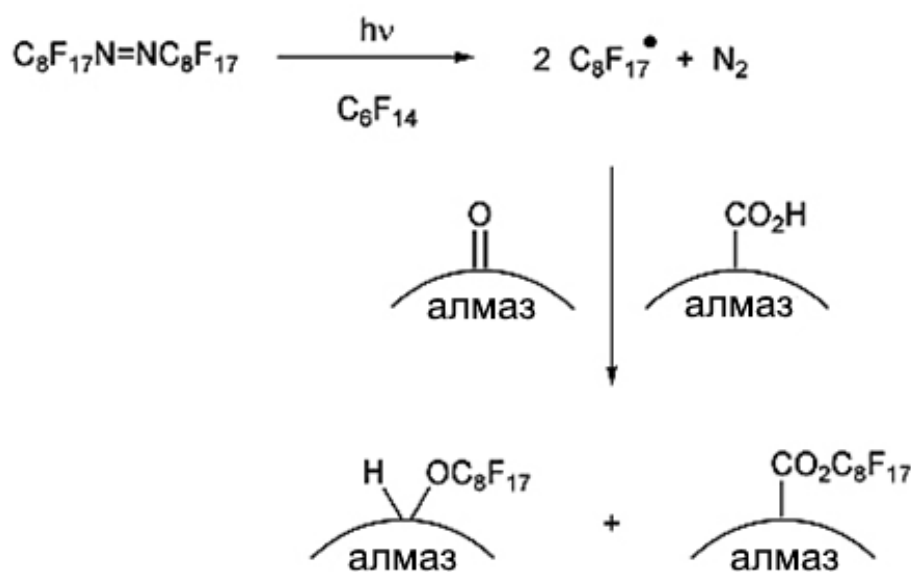


Рисунок 12. Схема образования перфторалкильных радикалов и взаимодействия их с поверхностью алмаза.

Типичный эксперимент включает в себя УФ облучение суспензии алмаза в перфторированном растворителе в присутствии азосоединения. Факт ковалентной прививки перфторалкильных групп был установлен на основе данных РФЭС и ИК спектров. Используя фотохимическую реакцию образующихся из C_4F_9I и CF_3I перфторалкильных радикалов с восстановленной поверхностью алмаза, получают поверхность с привитыми перфторалкильными группами.

Показано, что при взаимодействии гидрированной поверхности алмаза с ароматическими и алифатическими карбоновыми кислотами в присутствии перекисных инициаторов происходит их прививка к поверхности за счёт образования сложноэфирной связи.

II.2.2. Реакции [2+2]- и [2+4]-циклоприсоединения на поверхности алмаза

Эти реакции были осуществлены на практически идеальной поверхности монокристалла алмаза. Для этого предварительно обработанную водородом поверхность алмаза прогревали в вакууме при 800 °С, что позволило получить чистую реконструированную поверхность алмаза: в данных условиях на кубической грани алмаза образуются двойные углерод-углеродные связи. Экспериментально с помощью ИК спектроскопии доказано, что бутадиен-1,3 вступает в поверхностную реакцию [2+4]-циклоприсоединения (реакция Дильса-Альдера), а циклопентен – в реакцию [2+2]-циклоприсоединения, причём первое направление является доминирующим.

Проведение таких реакций на поверхности ДНА может представлять интерес для доказательства наличия на поверхности частиц и агрегатов фрагментов с графитовой структурой.

II.2.4. Ковалентная прививка биологически активных веществ к поверхности наноалмаза

Разработка систем доставки биологически активных и лекарственных веществ (БАВ и ЛВ) – одна из центральных проблем современной нанохимии, наномедицины и биофармации. В качестве носителя в системах доставки среди различных форм наноуглерода, как уже отмечалось выше, наиболее перспективен ДНА в силу малой токсичности и своих структурных и поверхностных свойств. По сравнению с большинством носителей ДНА обладает существенным преимуществом из-за наличия на его поверхности большого количества функциональных групп и возможностей их превращений, за счёт которых можно направленно изменять как параметры адсорбции БАВ и ЛВ, так и осуществлять их ковалентную прививку. Первые попытки использования наноалмаза для биомедицинских целей, в частности, в качестве носителя для доставки антигенов, были предприняты ещё в 1995 г. К настоящему времени предложены такие применения наноалмаза, как создание биомаркеров, биосенсоров, высокоэффективных адсорбентов, покрытий хирургических инструментов, косметических композиций, защищающих от УФ излучения кремов, добавок в стоматологические материалы.

Широкое изучение возможностей ДНА для биомедицины началось с 2000 г. С тех пор интерес к нему как к потенциальному носителю БАВ и ЛВ, к тому же проявляющему и свои собственные биологические свойства, неуклонно и интенсивно возрастает:

Когда речь идет о взаимодействии БАВ с поверхностью ДНА часто используют термин *иммобилизация*, принятый в биологии, но при этом различают *адсорбционную* и *ковалентную иммобилизацию*. Опубликовано значительное количество статей и обзоров по *иммобилизации* различных БАВ ЛВ на поверхности ДНА. В научной и патентной литературе описаны оба

указанных подхода, причём количество работ по адсорбции преобладает. В данном разделе рассмотрим только ковалентную иммобилизацию.

Осуществлена ковалентная прививка к поверхности наноалмаза разнообразных БАВ и ЛВ, таких как: ДНК, глицин, бычий сывороточный альбумин, биотин, трипсин, аспарагинамидаза F, неорганическая пирофосфатаза, различные сахара, производные допамина, паклитаксел и др. Для проведения ковалентной прививки БАВ поверхность ДНА предварительно подвергают унифицированию методами, описанными в разделе 1.1. Рассмотрим некоторые синтезы более подробно, подчеркнув, что при ковалентной прививке БАВ и ЛВ всегда важно сохранение их специфической активности.

Так, для ковалентной прививки цепочки ДНК к поверхности ДНА предварительно окисленную поверхность ДНА хлорируют и по образовавшимся хлорангидридным группам ковалентно прививают тимидин. Последний выполняет роль линкера, ковалентно связывающегося с концом цепочки ДНК через 5'-фосфатную группу одной полинуклеотидной цепи.

Бычий сывороточный альбумин иммобилизовали на ДНА также методом ковалентного связывания. Предварительно ДНА модифицировали с помощью радикальной полимеризации, используя химическое восстановление тетрафторобората диазония ($\text{BF}_4^- \text{N}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-Br}$). Прочно связанные с поверхностью ДНА группы $\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-Br}$ в присутствии *трет*-бутилметакрилата являются эффективными инициаторами полимеризации последнего. Гидролизом сложноэфирной группы получили ДНА–полиметакрилат, в котором карбоксильные группы были активированы путем присоединения к ним 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)-карбодиимид-/н-гидроксисукцинимид, к которому затем ковалентно привили альбумин. Доказательством прививки служили данные ИК–спектроскопии.

Осуществлена иммобилизация ферментов трипсина и аспарагинамидазы F на поверхности ДНА и показана эффективность полученных конъюгатов в процессе протеолиза. Установлено, что иммобилизованные на поверхности ДНА ферменты проявляют гораздо более высокую термическую и химическую устойчивость по сравнению с нативными и сохраняют высокую активность даже после 10-кратного использования.

Одна из наиболее интересных работ по созданию систем доставки на основе ДНА – ковалентная прививка к его поверхности противоопухолевого соединения паклитаксела. Иммобилизация паклитаксела на поверхности ДНА представляет собой многостадийный процесс, схематично изображенный на рис. 13.

Установлено, что на каждую первичную частицу ДНА прививается до 7 молекул паклитаксела. Конъюгат в концентрации 0,1-50 мг/мл понижает жизнеспособность клеток человеческой легочной карциномы на 12%. В концентрации 1 мкг/мл за 48 ч обеспечивает 50%-ное ингибирование клеточной выживаемости (клеток A549), что совпадает с активностью свободного паклитаксела.

Прививка к поверхности фторированного ДНА этилендиамина и аминокислоты глицина, подтверждена с помощью метода ИК спектроскопии. Размеры частиц конъюгатов ДНА–этилендиамин и ДНА–глицин были 262 и 310 нм, соответственно, и значительно превышали размеры агрегатов исходного ДНА. Этот эффект, по-видимому, обусловлен тем, что происходит агрегация частиц за счёт диполь-дипольного взаимодействия и образования водородных связей между молекулами привитых соединений.

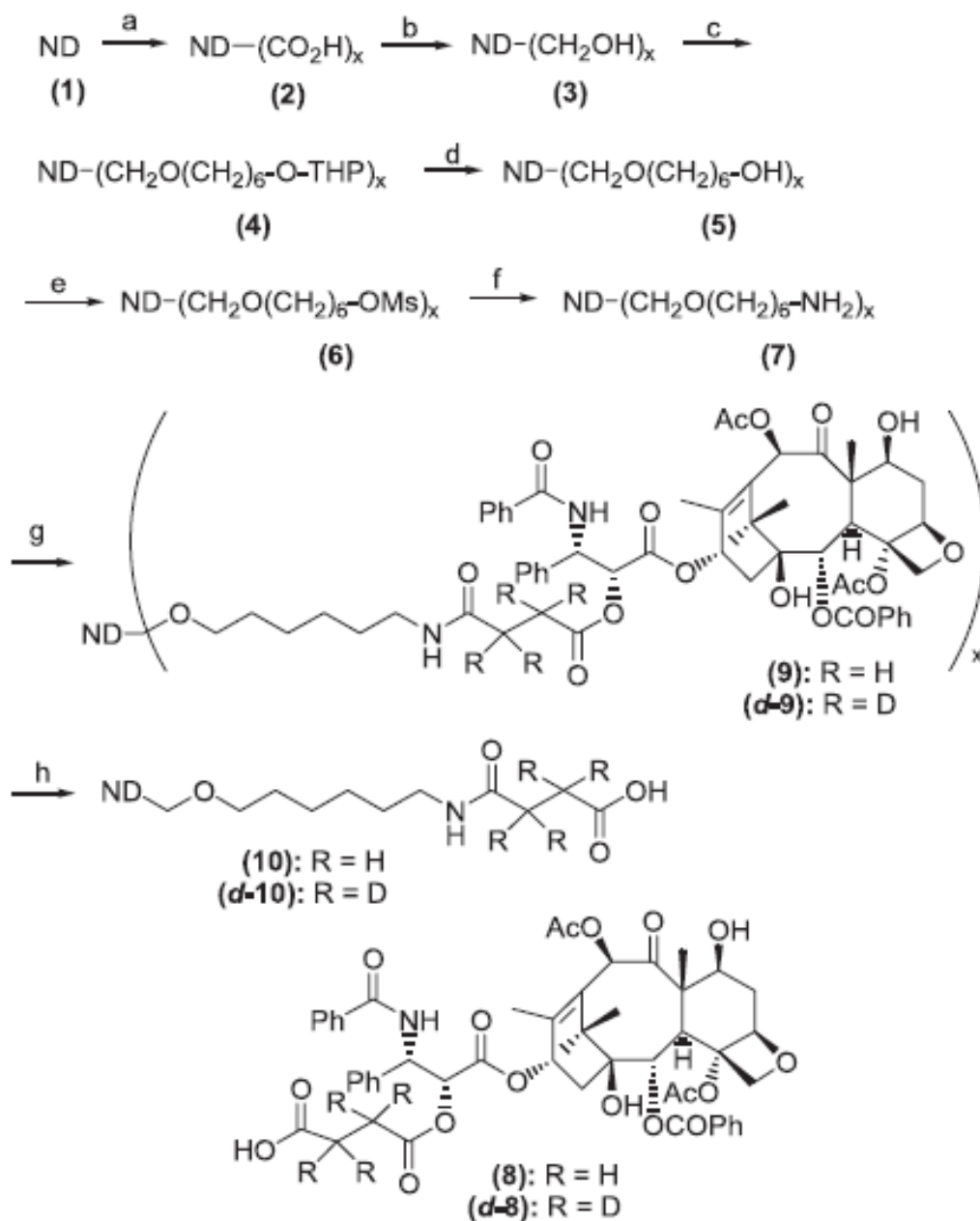


Рисунок 13. Схема химического синтеза конъюгата ДНА-паклитаксел.

