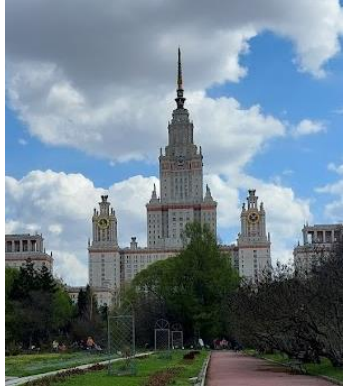


# Что такое детонационные наноалмазы и что они умеют?

***Чернышева Мария Григорьевна***

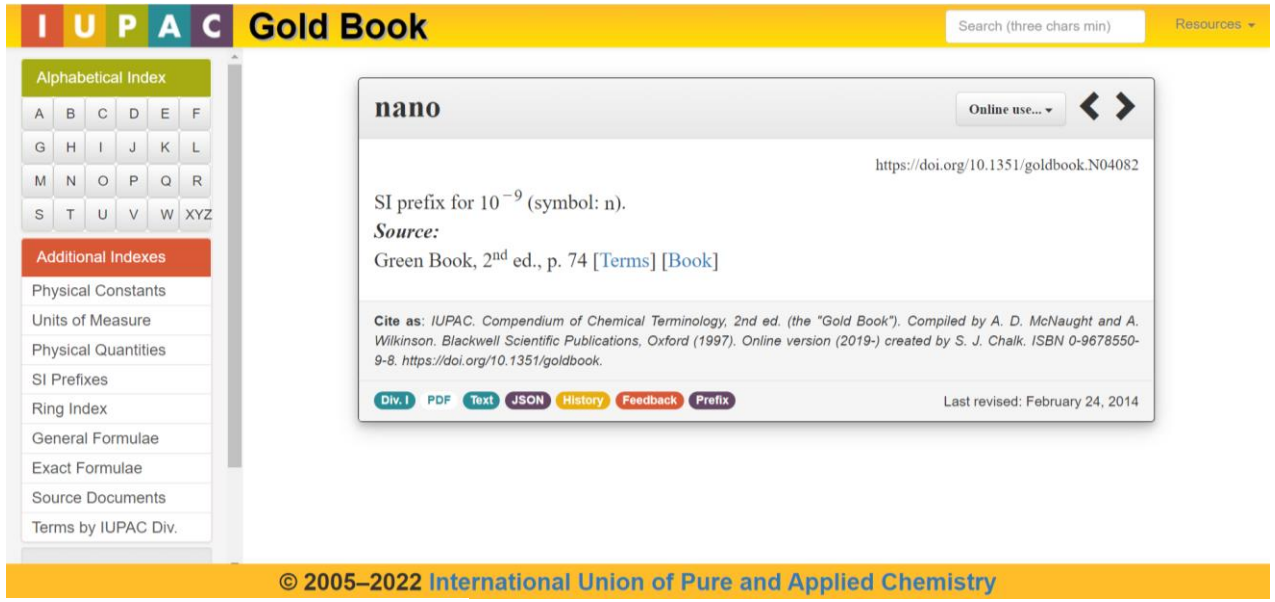
МГУ имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, кафедра радиохимии

E-mail: chernysheva@radio.chem.msu.ru
chernyshevamg@my.msu.ru

# Содержание

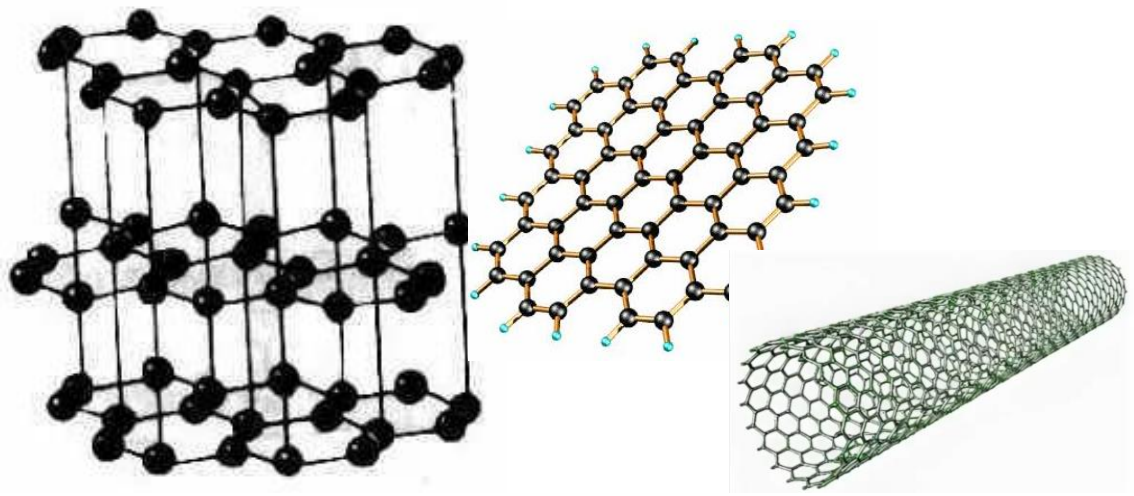
1. Введение. Классификация углеродных наноматериалов
2. Получение наноалмазов
3. Детонационные наноалмазы
4. Свойства детонационных наноалмазов
5. Применение и перспективы детонационных наноалмазов

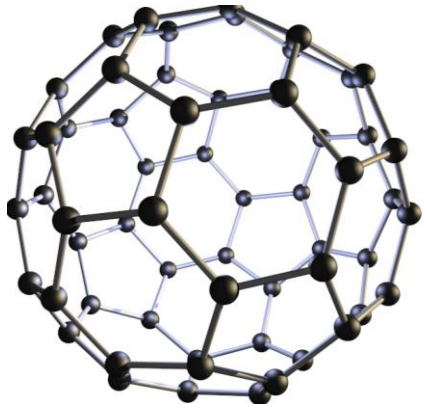
# Что такое наноматериал?

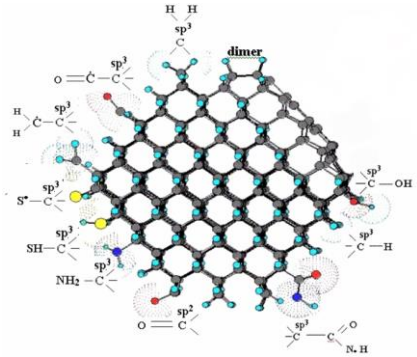


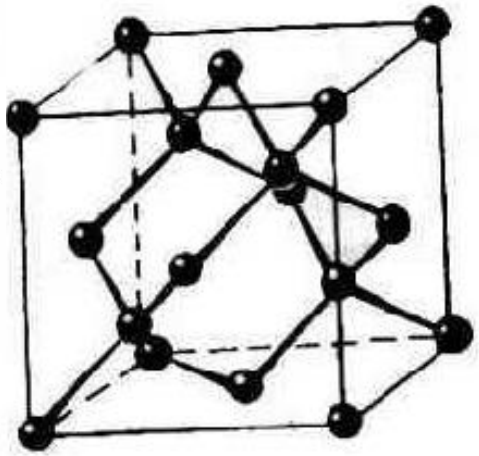

## nanocomposite

Composite in which at least one of the phase domains has at least one dimension of the order of nanometers







# Классификация углеродных наноматериалов

1. По типу ковалентной связи между атомами углерода

1.1 Графеновые наноструктуры, которые преимущественно состоят из sp2 углерода и содержат сайты sp3 (дефекты).

Имеют три идентичные ковалентные связи с другими атомами углерода с использованием sp2-орбиталей, создавая двумерную решетку из плотно упакованных шестиугольников.

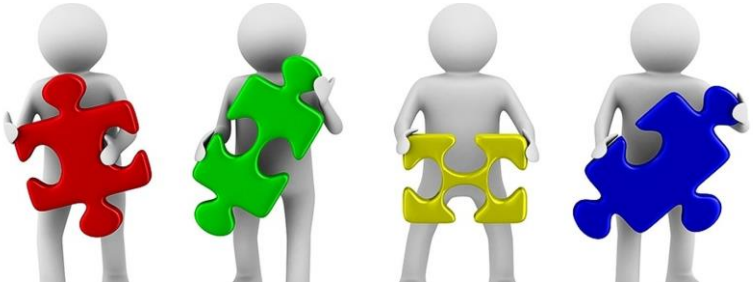
*Графены, углеродные нанотрубки, OLC*

1.2. Углеродные структуры, которые содержат как атомы углерода sp3, так и sp2 в различных соотношениях и содержат области из аморфного углерода и графита или состоят преимущественно из атомов углерода sp3.

*Наноалмазы*

Где фуллерен?

# Классификация углеродных наноматериалов



2. По морфологии

2.1 Структуры, содержащие внутренние полости.

