

УДК 546.26-162

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХЛОРИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА

И.И. Кулакова^{1*}, А.Ю. Переяславцев², Г.В. Лисичкин¹

(¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет; ² ФГУП Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова; *e-mail: inna-kulakova@yandex.ru)

Критически проанализированы литературные и собственные данные авторов о методах хлорирования поверхности алмазных микропорошков. Сопоставлены особенности разных методов хлорирования детонационного наноалмаза (ДНА), выявлены оптимальные условия процесса. Показано, что метод газофазного хлорирования молекулярным хлором в условиях повышенной температуры предпочтителен при использовании ДНА в биомедицинских приложениях; этот метод способствует также снижению концентрации примесей металлов. Установлено, что применение тионилхлорида и сульфурилхлорида приводит к загрязнению образцов ДНА-Cl серой. Показано, что образцы ДНА-Cl обладают удовлетворительной гидролитической устойчивостью.

Ключевые слова: детонационный наноалмаз, хлорирование поверхности, молекулярный хлор, сульфурилхлорид, тионилхлорид.

Детонационный наноалмаз (ДНА) представляет собой промышленно производимый наноматериал со средним размером первичных частиц 5 ± 1 нм. Его используют для получения электрохимических 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 [1, 2]. В последнее время интерес к применению ДНА все более смещается в область биологии и медицины [3–8]. Одно из перспективных ускоренно развивающихся направлений в фармакологии – использование ДНА в качестве носителя в системах доставки лекарственных веществ [3, 9].

Применению ДНА в биомедицине препятствует нестабильность его физико-химических характеристик, которые к тому же различаются у наноалмазов от разных производителей [9]. Дело в том, что свойства ДНА в значительной степени определяются химией его поверхности, зависящей от метода получения и очистки. Для синтеза ДНА с заранее заданными и воспроизводимыми свойствами необходимо осуществлять химическое модифицирование поверхности.

Следует отметить важную особенность ДНА, которая существенно отличает его от многих других минеральных носителей: наличие на его поверхности широкого набора функциональных групп, которые связаны практически с каждым

поверхностным атомом углерода, находящимся в состоянии sp^3 -гибридизации. Полифункциональность поверхности обуславливает неселективность реакций модифицирования. В связи с этим необходимо проводить предварительную обработку ДНА в целях получения унифицированного по функциональному составу поверхностного слоя.

Наиболее удобный способ унифицирования поверхности алмаза – обработка водородом при повышенной температуре [9, 10]. Однако гидрированная поверхность требует активации для увеличения ее реакционной способности. В этих целях можно использовать галогенирование, которое активирует алмазную поверхность по отношению к различным нуклеофильным реагентам [11].

Следует **иметь в виду**, что порошки природного или синтетического алмаза существенно отличаются от ДНА. Частицы «дробленого» до наноразмеров алмаза представляют собой монолитные осколки неправильной формы с острыми краями и вершинами, а величина удельной поверхности таких образцов составляет всего 20–50 м²/г в зависимости от размера зерен. Частицы ДНА имеют трехслойную структуру, образуют агрегаты и содержат поверхностные функциональные группы в высокой концентрации. Величина удельной поверхности ДНА составляет 250–400 м²/г. Из вышесказанного следует, что ДНА и микропорошки должны иметь разные свойства. Действительно, у

ДНА наиболее сильно проявляется зависимость многих физико-химических свойств от химического состояния поверхности частиц. Поэтому мы лишь кратко рассмотрим результаты галогенирования микропорошков алмаза.

Первое исследование по хлорированию поверхности порошков природного алмаза было выполнено в 1968 г. [12]. Наиболее распространенным хлорирующим агентом для алмазных порошков является молекулярный хлор, находит также применение и сульфурилхлорид.

Большинство работ по галогенированию порошков природного алмаза посвящено либо процессам фторирования, либо введению перфторалкильных групп, значительно меньше внимания уделялось процессам хлорирования. Бромирование и йодирование (в силу очевидных недостатков и трудностей проведения этих реакций) практически не изучены. Заметим, что в случае фторирования необходимо учитывать наличие остаточного фтора на поверхности получаемого продукта [13]. Это неприемлемо для создания систем доставки лекарственных и биологически активных веществ.

Хлорированию обычно подвергают предварительно гидрированную поверхность алмаза. Процесс ведут либо в газовой фазе при фотоинициировании [14–16], либо при повышенной температуре [14, 17], либо в жидкой фазе (в CHCl_3) с помощью сульфурилхлорида [18–20] (схема).

Однако следует отметить, что приведенные в работе [17] условия газофазного хлорирования (температура процесса 850 °С) вызывают серьезные сомнения в возможности получения и стабильности хлорированной поверхности при столь высокой температуре. Ведь ранее на примере алмазных микропорошков было показано, что хлорированная поверхность алмаза стабильна лишь до ~300 °С [14.].

Авторы работы [15] отмечают, что оба способа инициирования (термический и фотохимический) при газофазном хлорировании приводят к

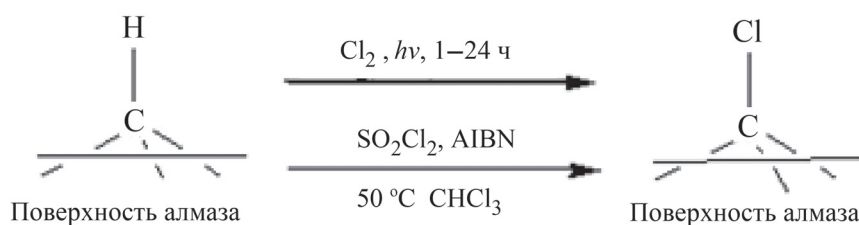
одинаковым результатам. Максимальная поверхностная концентрация хлора, которую удалось достичь, для алмазных микропорошков составила 0,091 ат. $\text{Cl}/\text{\AA}^2$ (425 °С, 15 ч) и 0,079 ат. $\text{Cl}/\text{\AA}^2$ (фотоиницирование, 15 ч). Следует отметить, что авторы проводили хлорирование при 425 °С, при этом хлорированная поверхность оставалась стабильной, что противоречит данным работы [14] о стабильности хлорированной алмазной поверхности до ~300 °С.

В работе [21] хлорированный алмаз был получен в присутствии газообразного хлора при облучении гидрированного алмаза ультрафиолетовым светом. ИК-спектры диффузного отражения хлорированного алмаза показали наличие пиков, соответствующих колебаниям C–Cl-связей. Однако авторы не смогли зарегистрировать пик хлора (Cl 2p) в спектрах РФЭС.