Показана возможность последовательного наращивания полипептидных цепочек на поверхности ДНА. Так, гидроксिलированный ДНА (100-200 нм) модифицировали (3-аминопропил)триметоксисиланом, игравшем роль линкера, а затем осуществили его ковалентное связывание с аминогруппами трех аминокислот (глицин, серин и фенилаланин), защищенными флуоренилметилоксикарбониллом (Fmoc). Ковалентная прививка соединений

подтверждена элементным анализом и методом ИК спектроскопии. Размер частиц полученных конъюгатов увеличился до 500 нм. Это, возможно, вызвано тем, что после силанизации поверхности ДНА его частицы агрегируют в результате взаимодействия линкеров с поверхностными функциональными группами других частиц.

Силанизированные частицы ДНА (размер ≤ 35 нм) с нанесенным слоем полиэлектролита были модифицированы тиолированными флуоресцентными пептидами через малеимидную группу. Водные суспензии модифицированных ДНА были стабильны в течение 1 мес. Образцы оказались нетоксичными по отношению к *СНО*-клеткам¹. С помощью конфокальной, светоотражающей и флуоресцентной микроскопии показана способность полученных конъюгатов проникать в клетки млекопитающих.

Прививка биотина на поверхность ДНА проведена следующим образом. К предварительно восстановленному ДНА был привит (3-аминопропил)-триметоксисилан, служивший линкером при дальнейшей прививке биотина.

Конъюгат был изучен методами ИК спектроскопии, динамического рассеяния света (ДРС), рентгенофазового анализа (РФА), термогравиметрического анализа (ТГА) и элементного анализа; плотность прививки составила 1,45 ммоль/г. Активность конъюгата была проверена с помощью стрептавидина, меченного пероксидазой хрена.

В цикле исследований, выполненных в МГУ им. М.В. Ломоносова и Рязанском государственном медицинском университете им. акад. И.П. Павлова были получены и впервые изучены системы доставки ряда биологически активных и лекарственных веществ на основе ДНА: глицина (центрального нейромедиатора), цистеина (средства для лечения катаракты),

¹ *СНО*-клетки – клеточная линия, полученная на материале клеток яичников китайского хомячка; широко используется в различных генетических исследованиях.

амикацина (антибиотика с противотуберкулезной активностью), янтарной кислоты (интермедиата цикла Кребса) и ряда ферментов: неорганической пирофосфатазы (биокатализатора разложения пирофосфата), трипсина, папаина, химотрипсина (обладающих протеолитическими функциями). Ряд конъюгатов, технологий получения и их улучшенные фармакологические эффекты были запатентованы. Схемы и условия прививки указанных выше соединений представлены на рис. 14.

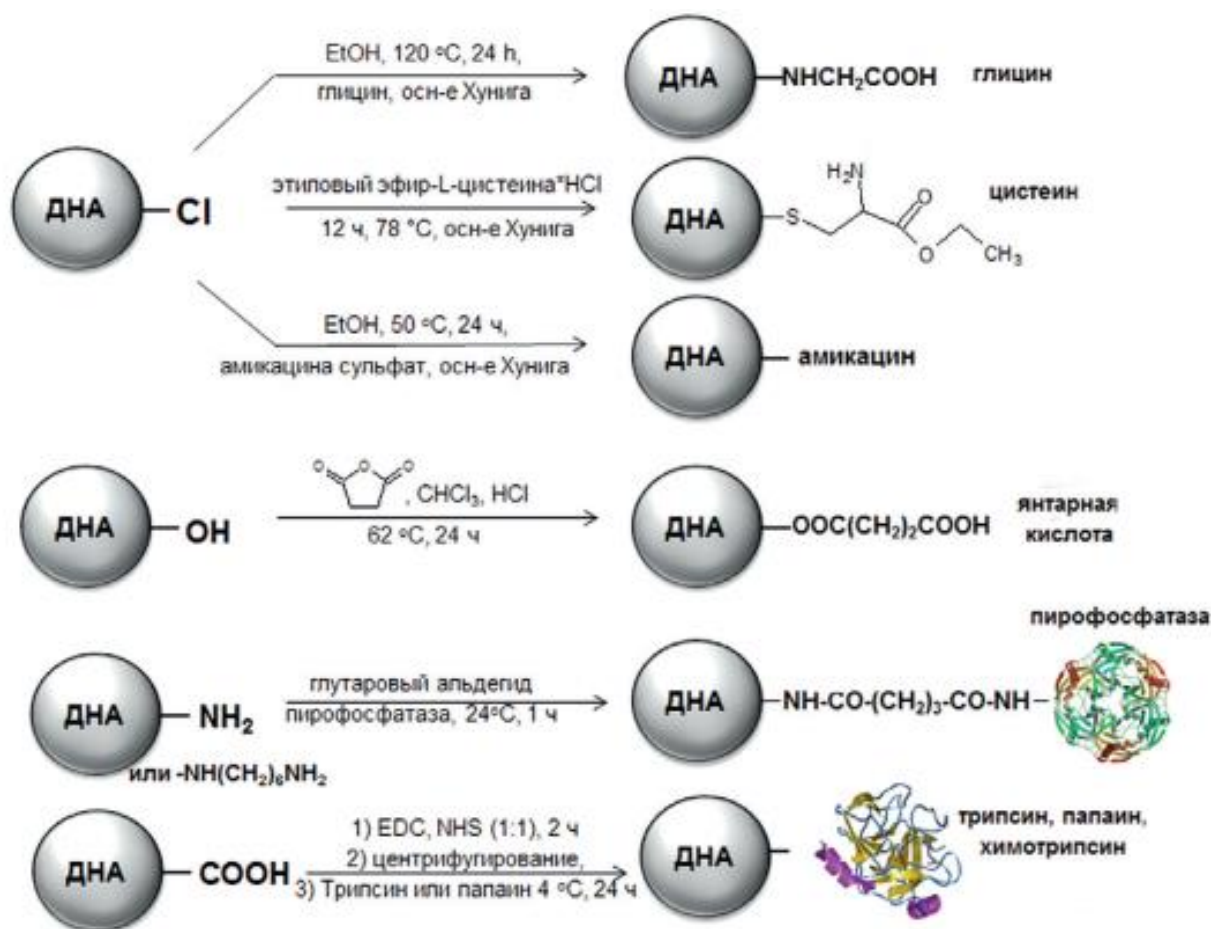


Рисунок 14. Схемы прививки БАВ и ЛВ к поверхности ДНА.

Следует подчеркнуть, что впервые конъюгат ДНА с глицином был получен с помощью фторированного наноалмаза [9], однако автор [10] отметил, что фтор остаётся на поверхности конъюгата ДНА-глицин. И это обстоятельство ограничивает использование фторированного наноалмаза для разработки систем доставки ЛВ вследствие его токсичности.

III. ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА ФИЗИЧЕСКИЕ, ХИМИЧЕСКИЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА

Как уже было отмечено, свойства наноразмерных объектов зачастую определяются свойствами их поверхности, а потому, варьируя функциональный состав поверхности и структуру привитого слоя, можно управлять физико-химическими свойствами наноматериала. В последнее десятилетие возрос интерес к модифицированию поверхности ДНА и изучению свойств модифицированного материала. Это связано как с необходимостью повышения эффективности использования ДНА в традиционных для него областях, так и с поиском новых областей применения. Способ модифицирования ДНА выбирают с точки зрения подготовки его к дальнейшему применению. При этом встает вопрос о прочности связывания. В случае БАВ и/или ЛВ также возможно и использование прививки их через цепочки метиленовых групп, что обеспечивает пространственную подвижность привитых молекул.

Имеющиеся в научной и патентной литературе сведения свидетельствуют о решающем влиянии химического состояния поверхности ДНА на его физические, химические и биологические свойства: смачиваемость различными жидкими средами; адсорбционную способность; ионообменную ёмкость; устойчивость к окислению; пресуемость и спекаемость наночастиц; электрофизические характеристики и др. В последнее десятилетие растёт число публикаций, отражающих влияние модифицирования ДНА на его каталитические и биологические свойства. Далее будут рассмотрены примеры, демонстрирующие широкие возможности химического модифицирования ДНА.

III.1. Унифицирование физико-химических свойств поверхности наноалмаза

На сегодняшний день в производстве детонационных ДНА нет единой оптимальной и стандартизованной технологии синтеза, очистки и диспергирования, а также установленной системы сертификации их. Каждый производитель выпускает ДНА по своим техническим условиям, что сказывается на особенностях физико-химических параметров синтеза и очистки. Последние же влияют на количество и состав примесей, химическое состояние поверхности ДНА, способность к дезагрегации и образованию устойчивых гидрозолей, а также на поведение ДНА в реакциях химического модифицирования. Поэтому зачастую наблюдаются невоспроизводимость и нестабильность физико-химических характеристик не только ДНА разных торговых марок, но и ДНА из разных партий одной торговой марки. А описываемые в литературе результаты не всегда можно воспроизвести, поскольку авторы зачастую даже не приводят данных о том, наноалмазы каких марок и с какими характеристиками были использованы в работе. Поскольку разные производители ДНА используют различные варианты детонационного синтеза, а главное — различные методы химической очистки, естественно, что свойства этого продукта сильно отличаются друг от друга.