*фуллерены, углеродные нанотрубки*

2.2. Структуры, не содержащие полости для включения примесных молекул и других наноструктур

*Наноалмазы, графен, OLC*

# Классификация углеродных наноматериалов

3. По структурной размерности

3.1. 0D углеродные наноматериалы

*фуллерены, наноалмазы, OLC*

3.2. 1D углеродные наноматериалы

*нанотрубки и нановолокна*

3.3. 2D углеродные наноматериалы

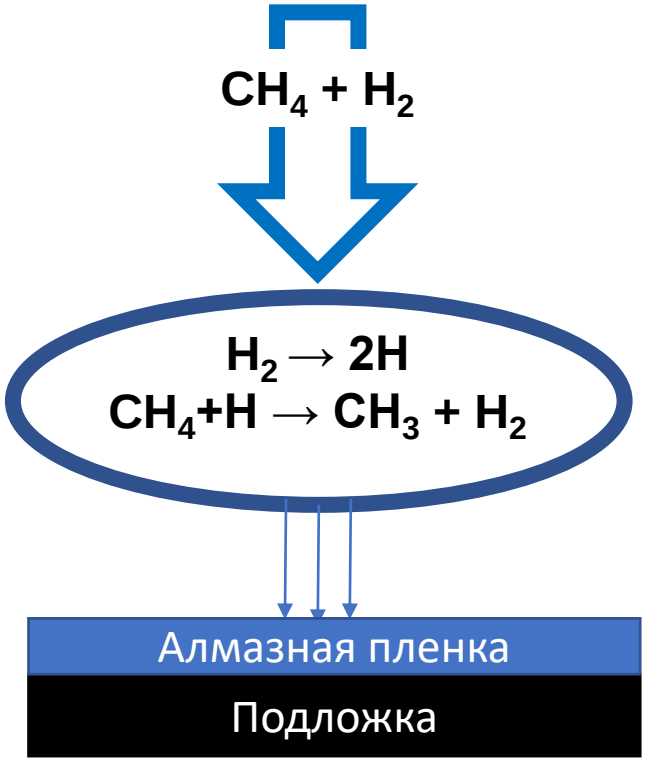
*графены*

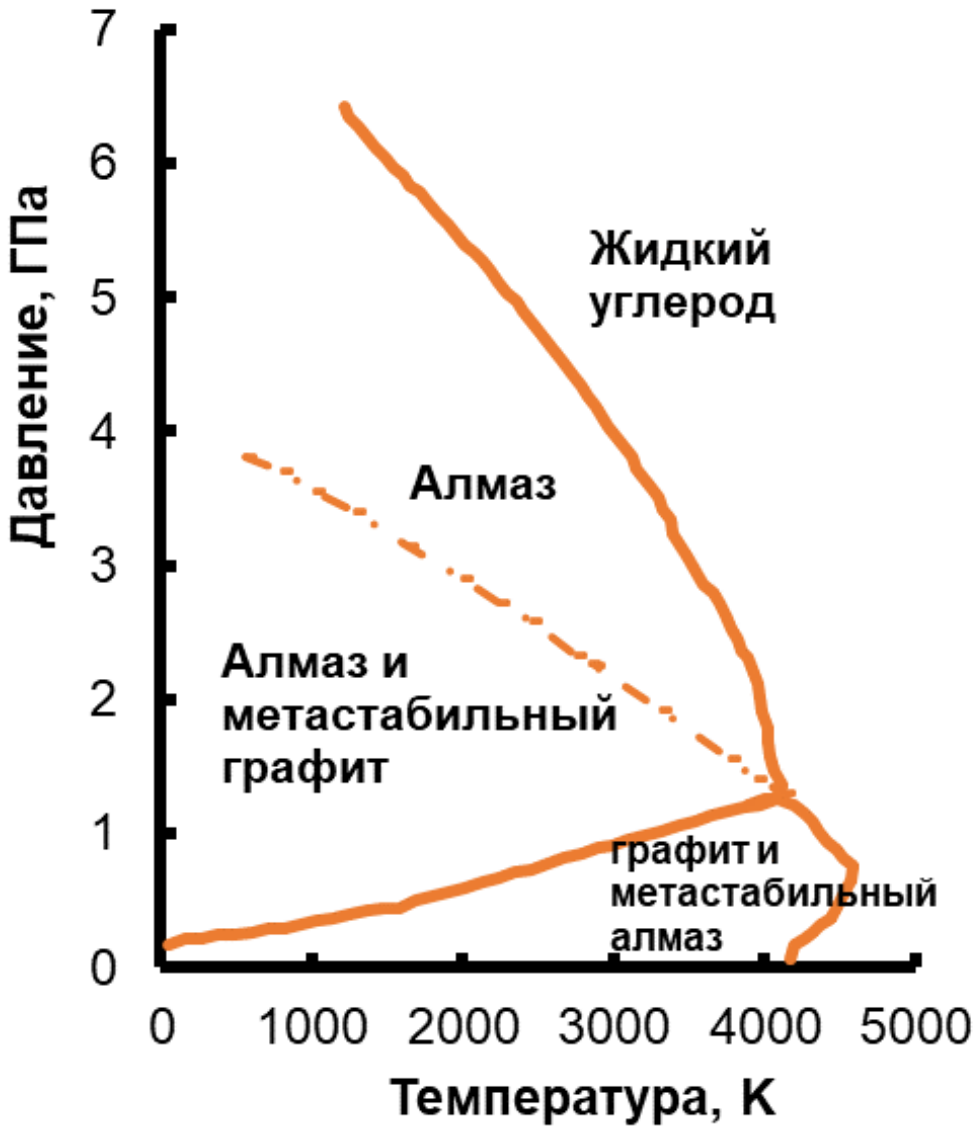
# Наноалмазы. Получение

## 1. CVD наноалмазы

С середины 1950-х годов появилась возможность выращивать углеродные материалы с использованием широкого спектра методов химического осаждения из газовой фазы (англ. CVD - Chemical Vapor Deposition).

1. ввод газов реагентов в вакуумную камеру;
2. плазменная, термическая или химическая активация (распад на активные радикалы);
3. перенос активных радикалов и молекул к растущей поверхности;
4. химические и диффузионные процессы на поверхности;
5. осаждение алмаза на подложку.



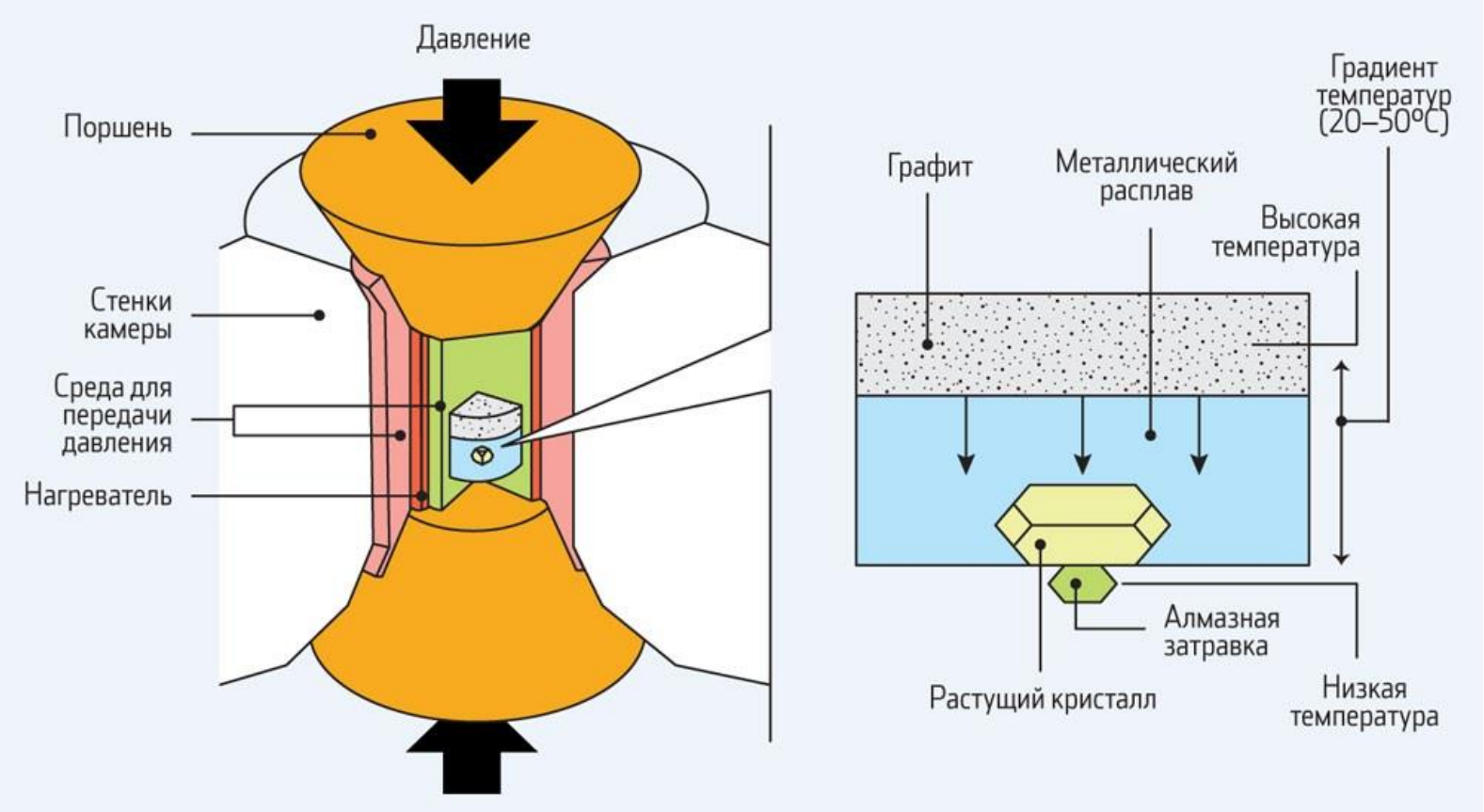



В 1939 году был выполнен термодинамический расчёт линии равновесия графит алмаз: графитовая фаза углерода может перейти в алмазную при давлении более 6 ГПа и температуре более 1500°С

… можно создать **сильным сжатием при одновременном нагреве** или **при помощи взрыва**. Первые синтетические алмазы были получены в 1953 году в камерах высокого давления

# Наноалмазы. Получение

**2. Метод высоких давлений и температур (англ. High Pressure High Temperature, HPHT)**

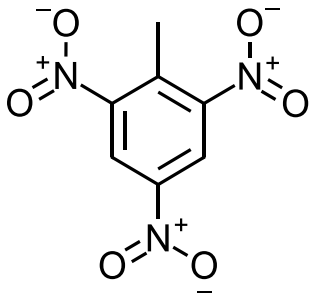



Выращивают кристаллы в специальном контейнере внутрь которого помещают несколько частиц кристаллов алмаза и заливают расплавленное железо, никель, кобальт, графит и другие. Электрическим током разогревается сплав до необходимой температуры. В итоге сплав растворяет алмаз и происходит кристаллизация углерода (графита). Кристаллизация может длиться от 12 суток до нескольких месяцев в зависимости до какой массы нужно вырастить кристалл алмаза.

