

*The samples of the original diamond static nanopowder ASM5 0.1/0 and with additives of oxide WO<sub>3</sub> nanopowder in the initial state, after annealing in hydrogen and air oxidation was investigated by the method of FTIR spectroscopy.*

**Key words:** diamond, tungsten oxide WO<sub>3</sub>, nanopowder, infrared spectroscopy

### Література

1. Пат. на винахід № 93803 Україна, М.кл. <sup>6</sup> МПК, В24D 3/02, В22F 3/14. Спосіб отримання алмазного композиційного матеріалу / М. В. Новіков, О. О. Бочечка, С. М. Назарчук, В. С. Гаврилова, Г. С. Олейник, Л. О. Романко, І. А. Свешніков, С. Д. Заболотний. – Опубл. 10.03.11; Бюл. № 5.
2. Забуга В. Я., Цапюк Г. Г., Даценко Д. Ф., Долинская Л.П. Кинетика низкотемпературного окисления угля для модели “уголь в стаканчике”// Химия твердого топлива. – 1983. – № 4. – С. 48–51.
3. Забуга В. Я., Даценко Д. Ф., Цапюк Г. Г. и др. Гравиметрический метод исследования окисления угля// Химия твердого топлива. – 1983. – № 5. – С. 41–44.
4. Забуга В. Я., Цапюк Г.Г., Бударин В.Л., Яцимирський В. К. Макрокинетика окиснення сажі // Укр. хім. журн., – 2003. – **69**. – №9. – С. 22–26.
5. Забуга В. Я., Цапюк Г. Г., Яцимирський В.К. Кінетика окиснення вуглецевих матеріалів // Фізико-хімія конденсованих систем і міжфазних границь. – К.: КНУ ім. Тараса Шевченка, 2003. – С. 18–22.
6. Vesselin Dimitrov, Michail Arnaudov, Yanko Dimitriev IR-spectral study of the effect of WO<sub>3</sub> on the structure of tellurite glasses // Monatshefte für Chemie. –Chemical Monthly, August/September 1984. – V. 115. – Is. 8-9. – P. 987-991.
7. P. Hoffmann, H. Galindo, G. Zambrano et al. FTIR studies of tungsten carbide in bulk material and thin film samples // Mater. Charact. – V. 50. – Is. 4–5. – 2003. – P. 255–259.
8. Кулакова И. И., Губаревич Т. М., Долматов В. Ю., Руденко Л.П. Химические свойства ультрадисперсных детонационных алмазов // Сверхтвердые матер. – 2000. – №1. – С. 46–53.
9. Шульженко А. А., Бочечка А.А., Романко Л. А. и др. Особенности спекания нанометричных алмазных порошков, термообработанных в вакууме // Сверхтвердые матер. – 2000. – №6. – С. 50–56.
10. Бочечка А. А., Гаврилова В. С., Куцай А. М., Ткач В.Н. и др. Влияние термической, химической и вакуумной обработок на состояние поверхности и примесный состав алмазных нанопорошков детонационного и статического синтеза // Сверхтвердые матер. – 2004. – №5. – С. 26–33.

Поступила 09.06.15

УДК 577.12-022.53:539.211:615.2

**И. В. Шугалей<sup>1</sup>**, д-р хим. наук, **А. С. Боровикова<sup>1</sup>**;  
**А. П. Возняковский<sup>2</sup>**, **М.А. Илюшин<sup>1</sup>** доктора химических наук

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский Государственный технологический институт (Технический университет),  
Россия

<sup>2</sup>ФГУП «НИИСК», г. Санкт-Петербург, Россия

### ОЦЕНКА АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ НА ОРГАНИЗМЕННОМ УРОВНЕ

*Показано, что детонационные наноалмазы (ДНА) проявляют антиоксидантную активность in vivo. При пероральном введении лабораторным животным ДНА снижают уровень перекисного окисления белков в эритроцитах, ингибируют липопероксидацию и перекисное окисление белков в*

плазме. В случае введения животным прооксиданта  $\text{NaNO}_2$  ДНА эффективно защищают животных от химически индуцированного окислительного стресса.

**Ключевые слова:** детонационный наноалмаз, антиоксидантный эффект, окислительный стресс

Биологическая активность детонационных наноалмазов в настоящее время не вызывает сомнений [1–8]. Их применяют в качестве средств доставки лекарственных средств [9–10], диагностических препаратов [11–12], средств выделения биологически активных веществ [1], полезных при детоксикации [3,4], борьбе с патогенной микрофлорой [8, 12]. Ранее сообщалось об антиоксидантной активности детонационных наноалмазов в опытах *in vitro* [6]. Для подтверждения реальности использования ДНА в качестве антиоксиданта необходимо установить их антиоксидантное действие в опытах *in vivo*. Это позволит оценить антиоксидантную активность на организменном уровне.