С помощью комплекса современных методов исследования были протестированы несколько коммерческих образцов ДНА разных марок различных фирм-производителей и выявлена неэквивалентность их физико-химических, химических и биологических характеристик. Так, до модифицирующей обработки исследованные образцы ДНА отличались по химическому составу поверхности (содержанию и структуре функциональных групп), что было показано с помощью РФЭС и ИК-спектроскопии. Устойчивые суспензии получить в ряде случаев не удавалось. Из данных, приведенных в табл. 3, следует, что поверхностный состав изученных

образцов различается, причём образцы 1 и 3, очевидно, подвергались более сильному окислению, так как содержание кислорода в них выше. Об этом также свидетельствует и размер области когерентного рассеяния (ОКР), наименьший у образца 3, имеющего наибольшую концентрацию кислорода на своей поверхности. Также из таблицы следует, что полученные в одинаковых условиях гидрозоли образцов ДНА содержат агрегаты разного размера, имеющие разные значения величины ζ -потенциала, что обуславливает разную стабильность гидрозолей. Кроме того, изученные образцы ДНА проявляли разную реакционную способность в отношении ковалентной прививки *L*-цистеина, они имели различный индекс токсичности и по-разному влияли на окислительное фосфорилирование изолированных митохондрий.

Мы предложили способ унифицирования ДНА разных торговых марок, заключающийся в их высокотемпературном гидрировании (табл.).

Таблица 3. Унифицирование характеристик образцов ДНА разных торговых марок (водород, 800 °С, 6 ч).

№ пп	Образец	$d_{\text{ОКР}}$, нм	Состав поверхности, % ат.			Характеристика гидрозолей ДНА			
			С	N	O	исходных		модифициро- ванных	
						ζ -пот, мВ	$d_{\text{агр.}}$, нм	ζ -пот, мВ	$d_{\text{агр.}}$, нм
1	«PlasmaChem», Germany	4,19	86,2	1,6	12,2	-4±3	600 (25%)	+45±3	50 (25%)
2	«Adamas nanotechnologies», США	4,62	90,2	1,3	8,5	-11±4	550 (25%)	+40±3	50 (21%)
3	«PlasmaChem», Germany	3,91	82,3	1,9	15,8	-42±10	50 (20%)	+41±5	45 (23%)
4	ЗАО «Алмазный центр», Россия	4,35	91,3	1,0	8,7	+34±5	50 (25%)	+41±12	70 (23%)

После высокотемпературной обработки водородом все образцы ДНА имеют одинаковый состав поверхности, причём, как следует из таблицы, размер частиц и величины ξ -потенциала близки для всех образцов. Все образцы способны образовывать стабильные гидрозолы.

III.2. Влияние газовой обработки на устойчивость наноалмаза в окислительных средах

Меняя природу поверхностных функциональных групп, можно изменять стойкость ДНА в окислительных средах. Влияние газовой обработки на устойчивость ДНА в окислительных средах имеет те же закономерности, что и в случае алмазных кристаллов и порошков. Так, ДНА после обработки водородом при высокой температуре приобретает стойкость к окислению по сравнению с ДНА, предварительно обработанным в среде воздуха. Причём величина эффекта растёт с увеличением продолжительности обработки (рис. 15).

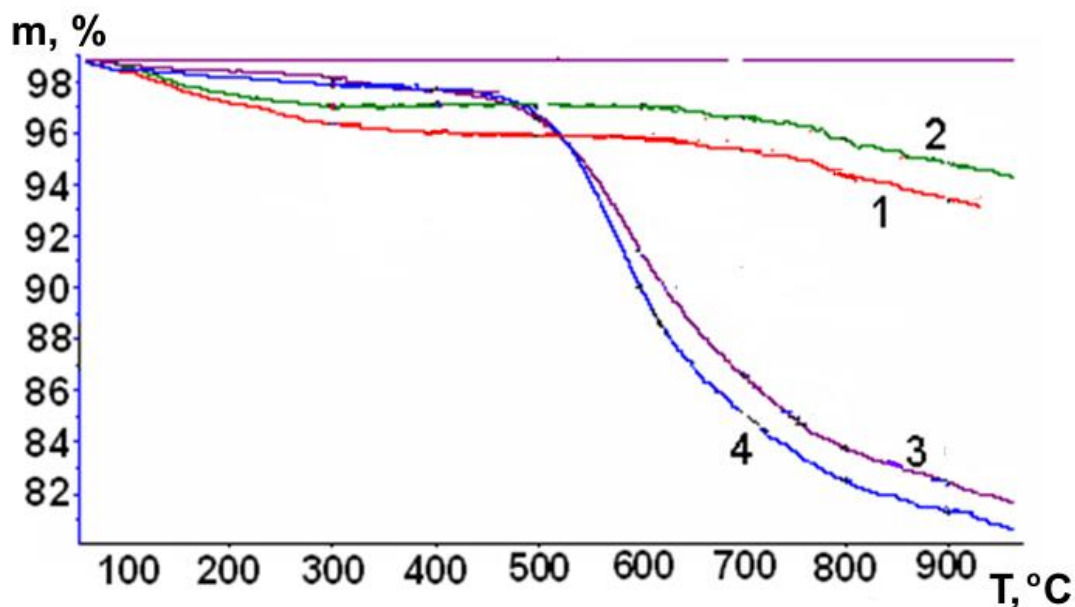


Рисунок 15. Влияние условий обработки ДНА на его окисление в условиях программированного нагрева в среде $N_2 + 2\%O_2$: 1 – водород, 800 °C, 3 ч; 2 – водород, 800 °C, 7 ч; 3 – воздух, 400 °C, 1 ч; 4 – воздух, 400 °C, 5 ч.

Это находится в соответствии с изменением содержания кислотных (протонодонорных) групп, о котором мы писали выше (см. табл. 2), и свидетельствует о том, что наличие кислородсодержащих групп на поверхности ДНА снижает его стойкость в окислительных средах.

Исследование поведения модифицированных ДНА комплексным методом дифференциально-термического анализа (ДТА–ДТГ), показало, что в зависимости от условий модифицирования наблюдается разный характер кривых изменения массы. Так, при температурах до 100 °С отмечено заметное увеличение массы образцов, предварительно модифицированных водяным паром и метаном; после же модифицирования диоксидом углерода или смесью его с метаном изменения массы практически не наблюдалось. В области 300-480 °С для ДНА, прогретых в атмосфере азота или метана, фиксируется уменьшение массы образца, наиболее выраженное в первом случае. При температурах выше 450 °С наблюдается значительное уменьшение массы всех образцов. На термограммах при постепенном увеличении температуры зарегистрировано несколько тепловых эффектов: широкий эндотермический пик при температуре до 500 °С, два широких экзотермических пика при 500-850 °С и эндотермический пик при 860-950 °С. При этом форма пиков и температура их максимумов заметно зависят от природы газа-модификатора. Полученные данные позволяют судить о влиянии предварительного модифицирования ДНА на его поведение при нагревании на воздухе. После обработки водяным паром окисление начинается уже при 400 °С, тогда как после действия смеси NH_3 с CO_2 – только после 50 °С. Из этих данных также следует, что при 300-500 °С могут происходить химические превращения поверхностных групп на ДНА и даже окисление наноалмаза.

С описанными выше данными согласуются и результаты, полученные при изучении влияния химического модифицирования наноалмазов торговой

марки УДА-СП («Синта», Минск) на стойкость к окислению. Образцы были обработаны водородом, прохлорированы двумя способами, затем обработаны аммиаком. Термическая устойчивость ДНА на воздухе изучена термогравиметрическим методом (табл. 4).

Таблица 4. Влияние химического модифицирования на температуру начала окисления ДНА воздухом.

№ пп	Образец	Температура начала окисления, °С
1	УДА-СП, исх	499
2	УДА-СП, H ₂ , 850 °С	512
3	УДА-СП, CCl ₄ , 450 °С	510
4	УДА-СП, NH ₃ (CCl ₄), 425 °С	539
5	УДА-СП, NH ₃ (Cl ₂), 425 °С	533

Приведенные в таблице данные позволяют заключить, что гидрирование, хлорирование и аминирование поверхности ДНА приводит к небольшому повышению их термостойкости.

III.3. Влияние модифицирования ДНА на физико-химические свойства поверхности наноалмаза

III.3.1. Гидрофильно–гидрофобные свойства

В классической работе Р. Саппока и Н. Боэма [11] исследованы изотермы адсорбции водяного пара на поверхности алмаза, окисленной кислородом при 693 К, нагретой в вакууме при 1173 К и обработанной водородом при 1073 К. Наиболее сильная адсорбция водяного пара наблюдалась на окисленной поверхности, а наиболее слабая – на поверхности, обработанной водородом. Это связано с полярностью поверхностных групп и

склонностью их вступать во взаимодействие по типу образования водородных связей.

Такие же зависимости характерны и для наноалмаза. Было показано, что количество адсорбированной воды зависит от характера газовой обработки и убывает в зависимости от природы газовой среды, в которой обрабатывали ДНА:



Изменение химического состояния поверхности ДНА при прокаливании его в парах CCl_4 , разбавленных аргоном, снижает гидрофильность ее в 20 раз. Эти данные согласуются с данными о том, что хлорированный ДНА проявляет гидрофильность, хотя и в малой степени, а что же касается фторированного в плазме ДНА – он совершенно не смачивается водой, т.е. практически гидрофобен.

Благодаря высокоразвитой поверхности ДНА обладает большой сорбционной ёмкостью и по отношению к другим веществам. При этом решающим фактором является не столько развитая поверхность ДНА, сколько химическое состояние её и природа сорбата. Так, было показано, что адсорбционный потенциал поверхности двух образцов ДНА (с одинаковой удельной поверхностью и степенью очистки) по отношению к азоту может различаться почти на 40%. Известны данные о различии сорбционной ёмкости образца УДА-СТП по отношению к разным сорбатам – бензолу и хлороформу, что является следствием различного сродства последних к поверхностным функциональным группам алмаза.

Коммерческие ДНА, в отличие от классических алмазов, после стадии окислительной химической очистки гидрофильны, однако это свойство, естественно, мешает созданию устойчивых суспензий ДНА в неполярных средах. Поэтому с целью увеличения гидрофобности требуется химическое модифицирование поверхности. Прививка к поверхности ДНА алкильных

радикалов разной длины позволяет регулировать гидрофильно–гидрофобные свойства поверхности. Так, модифицируя поверхность гидроксированного ДНА алкильными цепочкам разной длины при помощи реакции образования сложных эфиров из хлорангидридов карбоновых кислот и поверхностных гидроксильных групп, удалось получить на наноалмазе привитые слои разной степени гидрофильности.