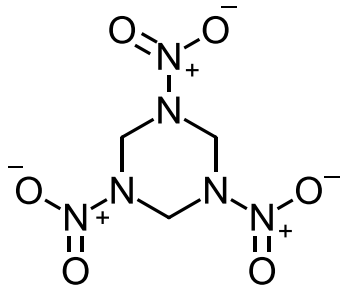
*https://kamni2.ru/sinteticheskie-kamni/iskusstvenno-vyrashhennyj-almaz*

# Наноалмазы. Получение

## 3. Детонационный метод синтеза

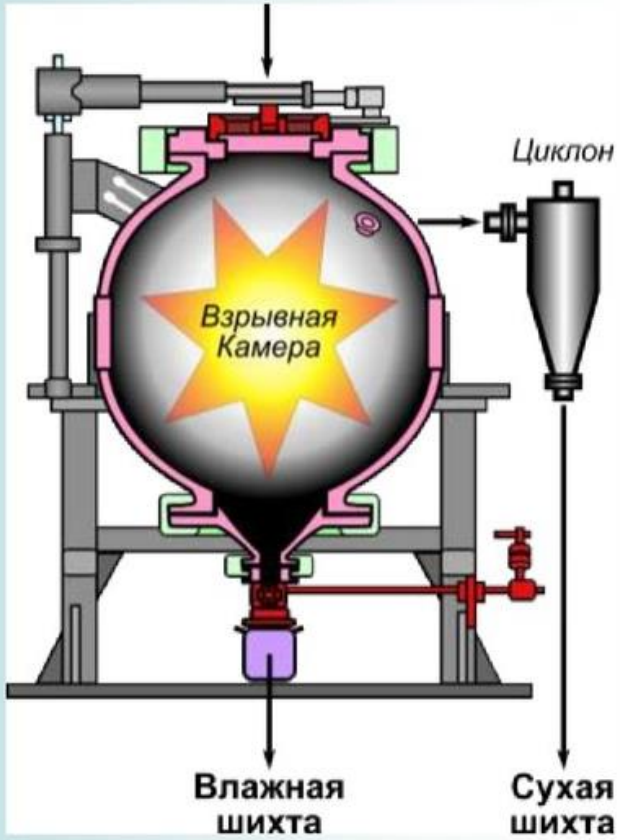


тринитротолуол (тротил)



гексоген

Схема взрывной камеры используемой в ФГУП «СКТБ«Технолог»




**Взрывная камера**
**Влажный синтез: тротил:гексоген = 2:3, заряд бронируют водным раствором восстановителя.**

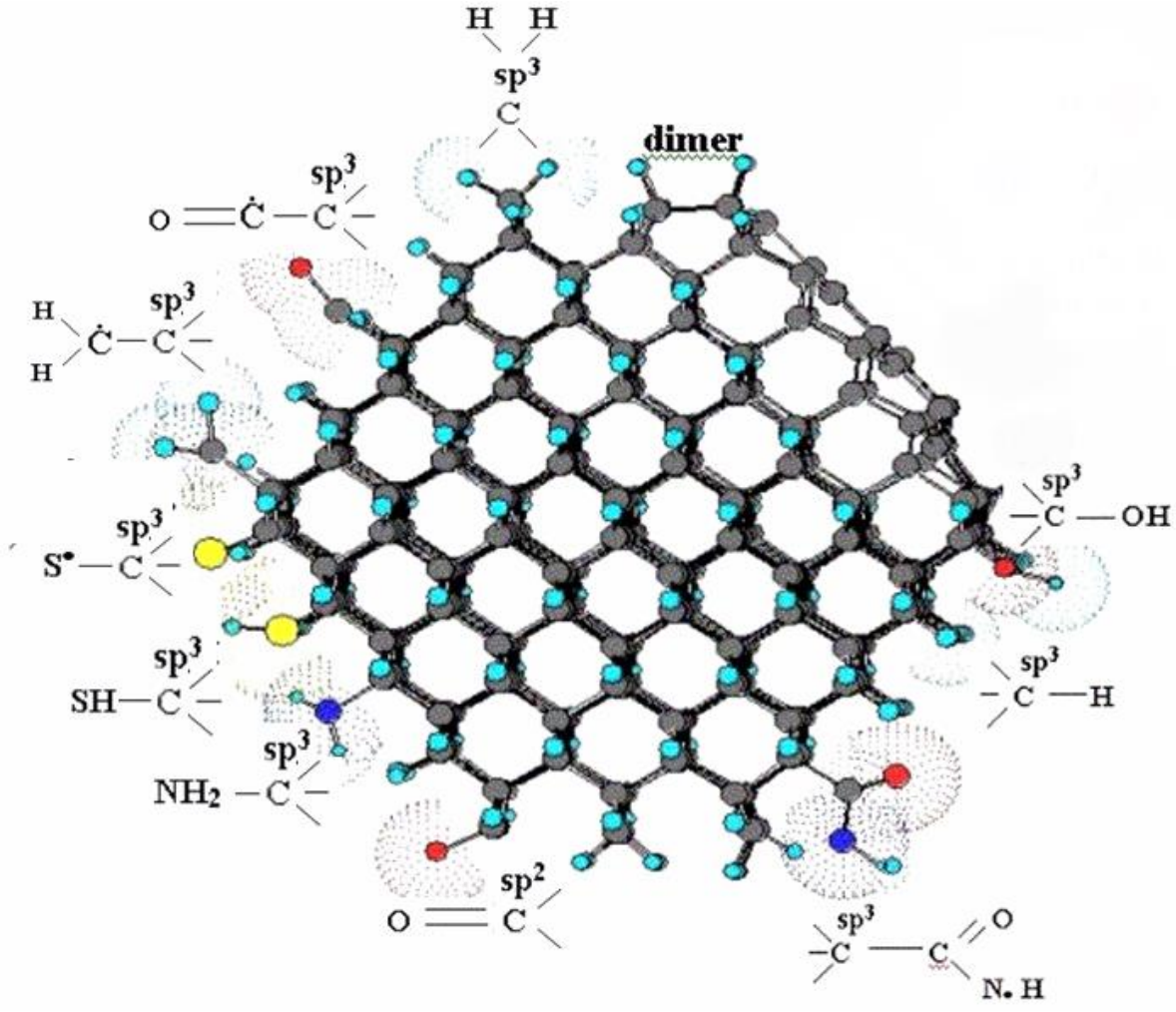
**Подрыв производят в инертной атмосфере**

# Детонационные наноалмазы

## Способы выделения наноалмазов из алмазной шихты:

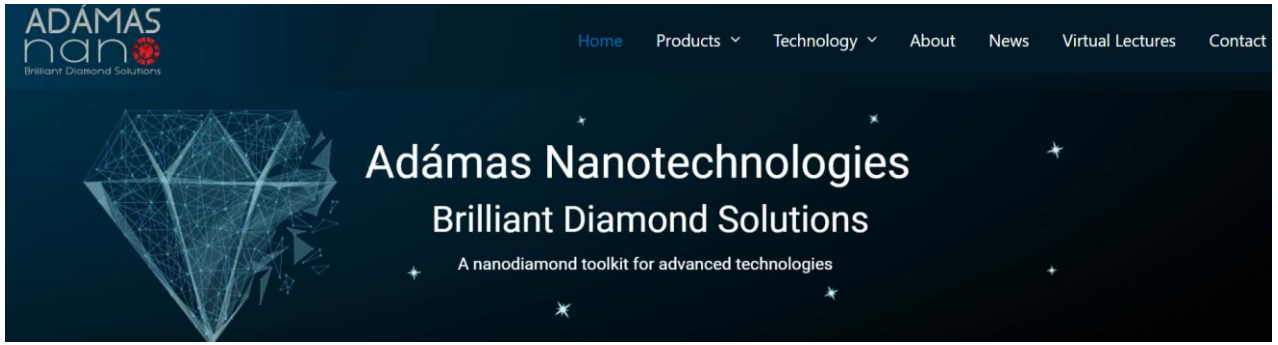
1. многократная обработка кипящими растворителями (например, хлороформ, бензол, ацетон, спирт или 1,2-дихлорэтан, бензол, диметилформамид, диметилсульфоксид) с последующим удалением растворителей и сушкой порошка
2. механическая фильтрация через сита и обработка концентрированной серной кислотой при температуре 100°С. После чего к смеси добавляют хромовый ангидрид и серная кислота. Далее смесь выдерживают при температуре 110-115°С. После оседания порошка жидкость удаляют и промывку водой повторяют до достижения pH 5-6. Затем наноалмаз промывают кипящей водой до отрицательной реакции на ионы металлов (алюминия, железа, хрома) и сушится при температуре 105-110°С. Полученный наноалмаз содержит неалмазный углерод в количестве 0,5-5%.