Аэробное существование предполагает активную генерацию активных форм кислорода (АФК) в процессе жизнедеятельности [13]. В здоровом организме поддерживается сравнительно невысокий стационарный уровень АФК, но различные виды стресса нарушают равновесие продукции и утилизации АФК. Механизмы таких нарушений довольно сложные, однако выход генерации АФК из-под контроля (резкое повышение концентрации) требует коррекции специальными препаратами – антиоксидантами [13]. Необходимо провести первичное тестирование препаратов *in vitro*, что и было сделано для ДНА с использованием суспензии липосом и эритроцитов [8].

В результате экспериментов мы определили, что ДНА проявляют антиоксидантные свойства. В дальнейшем исследовали их антиоксидантные свойства *in vivo*.

Наиболее достоверно оценить антиоксидантные свойства *in vivo* можно по изменению уровня перекисного окисления липидов (ПОЛ) и белков (ПОБ) при введении исследуемого препарата лабораторным животным. При этом антиоксидантную активность можно оценивать по влиянию на процессы ПОЛ и ПОБ как у интактных животных, так и животных, получающих препарат, стимулирующий перекисидацию (прооксидант) (табл. 1).

На начальном этапе исследовали влияние ДНА на процессы ПОЛ и ПОБ на животных, не получающих прооксиданты. Для оценки эффекта на лабораторных животных воздействовали ДНА; препарат животные получали перорально в течение семи дней в виде водной суспензии (0,05%). По окончании этого срока животных (белых мышей) подвергали декапитации. У лабораторных животных забирали кровь и определяли уровень ПОЛ и ПОБ в плазме и эритроцитах. Далее сравнивали с животными, не получавшими препарат (интактной группой). Уровень ПОЛ оценивали по конечному продукту перекисидации – малоновому диальдегиду, концентрацию которого определял спектрофотометрически.

Таблица 1. Влияние ДНА на процессы ПОЛ и ПОБ в эритроцитах лабораторных животных

Группа животных	ПОЛ		ПОБ	
	МДА*, наномоль	% к контролю	ДНФгидразон, ммоль/мл эритроцитов	% к контролю
Интактные	5,2±0,3	-	0,07±0,01	-
Получавшие ДНА	14,8±0,5	285	0,39±0,007	56

\* – расчеты вели на 1 г гемоглобина

Уровень ПОБ оценивался по накоплению карбонильных фрагментов, образующихся в результате деструкции полипептидной цепи. Концентрацию определяли спектрофотометрическим методом в форме окрашенных 2,4-динитрофенилгидразонов (табл. 2).

Таблица 2. Влияние ДНА на процессы ПОЛ и ПОБ в плазме крови лабораторных животных

Группа животных	ПОЛ		ПОБ	
	МДА*, наномоль/мл плазмы	% к контролю	ДНФ гидразон, ммоль/мл плазмы	% к контролю
Интактные	3,28±0,07	–	0,21±0,04	–
Получавшие ДНА	2,03±0,05	62	0,055±0,007	26

Как видим из данных табл. 1 и 2, действие ДНА как антиоксиданта неоднозначно. ДНА проявляет выраженный ингибирующий эффект относительно ПОБ в эритроцитах, а также относительно ПОЛ и ПОБ в плазме крови. Однако ПОЛ в эритроцитах существенно активизируется под действием ДНА. Возможно, стимулирующий эффект связан с гемолизом эритроцитов под действием ДНА.

Наиболее приближенно к условиям перспективного применения ДНА как терапевтического антиоксиданта исследование его ингибирующего действия на ПОЛ и ПОБ *in vivo* в случае воздействия на лабораторных животных веществ, стимулирующих пероксидацию.

В качестве токсического препарата, вызывающего оксидативный стресс, выбрали нитрит натрия, так как известно, что этот препарат окисляет гемоглобин по цепному механизму через промежуточное образование АФК [14]. В результате гемолиза наблюдается выход гемоглобина в среду и реализуется железозависимое ПОЛ.

В случае *in vivo* нитрит натрия изменяет уровень АФК и основных антиоксидантных ферментов [14]. Таким образом, в данной серии опытов сравнивали уровень ПОЛ и ПОБ в группах интактных животных и животных, получавших только ДНА либо только нитрит натрия, с группой животных, одновременно получавших прооксидантный препарат и тестируемый антиоксидант ДНА.

