

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2018.04.054>

УДК 661.183:677

**Н.В. Бошицька, Л.С. Проценко, О.М. Будиліна,
Є.Г. Гогоці, А.О. Синиця, В.Г. Лесин, І.В. Уварова**

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ

E-mail: nata25lia@gmail.com

Фізико-хімічна стійкість порошку на основі детонаційного наноалмазу у фізіологічних розчинах

Представлено членом-кореспондентом НАН України М.Б. Штерном

Досліджено фізико-хімічну стійкість порошку на основі детонаційного наноалмазу у фізіологічних розчинах різного хімічного складу — NaCl, Рінгера, Рінгера—Локка і воді. Методами ІЧ спектроскопії доведено, що у разі взаємодії порошку на основі наноалмазу з фізіологічними розчинами має місце збагачення поверхні порошку кисневмісними групами, які зумовлюють катіонообмінні властивості та характеризують процеси взаємодії поверхневих функціональних груп із біологічними середовищами — з утворенням вторинних структур. На підставі отриманих результатів можна рекомендувати порошок на основі детонаційного наноалмазу до подальших досліджень як стабільної основи для створення лікарських суспензій пролонгованої дії.

Ключові слова: *вуглець, детонаційний наноалмаз, біологічні середовища.*

Створення нових порошкових матеріалів медичного призначення, які могли б безпечно контактувати з біологічними середовищами живого організму і працювати всередині нього тривалий час, є завданням високої складності. За останні роки сформувалися нові напрями науки — порошкові біо-нанотехнології та медичне матеріалознавство, що включають розробку як порошкових матеріалів, так і компактних композитів на їх основі для клітинної й тканинної інженерії, стоматології та ортопедії, а також створення штучних органів, тканин, імплантатів.

Для розвитку і вдосконалення методів реконструктивної медицини необхідне освоєння сучасних матеріалів медичного використання, здатних відтворювати біологічні функції живого організму. Так, значні успіхи, досягнуті в різних галузях порошкових біонанотехнологій та медичного матеріалознавства, стимулювали розробку й застосування низки нових біоматеріалів і різних виробів із них. Зокрема, в останні роки у світовій науці проводяться дослідницькі роботи з розробки матеріалів на основі наноалмазів медичного призначення [1, 2].

Фізико-хімічні властивості наноалмазів (механічна міцність, хімічна інертність і водночас можливість керованої функціоналізації, а також вузький розподіл розмірів первинних частинок та ін.) дають підставу говорити про перспективність їх використання в біології,

© Н.В. Бошицька, Л.С. Проценко, О.М. Будиліна, Є.Г. Гогоці, А.О. Синиця, В.Г. Лесин, І.В. Уварова, 2018

біохімії та медицині. Дослідження останніх років показують, що наноалмази мають низьку токсичність для клітин живого організму. При цьому клітини ростуть на наноалмазному субстраті без зміни своєї морфології, що робить його ідеальним для біомедичних застосувань, а саме: створення платформ для іммобілізації культивованих клітин; досліджень стовбурових клітин; інженерії кісткової тканини. Властивості ж наноалмазів істотним чином залежать від методу отримання [2].

Існує кілька способів отримання алмазних наночастинок, серед яких найпоширенішим є детонаційний синтез. Згідно з даними роботи [1], частинкою детонаційного наноалмазу є фрактальне кластерне утворення, що складається з кристалоподібного ядра і розпушеної та хімічно лабільної периферії. Периферична структура алмазу відповідальна за абсорбцію, адсорбцію і хемосорбцію, хімічний склад поверхневих функціональних груп і взаємодію з різними середовищами, а унікальні поверхневі властивості, у свою чергу, визначають ту чи іншу конкретну галузь застосування наноалмазів. Ці останні можна отримувати із заданими властивостями й успішно застосовувати як сорбенти, каталізatori та лікарські препарати в медицині та біології. При цьому найголовнішими є такі їхні властивості, як нанорозмір, висока адсорбційна активність, біологічна сумісність, інертність та оптичні властивості [3, 4].

Ми ставили за мету дослідити фізико-хімічну взаємодію порошків детонаційного наноалмазу з фізіологічними розчинами.

Матеріали та методи дослідження. Об'єктом дослідження був порошок наноалмазу АСДУ, ТУ 2–037–677–94, отриманий детонаційним способом (Снежинськ, РФ).