# Схема строения наноалмазной частицы




*http://sktb-technolog.ru*

# Производители детонационных наноалмазов




PlasmaChem

Nanoparticles | Nano-Diamonds and Carbon | Nanowires | Quantum Dots

РЕАЛ-ДЗЕРЖИНСК

ПРОИЗВОДСТВО И ПРОДАЖА АЛМАЗНЫХ И АБРАЗИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ

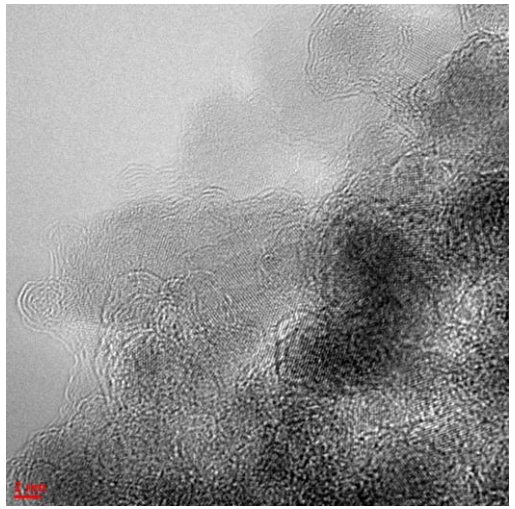
SintÅ

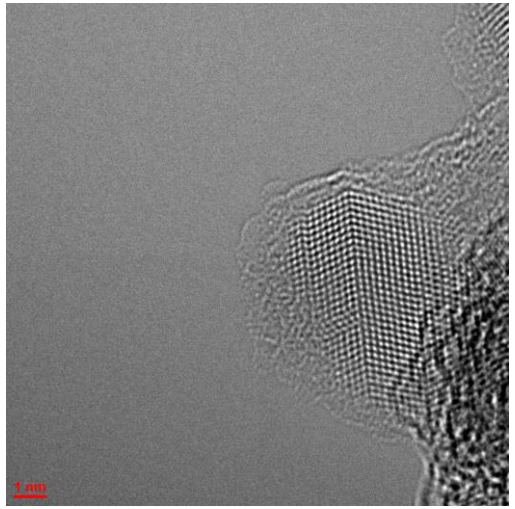
НП ЗАО "СИНТА"

производство наноалмазов наноуглеродных и наноалмазных добавок

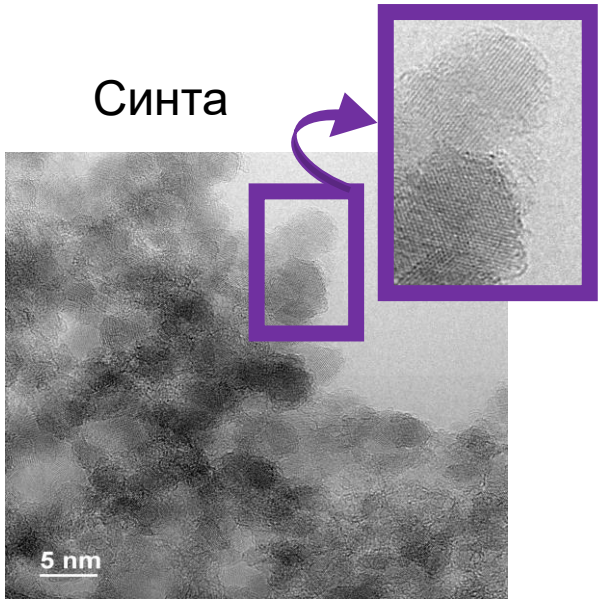
# ПЭМ изображения наноалмазов

Aldrich

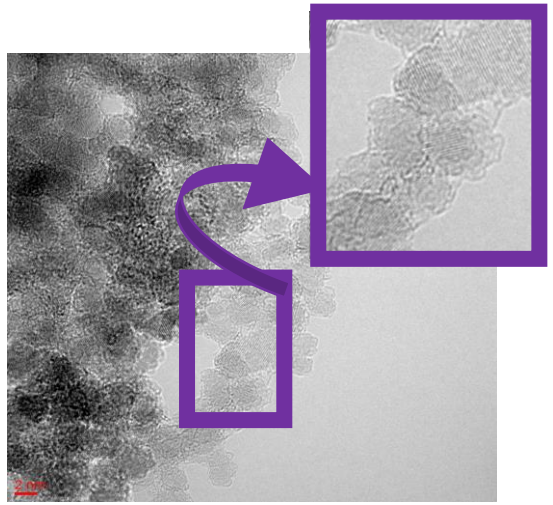




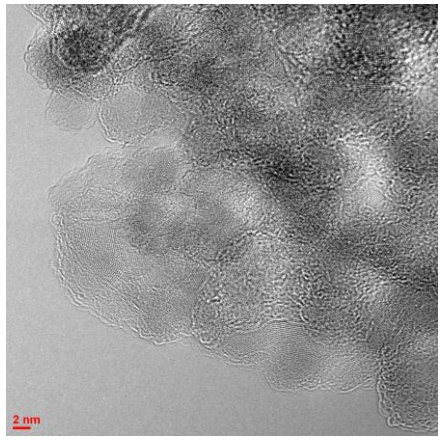
Синта



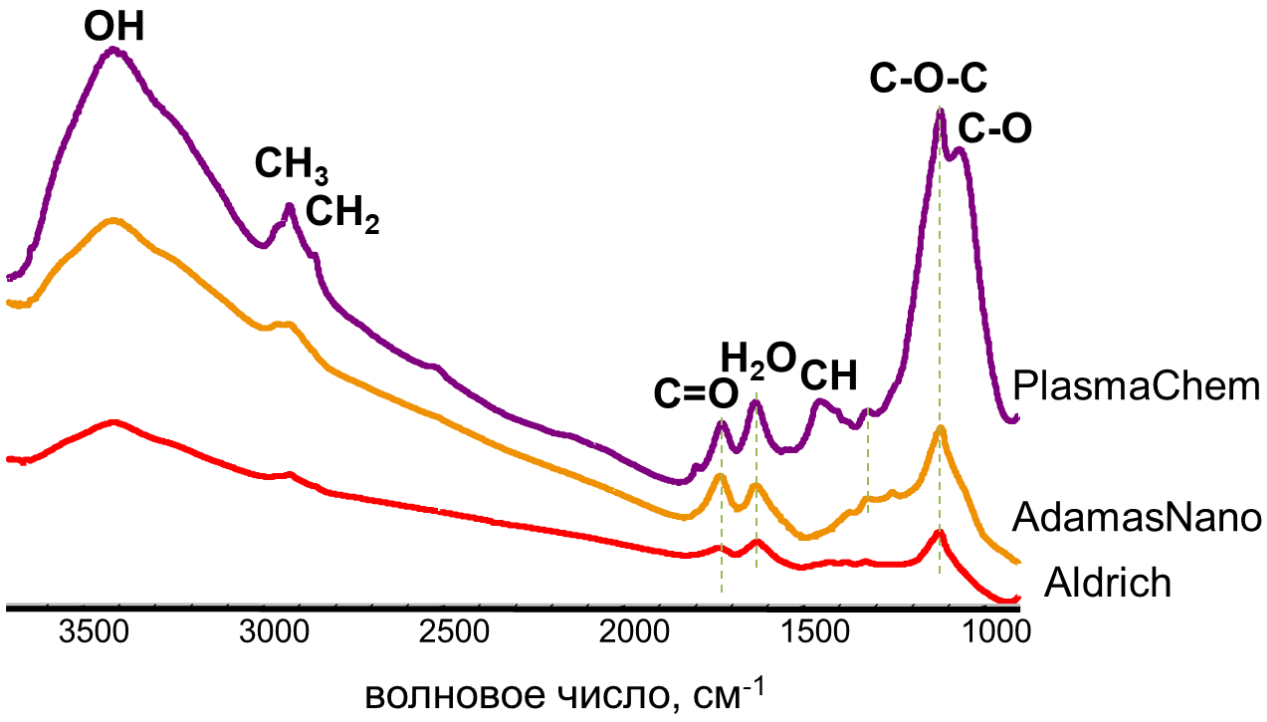

СКТБ «Технолог»