Опытные животные получали внутривентриально нитрит натрия в дозе 20 мг/кг массы в течение 7 дней и 0,05% суспензию ДНА перорально с питьевой водой в течение того же времени. Результаты эксперимента сведены в табл. 3.

Из данных табл. 3 следует, что ДНА способны гасить прооксидантное действие нитрита натрия. Снижение прооксидантного действия относительно липидов составляет 32%.

Представленные данные подтвердили выраженное прооксидантное действие нитрита натрия, однако такое действие относительно липидов и белков существенно различается. Относительно эритроцитов прооксидантный эффект можно рассматривать как ярко выраженный, относительно белков – как умеренный. Эффект, проявляемый ДНА, соответствует данным, полученным в предшествующих экспериментах.

Таблица 3. Влияние нитрита натрия и ДНА на уровень ПОЛ и ПОБ в эритроцитах лабораторных животных

Группа животных	ПОЛ		ПОБ	
	МДА*, наномоль	% к контролю	ДНФ гидразон ммоль/мл эритроцитов	% к контролю
Получавшие NaNO <sub>2</sub> *	10,6±0,7	204	0,13±0,04	186
Получавшие ДНА (перорально)	14,8±0,7	285	0,059±0,05	84
Получавшие параллельно NaNO <sub>2</sub> * и ДНА (перорально)	7,3±0,4	140	0,09±0,03	129
Интактные	5,2±0,3	-	0,07±0,02	-

\*внутрибрюшинно

Введением ДНА прооксидантный эффект токсиканта нитрита натрия снижается, однако при этом уровень ПОЛ остается повышенным (на 40%) по сравнению с таким же уровнем у интактных животных. Очевидно, это связано с тем, что ДНА проявляют прооксидантный эффект в суспензии эритроцитов. С введением ДНА животным, получавшим нитрит натрия, уровень ПОБ снижается на 31%.

Измеренные значения уровня ПОБ приближены к значениям, определенным для интактной группы. Однако уровень ПОБ остается несколько выше для интактной группы, чем для группы, получавшей лишь ДНА, что обусловлено умеренным антиоксидантным эффектом ДНА относительно белков в отсутствие токсиканта.

Антиоксидантный эффект ДНА проявляют не только относительно липидов и белков эритроцитов, но и соответствующих структур в плазме крови. Согласно данным табл. 4 прооксидантный эффект нитрита натрия ярко выражен и в компонентах плазмы. Введением ДНА лабораторным животным уровень ПОЛ и ПОБ в плазме крови снижается. Однако торможение пероксидации липидов в плазме довольно умеренное – 20% в отличие от эритроцитов.

Таблица 4. Влияние нитрита натрия и ДНА на уровень ПОЛ и ПОБ в плазме крови лабораторных животных

Группа животных	ПОЛ		ПОБ	
	МДА*, наномоль	% к контролю	ДФгидразон, ммоль/мл эритроцитов	% к контролю
Получавшие NaNO <sub>2</sub> *	5,15±0,08	157	0,56±0,05	267
Получавшие ДНА (перорально)	2,03±0,06	57	0,055±0,03	26
Получавшие Параллельно NaNO <sub>2</sub> * и ДНА (перорально)	4,13±0,09	126	0,31±0,05	148
Интактные	3,28±0,07	-	0,21±0,03	-

\*- внутривенно

Антиоксидантный эффект относительно белков более выраженный и составляет 45%. Вероятно, это определяется тем, что для нитрита натрия мишенью являются эритроциты, однако, как показала последняя серия экспериментов, антиоксидантный эффект ДНА *in vivo* неоспорим, что подтверждает использование этого препарата для коррекции оксидативного стресса.

*Показано, що детонаційні наноалмази (ДНА) виявляють антиоксидантну активність in vivo. При пероральному введенні лабораторним тваринам ДНА знижують рівень перекисного окислення білків в еритроцитах, інгібують ліпопероксидацію і перекисне окислення білків у плазмі. У разі введення тваринам прооксиданта NaNO<sub>2</sub> ДНА ефективно захищають тварин від хімічно індукованого окислювального стресу.*

**Ключові слова:** детонаційний наноалмаз, антиоксидантний ефект, окислювальний стрес

*Detonation nanodiamonds (DND) show pronounced antioxidant effect in vivo. Being introduced into mice (per os) they lower the level of protein peroxidation in red cells and inhibit lipid and protein peroxidation in serum. In addition, they protect laboratory animals against oxidative stress induced with the help of sodium nitrite.*