Эффективным способом блокирования активных гидроксильных и других кислородсодержащих функциональных групп, обеспечивающих гидрофильность поверхности ДНА, является реакция силилирования, например, ковалентная прививка триметилхлорсилана. При этом характер поверхности будет определяться привитым слоем триметилсилильных радикалов. Модифицированный ДНА гидрофобен и образует стабильные суспензии в неполярной органической жидкости. При этом дисперсность частиц сравнима с дисперсностью частиц немодифицированного ДНА в водной среде. В некоторых случаях для стабилизации частиц ДНА в органических неполярных средах может оказаться полезной прививка молекул, содержащих двойную связь, например, диметилвинилхлорсилана.

Был предложен и другой путь гидрофобизации поверхности ДНА – обработка сухого порошка наноалмаза раствором промышленных эластомеров (полидиметилсилоксана или полиизопрена) в бензольном растворе. При такой обработке повысилась дисперсность ДНА и устойчивость их суспензий в органическом растворителе, причём наиболее подходящим модификатором оказался полиизопрен. Следует отметить, что авторы не уточняют механизм взаимодействия полимера с поверхностью наноалмаза. Скорее всего, происходит простое покрытие частиц ДНА плёнкой полимера. И хотя достигается желаемый эффект гидрофобизации, указанный путь не может рассматриваться как химическое модифицирование.

Таким образом, наибольший эффект гидрофобизации поверхности ДНА вызывает фторирование её или создание на поверхности привитого слоя перфторалкильных радикалов:

III.3.2. Ионообменная ёмкость

ДНА обладает катионообменными свойствами благодаря наличию поверхностных протонодонорных групп, причём их содержание обусловлено условиями обработки (табл. 5).

Из данных таблицы следует, что гидрированный ДНА содержит КФГ в 15 раз меньше чем исходный, что связано с уменьшением КФГ в результате восстановления поверхности, тогда как в окисленном образце этих групп почти в 50 раз больше из-за окисления ДНА.

Таблица 5. Содержание поверхностных кислотных функциональных групп (КФГ) на образцах ДНА, подвергнутых различной обработке.

Исследуемый образец ДНА (условия обработки)	Содержание КФГ, 10^{-4} моль/г
УДА-СТП (исходный)	3,2±0,1
УДА-СТП (H ₂ , 800°С)	0,2±0,1
УДА-СТП (O ₂ , 400°С)	9,9±0,1

Также показано, что обменная ёмкость ДНА по отношению к ионам тяжёлых металлов (Fe²⁺, Ni²⁺, Cr⁶⁺) существенно зависит от способа очистки и/или химического модифицирования, т.е. от гидрофильно-гидрофобных свойств поверхности ДНА.

Изучение ионообменной ёмкости образцов ДНА различных вариантов синтеза и химической очистки, т.е. с различной химией поверхности, показало, что ёмкость по цезию меняется в диапазоне от 0,01 до 0,7 ммоль/г.

Максимальным значением концентрации ионообменных групп характеризуется образец ДНА, полученный при детонации смеси ВВ состава ТГ 40/60 в собственных газообразных продуктах взрыва и очищенный смесью концентрированной H_2SO_4 и CrO_3 , которая является жёстким окислителем.

Целью ряда исследований было выявление влияния модифицирования поверхности ДНА на сорбцию различных радионуклидов. Использованы различного типа ДНА-ТАН_{исх}: обработанный водородом, озоном, кислородом, с привитыми CN-группами и привитым глицином. Установлено, что сорбция катионов при одних и тех же значениях рН выше на ДНА-ТАН_{исх}, чем на ДНА с различным модифицированием поверхности, что может быть связано с наличием большего количества карбоксильных групп на поверхности УДА-ТАН_{исх}.

Технеций – продукт ядерного синтеза, переработка которого происходит в радиационных условиях, а большинство обычных ионообменных смол, которые используются в настоящее время для его сорбции, не в состоянии длительно работать в таких условиях. В этом случае можно было бы использовать радиационно стойкий, с хорошими сорбционными качествами наноалмазный материал. Изучена сорбция Тс(VII) в виде аниона TcO_4^- из водных и азотнокислых растворов на образцах исходных и модифицированных ДНА и ПДД (табл. 6).

Как следует из таблицы, коэффициенты распределения при извлечении технеция из азотнокислых растворов мало зависят от длительности работы, но очень сильно зависят от химического состояния поверхности алмазного материала. При использовании ПДД–NH–C₁₈H₃₇ коэффициент распределения возрастает в 2-2,5 раза по сравнению с исходным ПДД.

Таблица 6. Влияние модифицирования ДНА и ПДД и длительности работы на величину коэффициентов распределения (K_d) технеция при сорбции из азотнокислых растворов ($pH = 3,6$).

№	Образец (условия обработки)	K_d (1 ч)	K_d (168 ч)
1	ПДД _{исх}	103	108
2	ПДД–NH–C ₁₈ H ₃₇	251	203
3	ДНА _{исх}	21	23
4	ДНА _{гидр} (водород, 800 °С)	280	264
5	ДНА _{окисл} (воздух, 450 °С)	18	21
6	ДНА _{окисл} (смесь серной и азотной кислот)	6	6

В случае ДНА имеем ещё более разительную картину: на гидрированном ДНА коэффициенты распределения более чем в 10 раз выше, чем на исходном, и в 30-45 раз выше, чем на окисленном. Эффективность сорбции на образцах 2 и 4 оказалась сравнима с наилучшими образцами анионитов.

III.3.3. Сорбционно-хроматографические свойства

Поиск гидролитически устойчивых сорбентов в настоящее время является актуальной задачей. В широко распространённых для ВЭЖХ сорбентах на основе кремнезёма связь между якорной группой модификатора и поверхностью осуществляется за счёт системы связей Si–O–Si–C, которая гидролизуется в щелочных и сильноокислых средах, что ограничивает возможности анализа. Отличительной особенностью самого ДНА является высокая гидролитическая стабильность в широком интервале pH, а поскольку связь якорной группы модификатора с поверхностью ДНА может быть осуществлена за счёт C–C связи, то гидролитически стабилен будет и

модифицированный ДНА. Достоинствами ДНА как перспективного сорбента для хроматографии являются высокая механическая прочность, отсутствие набухания в органических растворителях, относительная химическая инертность матрицы, а также широкие возможности модифицирования поверхности функциональными группами.

Однако использовать непосредственно в качестве сорбента сам ДНА сложно, так как он образует агрегаты разных размеров и различной прочности. Поэтому было предложено использовать полученный спеканием ДНА пористый дисперсный алмаз (ПДД). Нами впервые было выявлено влияние модифицирования на хроматографические свойства ПДД. Методом жидкостной хроматографии были измерены времена удерживания ряда отличающихся по полярности тестовых соединений на образцах ПДД-Н и ПДД-С₁₆ из двух элюентов, также различающихся по своей полярности – дихлорметана (ДХМ) и изооктана. Измеренные времена удерживания приведены в табл. 7.

Таблица 7. Влияние модифицирования ПДД на времена удерживания тестовых соединений.

Соединение	Диэлектрическая проницаемость	Времена удерживания на сорбентах, мин			
		ПДД-Н	ПДД-С ₁₆		
			до обработки NaOH		после обработки 0,2 М NaOH, 24 ч
			из ДХМ	из ДХМ	из изооктана
Толуол	2,38	1,61	1,41	1,41	1,39
Анизол	4,33	1,72	1,41	6,18	1,42
о-Дихлорбензол	10,12	1,81	1,42	-	1,44
Бензонитрил	25,9	1,89	1,31	15,34	1,35
Нитробензол	35,6	1,92	1,41	20,53	-

Показано, что на ПДД–Н наблюдается закономерное увеличение времён удерживания при увеличении полярности (диэлектрической проницаемости) тестовых веществ, что свидетельствует о наличии специфических взаимодействий.

На ПДД–С₁₆ времена удерживания для изученных веществ (за исключением бензонитрила) одинаковы, а при замене элюента ДХМ на неполярный изооктан резко увеличиваются. Это свидетельствует о том, что поверхность модифицированного сорбента ПДД–С₁₆ более однородна и нейтральна, чем поверхность ПДД–Н.

III.3.4. Сорбционные свойства в отношении биологически активных веществ

В настоящее время известно, что адсорбция различных БАВ и/или ЛВ на поверхности ДНА зависит от химического состояния его поверхности, т.е. от природы и состава поверхностных функциональных групп, создаваемых в процессе его предварительной обработки. При этом химическая природа БАВ или ЛВ, как и их структурные и объёмные характеристики, могут также вносить существенный вклад в процесс сорбции их на частицы ДНА. Но зачастую в литературе встречаются противоречивые данные. Например, имеются сведения, что модифицированные ДНА адсорбируют линейные и не связывают кольцевые молекулы ДНК. Однако, наряду с этим была показана возможность адсорбции кольцевой плазмиды² pUC18 на поверхности ДНА в количестве 50% от ее исходной концентрации в растворе. По-видимому, такое разногласие связано с разным функциональным составом поверхности ДНА, использованных для адсорбции веществ. Действительно, первые авторы использовали модифицированные ДНА (но при этом методику модифицирования и тип поверхностных групп они не описали), тогда вторые вообще не модифицировали ДНА.

² Плазида – представляет собой кольцевую (замкнутую) или линейную молекулу ДНК; дополнительный фактор наследственности, расположенный в клетках вне хромосом.

Адсорбция кольцевых плазмид *EGFP* на поверхности ДНА была изучена с целью доставки их в клетки *HeLa*³. Для этого на гидроксильную поверхность ДНА ковалентно прививали 3-йодо-пропилэтоксисилан, затем йод нуклеофильно замещали триэтиламинол, с которым электростатически взаимодействовала кольцевая плазида *EGFP*. Адсорбция *EGFP* подтверждена качественно с помощью ультрафиолетовой спектроскопии, но количественные данные не приводятся.

Установлено, что величина адсорбции аминогликозидного антибиотика амикацина на ДНА существенно зависит от природы поверхностных функциональных групп. Так, максимальные значения равновесной адсорбции амикацина при комнатной температуре для карбоксилированного и гидрированного ДНА составили 130 и 50 мг/г, при этом количество необратимо сорбированного антибиотика оказалось равным 48 и 22 мг/г, соответственно. Исследование стабильности полученных систем в водных растворах показало, что через месяц на поверхности гидрированного и окисленного ДНА остается до 71 и 80% амикацина, соответственно.

III.3.5. Электрофизические свойства

Известно, что электропроводность диэлектриков, к которым относится и ДНА, зависит от состояния их поверхности, определяемого окружающей средой и физическими и химическими воздействиями, которым материалы подвергаются с целью придания им заданных свойств.

Изучение электрофизических свойств порошков ДНА до и после их модифицирования позволяет не только получить новую информацию об их электрических свойствах, что важно само по себе, но и определить, какое влияние оказывает модифицирование поверхности на эти свойства. Число

³ Клетки *HeLa* – линия «бессмертных» клеток, выделенных из раковой опухоли и используемых во множестве научных исследований в области биологии и фармакологии.

