

06
**Стабильные золи карбоксилированных алмазных наночастиц
в диметилсульфоксиде**

© Д.Э. Мартьянов, А.Т. Дидейкин, А.Д. Трофимук, А.Я. Вуль

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: molibdenchik@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 29 октября 2024 г.
В окончательной редакции 29 октября 2024 г.
Принято к публикации 29 октября 2024 г.

Впервые получены устойчивые золи алмазных наночастиц детонационного синтеза с отрицательным электрокинетическим потенциалом в диметилсульфоксиде — одном из наиболее распространенных неводных растворителей, широко применяющемся в органическом синтезе и медицине. Устойчивость зольей достигается путем стерической стабилизации поверхности алмазных наночастиц за счет катионного поверхностно-активного вещества — бромиды цетилтриметиламмония, связывающегося с карбоксильными группами алмазных наночастиц. Полученные устойчивые золи могут быть использованы для последующей химической модификации поверхности алмазных наночастиц.

Ключевые слова: алмазные наночастицы, детонационный синтез, диметилсульфоксид, золи, устойчивость коллоидных систем, поверхностно-активные вещества.

DOI: 10.61011/JTF.2025.02.59734.369-24

Введение

Уникальная совокупность физико-химических свойств алмаза, сохраняющаяся при переходе к частицам наноразмеров — биосовместимость, химическая инертность по отношению к большинству агрессивных сред, рекордные твердость и теплопроводность — обуславливают многообразие областей применения наноразмерных алмазных частиц, так называемых наноалмазов [1].

Сферы применений наноалмазов, получаемых методом детонационного синтеза — детонационных наноалмазов (ДНА) — в настоящее время до конца не очерчены. Публикации последних лет [2–5] показывают, что ДНА могут быть использованы для создания разнообразных композитов, в том числе полимерных, носителей металлов-катализаторов, эффективных центров зародышеобразования при росте CVD-алмазных пленок, в качестве антифрикционных материалов, для однофотонных источников излучения на основе азот-вакансионных центров окраски. Однако основное внимание уделяется биомедицинским применениям ДНА, в том числе для адресной доставки лекарств и контрастных веществ для ядерной магнитной томографии [5–7].

Для ряда приложений крайне важно получение устойчивых зольей алмазных наночастиц [8].

Эта проблема решена для гидрозольей. Впервые дезагрегации агломератов ДНА до первичных частиц размером 4–5 нм удалось добиться Е. Ōsawa с коллегами путем механического размола агломератов ДНА с микрочастицами ZrO_2 [9]. Позже были предложены методы восстановительного [10] и окислительного [11] отжига в водороде и на воздухе соответственно, позволяющие

получать стабильные гидрозольей первичных частиц ДНА без какой-либо механической обработки.

Получение устойчивых коллоидных растворов в неводных средах позволит значительно расширить области применения ДНА [8,12]. Так, например, наиболее перспективными методами получения полимерных композитов признаются получение их через раствор полимера [13,14] и полимеризация мономеров *in situ* в присутствии наночастиц [4,15,16]. Поскольку полимеры и мономеры часто малорастворимы в воде, получение устойчивых зольей ДНА в неводных средах является актуальной задачей. Применение коллоидных растворов ДНА в органических растворителях является важным также для создания смазывающих материалов [17], охлаждающих жидкостей и теплоносителей [18], а также для решения различных биомедицинских задач [12,19].

Однако для неводных растворителей проблема получения устойчивых зольей алмазных наночастиц решена лишь частично. К настоящему времени получены стабильные коллоидные растворы ДНА в этиленгликоле, глицерине, N-метилпирролидоне, диметилформамиде (ДМФА), керосине и синтетическом полиальфаолефиновом масле без какой-либо предварительной обработки поверхности, только за счет наличия на поверхности функциональных групп определенного состава, в основном карбоксильных групп $-COOH$ [8,20]. В работе [21] было показано, что карбоксилированные ДНА также образуют стабильные коллоидные растворы в метаноле.