Жидкофазному хлорированию с помощью SO_2Cl_2 подвергают только предварительно восстановленную водородом алмазную поверхность, в качестве инициатора используют 2,2'-азобисизобутиронитрил (AIBN) [18–20]. Ни в одной из работ авторы не приводят данные о содержании хлора в образцах после хлорирования, приведены лишь косвенные свидетельства. Так, предварительно гидрированный алмазный порошок подвергали взаимодействию с сульфурилхлоридом и с безводным раствором AIBN в хлороформе. Реакцию проводили при 50 °С в атмосфере аргона. Содержание привитого хлора не определяли, так как продукт сразу вводили в реакцию с бутиламином и по результатам алкилирования судили о том, что поверхность ДНА была прохлорирована. До начала XXI в. по хлорированию детонационного наноалмаза была выполнена лишь одна работа [18].

Нами [10, 22] разработана методика жидкофазного хлорирования ДНА при комнатной температуре молекулярным хлором, растворенным в CCl_4 . Для инициирования фотохимической реакции использовали облучение обычными лампами

С х е м а



накаливания. Максимальное содержание хлора, которое удалось достичь в указанных условиях, составляло 3,8 мас.%. В работе [22] описано также хлорирование ДНА в плазме CCl_4 . В этом случае концентрация хлора на поверхности оказалась равной 8,7 ат.%, что значительно выше, чем при жидкофазном хлорировании.

Автор работы [23] на основании модельных термодинамических расчетов устойчивости связи $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-Cl}$ оценил, что оптимальный температурный режим хлорирования поверхности ДНА должен находиться в диапазоне 400–650 °С. Поверхность ДНА была прохлорирована двумя способами: парами CCl_4 («мягкое хлорирование») и сухим молекулярным хлором («жесткое» хлорирование). Показано, что химическое модифицирование как в парах четыреххлористого углерода, так и в случае «жесткого» хлорирования протекает при воздействии свободного хлора на поверхность ДНА. Хлорирование молекулярным хлором при 600 °С привело к содержанию хлора в образцах ДНА до 14,5 мас.%.

Таким образом, литературные данные свидетельствуют о неоднозначности полученных результатов и не позволяют сделать определенный вывод о преимуществах того или иного способа хлорирования ДНА. Цель настоящей работы – выявление оптимальных условий процесса хлорирования поверхности детонационного наноалмаза для его дальнейшего использования в биомедицине.

Экспериментальная часть

Наноалмаз

В работе использован ДНА производства ФГУП СКТБ «Технолог» (Санкт-Петербург, Россия). Согласно данным производителя, содержание $\text{C}_{\text{алм.}}$ (алмазного, трудно окисляемого углерода) составляет 98,75%, содержание $\text{C}_{\text{неалм.}}$ (неалмазного, легко окисляемого углерода) – 0,8%, а содержание зольного остатка (несгораемых примесей) – 0,45%. Наноалмаз представляет собой серый порошок с размером агрегированных частиц <100 мкм. Предварительно ДНА обрабатывали для снижения содержания металлических и других примесей [24] (проводили последовательную обработку 0,1 М раствором NaOH и концентрированной HCl). После каждой обработки ДНА тщательно промывали водой и высушивали на роторном испарителе. Далее этот образец под шифром ДНА(исх) был использован для получения функционализированных образцов.

Функционализация ДНА

Гидрирование. Наноалмаз с гидрированной поверхностью (ДНА-Н) получали методом термического газофазного гидрирования, описанным в работе [10]. Для этого кварцевый реактор с навеской ДНА(исх) помещали в трубчатую печь, нагревали до 800 °С и выдерживали в течение 5 ч в токе водорода (2–3 л/ч).

Жидкофазное окисление. К навеске наноалмаза (200 мг) добавляли 10 мл смеси концентрированных серной и азотной кислот (9:1) и кипятили в течение 12 ч с обратным холодильником, добавляя по необходимости (при снижении количества выделяющегося диоксида азота) азотную кислоту. Полученную смесь промывали 0,1 М раствором NaOH, затем 0,1 М раствором HCl и, наконец, водой. Затем ДНА- COOH отделяли от раствора и высушивали на роторном испарителе.

Хлорирование. При использовании ДНА в качестве носителя лекарственных веществ в системах доставки важно повысить загрузку лекарства, а также снизить использование промежуточных реагентов и растворителей. В настоящей работе мы сопоставили результаты хлорирования ДНА, проведенного разными способами в жидкой и газовой фазах.

1. **Фотохимическое хлорирование.** Наноалмаз с хлорированной поверхностью (ДНА-Cl) получали методом фотохимического хлорирования молекулярным хлором в жидкой фазе, описанным в [10]. Хлор получали путем взаимодействия KMnO_4 с концентрированной HCl, выделяющийся газ поглощали четыреххлористым углеродом до насыщения последнего (5,8 мас.%). Для хлорирования, навеску порошка ДНА (500 мг) помещали в колбу (из кварца или молибденового стекла) объемом 50 мл. К порошку добавляли 15 мл раствора Cl_2 в CCl_4 , т.е. хлор брали в избытке. Смесь подвергали облучению УФ или видимым светом в течение 10–30 ч при постоянном перемешивании магнитной мешалкой. Затем ДНА-Cl отделяли от раствора, промывали CCl_4 и высушивали на роторном испарителе. Полученный ДНА-Cl хранили в сухом стеклянном бюксе в эксикаторе над хлористым кальцием.

2. **Жидкофазное галогенирование тионилхлоридом.** К 200 мг ДНА добавляли 10 мл тионилхлорида. Смесь кипятили в течение 4–12 ч с обратным холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой. По окончании реакции оставшийся тионилхлорид упаривали на роторном испарителе.

(5 мм рт. ст.), а выделенный таким образом алмаз сушили в вакууме (1 мм рт. ст.) при 70–80 °С в течение 4 ч.

3. *Жидкофазное галогенирование сульфурилхлоридом.* Для проведения радикальной реакции жидкофазного галогенирования поверхности ДНА сульфурилхлоридом использовали разные способы инициирования реакции.

А. Фотохимическое инициирование. К навеске гидрированного ДНА (500 мг) приливали 15 мл сульфурилхлорида. Смесь облучали УФ-светом в течение 10 ч при постоянном перемешивании магнитной мешалкой. Выделение и сушку продукта проводили так же, как описано выше;

Б. Инициирование с помощью AIBN. К навеске гидрированного ДНА (500 мг) приливали 15 мл сульфурилхлорида, растворенного в 50 мл хлороформа. К смеси добавляли 0,1 г AIBN. Смесь облучали УФ-светом в течение 10 ч при постоянном перемешивании магнитной мешалкой. Выделение и сушку продукта проводили так же, как описано выше.