**Key words:** detonation nanodiamonds, the antioxidant effect, oxidative stress

### Литература

1. Ронжина Н. О., Харина К. А., Пузырь А. П., Бондарь В. С. Наноалмазы в биотехнологии: применение для выделения белков и создания индикаторных тест-систем // Journal of Siberian Federal University. Biology. 2010. – № 3. – С. 418–433

2. Dongxin Wang, Yaoli Tong c, Yingqi Li, Zhimei Tian a, Ruixia Cao d, Binsheng Yang. PEGylated nanodiamond for chemotherapeutic drug delivery // *Diamond & Related Materials*. 2013. –**36**. –Р. 26–34
3. Могильная О. А., Пузырь А. П., Бондарь В. С. Рост и биолюминесценция светящихся бактерий под воздействием афлатоксина В<sub>1</sub> до и после его обработки наноалмазами // *Прикладная биохимия и микробиология*. – 2010. – **46**. № 1. – С. 40–44.
4. Пузырь А. П., Буров Е. А., Бондарь В. С., Трусов Ю. Н. Нейтрализация афлатоксина В<sub>1</sub> озонированием и адсорбцией наноалмазами // *Российские нанотехнологии*. – 2010. – **5**. –№ 1–2. – С. 122–125.
5. Purto K. V., Burakova L. P., Puzyr A. P., Bondar V. S. Interaction of linear and ring forms of DNA molecules with nanodiamonds synthesized by detonation. // *Nanotechnology*. – 2008. – **19**. – Р. 1–3.
6. Шугалей И. В., Возняковский А. П., Илюшин М. А., Гарабджиу А. В. Изучение влияния детонационных наноалмазов на процесс пероксидного повреждения ацетилхолинэстеразы эритроцитов. // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения*. Выпуск 16. – 2013. – С. 351–357.
7. Биологическая активность детонационных наноалмазов и перспективы их медико–биологического использования / И.В. Шугалей, А.П. Возняковский, А.В. Гарабджиу и др. // *ЖОХ*. – 2013. – **83**. –№ 5. – С.709–744.
8. Химия поверхности детонационных наноалмазов как основа создания продукции биомедицинского назначения / И.В. Шугалей, А.М. Судариков, А.П. Возняковский и др. – СПб: ЛГУ им. А.С. Пушкина, 2012. – 152 с.
9. Nanodiamonds as Carriers for Address Delivery of Biologically Active Substances. / K. V. Purto, A. I. Petunin, A. E. Burov et. Al.// *Nanoscale Research Letters*, 2010, V. 5, No.3, P.631–636.
10. Детонационный наноалмаз — перспективный носитель для создания систем доставки лекарственных веществ. / Р. Ю. Яковлев, А. С. Соломатин, Н. Б. Леонидов и др. // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. – 2012. –**56**. –№ 3–4.
11. Назаренко В. И., Демченко А. П. Наноалмазы для флуоресцентных клеточных и сенсорных технологий // *Biotechnologia Acta*. – 2013. –**6**. – № 5. – Р. 9–18.
12. Visualisation of Morphological Interaction of Diamond and Silver Nanoparticles with *Salmonella Enteritidis* and *Listeria Monocytogenes*. / E. Sawosz, A. Chwalibog, K. Mitura et. al. // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2011, – **11**. –№ 9. – Р. 7635–7641.
13. Дубинина Е. Е. Продукты метаболизма кислорода в функциональной активности клеток (жизнь и смерть, созидание и разрушение). // *Физиологические и клинико–биохимические аспекты*. – СПб: Медицинская пресса, 2006. – 400 с.
14. Шугалей И.В. Кинетика и механизм окисления гемоглобина азотсодержащими окислителями. Поиск средств защиты от метгемоглобинообразующего действия. // *Дисс... д.х.н.* – СПб, 1996, – 39 с.

Поступила 28.06.15

УДК 548.39:539.2.

**Н. А. Бондаренко, А. Ф. Лисовский, В. А. Мечник**, доктора технических наук, **С. А. Давиденко**, ведущий инженер<sup>1</sup>, **О. Э. Багиров**, канд. техн. наук<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины г. Киев*

<sup>2</sup>*SOCAR-AQS LLC, г. Баку, Азербайджан*

### **ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИЦИИ АЛМАЗ – WC–Co, ЛЕГИРОВАННОЙ ДИСИЛИЦИДОМ ХРОМА**

*Изучено взаимодействие CrSi<sub>2</sub> с компонентами композиции алмаз – WC–Co. Установлено образование новых карбидных фаз. Доказано, что в композиции алмаз – WC–Co–CrSi<sub>2</sub> в зоне*