Аналіз поверхонь порошків (як вихідного, так і після взаємодії з біологічними середовищами) досліджували методом ІЧ спектроскопії з використанням ІЧ фур'є-спектрометра "ФСМ1202" у діапазоні довжин хвиль 4000–400 см⁻¹. Для вимірювань досліджувані зразки ретельно змішували з порошком КВг у співвідношенні 1 : 300 мг. Отриману суміш пресували в прозорі круглі таблетки діаметром 13 мм [5].

З метою дослідження взаємодії порошкових матеріалів із середовищами живого організму наважки порошку (~0,5 г) поміщали в колби із притертими корками, заливали 50 мл біологічного середовища й розміщували в термостаті "ТВЗ-25" із температурою 37–38 °С на 5 діб, періодично збовтуючи (тривалість експерименту визначалася тим, що виведення порошкових частинок з організму найефективніше проходить протягом перших 5–8 діб після введення). Потім порошки відокремлювали від біологічного середовища, фільтруючи на фільтрі з білою стрічкою, промивали дистильованою водою й сушили в сушильній шафі при 70–80 °С.

Оскільки в роботі використовували багатокomпонентні фізіологічні розчини, що максимально наближені за своїм сольовим складом до тканинної рідини та застосовуються в медичній практиці для внутрішньовенного введення, до них можна вжити термін "біологічні розчини":

- 0,9 %-й NaCl;
- розчин Рінгера, г/л: NaCl – 8,6; KCl – 0,3; CaCl₂ – 0,33;
- розчин Рінгера–Локка, г/л: NaCl – 9,0; NaHCO₃, CaCl₃, KCl – по 0,2; глюкоза – 1.

Після взаємодії досліджуваного порошку наноалмазу з біологічними середовищами у відокремленому фільтраті кулонометричним методом визначали вміст вуглецю загального (C_{зар}), використовуючи експрес-аналізатор типу АН-7529 [6].

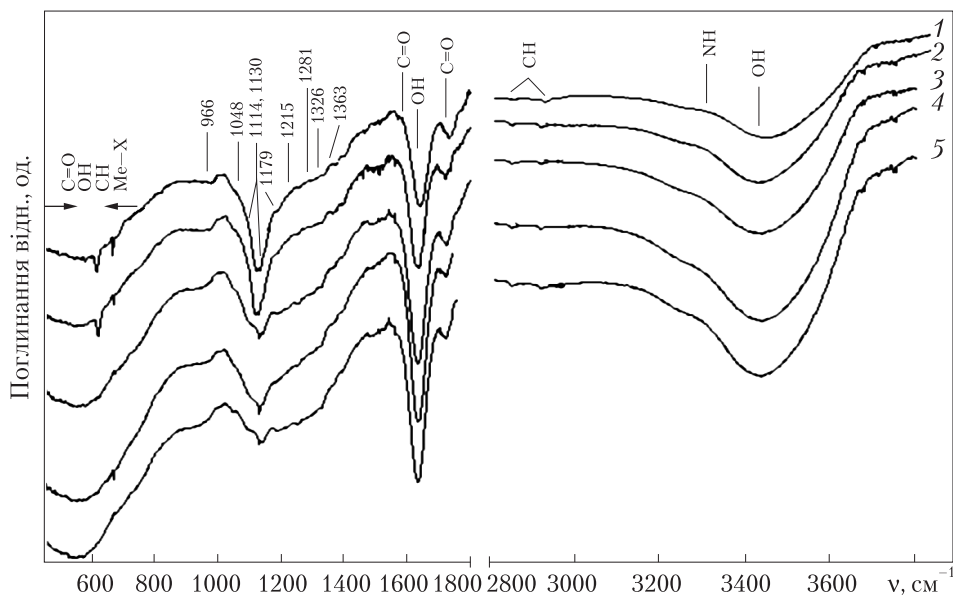


Рис. 1. Спектри поглинання наноалмазного порошку: вихідного (1) і після взаємодії з водою (2), NaCl (3), розчинами Рінгера (4) та Рінгера–Локка (5)

Результати дослідження та їх обговорення. З метою аналізу фізико-хімічної стабільності порошку наноалмазу в біологічних середовищах у фільтратах біологічних середовищ після взаємодії із зазначеним порошком визначали вміст вуглецю. Встановлено, що у всіх фільтратах кількість вуглецю становила 0 мг/100 мл.