4. *Хлорирование молекулярным хлором в газовой фазе.* Этот способ использовали для выявления возможности повышения степени прививки хлора. Хлор получали в результате взаимодействия перманганата калия с соляной кислотой. Выделившийся газообразный хлор пропускали через промывалки с водой, серной кислотой и через U-образную трубку с хлоридом кальция. Осушенный газообразный хлор подавали в кварцевый реактор (2–3 л/ч), содержащий кварцевую лодочку с навеской ДНА и нагретый до заданной температуры. Процесс вели в течение 5 ч. Затем хлорированный ДНА дополнительно выдерживали под вакуумом (10 мм рт. ст.) при температуре 100 °С в течение 2 ч для удаления адсорбированного хлора. Поскольку в литературе сведения о температурной устойчивости ДНА-Cl противоречивы, мы провели хлорирование при разных значениях температуры.

5. *Хлорирование в плазме CCl₄.* Этот процесс осуществляли в установке, собранной на основе роторного испарителя [22]. Высокочастотную плазму тлеющего разряда зажигали в потоке газовой смеси CCl₄ + Ar (1:3). Рабочая частота генератора 13,56 МГц, максимальная мощность 50 Вт. Давление и расход смеси регулировали с помощью вентиля тонкой регулировки. Хлорирование проводили при комнатной температуре и давлении ~1 мм рт. ст. в течение 2,5 ч. Пере-

мешивание наноалмаза осуществляли с помощью стеклянных шариков ($D_{\text{шар.}} = 0,3\text{--}0,5$ мм). После хлорирования порошок ДНА отделяли от шариков, просеивая через сито.

Физико-химические методы исследования ДНА

Исследование поверхности. Характеристики агрегатов и размер первичных частиц ДНА изучены на сканирующем микроскопе «LEO 1455 VP» с детектором «Centarius» («KarlZeiss», Германия) и просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) марки «JEM-2100 F» («JEOL», Япония), с разрешением 2 Å в точке и 1 Å в решетке.

Удельную площадь поверхности и пористость образцов ДНА определяли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота на установке «Gimini 2390» (V1.02 t) («Micromeritics», США) с точностью $\pm 5 \text{ м}^2/\text{г}$. Предварительно ДНА прогревали при $T = 120$ °С в вакууме 10^{-3} мм рт. ст.

Инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием. Перед регистрацией ИК-спектра образец ДНА высушивали при 100 °С под давлением 10 мм в течение 2 ч. Спектры поглощения регистрировали в таблетках с KBr (при одинаковом массовом соотношении KBr : ДНА и одинаковой массе таблеток) на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием «Nicolet IR200 FT-IR spectrometer» («ThermoScientific», США) (диапазон измерения $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$, разрешение 2 см^{-1} , число сканов 50). Обработку результатов сканирования проводили с помощью программного обеспечения EZOmic («ACDLabs 10», Канада). Выбранные условия съемки ИК-спектров позволяли полуколичественно оценивать изменения функционального покрова поверхности ДНА.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Химический состав образцов ДНА анализировали с помощью метода РФЭС на спектрометрах «AxisUltraDL» («Kratos», Великобритания) и «LAS-3000» («Riber», Франция). Для возбуждения фотоэлектронов использовали рентгеновское излучение алюминиевого анода ($AlK_{\alpha} = 1486,6$ эВ) при напряжении на трубке 12 кВ и токе эмиссии 20 мА. Вакуум в рабочей камере составлял 5×10^{-10} мм рт. ст. Для получения высокого вакуума использовали ионный насос. Калибровку фотоэлектронных пиков проводили по линиям углерода C 1s и азота N 1s с энергиями связи 285 и 400 эВ соответственно.

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА).

Анализ образцов хлорированных ДНА проводили на приборе «СПЕКТРОСКАН-V» в качественном и количественном режимах. Исследуемые образцы помещали в специальную кювету, глубина которой в отличие от стандартной составляла 0,5 мм.

Для определяемых в образцах хлора и серы (в случае использования тионилхлорида и сульфурилхлорида) предварительно строили калибровочные кривые (табл. 1, 2). Для этого к точной навеске восстановленного ДНА добавляли определенный объем стандартного водного раствора (ЭАА «Экоаналитика»), содержащего ионы хлора. Образцы высушивали на воздухе, тщательно перемешивали, переносили в кювету и определяли интенсивность флуоресценции на характерных для хлора и серы длинах волн.

Элементный анализ

Определение содержания углерода, водорода и азота в ДНА проводили на анализаторе 240G («Perkin Elmer», США). Сожжение проводили в токе чистого кислорода при температуре 950 °C в течение 20 мин. Содержание CO₂, H₂O и N₂ в продуктах сгорания определяли с помощью хроматографии. По разности массы навески и содержания C, H и N рассчитывали содержание в ней общей массы несгораемого остатка и кислорода.

Определение хлора и несгораемого остатка в образцах ДНА осуществляли согласно методике, описанной в работе [25]. Выделяющийся при сжигании навески хлор поглощали мелкодисперсным серебром при температуре 440–445 °C (что на 15 °C ниже температуры плавления хлорида серебра) и по увеличению массы серебра определяли содержание хлора в образце ДНА. Дополнительно определяли массу несгораемого остатка. По разности массы исходной навески ДНА и массы C, H, N и не-

Т а б л и ц а 1

Данные калибровки по хлору для рентгенофлуоресцентного анализа

<i>S</i> , мас. %	<i>I</i> , имп./с
0,0000	645,20
0,5160	19863,3
1,0070	23359,7
2,7370	67396,5
4,5780	78726,9

Т а б л и ц а 2

Данные калибровки по сере для рентгенофлуоресцентного анализа

<i>S</i> , мас. %	<i>I</i> , имп./с
0,0000	124,5
0,18401	724,6
0,4447	1788,4
1,0509	2589,0
1,6399	2860,8

сгораемого остатка рассчитывали содержание кислорода в образцах.

Гидролитическую стабильность хлорированной поверхности ДНА определяли по изменению содержания хлора в навесках после экспозиции на воздухе (по отношению к парам воды, содержащимся в нем) в течение разных промежутков времени, после обработки 0,05 М раствором NaOH в течение 3 ч, последующей промывки дистиллированной водой (до нейтральной реакции) и сушки по вышеописанной методике.

Результаты и их обсуждение

Физико-химическая характеристика образцов ДНА. Используемые для исследований наноалмазы представляют собой серый порошок, который содержит составленные из первичных алмазных частиц агрегаты, имеющие разные размеры и прочность. Величина удельной поверхности изученных образцов ДНА варьировала в пределах 275–290 м²/г при среднем диаметре пор 10,5±0,5 нм.

На ПЭМ-микрофотографии ДНА (рис. 1) четко видна структура алмазного ядра наночастиц. Размер первичных частиц в среднем составляет 5–6 нм, что соответствует литературным данным [1, 24].

Следует отметить, что процессы гидрирования и хлорирования приводят к разрушению крупных агрегатов ДНА. Так, при хлорировании в плазме CCl₄, как и при жидкофазном хлорировании [22], происходит интенсивное разрушение крупных наноалмазных агрегатов (рис. 2). Однако, поскольку агрегаты ДНА рыхлые и поры в них доступны для азота, разрушение практически не сказывается на величине их удельной площади поверхности.