публикаций по электрическим свойствам ДНА невелико, что, по-видимому, связано с методическими трудностями при измерении проводимости высокоомных дисперсных материалов.

Выводы о влиянии модифицирования на электрофизические свойства ДНА были получены из сопоставления и анализа данных о температурной зависимости электропроводимости исходного и модифицированных (гидрированные, хлорированные, аминированные) порошков наноалмаза. Так, в случае исходного УДА-СП_{исх} на зависимости логарифма электропроводимости от обратной температуры можно выделить две области температур (I – 290÷400 К, II – 400÷770 К), в каждой из которых электропроводимость носит активационный характер и описывается экспоненциальной зависимостью, а энергии активации (E) электропроводимости в этих областях равны $E_I = 0,08$ и $E_{II} = 0,96$ эВ, соответственно. На температурной зависимости электропроводимости образца УДА-СПН₂, 850 °С также можно выделить две области, но различие энергий активации в каждой из них оказывается значительно меньше, а именно: $E_I = 0,16$ эВ и $E_{II} = 0,57$ эВ. Температурные же зависимости электропроводимости хлорированных образцов (УДА-СПССl₄, 450°С, УДА-СПCl₂, 600°С) и аминированных (УДА-СПNH₃(ССl₄), 425°С, УДА-СПNH₃(Cl₂)) во всем изученном интервале температур описываются одной экспонентой. Также установлено, что режим хлорирования влияет на величину электропроводимости и значение энергии активации проводимости. Таким образом, было показано, что химическое модифицирование влияет на спектр локализованных электронных состояний.

III.3.6. Диспергируемость

Химическое модифицирование как метод дезагрегации ДНА может быть не менее эффективен, чем механические и др. методы, и может привести к получению суспензий, стабильных в течение длительного времени. Влияние химического модифицирования на дисперсность порошков ДНА и размер частиц в суспензиях отмечали многие исследователи.

Например, с помощью атомносиловой микроскопии и динамического лазерного светорассеяния показано, что процесс фторирования приводит к полной дезинтеграции наноалмазных агрегатов с образованием первичных частиц наноалмаза. По-видимому, это обусловлено полным удалением кислородсодержащих групп, обуславливавших сильные межмолекулярные взаимодействия между первичными частицами наноалмаза.

При хлорировании ДНА в плазме CCl_4 , как и при жидкофазном хлорировании, происходит интенсивное разрушение крупных агрегатов ДНА: присутствуют агрегаты средних размеров, но их количество мало, а крупных нет совсем. Галогенирование ДНА можно успешно использовать для дезагрегации частиц, которая необходима для дальнейшего модифицирования и применения ДНА в различных сферах науки и техники. Следует отметить то, что при смывании водой со стенок реактора остатков хлорированного в плазме CCl_4 наноалмаза образуются устойчивые гидрозолы с $pH=5$. Средний диаметр частиц в них, определённый методом динамического лазерного светорассеяния, составил 70 нм при исследовании суспензии через месяц после синтеза (рис.16.) и 180 нм при исследовании спустя 9 месяцев.

Убедительно показано, что газофазная обработка приводит к увеличению площади удельной поверхности порошка ДНА (табл. 8). При жидкофазном окислении ДНА величина $S_{уд}$ не меняется.

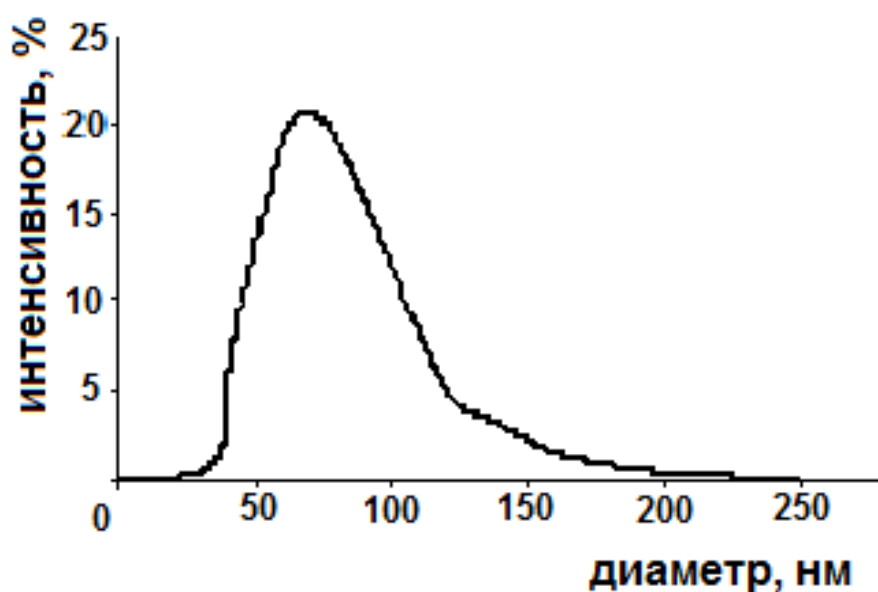


Рисунок 16. Распределение частиц по размеру в суспензии ДНА, хлорированного в плазме CCl_4 через месяц после синтеза.

Таблица 8. Влияние обработки ДНА газами на площадь удельной поверхности $S_{уд}$.

№ пп	Образец ДНА (условия обработки)	Удельная поверхность $S_{уд}$, m^2/g
1	УДА-СТП (исходный)	240 ± 1
2	УДА-СТП (H_2 , 800 оС, 5 ч)	272 ± 5
3	УДА-СТП (H_2 , 850 оС, 5 ч)	283 ± 10
4	УДА-СТП (воздух, 400 оС, 5 ч)	331 ± 10

Увеличение $S_{уд}$ в процессе газофазного модифицирования ДНА связано с одновременно протекающими процессами распада и восстановления или окисления поверхностных функциональных групп, удаления адсорбированных веществ и продуктов реакций с поверхности образцов, что приводит к

разрывам межчастичных контактов и, в результате, к разрушению агрегатов ДНА.

С помощью отжига агрегатов ДНА размером >100 нм в токе азота при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ и последующем окислении в токе воздуха при $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ можно уменьшить средний размер агрегатов до ~ 15 нм. При этом более чем 50 % всех частиц ДНА имеют размер менее 50 нм.

Отжиг ДНА (агрегаты >100 нм) в токе водорода позволяет получить наночастицы с размером менее 10 нм. При этом абсолютное значение электрокинетического потенциала частиц оказывается более 60 мВ.

Модифицирование поверхности гидроксильированного ДНА хлорангидридами карбоновых кислот приводит к образованию на поверхности сложных эфиров с алкильными цепочками разной длины. Полученные материалы показывают гораздо лучшую по сравнению с исходным ДНА способность диспергироваться в органических растворителях, а также меньший размер оставшихся агрегатов.

Описанная в литературе реакция силилирования поверхности ДНА, кроме гидрофобизации наноалмаза, позволила достичь дисперсности частиц ДНА в неполярной органической жидкости, сравнимой с дисперсностью в водной среде: среднечисленный диаметр частиц ДНА уменьшился с 23 нм (в воде) до 15 нм (в этилацетате).

III.3.7. Спекаемость

Спекаемость ДНА представляет собой важную техническую характеристику. Для многих технических приложений спёки ДНА предпочтительнее, чем нативные наночастицы. Это касается таких материалов как сорбенты, носители катализаторов, абразивы и др. Логично было предположить, что предварительная обработка ДНА, приводящая к уменьшению концентрации на поверхности алмаза кислородсодержащих

групп, разлагающихся с выделением диоксида углерода, будет способствовать лучшей спекаемости ДНА и приведёт к повышению абразивных свойств получаемых спёков. Действительно, нами было показано, что модифицирование ДНА изменяет оптимальные условия холодного прессования (табл. 9).

Таблица 9. Влияние химического модифицирования на предельное давление ($P_{\text{пред}}$) при холодном прессовании ДНА и плотность прессовок (ρ).

Параметр	Образец ДНА			
	исходный	модифицирован с помощью		
		H ₂	CO ₂	конц. HNO ₃
$P_{\text{пред}}$, кг/см ²	800–900	300–400	1200	1200
ρ , г/см ³	1,2	1,0–1,15	1,23–1,3	1,3–1,4

При спекании модифицированных водородом ДНА удалось получить плотные (стеклообразные) таблетки, тогда как при тех же условиях немодифицированные ДНА спекаются только по периферии прессовки. Оптимальной же для спекания оказалась комплексная окислительно-восстановительная обработка, а именно: сначала окисление CO₂ при 600 °С, а затем – модифицирование метаном при 500 °С.

III.3.8. Применение наноалмаза в гальванических покрытиях

Влияние химии поверхности ДНА на свойства получаемых композиционных электрохимических покрытий (КЭП) металл-ДНА освещено в литературе слабо. То, что частицы порошка ДНА, модифицированного различными способами, обладают различным зарядом поверхности, позволяло надеяться, что и при соосаждении с металлом они будут по-разному включаться в электрохимическое покрытие. А это, в свою очередь, может

привести к различиям в физико-механических свойствах получаемых КЭП, таких как микротвёрдость и выход по току (табл.10),.

Таблица 10. Влияние модифицирования ДНА на значение pH_0 суспензий на основе фонового раствора NaCl, величину адсорбции ионов никеля и характеристики КЭП (содержание углерода и микротвёрдость).

Образец ДНА	pH_0	Адсорбция ионов Ni^{+2}		Характеристика КЭП	
		$\Gamma_{Ni^{+2}}$, ммоль/г	$\Gamma_{Ni^{+2}} \cdot 10^8$, моль \cdot м ⁻²	C, масс. %	микротвёрдость, ГПа
ДНА-исх	3,25	0,2	122,16	-	-
ДНА-воздух	3,35	0,2	95,63	0,18	4,6±0,5
ДНА-СО	9,55	-	-	0,35	3,5±0,3
ДНА-Н ₂	9,70	0,01	6,94	0,33	3,4±0,3

Таким образом, мы показали, что изменение химии поверхности НА при разного рода обработках приводит к изменению:

- рН нулевого заряда для суспензий на основе фонового раствора NaCl;
- величины адсорбции ионов никеля;
- характеристик КЭП, таких содержание C в КЭП, их микротвёрдость.

IV. МОДИФИЦИРОВАНИЕ ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА ДЛЯ МЕДИКО-БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

В настоящее время огромный интерес исследователей ДНА направлен на использование его в медицине и биологии. В последнее десятилетие проводятся многочисленные исследования ДНА, направленные на потенциальные медико-биологические применения. Помимо растущего интереса к ДНА для исследований физиологических процессов внутри клетки он также востребован в решении проблемы направленного транспорта БАВ и ЛВ с целью прекращения либо регулирования клеточных функций. Для оценки возможности такого использования ДНА необходимо понимать, как он влияет на живой организм, безопасен ли он для него.