За результатами дослідження поверхонь порошків, причому як вихідного, так і твердих залишків після взаємодії з фізіологічними розчинами, методом ІЧ спектроскопії встановлено, що внаслідок високої симетрії $Fd\bar{3}m$ в алмазі відсутнє власне однофоновне поглинання, однак власні або ж домішкові дефекти призводять до локального зниження симетрії і появи однофоновного поглинання в області $1500\text{--}700\text{ см}^{-1}$.

Аналіз ІЧ спектрів показав, що для вихідного зразка характерна наявність коливань поверхневого «кожуха» з полярних функціональних груп ОН, NH, С–О, С=О, С–N, С=N, С–Н, С–О–О у різних концентраціях [1].

За формою смуг поглинання (СП) ІЧ спектрів у однофоновній області досліджуваний зразок належить до 1-го типу алмазу [1, 5]. Відповідно до класифікації дефектних центрів наноалмазів, порошок належить до груп А ($1281, 1215, 1114, \text{см}^{-1}$), В1 ($1332, 1179, 1100\text{ см}^{-1}$) і С ($1363, 1130, 1100$) (рис. 1, крива 1) [7–10], а набір СП із частотами $\nu \approx 1320, 1115, 1048, 946\text{ см}^{-1}$ — до дефекту N^+ [11].

Набір домішок і дефектів в алмазах надзвичайно великий і різноманітний [7–11]. З урахуванням цього взаємодію наноалмазів з різними середовищами спостерігали за рахунок зміни природи поверхневого «кожуха» у конкретних функціональних групах.

Умовно розділимо діапазон частот $\nu \approx 1540\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ на два інтервали: I — $1170\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, II — $1540\text{--}1170\text{ см}^{-1}$ (рис. 2). Виділимо реперні смуги, за якими визначаємо тип дефектних центрів: А — 1281 см^{-1} ; В1 — 1179 см^{-1} ; С — 1130 см^{-1} .

У результаті взаємодії порошку наноалмазу з водою збільшується інтенсивність смуг, характерних для коливань ОН: валентних – $\nu \approx 3600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$; деформаційних – $\nu \approx 1690\text{--}1590\text{ см}^{-1}$ (див. рис. 1, крива 2). Інший же діапазон частот залишається без змін, а це вказує на те, що на поверхнях частинок наноалмазу існують активні функціональні групи, що сприяють адсорбції води.

Після взаємодії ж наноалмазу з розчинами NaCl, Рінгера і Рінгера–Локка спостерігаються зміни ІЧ спектра в усьому діапазоні частот (див. рис. 1 і 2, криві 3–5), а саме:

розширення СП у частотному інтервалі $\approx 1500\text{--}450\text{ см}^{-1}$, яке призводить до зникнення СП із частотою $\approx 617\text{ см}^{-1}$;

зменшення інтенсивності СП у частотному інтервалі $\approx 1140\text{--}1100\text{ см}^{-1}$;

зростання інтенсивності СП із частотою $\approx 1186\text{ см}^{-1}$;

перерозподіл інтенсивностей СП у I і II інтервалах (зменшення інтенсивності СП в I і зростання в II, відмічено стрілкою на рис. 2). Такі варіації вказують на збагачення поверхні кисневмісними групами, які, у свою чергу, зумовлюють катіонообмінні властивості та характеризують процеси взаємодії поверхневих функціональних груп із біологічними розчинами – з подальшим утворенням відповідних вторинних структур.

При цьому слід зазначити, що, як показано в роботі [1], полярні функціональні групи, особливо карбонільна і гідроксильна, визначають схильність частинок наноалмазу до агрегації. А наявність на поверхні наноалмазу кисневмісних груп надає його агрегатам у водному розчині заряд, знак і величина якого залежать від концентрації й константи дисоціації цих груп, а також рН конкретного фізіологічного розчину.

Відзначимо, що згідно з результатами проведеної нами ІЧ спектроскопії, вищезгаданий поверхневий “кожух” із різних функціональних груп змінюється після взаємодії зі всіма дослідженими розчинами, причому найбільша зміна в цих групах спостерігається після взаємодії з розчином Рінгера–Локка.

Таким чином, методами ІЧ спектроскопії доведено, що у разі взаємодії порошку наноалмазу з фізіологічними розчинами має місце збагачення поверхні порошку кисневмісними групами, які зумовлюють катіонообмінні властивості та характеризують процеси взаємодії поверхневих функціональних груп із біологічними розчинами – з подальшим утворенням відповідних вторинних структур. Встановлено, що домішковий азот бере активну участь у формуванні поверхневих властивостей порошку наноалмазу. Відсутність загального вуглецю у фільтратах біологічних середовищ свідчить про хімічну стабільність порошку наноалмазу в усіх досліджених розчинах.