Оптические свойства хлорированного наноалмаза. В ИК-спектрах поглощения образцов

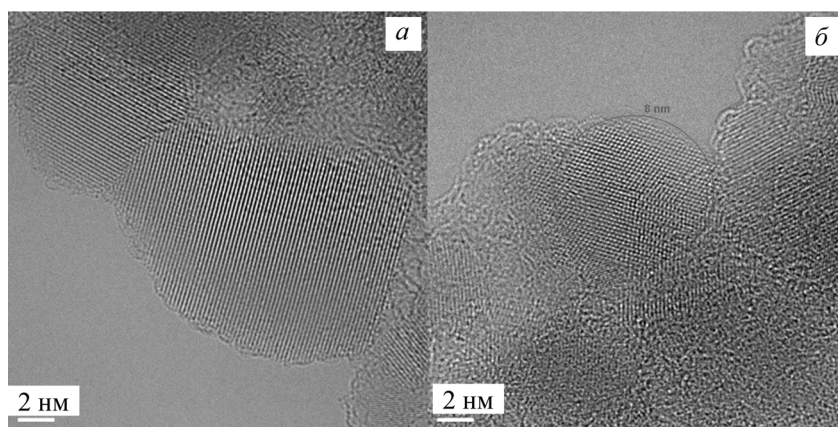


Рис. 1. Микрофотографии ДНА-Н по данным ПЭМ: *а* – , *б* –

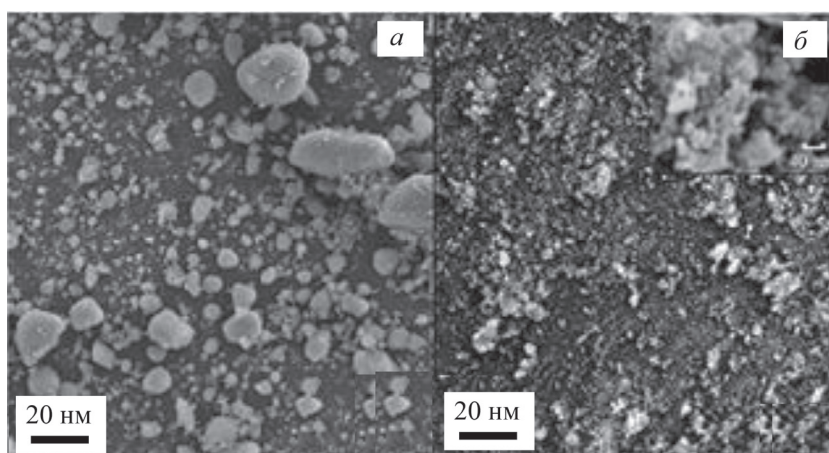


Рис. 2. Микрофотографии образцов ДНА после высокотемпературной обработки водородом (*а*) и последующего хлорирования (*б*) по данным сканирующей электронной микроскопии

ДНА(исх) (рис. 3, спектр 1) наблюдаются следующие основные полосы поглощения:

широкая интенсивная полоса с максимумом при 3435 см^{-1} обусловлена наличием на поверхности ДНА связанных водородными связями гидроксильных групп и молекул адсорбированной воды;

полосы поглощения при 2928 и 2856 см^{-1} в области валентных колебаний С–Н-связей;

полоса поглощения с максимумом при 1726 см^{-1} , обусловленная присутствием на поверхности ДНА карбонильных групп.

Поглощение при 1631 см^{-1} связано с деформационными колебаниями сорбированных молекул воды.

Область $1400\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ принято относить к поглощению эфирных и других кислородсодержащих групп и собственному поглощению алмазной решетки.

В спектре образца ДНА-Н (рис. 3, спектр 2) наблюдается исчезновение полосы поглощения при 1726 см^{-1} , характерной для ДНА(исх). Одновременно происходит увеличение интенсивности полосы при 2928 см^{-1} и смещение полосы с 2856 до 2885 см^{-1} . Спектры образцов ДНА-Н и ДНА-Cl (рис. 3, спектры 2–4) оказались практически идентичными.

Известно, что полосы поглощения, соответствующие привитым хлор-группам, имеют низкую интенсивность и экранируются полосами поглощения других групп, поэтому мы не смогли их обнаружить в представленных спектрах. Однако по уменьшению интенсивности поглощения полос при $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, отвечающих валентным колебаниям С–Н-групп, можно судить о протекании на поверхности реакций замещения атомов водорода на галоген. После обработки ДНА(исх) тионилхлоридом в течение 4 ч наблюдается

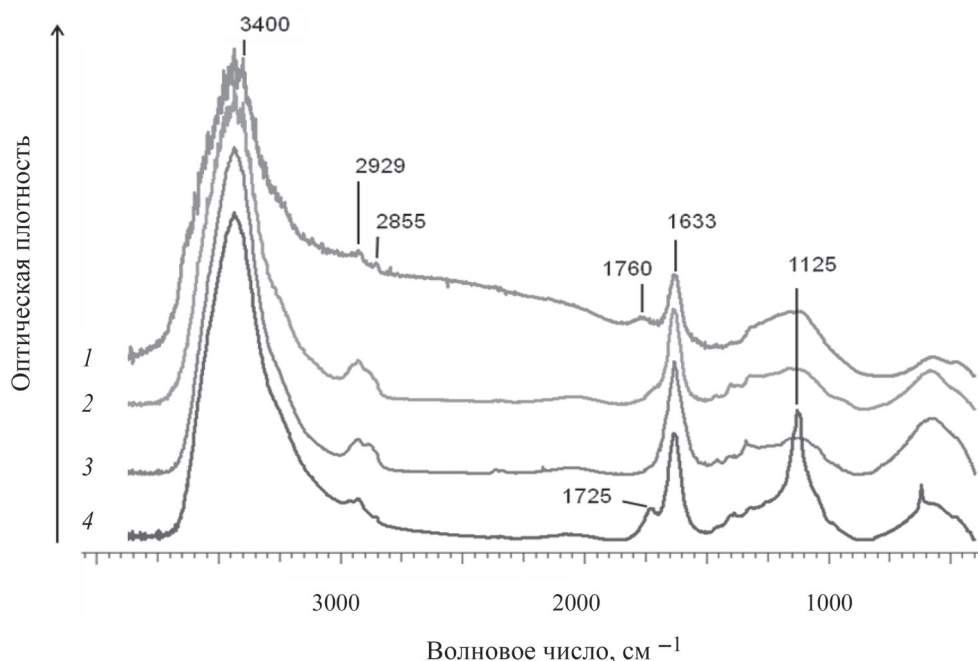


Рис. 3. ИК-спектры поглощения ДНА(исх) (1), гидрированного (2), хлорированного в жидкой фазе (3) и в газовой фазе при 425 °С (4)

(рис. 4, а) небольшое уменьшение интенсивности поглощения в области валентных колебаний ОН-связей, что позволило более четко «увидеть» полосы поглощения С–Н-групп (2858, 2924 и 2856 см^{-1}). Также следует отметить уменьшение интенсивности поглощения в области валентных колебаний различных карбонильных групп, что, вероятно, связано с их хлорированием. Кроме того, в спектре обработанного тионилхлоридом образца ДНА(исх) происходит резкое уменьшение интенсивности полосы поглощения в области 1383 см^{-1} , что объясняется удалением с образца части кислородсодержащих групп. Обработка восстановленного ДНА тионилхлоридом в кипящем бензоле позволила, как показано с помощью ИК-спектроскопии (рис. 4, б), существенно уменьшить содержание хемосорбированной воды на его поверхности.