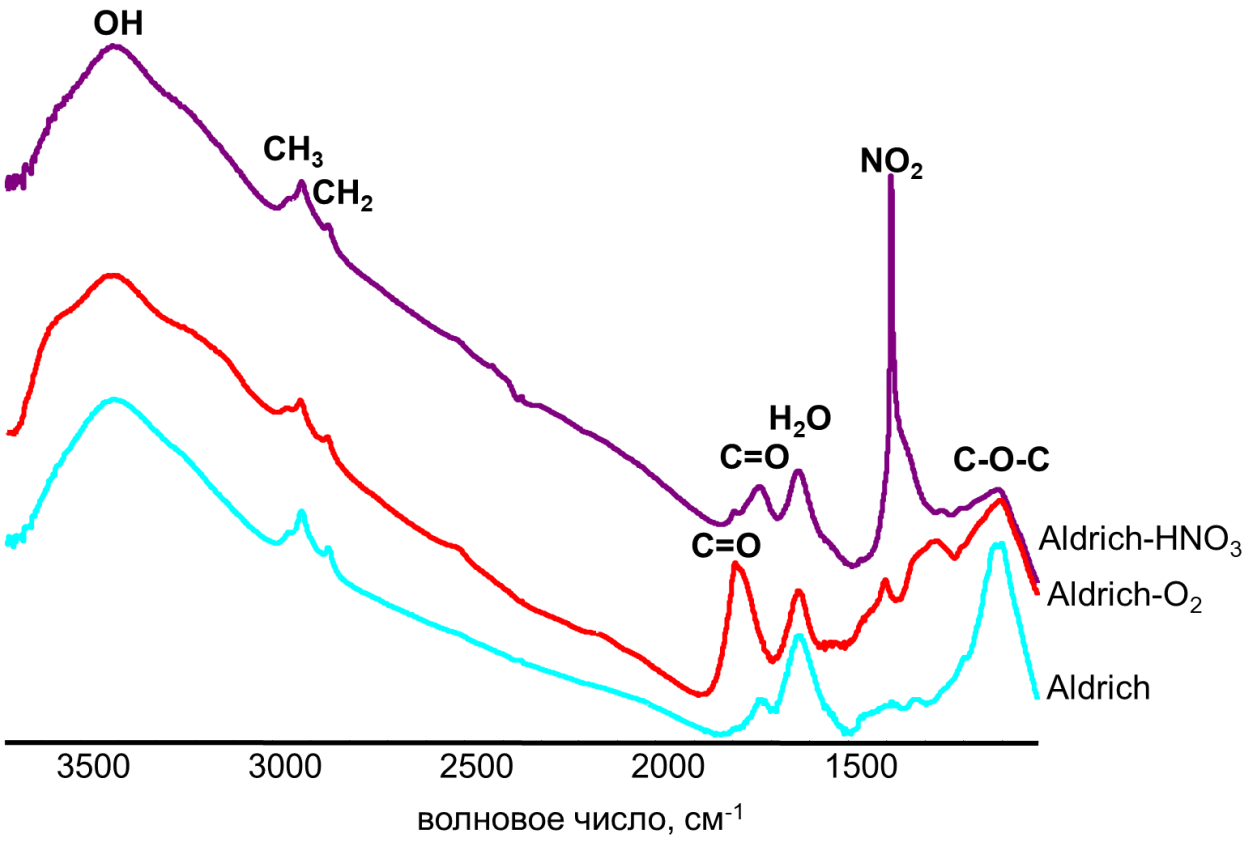


PlasmaChem



# Функциональный состав поверхности детонационных наноалмазов



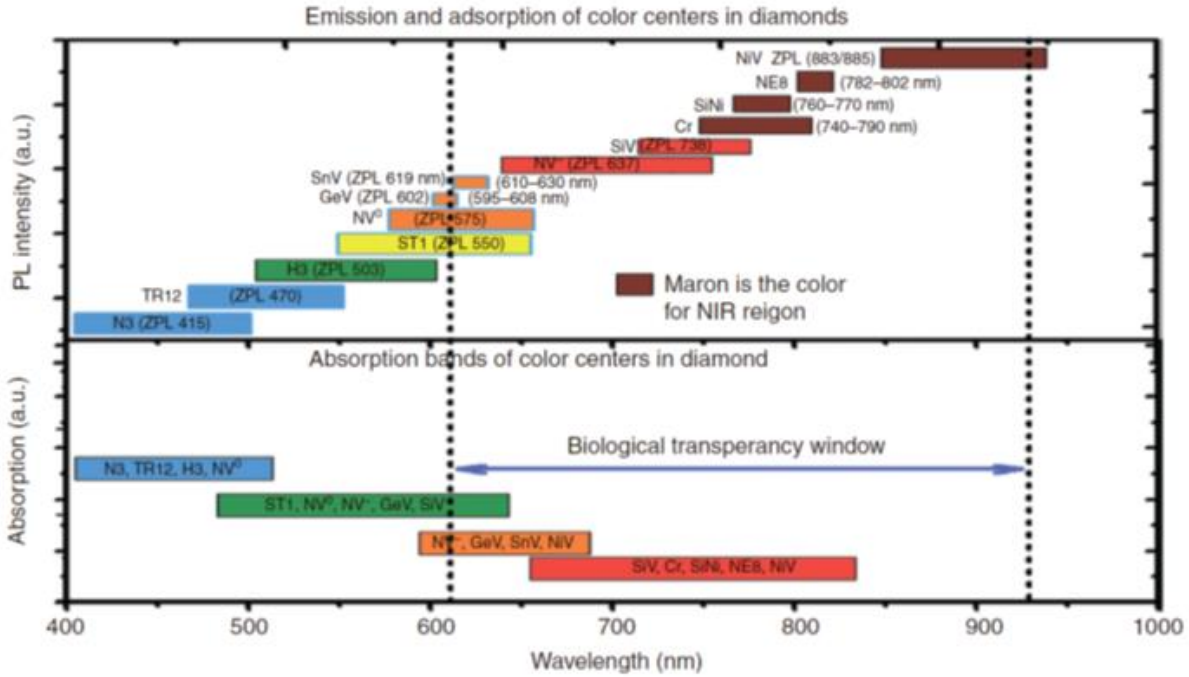



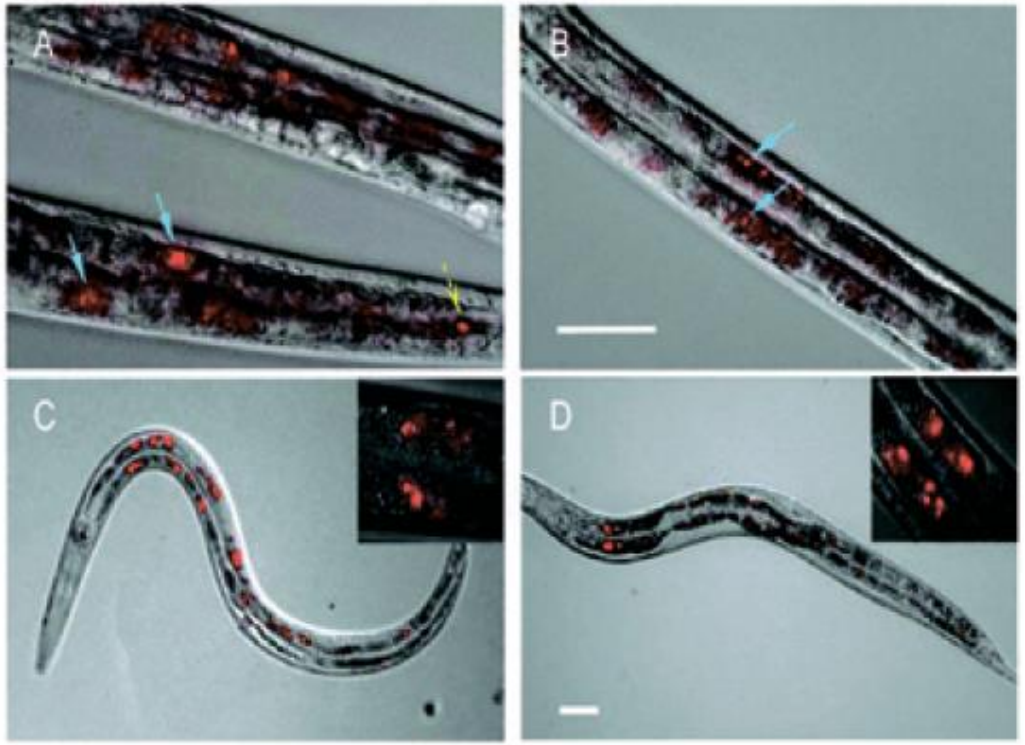
# Применение наноалмазов

- Алмазная шихта находит основное применение в качестве антифрикционной добавки в маслах и консистентных смазках.
- Наноалмазы, в зависимости от размеров, используются в качестве абразивов.
- Наноалмазы используют для улучшения физико-механических свойств резин и каучуков

# Как визуализировать наноалмазы?

- Использование флуоресцентных наноалмазов




DE GRUYTER Nanophotonics 2018; 7(8): 1423–1453

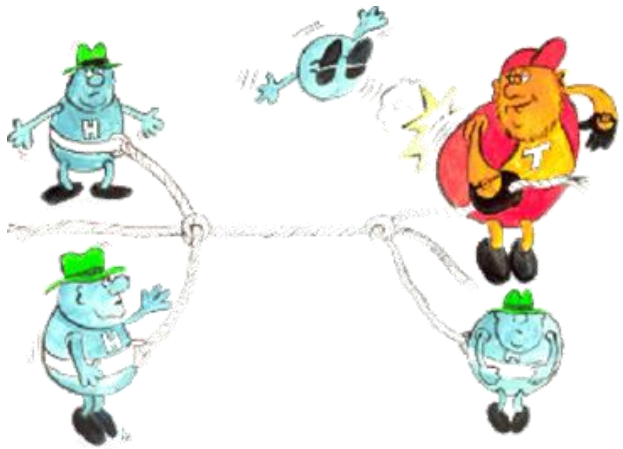
Review article

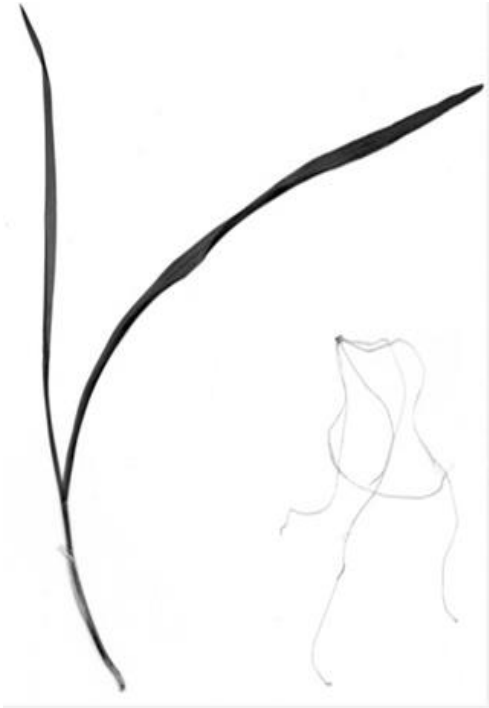
Masfer H. Alkahtani*, Fahad Alghannam, Linkun Jiang, Abdulrahman Almethen, Arfaan A. Rampersaud, Robert Brick, Carmen L. Gomes, Marlan O. Scully and Philip R. Hemmer

**Fluorescent nanodiamonds: past, present, and future**

# Как визуализировать наноалмазы?

- Использование радиоактивных индикаторов (меченные тритием наноалмазы)