IV.1. Визуализация наноалмаза в организме

Использование ДНА в качестве платформы для адресной доставки БАВ и ЛВ возможно только при условии низкой токсичности наночастиц алмаза. Поэтому первый шаг в рассматриваемом направлении представляет собой исследование распределения и накопления ДНА в органах и тканях организма и динамики выведения алмазных наночастиц. Постановка соответствующих экспериментов *in vivo* требует введения в частицу ДНА метки, которая позволила бы регистрировать ДНА в том или ином органе экспериментального животного.

Известно, что ДНА обладают устойчивой собственной люминесценцией, которая связана с дефектами кристаллической решетки. Таких дефектов довольно много и связаны они с наличием в кристаллической структуре алмазного ядра вакансий, а также примесей различных элементов (например, N, Si, Cr, Ni).

Другой подход к визуализации ДНА в организме связан с получением на их поверхности флуоресцентных и радиоактивных меток. Однако, прививка объёмных люминесцентных меток (например, люминесцирующего белка) приводит к увеличению размеров частиц и изменению их поверхностных свойств, что при их использовании может дать результаты, отличные от тех, которые были бы при использовании немодифицированного ДНА. Использование изотопов ^{188}Re , ^{125}I , ^{18}F , $^{99\text{m}}\text{Tc}$ для визуализации ДНА при изучении его распределения в организме также имеет ряд ограничений при применении, в частности, короткое время жизни радиоизотопов.

Коллективом авторов из химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова и РязГМУ им. И.П. Павлова были разработаны способы визуализации частиц ДНА, пригодные для использования в экспериментах *in vitro* и *in vivo*. Это замена атомов водорода в гидридных группах на поверхности ДНА на тритий, ковалентное связывание рентгеноконтрастного соединения – триодбензилового спирта, образование люминесцентной метки на поверхности наноалмаза за счёт окисления его смесью кислот-окислителей. Такой ДНА обладает люминесценцией в области 450-650 нм с максимумом при 520 нм, причём люминесценция сохраняет высокую стабильную интенсивность в течение длительного времени.

Замена протия на тритий в С–Н группах на поверхности ДНА не приводит к изменению структуры частиц и не влияет на реакционную способность поверхности. Тритий имеет длительный период полураспада (~12,3 года), поэтому меченые образцы ДНА долгое время сохраняют активность, а низкая энергия излучения (β -распад, $E_{\text{cp.}} = 5,6$ кэВ) позволяет работать с мечеными препаратами без чрезвычайных мер предосторожности и применять меченый наноалмаз в биологических экспериментах.

Полугодовой эксперимент по изучению биораспределения ^3H –ДНА в организме лабораторных животных позволил установить закономерности

накопления и выведения ДНА. В качестве примера на рис. 17 представлены данные по биораспределению ^3H -ДНА в организме крысы при внутривенном введении.

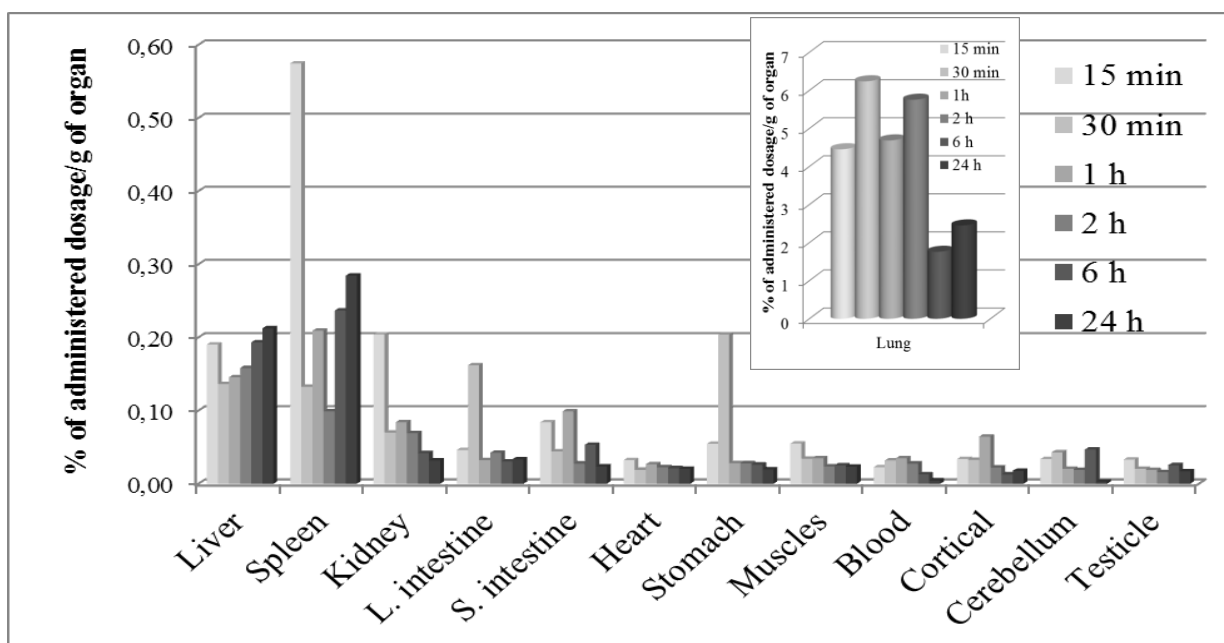


Рисунок 17. Распределение ^3H -ДНА в органах крысы ($n = 2$) в течение 24 ч при внутривенном введении. На вставке представлено распределение ^3H -ДНА в легких. Объём вводимого гидрозоль [^3H]-ДНА - 100 мкл; удельная радиоактивность гидрозоль 0,61 мКи/мл.

Преимущественное накопление наноалмазов наблюдается в легких (представлено на вставке к рисунку), оно на порядок превышает накопление во всех остальных органах.

IV.2. Динамика проникновения конъюгатов ДНА-ЛВ в клетки

Было изучено влияние природы ковалентно привитых к поверхности ДНА ЛВ (глицина и амикацина) на динамику проникновения полученных конъюгатов в клетки *HeLa*. Клетки культивировали в среде, содержащей суспензию конъюгатов ДНА-ЛВ, в течение определённого времени. Затем клетки замораживали в жидком азоте, делали ультратонкие срезы (толщина ~

70 нм). Визуальный анализ проводили методами клеточной биологии с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Результаты подсчёта клеток с проникшими в них ДНА представлены в табл. 11.

Таблица 11. Влияние природы иммобилизованного ЛВ на динамику проникновения ДНА в клетки *HeLa*.

Образец	Доля клеток, имеющих внутри частицы ДНА, %, через			
	15 мин	2 ч	4 ч	24 ч
ДНА _{исх}	39	86	90	89
ДНА–глицин	3	4	68	71
ДНА–амикацин	4	45	45	87

На основании анализа полученных данных видно, что ДНА проникают в клетки уже через 15 мин инкубации, причём скорость проникновения ДНА в клетки уменьшается в ряду:

$$\text{ДНА}_{\text{исх.}} > \text{ДНА–амикацин} > \text{ДНА–глицин}$$

Ковалентное прививка глицина к ДНА не препятствует связыванию их с мембраной клетки, но осложняет проникновение конъюгата внутрь клетки. Внутри клеток ДНА и конъюгаты не окружены мембраной, свободно лежат в цитоплазме и не проникают в ядро или митохондрии при коротких временах инкубации. Накопление конъюгата ДНА–амикацин в клетках через 24 ч оказывает небольшой цитотоксический эффект (из-за токсичности самого амикацина) в отличие от немодифицированного ДНА и конъюгата ДНА–глицин.

IV.3. Активность иммобилизованных ферментов

Иммобилизацию ферментов на поверхности ДНА рассмотрим на примере неорганической пирофосфатазы из *E. coli* (РРазы)⁴. Эти работы были поставлены с целью разработки лекарственного средства для лечения пирофосфатной артропатии – распространённого заболевания пожилых людей.

Конъюгаты ДНА с неорганической пирофосфатазой были получены двумя методами – адсорбционной иммобилизацией и ковалентной прививкой к аминированному наноалмазу. Максимальная загрузка фермента в полученных конъюгатах составила $0,80 \pm 0,05$ и $0,60 \pm 0,02$ мг РРазы на 1 мг ДНА–NH₂ и ДНА–NH(CH₂)₆NH₂, соответственно (табл. 11).

Таблица 11. Влияние линкера на каталитическую активность и количество иммобилизованного фермента в конъюгате ДНА–РРаза.

Образец	Количество привитой РРазы, мг/мг ДНА	Активность конъюгата, МЕ/мг (% от активности исходной РРазы)
ДНА–NH–РРаза	$0,80 \pm 0,05$	141 (64%)
ДНА–NH(CH ₂) ₆ NH–РРаза	$0,60 \pm 0,02$	212 (95%)

Влияние химии поверхности ДНА и размера частиц на активность адсорбционно иммобилизованной РРазы представлено в табл.13. Из представленных в таблицах данных следует, что каталитическая активность

⁴ РРаза – фермент, расщепляющий богатую энергией фосфатную связь в неорганическом пирофосфате (PPi) с образованием двух фосфатных (Pi) групп; неорганическая пирофосфатаза из *E. Coli* – это магний-зависимый фермент, представляющий собой глобулярный белок и состоящий из нескольких идентичных субъединиц, имеющих активный центр.

полученных образцов ковалентно иммобилизованной РРазы была в среднем выше, чем адсорбционно иммобилизованной.

Таблица 13. Зависимость активности фермента от природы поверхности и размеров частиц при адсорбционной иммобилизации на ДНА.

Образец ДНА	Средний размер частиц, нм	Активность РРазы, МЕ/мг (% от исх.)
ДНА-Н	20-30	нет сорбции
	60-70	189 (85%)
	160-200	54 (24%)
ДНА-СООН	70	191 (86%)
	1200-1350	64 (29%)
НА-NH ₂	70-80	73 (33%)
	1400-1550	88 (39%)

При этом на сохранение активности РРазы влияло наличие линкера: при ковалентной прививке на ДНА-NH₂ сохранялось до 65% активности фермента, тогда как в случае ДНА-NH(CH₂)₆NH₂ – до 95%. Также видно, что наибольшую каталитическую активность проявляют образцы, полученные на агрегатах ДНА размером 70-80 нм.