Таким образом, использование метода ИК-спектроскопии позволило нам лишь косвенно судить об изменениях химического состояния поверхности ДНА при хлорировании. Поэтому в дальнейшем для определения количества введенного на поверхность хлора мы использовали метод элементного анализа и рентгеноспектральные методы (РФЭС и РФЛА).

Содержание хлора в образцах ДНА-Cl. Следует заметить, что каждый из методов анализа (РФЭС, РФЛА, элементный микроанализ) имеет свои специфические особенности. Так, РФЛА позволяет получить данные по истинному со-

держанию того или иного элемента в образце (мас.%) при условии наличия предварительной калибровки по этим элементам. Элементный анализ по сжиганию навески образца позволяет получить данные о содержании элемента (мас.%). Он хорошо себя зарекомендовал для анализа органических веществ, хотя содержание кислорода в образце органики определяется не прямо, а по разности. В случае веществ, содержащих негорючие компоненты, возникают осложнения, вызванные их наличием в образцах. В принципе оценка массы несгораемых примесей по массе зольного остатка возможна, однако нет уверенности в том, что состав этого остатка идентичен составу несгораемых компонентов, поскольку последние могли окислиться при сжигании навески анализируемого образца.

Метод РФЭС позволяет изучать состав поверхности твердого тела, причем глубина анализа достигает 10 нм. И хотя частицы ДНА можно рассматривать как твердое тело, методом РФЭС определяют состав всего объема частицы, а не только ее поверхностного слоя, поскольку размер частиц соизмерим с глубиной анализа. Следует отметить, что методом РФЭС невозможно определить содержание водорода. Данные анализа нормируются по определяемым элементам и выражаются в ат.%

В табл. 3 представлены полученные в настоящей работе данные по содержанию хлора в образцах ДНА-Cl, на основании которых можно

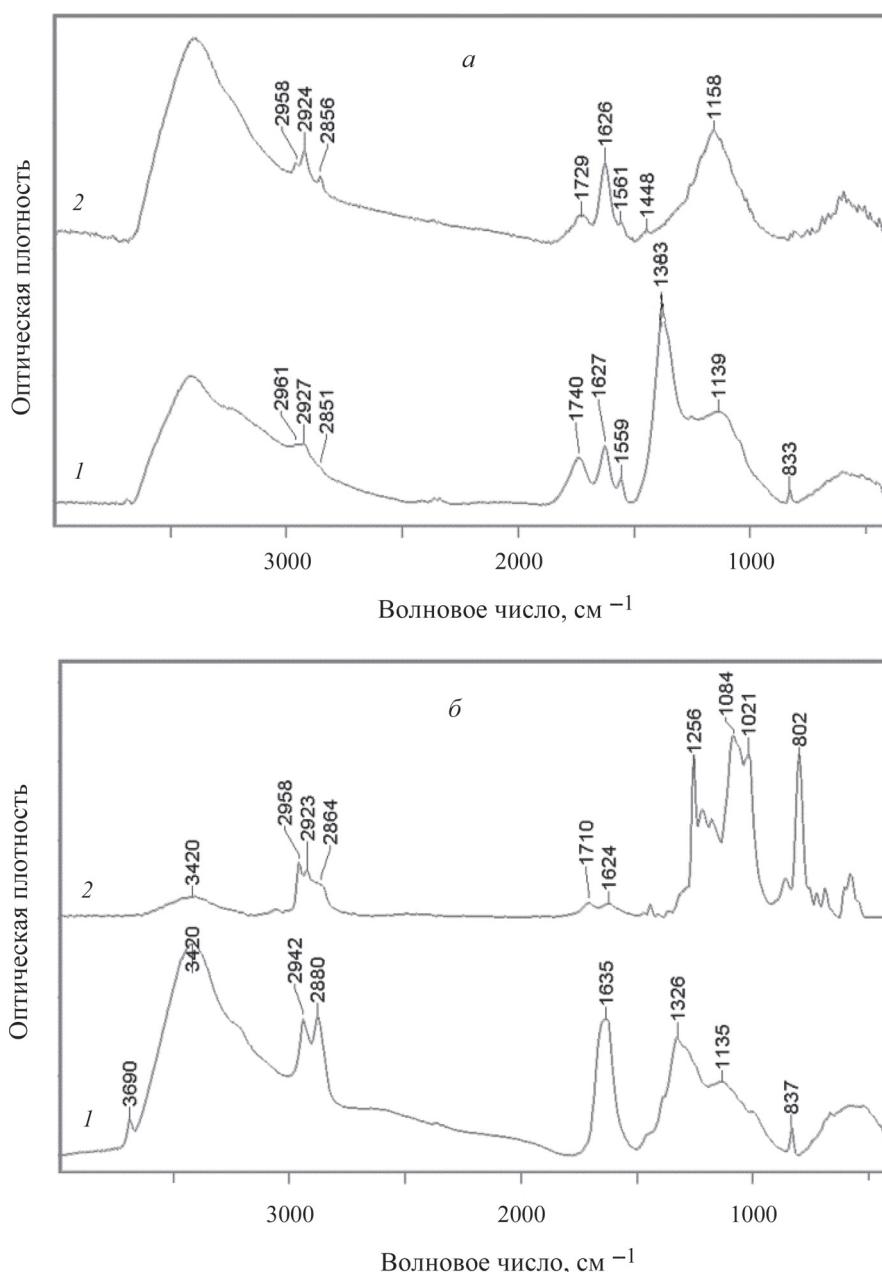


Рис. 4. ИК-спектры поглощения: *a* – ДНА(исх); *б* – ДНА-Н (1 – до обработки SOCl_2 ; 2 – после обработки SOCl_2)

сделать следующие заключения. Радиальное хлорирование ДНА молекулярным хлором в жидкой фазе (образцы 1–3) позволило получить ДНА-Сl с содержанием значительного количеством хлора на поверхности (до 3,8 мас.%). При этом химическое состояние поверхности влияет на эффективность хлорирования: на поверхность ДНА-Н вводится в три раза больше хлора, чем на поверхность ДНА(исх). Содержание хлора в образцах ДНА-Сl, полученных воздействием молекулярного хлора в жидкой фазе, по данным РФЛА и по сжиганию, сопоставимы. Привлекательность метода несколько снижает

необходимость использования четыреххлористого углерода, который необходимо тщательно отмывать. Эффективность жидкофазного хлорирования тионилхлоридом (образцы 4–6) или сульфурилхлоридом (образцы 7, 8) весьма низкая – содержание хлора в образцах не превышает 1,0 мас.%. Химическое состояние поверхности частиц ДНА влияет на эффективность введения хлора: ДНА-Н > ДНА(исх) > ДНА-СООН. Кроме того, при использовании серосодержащих реагентов образцы загрязняются серой, что нежелательно в случае образцов, предназначенных для биомедицины.