Виходячи з досягнутого за результатами роботи поєднання хімічної стійкості та активних поверхневих властивостей дослідженого порошку наноалмазу, автори рекомендують

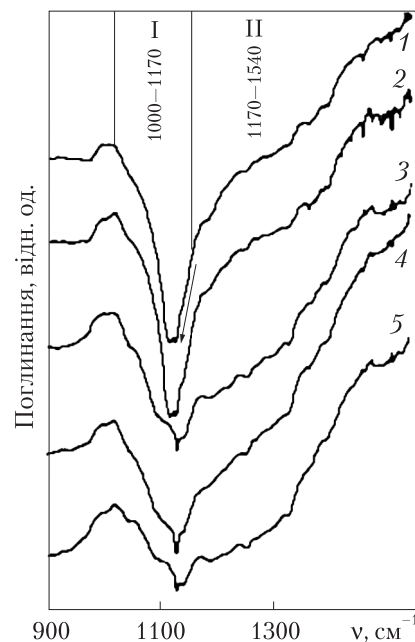


Рис. 2. Спектри поглинання наноалмазного порошку в діапазоні $1550\text{--}900\text{ см}^{-1}$: вихідного (1) і після взаємодії з водою (2), NaCl (3), розчинами Рінгера (4) та Рінгера–Локка (5)

його як стабільну складову для подальшого використання в розробці численних варіацій композиційної системи різнофункціонального застосування наноалмаз–лікарська форма пролонгованої дії.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: свойства и применение. *Успехи химии*. 2001. **70**, № 7. С. 607–626.
2. Даниленко В.В. Синтез и спекание алмазов взрывом. Москва: Энергоиздат, 2003. 271 с.
3. Schrand A.M., Ciftan Hens S.A., Shenderova O.A. Nanodiamond particles: properties and perspectives for bioapplications. *Crit. Rev. Solid State Mat. Sci.* 2009. **34**, Iss. 1–2. P. 18–74.
4. Чекман І.С., Прискока А.О. Нанотехнології у розробці систем доставки лікарських засобів. *Укр. мед. часопис*. 2010. № 1. С. 34–41.
5. Начальная Т.А., Малоголовец В.Г., Подзярей Г.А., Ивахненко С.А., Заневский О.А., Островская Л.Ю., Ральченко В.Г. ЭПР- и ИК-спектроскопия синтетических алмазов, близких по свойствам природным алмазам типов Ia и IIa. *Сверхтвердые материалы*. 2000. № 6. С. 57–64.
6. ГОСТ 26239.7–84. Кремний полупроводниковый. Метод определения кислорода, углерода и азота. Москва, 1986.
7. Goss J.P., Coomer B.J., Jones R., Fall C.J., Briddon P.R., Öberg S. Extended defects in diamond: the interstitial platelet. *Phys. Rev. B*. 2003. **67**, Iss. 16. 165208. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.165208>
8. Dischler B. Handbook of spectral lines in diamond. Vol. 1. Tables and interpretations. Berlin: Springer, 2012. 468 p.
9. Нефедов Ю.В. Закономерности проявления азотных дефектов в кристаллах алмаза уральского типа: дис. ... канд. геол.-минерал. наук / Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург, 2014.
10. Shenderova O.A., Vlasov I.I., Turner S., Van Tendeloo G., Orlinskii S.B., Shiryayev A.A., Khomich A.A., Sulyanov S.N., Jelezko F., Wrachtrup J. Nitrogen control in nanodiamond produced by detonation shock wave-assisted synthesis. *J. Phys. Chem. C*. 2011. **115**. P. 14014–14024.
11. Волков Д.С. Комплексные подходы к характеристике наноалмазов детонационного синтеза и их коллоидных растворов: дис. ... канд. хим. наук / Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 2015.