IV.4. Специфическая активность конъюгата ДНА–глицин *in vivo*

Интересные и многообещающие результаты были получены при изучении фармакологической активности конъюгатов ДНА–глицин. Препарат «Глицин» применяется при лечении нейродегенеративных заболеваний. Он оказывает анксиолитическое, антистрессорное (1 мг/кг), седативное (10 мг/кг), противогипоксическое (10 мг/кг), противоинсультное (ишемический инсульт) действие. Нами совместно с сотрудниками НИИ фармакологии

им. В.В. Закусова изучен спектр фармакологического действие конъюгата ДНА–глицин. Установлено (рис. 18), что по сравнению с обычным глицином конъюгат обладает мощным пролонгированным седативным действием, не снижающимся в течение 24 ч.

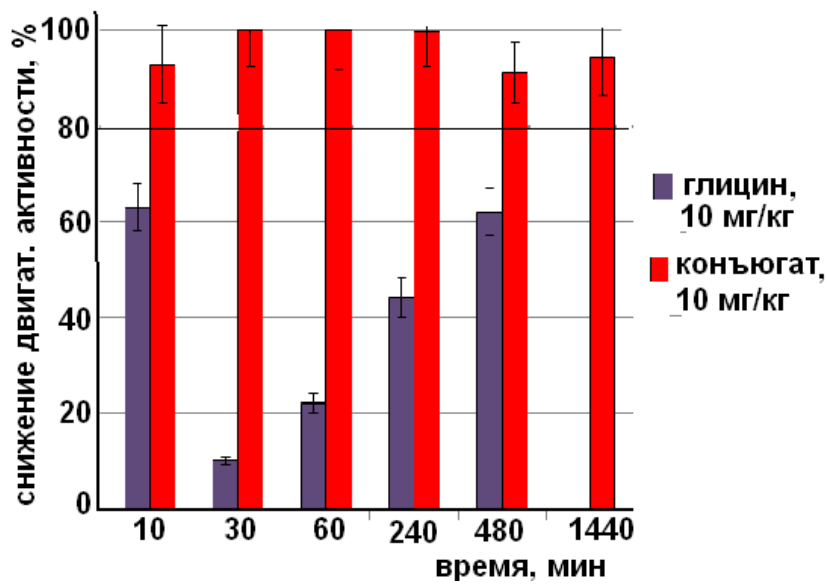
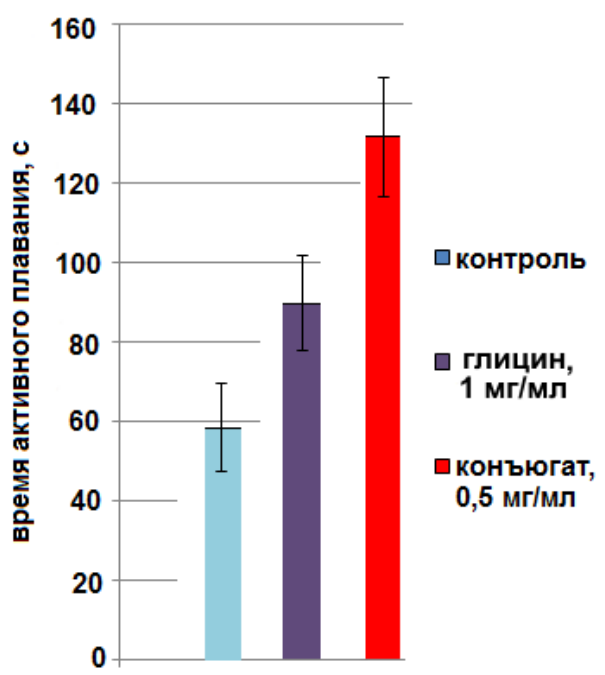


Рисунок 17. Пролонгированное седативное действие конъюгата ДНА-глицин.

Даже в уменьшенной в 2 раза дозе конъюгат превосходит глицин по антидепрессивному эффекту, проявляющемуся в более высокой тяге лабораторных животных к жизни,



сопоставимому с эффектом таких известных лекарственных препаратов, как amitriptyline и fluoxetine (рис. 19, табл. 14).

Рисунок 19. Время активного плавания в тесте поведенческого отчаяния (крысы, n = 10).

Таблица 14. Сравнение эффективности действия конъюгата ДНА-глицин и лекарственных препаратов в тесте поведенческого отчаяния (крысы, n = 10).

Группы животных	Доза мг/кг	Число оборотов колеса
Контроль	-	52,00 ± 11,5
Конъюгат ДНА-глицин	1	81,13 ± 9,63
Глицин	1	58,88 ± 8,49
Амитриптилин	10	78,93 ± 7,54
Флуоксетин	20	67,68 ± 8,54

Наличие у вещества противогипоксической и антиоксидантной активности является одним из факторов его потенциальной эффективности при лечении и профилактике инсульта. Это предположение было проверено экспериментально (табл. 15 и 16).

Таблица 15. Сравнение эффективности применения конъюгата ДНА-глицин и мексидола после операции по поводу геморрагического инсульта.

Группа крыс	Количество животных с нарушениями, %, после операции через сутки					
	легкими			тяжёлыми		
	1	7	14	1	7	14
Интактные	0	0	0	0	0	–
Ложнооперированные	60	50	33	0	0	0
С геморрагическим инсультом	55,5	33	22	44,6	66,6	67
С геморрагическим инсультом+конъюгат	70	57	83	10	28	16
С геморрагическим инсультом+мексидол	66,5	57	43	22	43	28

Таблица 16. Эффективность действия конъюгата ДНА–глицин на смертность и тяжёлые последствия после геморрагического инсульта.

Группы животных с инсультом, n = 10-20	Смертность,%	Тяжёлые последствия, %
Без конъюгата (контроль)	70	67
При введении конъюгата	40	16

Было установлено, что конъюгат ДНА-глицин в дозе 4 мг/кг и режиме введения в течение семи дней после инсульта в противоположность нативному глицину не проявил эффективность при ишемическом инсульте, но на экспериментальной модели геморрагического инсульта продемонстрировал существенный позитивный эффект, выражающийся в уменьшении гибели животных, в ослаблении проявлений неврологического дефицита, улучшении нарушенных инсультом когнитивных функций и эмоционального статуса. Конъюгат ДНА–глицин, обладая противоинсультным действием, не только уменьшает смертность (на 43%), но и значительно снижает тяжёлые последствия после геморрагического инсульта (более чем на 80%), превышая даже эффективность действия мексидола (табл.15 и 16):

Наряду с этим было показано, что конъюгат ДНА–глицин проявляет анксиолитическое, антистрессорное, антидепрессивное, снотворное, антипсихотическое (0,5-3 мг/кг), антиалкогольное, противосудорожное (10-15 мг/кг), нейропротекторное действие, причем спектр лекарственных свойств самого глицина оказался значительно уже.

IV.5. Антибактериальная и фунгицидная активность конъюгатов ДНА–ЛВ

В этом исследовании использовали детонационные наноалмазы с разным функциональным покровом поверхности (хлорированный и карбоксилированный) с иммобилизованным на них ЛВ. Антибиотик широкого спектра действия амикацин (Амик) был ковалентно привит к хлорированной поверхности (ДНА–Амик) и иммобилизован путем адсорбции на карбоксилированной поверхности (Амик/ДНА). Сведения о подготовке образцов приведены в табл. 17. В качестве контроля использовали свободный амикацин.

Таблица 17. Образцы ДНА с иммобилизованным амикацином.

Образец	Способ им-мобилизации	Наличие анти-окислителей	Способ высушивания	Содержание Амик, масс. %
ДНА–Амик	адсорбция	нет	обычный	3,1
		есть	лиофилизация+УФ-облучение	
Амик /ДНА	ковалентная прививка	есть	лиофилизация+УФ-облучение	4,3
		есть	лиофилизация	
		нет	лиофилизация+УФ-облучение	

Биологическое тестирование *in vitro* показало наличие антибактериальной активности полученных образцов по отношению к *Staphylococcus aureus* FDA P209 и *Escherichia coli* ATCC 25922, близкой к активности свободного амикацина, тогда как в отношении метициллин-резистентного штамма *Staphylococcus aureus* INA 00761, устойчивого к амикацину, антибактериальный эффект отсутствует. Конъюгат ДНА с

противогрибковым средством амфотерицином В проявляет фунгицидную активность в отношении *Candida albicans* ATCC 24433 и *Candida parapsilosis* ATCC 22019 *in vitro*, соизмеримую с активностью исходного амфотерицина В.

Выявлено, что для сохранения антибактериальной активности образцов при их предварительной подготовке важными факторами является применение антиоксидантов (гидросульфита и цитрата натрия) и лиофилизации.

V. ДЕТОНАЦИОННЫЙ НАНОАЛМАЗ В КАТАЛИЗЕ

Углеродные материалы используются в гетерогенном катализе, главным образом, в качестве носителей активной фазы – металлов, оксидов и пр. Чаще всего они имеют графитовую структуру (активированный уголь, сажа, углеродные волокна, углеродные аэрогели и ксерогели и пр.). Многие исследователи считают, что особенность структур, образованных атомами углерода в состоянии sp^2 -гибридизации способствует проявлению ими собственной каталитической активности. Действительно, в последнее время в связи с получением различных форм наноуглерода была выявлена каталитическая активность их самих, даже без нанесенных металлов. Исследователи приводят—данные о каталитическом действии различных безметалльных форм наноуглерода в окислительной дегидрогенизации этилбензола и считают, что проявление каталитических свойств наноуглерода обусловлено наличием функциональных групп на его поверхности.

К сведениям о каталитической активности безметалльного ДНА надо относиться с осторожностью. Как было отмечено в разделе 1, ДНА содержит ощутимое количество металлических примесей (до 8%), включая оксиды переходных металлов (Cr, Mn, Ni и др.). И хотя значительная часть этих примесей локализована в объёме наночастиц, их доле на поверхности частиц можно приписать наблюдаемые каталитические эффекты, в особенности в процессах окисления и дегидратации.

Алмазные материалы, образованные sp^3 -атомами углерода, практически не использовались в катализе в качестве носителей до появления детонационного наноалмаза. ДНА, обладающие высокой поверхностной энергией и развитой поверхностью, содержащей значительное количество

кислородсодержащих функциональных групп, оказались хорошими носителями для получения активных катализаторов различных реакций.

В цикле работ, выполненных в Институте сверхтвёрдых материалов (Киев) показано, что катализаторы на основе ДНА активны в окислительных процессах. Так, Pd, Pd-Ag, Ag, нанесенные на наноалмазы, проявляют каталитическую активность в окислении монооксида углерода, а на электродах на основе промотированного палладием ультрадисперсного алмаза эффективно окисляется водород.