Т а б л и ц а 3

Влияние метода и условий обработки на содержание хлора в ДНА-Cl

Номер образца	Метод хлорирования	Образец ДНА	Условия хлорирования				Метод анализа	Содержание хлора		Содержание серы, мас. %.
			температура, °C	время, ч	облучение	наличие инициатора		мас. %	ат. %	
1	Фотохимическое хлорирование молекулярным хлором в жидкой фазе (CCl ₄)	ДНА(исх)	20–25	10	УФ или видимый свет	нет	РФЛА	1,0		
2		10		2,9						
3		30		3,8						
4	Жидкофазное галогенирование тионилхлоридом	ДНА(исх)	20–25	4	нет	РФЛА		0,45		
5		ДНА-Н		1,0						
6		ДНА-COON	0,2				1,2			
7	Жидкофазное галогенирование сульфурилхлоридом	ДНА-Н	20–25	10	УФ-свет		нет	РФЛА	0,66	
8					нет	AIBN*	0,19			4,08
9	Хлорирование в плазме CCl ₄ : CCl ₄ +Ar (1:3)	ДНА(исх)	20–25	2,5	нет	нет	РФЭС	–	8,7	–
10	Фотохимическое хлорирование молекулярным хлором в жидкой фазе (CCl ₄)	ДНА(исх)	20–25	24	видимый свет	нет	сжигание	3,2	–	–
11	Хлорирования молекулярным хлором в газовой фаз (2 л/ч)	ДНА(исх)	280	5	нет	нет	сжигание	9,4	–	–
12			425					10,0	–	–
13		ДНА(исх)	285	5	нет	нет	РФЭС	–	4,61	–
14			330						6,74	–
15			380						4,53	–
16			425						3,83	–

*2,2'- азобисизобутиронитрил.

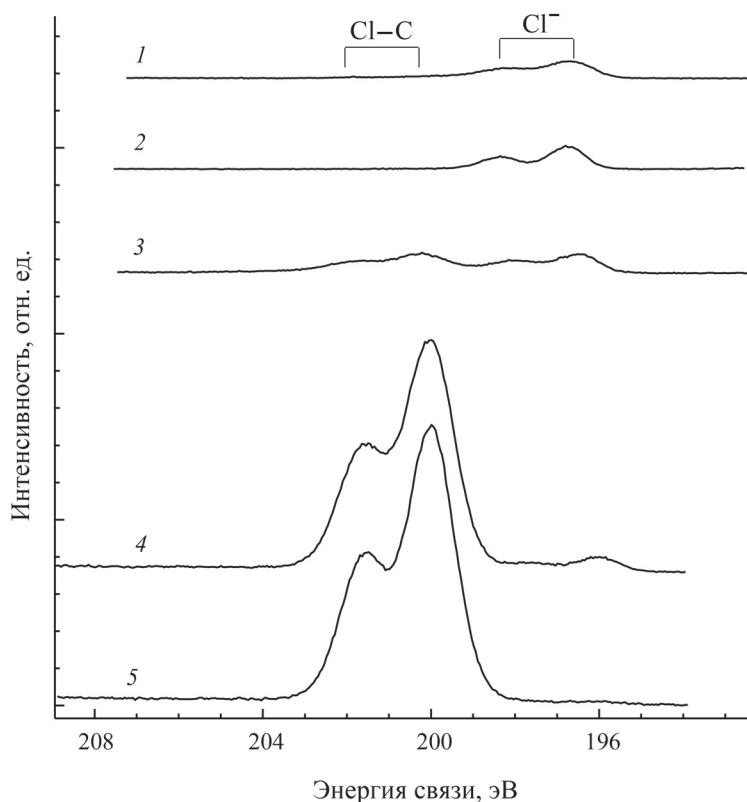


Рис. 5. Данные РФЭС для линий Cl-2p электронов в образцах:
1 – ДНА(исх), 2 – ДНА-Н, 3 – ДНА-Cl (жидкая фаза), 4 – ДНА-Cl (280 °C), 5 – ДНА-Cl (425 °C)

По данным РФЭС, при хлорировании в плазме CCl_4 концентрация атомов хлора в ДНА-Cl (образец 10) составила 8,7 ат.%, что более чем в три раза превышает максимальное количество, полученное при жидкофазном галогенировании. Такое высокое содержание хлора может быть обусловлено тем, что с поверхностью ДНА связываются не только радикалы $\text{Cl}^\bullet$, но и радикалы $\text{CCl}_3^\bullet$, что нежелательно для дальнейшей прививки лекарственных веществ.

Метод хлорирования молекулярным хлором в газовой фазе при повышенной температуре лишен недостатков описанных выше методов и позволяет ввести на поверхность гораздо больше хлора, чем при жидкофазном хлорировании (сравним образцы 1–3 и 11, 12). Данные РФЭС для линии Cl-2p-электронов представлены на рис. 5, где показано, что в образцах ДНА(исх) и ДНА-Н хлор представлен хлорид-ионами, а ковалентно связанный хлор отсутствует. В случае образца ДНА-Cl, полученного в жидкой фазе, ковалентно связанный хлор появляется в небольших количествах, тогда как в образцах, полученных в газовой фазе, этого хлора очень много.

Зависимость изменения содержания хлора в образцах ДНА-Cl, полученных при хлорировании ДНА в газовой фазе, от температуры представлена на рис. 6. Как видно, эта зависимость носит экстремальный характер.