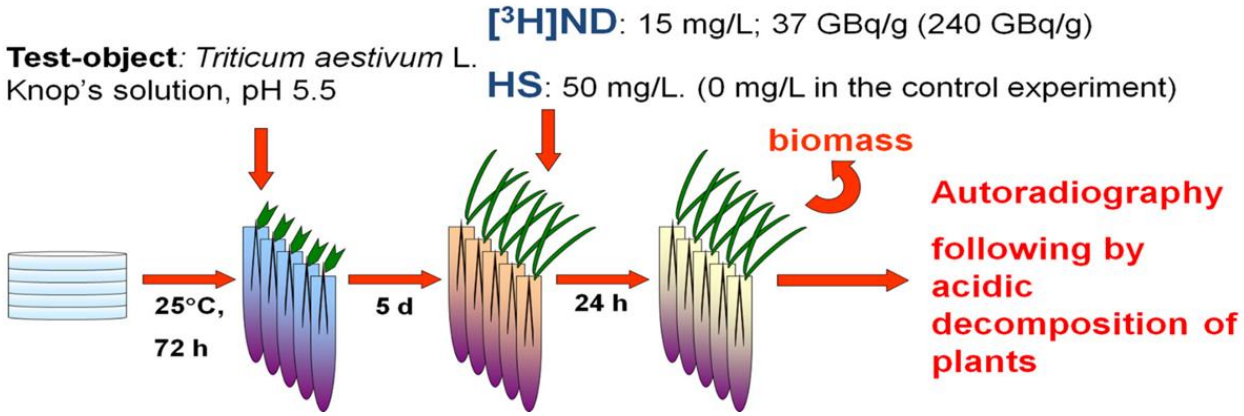




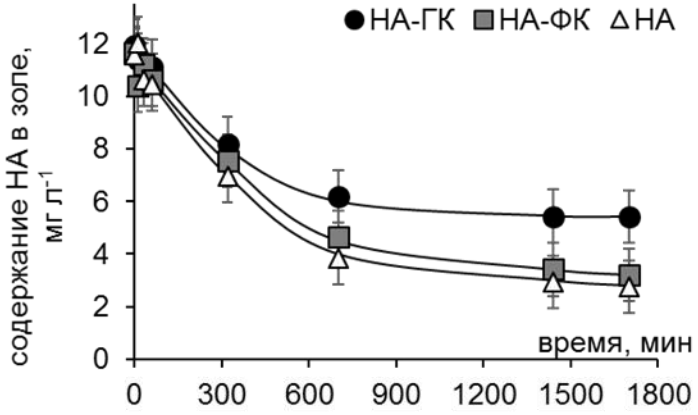
Фото

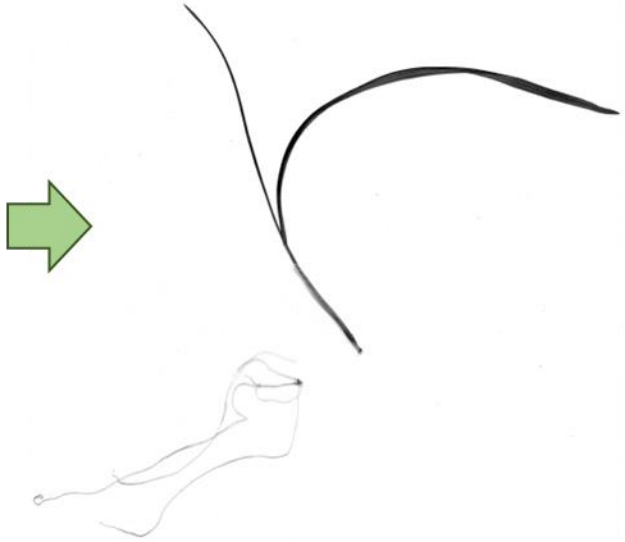
АРГ

# О токсичности наноалмазов. «Наноалмазы в окружающей среде»



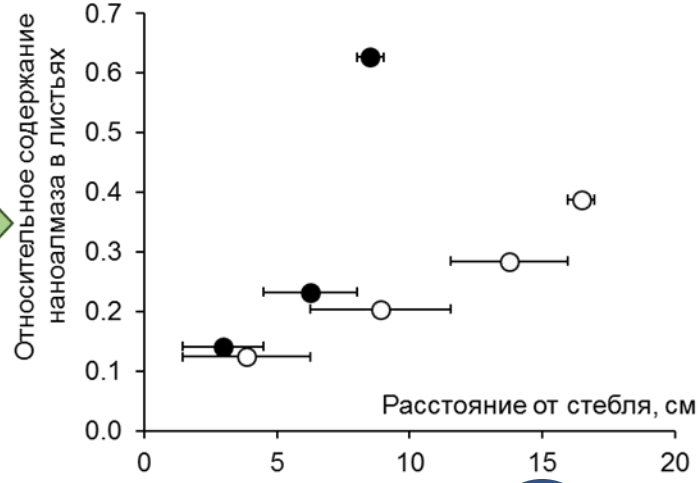
Изменение концентрации наноалмазов в суспензии от времени контакта с растением



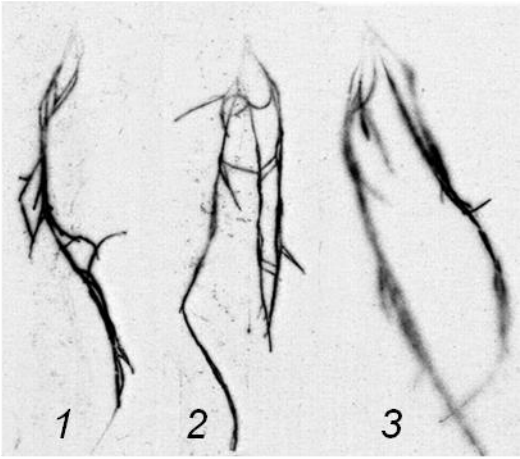
АРГ

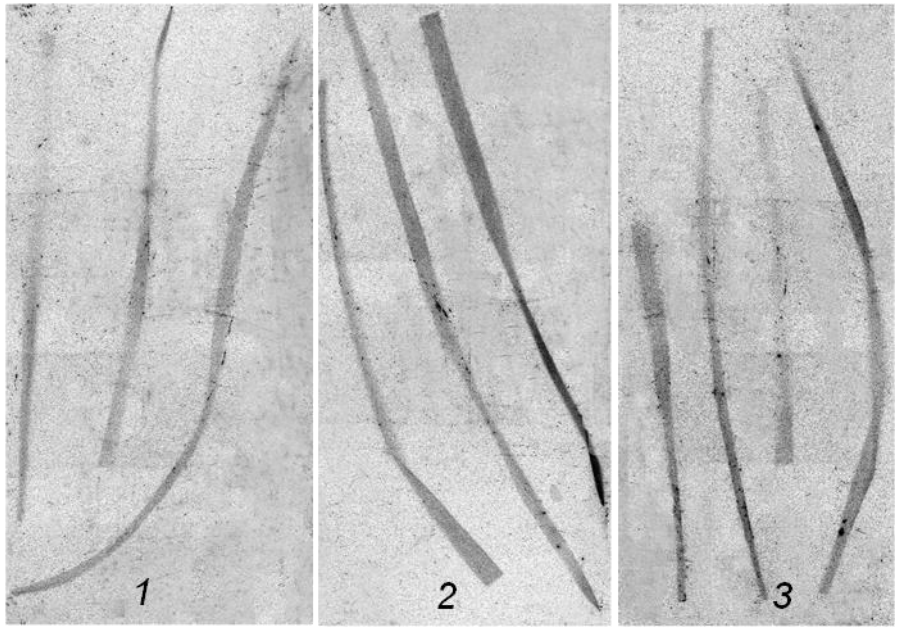
Распределение наноалмазов в листьях



# О токсичности наноалмазов. «Наноалмазы в окружающей среде»

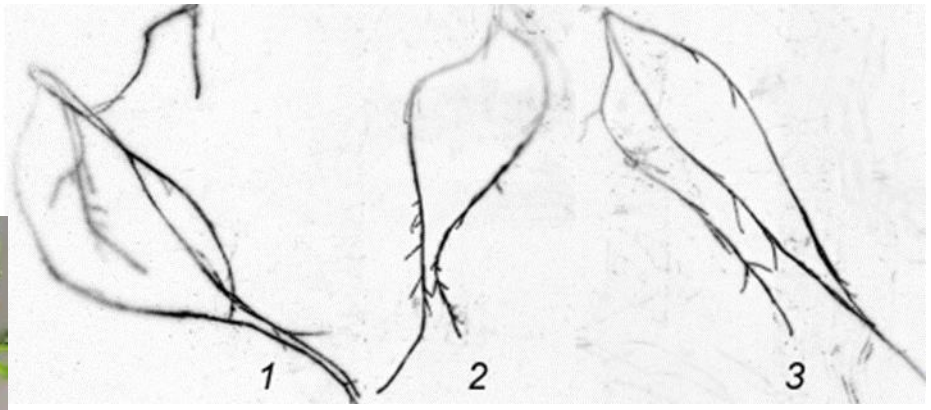
«+»

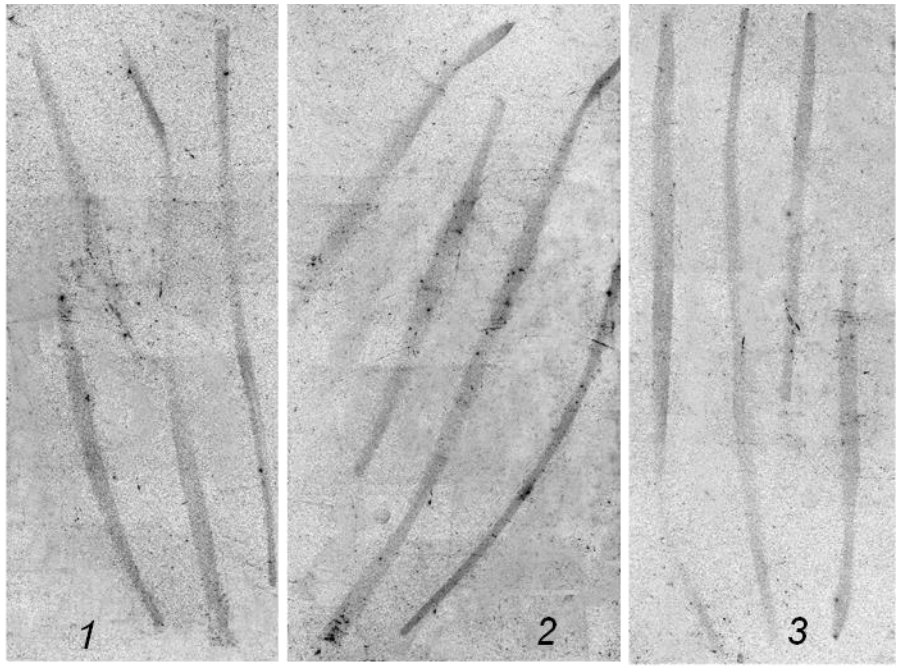



**1 – ДНА,**
**2 – ДНА -ГК 5 мг/л,**
**3 – ДНА -ГК 50 мг/л**

«-»



# О токсичности наноалмазов. «Наноалмазы в окружающей среде»

| Содержание наноалмазов и комплексов в частях растений | | | |
|---|---|---|---|
| **Наноалмаз** | Орган растения | Содержание [$^3$H]ДНА, мкг/г | |
| | | ДНА | ДНА-О |
| **не модифицированный** | корень | 1143 ± 297 | 384 ± 67 |
| | побег | 16 ± 2 | 15 ± 3 |
| | листья | 17 ± 4 | 14 ± 3 |
| **ДНА + ГК 5 мг/л** | корень | 583 ± 117 | 537 ± 94 |
| | побег | 13 ± 1 | 12 ± 2 |
| | листья | 18 ± 4 | 9 ± 1 |
| **ДНА + ГК 50 мг/л** | корень | 523 ± 142 | 339 ± 69 |
| | побег | 12 ± 1 | 7 ± 2 |
| | листья | 14 ± 3 | 7 ± 1 |