Детонационный наноалмаз изучали и как носитель для металлической фазы в катализаторах гидродегидрохлорирования органических веществ. Активность катализаторов исследовали в импульсном режиме в микрореакторе. Впервые было показано, что нанесенные на ДНА металлы (Pd, Ni и некоторые другие) активны в гидродегидрохлорировании хлорбензолов и 2,4,8-трихлордигидрофурана, а также п-хлорацетофенона, причём их активность выше по сравнению с катализаторами, нанесенными на активированный уголь, имеющий большую удельную поверхность, а также по сравнению с коммерческим катализатором Pd/C. С использованием ряда физико-химических методов было показано, что причинами высокой активности являются оптимальный размер частиц металла, обусловленный структурой носителя. По-видимому, также оказывает влияние и зарядовое состояние металла, обусловленное взаимодействием с присутствующими на поверхности носителя кислородсодержащими функциональными группами.

Также исследовали поведение модифицированных ДНА в процессах газофазного окисления оксида углерода и электрохимического окисления водорода. Модифицирование поверхности ДНА осуществлялось с помощью термической обработки в атмосфере водорода, а также электрохимической обработки. Кроме того, на модифицированные ДНА наносили микроколичества палладия (не более 0,001 масс. %).

Показано, что на немодифицированном ДНА окисление СО в СО₂ начинается при 230 °С, а при 380 °С достигается максимальная степень окисления, равная 80%. При электрохимическом модифицировании ДНА в соляной кислоте процесс окисления начинается уже при 80 °С и даже при этой температуре идет до степени окисления 30–40%. Электрохимическое модифицирование в щелочном растворе, напротив, приводит к пассивации алмазной поверхности и ингибированию окисления СО. Нанесение Pd существенно снижает температуру окисления СО – с 300 до 180 °С.

Предполагают, что значительное влияние на степень окисления СО в СО₂ оказывает соотношение различных форм кислорода, присутствующих на поверхности ДНА. Наиболее существенный вклад вносит атомарный кислород. Действительно, с поверхности ДНА, электрохимически обработанной в соляной кислоте, в интервале температур 20–100 °С десорбируется атомарный кислород. На поверхности же исходного образца ДНА и образца, электрохимически обработанного в щелочном растворе, количество адсорбированного атомарного кислорода значительно меньше. Количество десорбированного атомарного кислорода с поверхности ДНА–Pd выше, чем с безметалльных образцов. Термообработка ДНА в водородной атмосфере сильно снижает количество физически адсорбированного атомарного кислорода, в то же время количество хемосорбированного атомарного кислорода при этом существенно возрастает. А двухэтапная термообработка ДНА в атмосфере водорода значительно повышает количество хемосорбированного водорода на поверхности образцов. В интенсификации процесса окисления водорода, по-видимому, участвуют хемосорбированные формы водорода и атомарного кислорода.

На основании полученных данных, авторы сделали оптимистический вывод, что модифицированные ДНА как без нанесенного палладия, так и с

ним являются перспективными материалами для создания катализаторов окисления СО и электродов низкотемпературных топливных элементов.

Сведения же о каталитической активности самого наноалмаза без нанесенного металла, крайне скудны. Мы изучили каталитическую активность ДНА в конверсии ряда алифатических спиртов С₂–С₃, которая обычно используется для тестирования углеродных материалов. Использовали как исходный ДНА, так и подвергнутый обработке воздухом или водородом, т.е. формы ДНА, различающиеся по функциональному составу поверхности. Было показано (импульсный микрокаталитический реактор), что ДНА сам по себе является катализатором конверсии спиртов. Сопоставление параметров конверсии изученных спиртов при 330 °С и выходов продуктов по каналам дегидрогенизации и дегидратации, а также влияние на эти параметры окислительной и восстановительной обработки наноалмаза представлено на диаграмме на рис.20 и табл. 18.

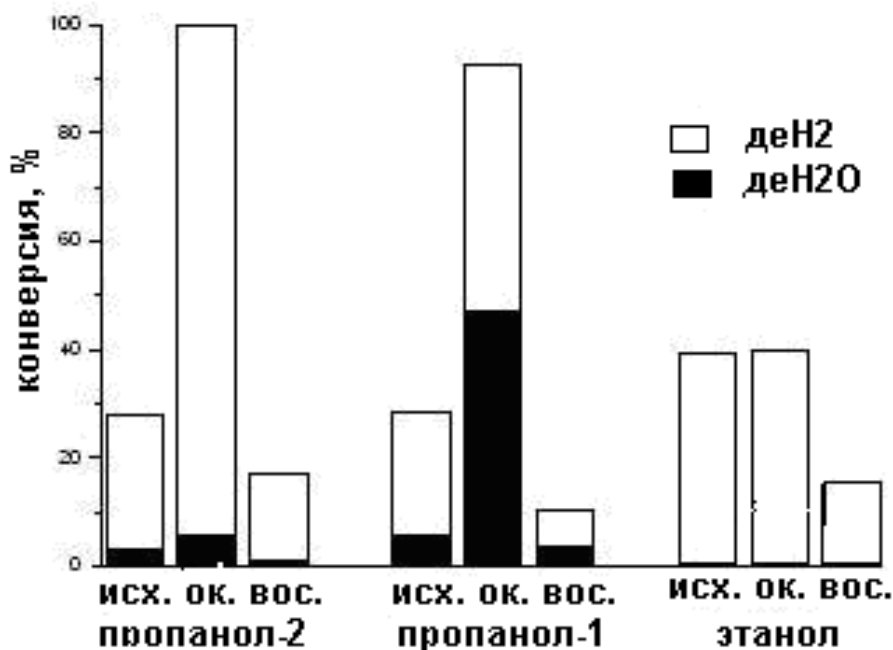


Рисунок 20. Величина конверсии спиртов С₂-С₃ на ДНА и селективность при 330 °С; исх. – необработанный ДНА, окисл. – ДНА окислен воздухом при 450 °С, восст. – ДНА обработан водородом при 800 °С.

Таблица 18. Параметры конверсии спиртов С2–С3 при 330 °С в присутствии ДНА: температура начала конверсии ($T_{нач}$), кажущаяся энергия активации ($E_{каж}$); степень конверсии (α), выход продуктов конверсии, селективность реакции по каналу дегидрогенизации (S).

Катализатор	Спирт	$T_{нач}$, °С	Конверсия при 330 °С				$E_{каж}$, кДж/моль
			α , %	выход продуктов, %		S , %	
				дегидрогенизации	дегидратации		
ДНА _{исх.}	этанол	250	39,9	39,5	0,4	99,0	64,6±0,9
	пропанол-1	220	28,5	23,4	5,1	82,1	66,5±1,1
	пропанол-2	230	28,0	24,9	3,1	88,9	61,2±0,5
ДНА _{окисл.}	этанол	200	39,7	39,4	0,3	99,2	57,4±0,7
	пропанол-1	200	92,6	44,0	48,6	47,5	69,9±0,7
	пропанол-2	200	100	94,2	5,8	94,2	66,0±0,6
ДНА _{восст.}	этанол	250	15,5	15,4	0,1	99,3	64,0±0,5
	пропанол-1	250	10,5	7,3	3,2	69,5	75,1±1,0
	пропанол-2	250	17,0	15,8	1,2	92,9	81,6±1,7

Многочисленные литературные данные по конверсии спиртов на углеродных (C_{sp2}) поверхностях свидетельствуют, что в основном образуются продукты дегидратации, окислительная обработка ещё больше подавляет процесс дегидрогенизации. Так, было показано, что при конверсии пропанола-2 на активированном угле, полученном из лигноцеллюлозы и обработанном H_3PO_4 , были только олефины. При конверсии метанола и этанола на активированных углях, окисленных различными типами окислителей, также наблюдалось образование только олефины. Конверсия же бутанола-2, пропанола-2, метанола и этанола на активированных углях, полученных из полифурфурилового спирта, протекала с образованием

продуктов и дегидратации и дегидрогенизации, причём окислительная обработка катализатора увеличивала выход непредельных углеводородов.

В случае же ДНА селективность конверсии спиртов C_2-C_3 по продуктам дегидрогенизации оказалась значительно выше. При этом окислительная обработка поверхности наноалмаза ($400\text{ }^\circ\text{C}$, воздух) значительно увеличивает его каталитическую активность и влияет на селективность процесса, что связано с появлением в результате окисления новых активных центров, которыми, по-видимому, являются кислородсодержащие группы на поверхности наноалмаза. Обработка же поверхности ДНА водородом ($800\text{ }^\circ\text{C}$) приводит к уменьшению количества кислородсодержащих групп, что снижает его каталитическую активность.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *В.Ю. Долматов.* Детонационные наноалмазы. Получение, свойства, применение. –СПб: Изд. НПО «Профессионал», 2011. 536 с.
2. *В.В. Даниленко,* Из истории открытия синтеза наноалмазов, //Физика твердого тела. 2004. Т. 46. № 4. С. 581-584.
3. *И.И. Кулакова* Химия поверхности наноалмаза. //Физика твердого тела, 2004. Т. 46. № 4. С. 621-628.
4. *E. Ōsawa,* Single-Nano Buckydiamond Particles: Synthesis Strategies, Characterization Methodologies and Emerging Applications // in: Nanodiamonds. Applications in Biology and Nanoscale Medicine (Editor - Dean Ho) Springer. New York –Dordrecht– Heidelberg –London, 2010, 1-34.
5. Detonation Nanodiamonds: Science and Applications (eds.: *A. Vul', O. Shenderova*), Boca Raton: Pan Stanford Publishing, 2014, 346 p.
6. *Д. С. Волков,* Комплексные подходы к характеристике наноалмазов детонационного синтеза и их коллоидных растворов. Автореферат диссертации канд. хим. наук. – М.: МГУ им. М.В.Ломоносова, 2015, 24 с.
7. *В.Б. Алесковский,* Химия надмолекулярных соединений, СПб, Изд-во СПбГУ.1996. 256 с.
8. *V.F. Loktev, V.I. Makalskii, I.V. Stoyanova, A.V. Kalinkin, V.A. Likhobolov V.N.Mit'kin,* Surface modification of ultradispersed diamonds.// Carbon. 1991. V. 29. №7. P. 817-819.
9. *Y. Liu, Z. Gu, J. L. Margrave, V. N. Khabashesku,* Functionalization of Nanoscale Diamond Powder: Fluoro-, Alkyl-, Amino-, and Amino Acid-Nanodiamond Derivatives,. // J Chem. Mater. 2004. V. 16, № 20. P. 3924-3930.

10. *R.Yu. Yakovlev*, Nano-diamond conjugate with glycine and method for producing said conjugate, EP 2662080, publ. 2.12.2015.
- 11 *R. Sappok, H.P. Boehm*, Chemie der Oberflache des Diamanten. I. Benetzungswarten, Electronenspinresonanz und Infrarotspektren der Oberflachen-hydrate, -halogenide und -oxide // Carbon. 1968. V. 6. № 4. S. 283-295.