Стоит отметить еще и тот факт, что в результате хлорирования ДНА при более высокой температуре (425 °C) содержание несгораемых примесей (соединений металлов) в ДНА резко снижается. Это обусловлено их удалением в виде

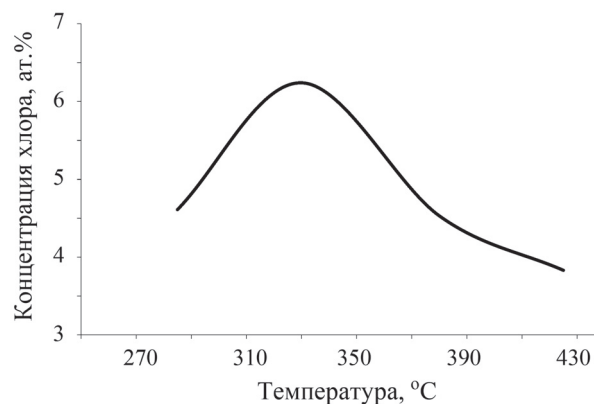


Рис. 6. Зависимость эффективности хлорирования ДНА от температуры

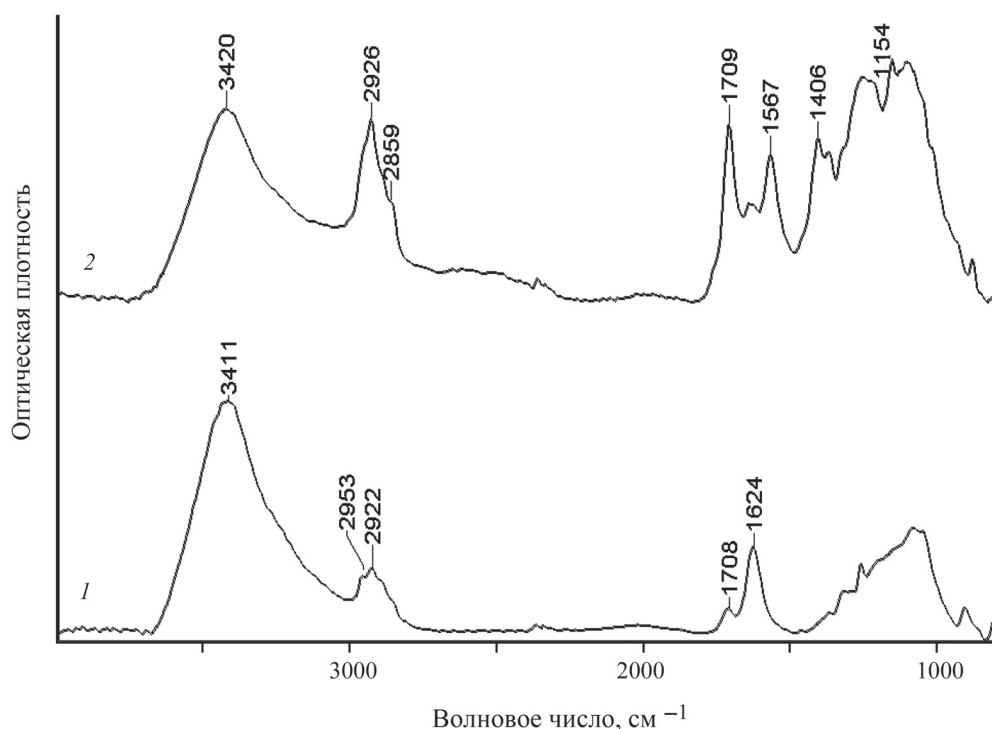


Рис. 7. ИК-спектры поглощения ДНА-Сl до (1) и после (2) обработки NaOH

летучих хлоридов, что подтверждает отсутствие хлорид-ионов в образце ДНА-Сl (425 °С). Отсюда следует, что газофазное хлорирование ДНА может служить способом дополнительной очистки от металлических примесей.

Гидролитическая устойчивость хлорированной поверхности. В литературе данные о гидролитической стойкости хлорированной поверхности ДНА отсутствуют, а для микронных порошков алмаза они противоречивы. Так, в работе [21] показано, что достаточно нахождения хлорированного образца алмаза (использовался алмазный порошок с $S_{уд.} = 21 \text{ м}^2/\text{г}$ и размером частиц не более 0,5 мкм) на воздухе в течение нескольких часов для полного удаления атомов хлора с поверхности. Подобный вывод авторы работы [21] сделали исключительно на основании данных ИК-спектроскопии, не подкрепив его количественными исследованиями. По данным работы [27], хемосорбированный хлор гидролитически устойчив и удаляется с поверхности только при обработке 1 Н раствором NaOH при длительном воздействии.

Установлено, что полученная нами хлорированная поверхность ДНА достаточно гидролитически стабильна на воздухе, по крайней мере, в течение нескольких часов. Снижение содержания хлора на ней составило 0,1 мас.% (с 2,9 до 2,8%)

при его экспозиции в течение 24 ч. Обработка хлорированного образца с содержанием хлора 2,9 мас.% 0,05 М водным раствором NaOH в течение 3 ч приводит к уменьшению концентрации хлора до 0,9 мас.%.

После гидролиза хлорированной поверхности в ИК-спектре (рис. 7) увеличивается интенсивность поглощения в области валентных колебаний C=O-групп (1726 см^{-1}), а также появляются симметричная (1406 см^{-1}) и антисимметричная (1567 см^{-1}) полосы поглощения группы COONa. Их образование связано, очевидно, с гидролизом поверхностных групп CCl_2 и $-\text{CCl}_3$ соответственно.

Выводы

Достоверные результаты по содержанию хлора в образцах ДНА-Сl дает метод РФЛА. Другие методы, РФЭС и элементный анализ, дают оценочные данные, так как учитывают не все ингредиенты в составе ДНА.

При хлорировании ДНА сульфурилхлоридом и тионилхлоридом в образцах обнаруживается значительное количество серы, что неприемлемо для дальнейшего использования этих образцов в биомедицине.

Метод хлорирования молекулярным хлором в газовой фазе при повышенной температуре наиболее привлекателен при функционализации

ДНА для биомедицинских приложений. Оптимальная температура хлорирования составляет 320–350 °С. Жидкофазное хлорирование ДНА не обеспечивает достаточного содержания хлора.

Газофазное хлорирование позволяет уменьшить содержание примесей металлов в образцах ДНА.

Гидролитическая стабильность образцов хлорированного ДНА на воздухе составляет несколько часов, что позволяет использовать ДНА-Cl в дальнейших процессах без потери хлора.

Авторы благодарны сотрудникам химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова А.А. Егорову и К.И. Маслакову за помощь при проведении исследований физико-химических свойств детонационных наноалмазов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-08-01156) с использованием научного оборудования, приобретенного на средства Программы развития МГУ.