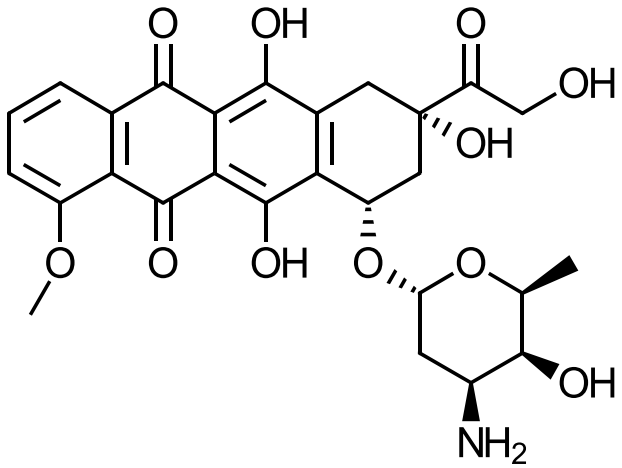
# Наноалмаз - сорбент

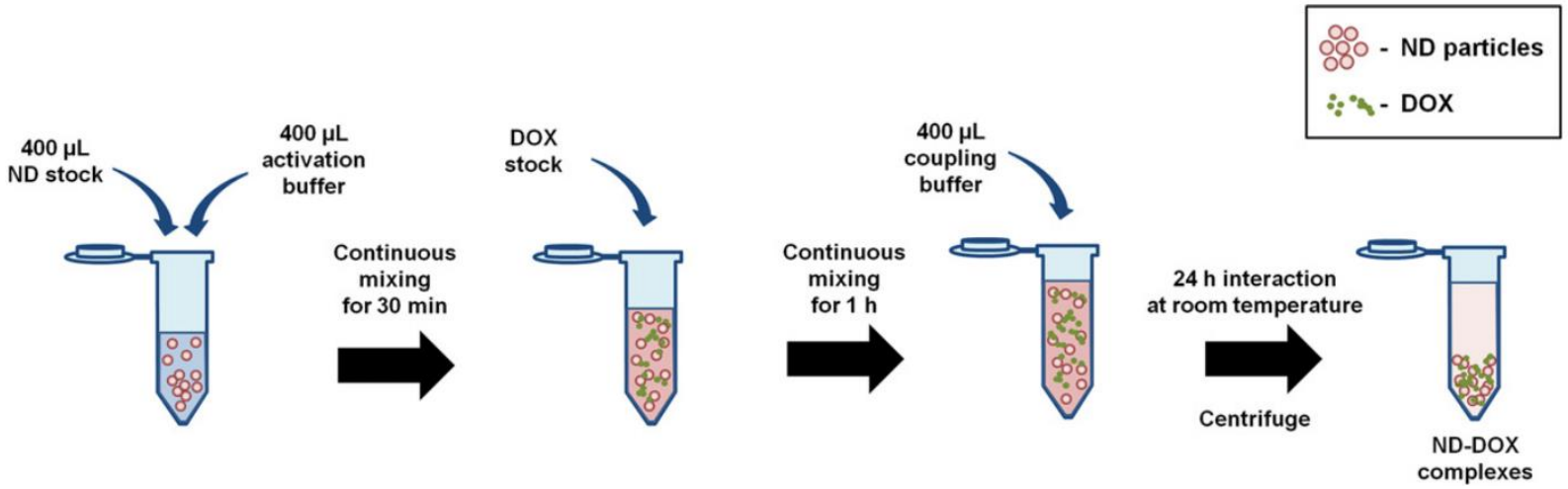
Образование адсорбционных комплексов с поверхностно-активными веществами

Образование адсорбционных комплексов с биополимерами (белки, ДНК, РНК, гуминовые вещества и др.)

Образование адсорбционных комплексов с лекарственными веществами (доксорубицин, амикацин, мирамистин и др.)

# Наноалмаз – доксорубицин



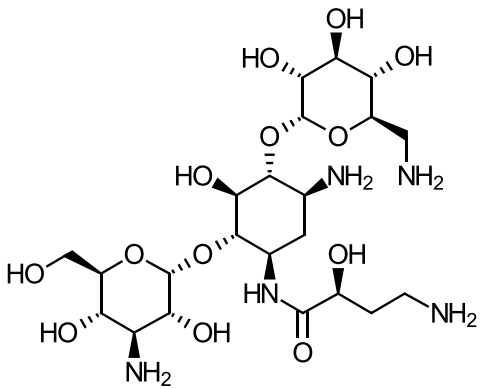

Адсорбция доксорубицина на наноалмазах повышает его эффективность на 50%

IOP Publishing Nanotechnology
Nanotechnology **25** (2014) 425103 (11pp) doi:10.1088/0957-4484/25/42/425103

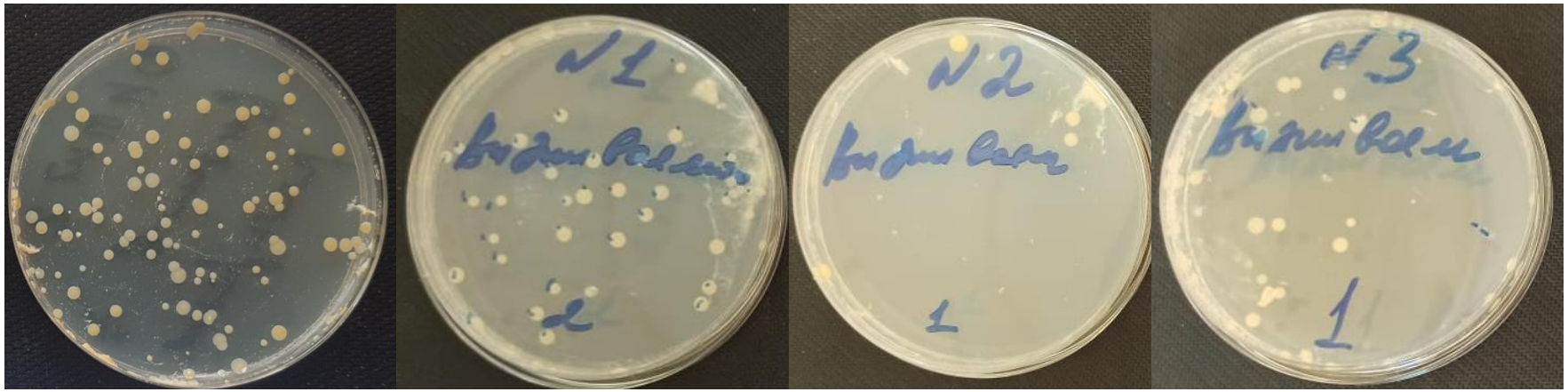
**Nanodiamonds enhance therapeutic efficacy of doxorubicin in treating metastatic hormone-refractory prostate cancer**

Amanee D Salaam[1], Patrick T J Hwang[1], Aliza Poonawalla[2], Hadiyah N Green[3], Ho-wook Jun[1] and Derrick Dean[4]

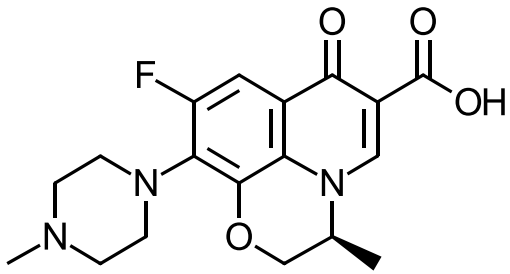
# Наноалмаз – амикацин (левофлоксацин)



**Амикацин**
Адсорбция 99 мг/г



без покрытия | «отрицательные» наноалмазы | наноалмазы-амикацин | наноалмазы-левофлоксацин



**Левофлоксацин**
Адсорбция 149 мг/г

| Покрытие | Без покрытия | наноалмазы | Комплекс с амикацином | Комплекс с левофлоксацином |
|---|---|---|---|---|
| Адгезия (lg (КОЕ)) | 5.0±0.2 | 3.0±0.1 | 2.5±0.1 | 2.9±0.1 |
| Выживаемость (lg (КОЕ)) | 5.0±0.3 | 1.5±0.1 | 0.9±0.3 | 1.1±0.1 |