Надійшло до редакції 22.12.2017

REFERENCES

1. Dolmatov, V. Yu. (2001). Detonation synthesis of ultradispersed diamonds: properties and application. *Russ. Chem. Rev.*, 70, No. 7, pp. 607-626.
2. Danilenko, V. V. (2003). Synthesis of diamonds an explosion. Moscow: Energoizdat (in Russian).
3. Schrand, A. M., Ciftan Hens, S. A. & Shenderova, O. A. (2009). Nanodiamond particles: properties and perspectives for bioapplications. *Crit. Rev. Solid State Mat. Sci.*, 34, Iss. 1-2, pp. 18-74.
4. Chekman, I.S. & Priskoka, A. O. (2010). Nanotechnologies in development of drug delivery systems. *Ukrainskyi medychnyi chasopys*, No. 1, pp. 34-41 (in Ukrainian).
5. Nachalnaia, T. A., Maloholovets, V. H., Podziarei, H. A., Yvakhnenko, S. A., Zanevskyi, O. A., Ostrovskaia, L. Iu. & Ralchenko, V. H. (2000). EPR- and IR-spectroscopy of synthetic diamonds, similar in nature to natural diamonds of types Ia и IIa. *Sverhtverdyie materialyi*, No. 6, pp. 57-64 (in Russian).
6. GOST 26239.7–84. Semiconductor silicon. Method of oxygen, carbon and nitrogen determination. Moscow, 1986 (in Russian).
7. Goss, J. P., Coomer, B. J., Jones, R., Fall, C. J., Briddon, P. R. & Öberg, S. (2003). Extended defects in diamond: the interstitial platelet. *Phys. Rev. B*, 67, Iss. 16, 165208. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.165208>
8. Dischler, B. (2012). Handbook of spectral lines in diamond. Vol. 1. Tables and interpretations. Berlin: Springer.

9. Nefedov, Yu. V. (2014). Regularities in the manifestation of nitrogen defects in Ural-type diamond crystals (Unpublished candidate thesis). Saint Petersburg Mining University, St. Petersburg, Russian Federation (in Russian).
10. Shenderova, O. A., Vlasov, I. I., Turner, S., Van Tendeloo, G., Orlinskii, S. B., Shiryaev, A. A., Khomich, A. A., Sulyanov, S. N., Jelezko, F. & Wrachtrup, J. (2011). Nitrogen control in nanodiamond produced by detonation shock wave-assisted synthesis. *J. Phys. Chem. C*, 115, pp. 14014-14024.
11. Volkov, D. S. (2015). Complex approaches to the characterization of nanodiamonds of detonation synthesis and their colloidal solutions. (Unpublished candidate thesis). Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation (in Russian).

Received 22.12.2017

*Н.В. Бошицкая, Л.С. Проценко, А.Н. Будылина,
Е.Г. Гогоци, А.А. Синица, В.Г. Лесин, И.В. Уварова*

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев
E-mail: nata25lia@gmail.com

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ В ФИЗИОЛОГИЧЕСКОМ РАСТВОРЕ

Исследована физико-химическая стойкость порошка на основе детонационного наноалмаза в физиологических растворах разного химического состава — NaCl, Рингера, Рингера—Локка и воде. Методами ИК спектроскопии доказано, что при взаимодействии порошка на основе наноалмаза с физиологическими растворами имеет место обогащение поверхности порошка кислородсодержащими группами, которые обуславливают катионообменные свойства и характеризуют процессы взаимодействия поверхностных функциональных групп с биологическими средами — с образованием вторичных структур. Полученные результаты позволяют рекомендовать порошок на основе детонационного наноалмаза к дальнейшим исследованиям в качестве стабильной основы для создания лекарственных суспензий пролонгированного действия.

Ключевые слова: *углерод, детонационный наноалмаз, биологические среды.*

*N.V. Boshitska, L.S. Protsenko, O.M. Budilina,
E.G. Gogotsi, A.O. Sinitsa, V.G. Lesin, I.V. Uvarova*

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the NAS of Ukraine, Kiev
E-mail: nata25lia@gmail.com

PHYSICO-CHEMICAL STABILITY OF POWDER ON THE BASIS OF A DETONATION NANODIAMOND IN PHYSIOLOGICAL SOLUTIONS

Physicochemical stability of a detonation nanodiamond-based powder in physiological solutions with different chemical compositions such as NaCl, Ringer, Ringer–Locke, as well as water, have been investigated. By infrared spectroscopy, it is proved that, under the interaction of a nanodiamond powder with physiological solutions, the enrichment of the powder surface by oxygen-containing groups, which determine cation-exchange properties and characterize the processes of interaction of surface functional groups with biological media with the formation of secondary structures, takes place. The results make it possible to recommend a nanodiamond based powder for the following investigations as a stable foundation for the creation of drug suspensions with durable action.

Keywords: *carbon, detonation nanodiamond, biological media.*