Конфликта интересов нет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долматов В.Ю. Детонационные наноалмазы. Получение, свойства, применение. СПб., 2011.
2. Детонационные наноалмазы. Технология, структура, свойства и применения / Под ред. А.Я. Вуля, О.А. Шендеровой (Книги, изданные при поддержке РФФИ). М., 2016.
3. Applications in Biology and Nanoscale Medicine (Ed. Dean Ho). N.Y., Dordrecht, Heidelberg, London, 2010.
4. Shugalei I.V., Ilyushin M.A., Sudarikov A.M. // Russ. J. Gen. Chem. 2014. Vol. 84. N 13. P. 2539 (Шугалей И.В., Илюшин М.А., Сударилов А.М. Экологическая химия. 2014. Т. 23. № 1. С. 22).
5. Shugalei I.V., Voznyakovskii A.P., Garabadzhiu A.V., Tselinskii I.V., Sudarikov A.M., Ilyushin M.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2013. Vol. 83. N 5. P. 851 (Шугалей И.В., Возняковский А.П., Гарабаджю А.В., Целинский И.В., Сударилов А.М., Илюшин М.А. // Журн. общей химии. 2013. Т. 83. № 5. С. 709).
6. Detonation Nanodiamonds: Science and Applications (Eds. A. Vul', O. Shenderova). Boca Raton, 2014.
7. Carbon Nanomaterials Sourcebook: Graphene, Fullerenes, Nanotubes, and Nanodiamond. Vol. I. / Ed. K.D. Sattler. Boca Raton, 2016.
8. Purto K.V., Puzyr A.P., Burov A.E., Bondar V.S., Petunin A.I. // Nanotechnologies in Russia. 2011. Vol. 6. N 3-4. P. 256.
9. Yakovlev R.Yu., Solomatin A.S., Leonidov, N.B., Osipova A.S., Kulakova I.I., Murav'eva G.P., Lisichkin G.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 6. P. 1565 (Яковлев Р.Ю., Осипова А.С., Соломатин А.С., Кулакова И.И., Муравьева Г.П., Авраменко Н.Б., Леонидов Н.Б., Лисичкин Г.В. // Росс. хим. журн. 2013. Т. 57. N 5. С. 86).
10. Lisichkin G.V., Korolkov V.V., Kulakova I.I., Tarasevich B.N., Karpukhin A.V. // Rus.Chem. Bull. 2006. Vol. 55. N 12. P. 2212 (Лисичкин Г.В., Корольков В.В., Тарасевич Б.Н., Кулакова И.И., Карпукhin А.В. Изв. АН. Сер. Химическая. 2006. № 12. С. 2130).
11. Korolkov V.V., Kulakova I.I., Tarasevich B.N., Lisichkin G.V. // J. Superhard Materials. 2006. № 2. P. 12.
12. Sappok R., Boehm H.P. // Carbon. 1968. Vol. 6. N 3. P. 283.
13. Khabashesku V.N., Margrave J.L., Barrera E.V. // Diamond Relat. Mater. 2005. Vol. 14. N 3-7. P. 859.
14. Ando T., Nishitani-Gamo M., Rawles R., Yamamoto K., Kamo M., Sato Y. // Diamond Relat. Mater. 1996. Vol. 5. N 10. P. 1136.
15. Miller J., Brown B., Duncan W. // Langmuir. 1996. Vol. 12. N 24. P. 5809.
16. Sotova K.-I., Amamoto T., Sobana A., Kusakabe K., Imato T. // Diamond Relat. Mater. 2004. Vol. 13. N 1. P. 145.
17. Spitsyn B.V., Davidson J.L., Gradoboev M.N., Serebryakova N.V., Karpukhina N.F., Kulakova I.I., Melnik N.N. // Diamond Relat. Mater. 2006. Vol. 15. N 2-3. P. 296.
18. Ikeda Y., Saito T., Kusakabe K., Morooka S., Maeda H., Taniguchi Y., Fujiwara Y. // Diamond Relat. Mater. 1998. Vol. 7. N 6. P. 830.
19. Saito T., Ikeda Y., Egawa S., Kusakabe K., Morooka S., Maeda H., Taniguchi Y., Fujiwara Y. // J.Chem. Soc. Faraday Trans. 1998. Vol. 94. N 7. P. 929.
20. Tsubota T., Urabe K., Egawa S., Takagi H., Kusakabe K., Morooka S., Maeda H. // Diamond Relat. Mater. 2000. Vol. 9. N 2. P. 219.
21. Sotova K.-I., Amamoto T., Sobana A., Kusakabe K., Imato T. // Diamond Relat. Mater. 2004. Vol. 13. N 1. P. 145.
22. Lisichkin G.V., Kulakova I.I., Gerasimov Yu. A., Karpukhin A.V., Yakovlev R.Yu. // Mendeleev Commun. 2009. Vol. 19. N 6. P. 309.
23. Денисов С.А. // Автореф. ... канд. хим. М., 2013 (Denisov S.A. // PhD Thesis. M., 2013).
24. Yakovlev R.Y., Solomatin A.S., Kulakova I.I., Lisichkin G.V., Korolev K.M., Leonidov N.B. // RU Pat 2506095. 2012 (Яковлев Р.Ю., Соломатин А.С., Кулакова И.И., Лисичкин Г.В., Королев К.М., Леонидов Н.Б. Пат.РФ. 2506095. 2012).
25. Климова В.А. Основные Микрометоды анализа органических соединений (Klimova V.A. Basic Micromethods for Analysis of Organic Compounds. M., 1975. С. 51).
26. Смирнов Е.П., Гордеев С.К. Алмазы: получение, свойства, применение. Л., 1984.
27. Knickerbocker T., Strother T., Schwartz M.P., Russell J.N., Butler J., Smith L.M., Hamers R.J. // Langmuir. 2003. Vol. 19. N 6. P. 1938.

Поступила в редакцию 14.03.2019

Получена после доработки 14.03.2019

Принята к публикации 20.03.2019

REGULARITIES OF THE DETONATION NANODIAMOND SURFACE CHLORINATION

I.I. Kulakova^{1*}, A.Yu. Pereyaslavcev², G.V. Lisichkin¹

(¹Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University; ²FSUE all-Russian research Institute of automation. N. L. Dukhova; *e-mail:inna-kulakova@yandex.ru)

The authors critically analyzed the literature and their own data on the methods of chlorination of diamond micropowders surface. Features of different methods of detonation nanodiamond (DND) chlorination are compared, optimal conditions of the process are revealed. It is shown that the method of gas-phase chlorination of DND with molecular chlorine at elevated temperatures is preferable for the use of DND in biomedical applications; this method also helps to reduce the concentration of metal impurities. It was found that the use of thionyl chloride and sulfuryl chloride leads to contamination of samples of DND-Cl with sulfur. It is shown that the samples of DND-Cl have the satisfactory hydrolytic stability.

Key words: detonation nanodiamond, surface chlorination, molecular chlorine, sulfuryl chloride, thionyl chloride.

Сведения об авторах: Кулакова Инна Ивановна – вед. науч. сотр. кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, доцент, канд. хим. наук (inna-kulakova@yandex.ru); Переяславцев Александр Юрьевич – науч. сотр. ФГУП Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова (pereaslavcev@yandex.ru); Лисичкин Георгий Васильевич – глав. науч. сотр. кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, профессор, докт. хим. наук (lisich@petrol.chem.msu.ru).