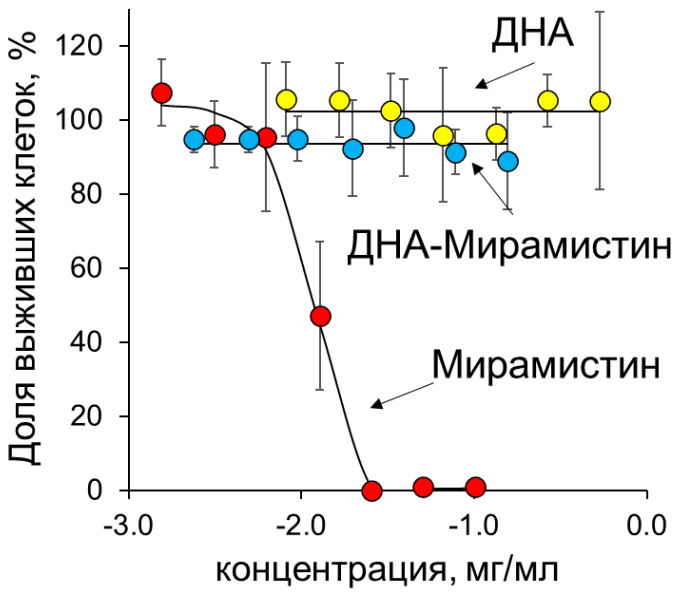
colloids and interfaces
MDPI
Article

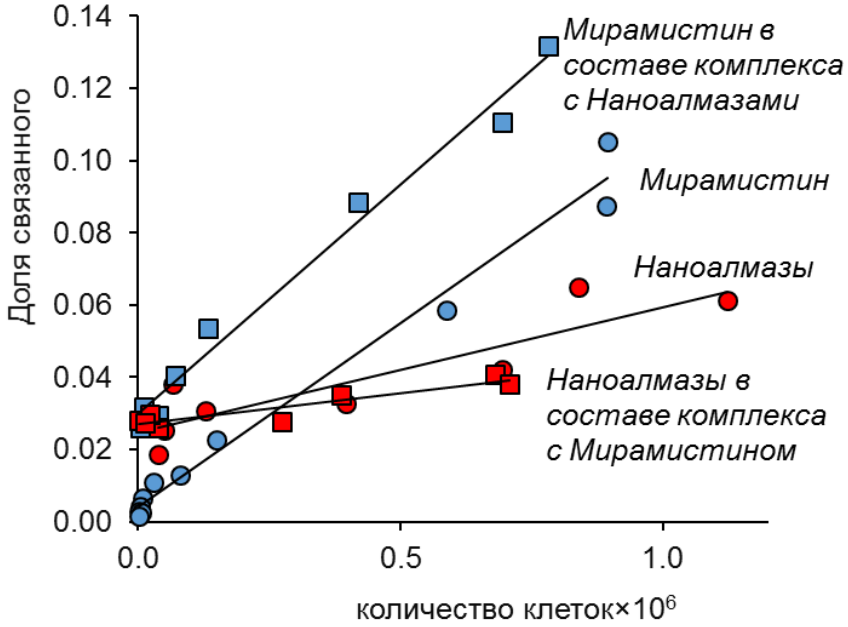
Levofloxacin and Amikacin Adsorption on Nanodiamonds: Mechanism and Application Prospects

Tianyi Shen [1], Maria G. Chernysheva [1,*], Gennadii A. Badun [1], Andrey G. Popov [1], Alexander V. Egorov [1], Neli M. Anuchina [2], Ivan S. Chaschin [2,3] and Natalia P. Bakuleva [2]

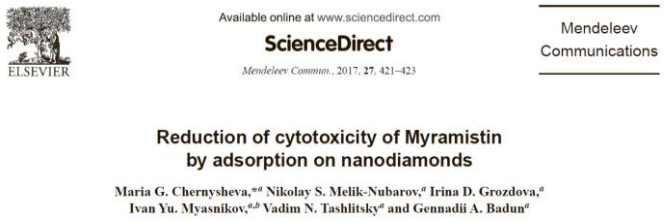
# Наноалмаз - мирамистин

**Связывание наноалмазов с клетками аденокарциномы молочной железы MCF-7/R**




| компонент | Эффективность связывания, 1/млн клеток |
|---|---|
| Наноалмазы | 0.035±0.007 |
| Наноалмазы в составе комплекса с мирамистином | 0.017±0.003 |
| Мирамистин | 0.127±0.007 |
| Мирамистин в составе комплекса с наноалмазом | 0.102±0.004 |


ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com
ScienceDirect
Mendeleev Commun., 2017, 27, 421–423

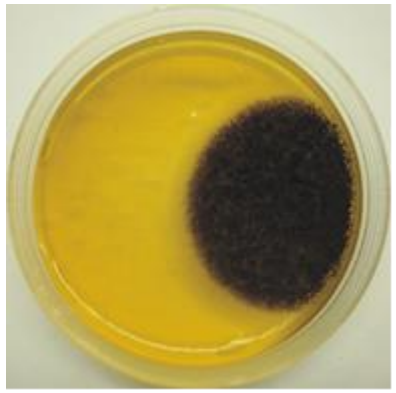
Mendeleev Communications

Reduction of cytotoxicity of Myramistin by adsorption on nanodiamonds

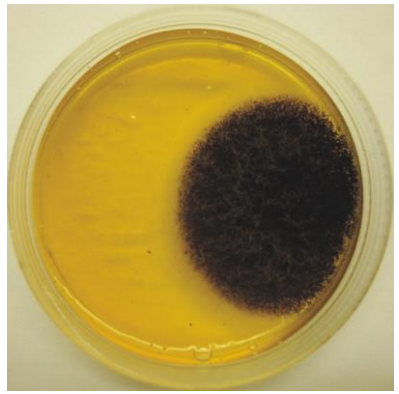
Maria G. Chernysheva,[a,d] Nikolay S. Melik-Nubarov,[a] Irina D. Grozdova,[a] Ivan Yu. Myasnikov,[a,b] Vadim N. Tashlitsky[a] and Gennadii A. Badun[a]

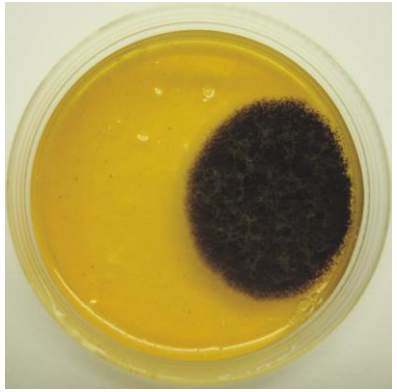
# Влияние модифицированных наноалмазов на рост *Aspergillus niger*

**Контроль**

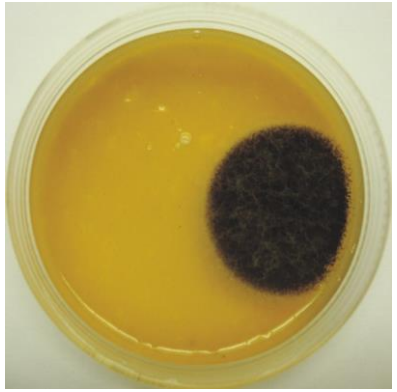


**Контроль (ГК)**

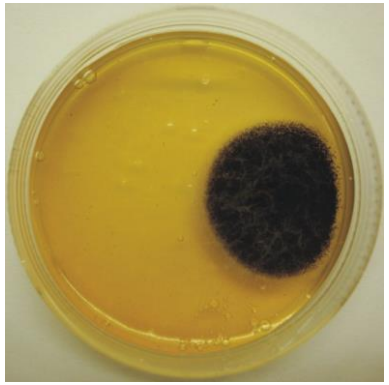




**ДНА-ГК +**
**Мирамистин 14мг/л**



**ДНА-ГК +**
**Мирамистин 45мг/л**



**ДНА-$O_2$-ГК +**
**Мирамистин 45мг/л**

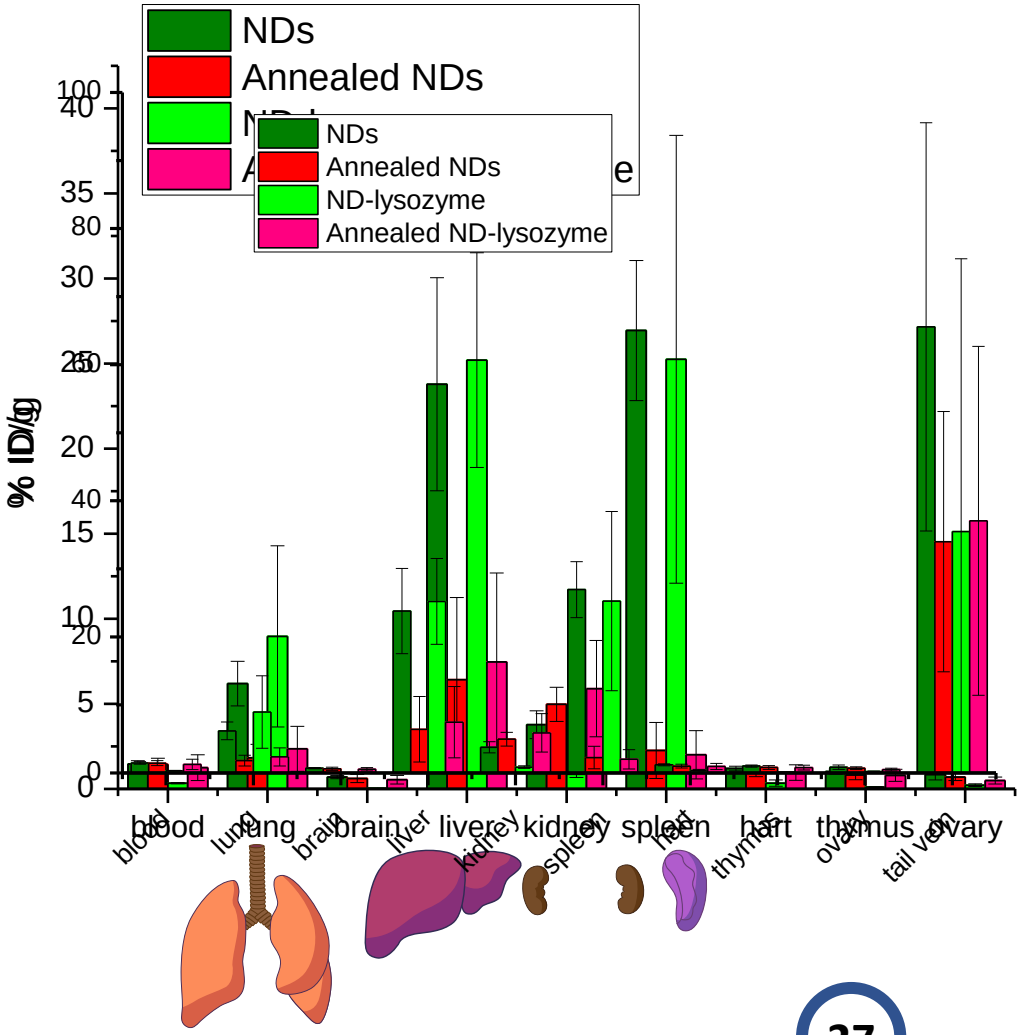
# Биораспределение наноалмазов в органах животных

Введение тритиевой метки в наноалмазы

Получение адсорбционных комплексов наноалмаз-белок

Введение суспензии в мышей

Определение концентрации наноалмазов в органах мыши



# Спасибо за внимание!