Использование поверхностно-активных веществ (ПАВ) позволяет получать стабильные коллоидные растворы окисленных (с отрицательным электро-

кинетическим потенциалом) частиц ДНА в толуоле и хлороформе [22], а также в тетрагидрофуране (ТГФ), метилэтилкетоне и ацетоне [23]. Стабилизация осуществлялась за счет модификации поверхности окисленных частиц аминокислотами (октадециламин и олеиламин), которые образуют комплексы при взаимодействии с ионизированными карбоксильными группами на поверхности ДНА.

Одним из наиболее распространенных неводных растворителей является диметилсульфоксид (ДМСО). Уникальная растворяющая способность и минимальная среди полярных апротонных растворителей токсичность определяют его широкое применение в органическом синтезе [24–28] и медицине [24,29,30]. Общеизвестно, что ДМСО является лучшим по сравнению с водой растворителем для таких веществ, как белки и ферменты. В этой связи ожидается, что растворы ДНА в ДМСО будут обладать большей реакционной способностью в биологических средах. Так как диметилсульфоксид смешивается с водой в любых соотношениях, частицы ДНА, взвешенные в ДМСО, могут быть легко переведены в водные растворы. ДМСО также может способствовать лучшему проникновению ДНА через кожу для введения противовирусных препаратов, стероидов и антибиотиков [31,32].

ДМСО как полярный апротонный растворитель играет также важную роль в органическом синтезе, являясь одним из наиболее предпочтительных растворителей при проведении реакций бимолекулярного нуклеофильного замещения (S_N2). Молекула ДМСО имеет частичный отрицательный заряд δ^- на атоме кислорода, за счет чего ДМСО хорошо сольватирует катионы. При этом электрон-дефицитная область δ^+ расположена в центре соединения и окружена неподеленными электронными парами и метильными группами, что делает ее стерически труднодоступной для анионов. Такая особенность строения ДМСО (равно как и других полярных апротонных растворителей) обуславливает его низкую способность к сольватации анионов. За счет слабой сольватации анионов диметилсульфоксид делает нуклеофильные частицы более реакционноспособными в реакциях типа S_N2 [25,26].

Авторы [33] считают, что устойчивые коллоидные растворы алмазных наночастиц в диметилсульфоксиде могут быть полезны для таких применений, как выращивание алмазных CVD-пленок, полировка и механохимическая обработка поверхностей, а также для процессов с нанесением и удалением фоторезиста. Кроме того, в этой же работе было показано, что использование ДМСО позволяет более эффективно и дешево выделять частицы с положительным электрокинетическим потенциалом размером менее 50 нм из полидисперсных образцов ДНА, чем при использовании воды или других органических растворителей. В обзорной статье [12] указывается, что коллоидные растворы на основе ДМСО могут быть использованы также для создания полимерных композитов.

Таким образом, стабилизация частиц ДНА в ДМСО позволит значительно расширить области применения алмазных наночастиц детонационного синтеза. Однако эту задачу нельзя считать полностью решенной [8]. Действительно, о получении устойчивых золей на основе ДМСО сообщалось, насколько нам известно, только при использовании алмазных наночастиц детонационного синтеза с положительным электрокинетическим потенциалом (ζ -потенциалом) [33,34].

В то же время природа и свойства наноалмазов с положительным ζ -потенциалом в целом составляют в настоящее время предмет дискуссий и мало изучены [35]. Кроме того, отправной точкой практически любой поверхностной модификации является использование уже хорошо исследованных алмазных наночастиц с отрицательным ζ -потенциалом, прежде всего ввиду присутствия универсальных с синтетической точки зрения карбоксильных групп на поверхности. Поэтому получение устойчивых золей алмазных наночастиц с отрицательным электрокинетическим потенциалом в диметилсульфоксиде является нерешенной и актуальной задачей.

Отметим, что образцы окисленного ДНА исследовались в [33]. При этом авторы подчеркивали низкую устойчивость коллоидов ДНА в ДМСО. В работе [20] устойчивые золи ДНА в ДМСО не удавалось получить до тех пор, пока окисленная поверхность частиц не была восстановлена алюмогидридом лития.

В статье [36] экспериментально было показано, что ДНА, подвергнутые окислению при 400°C и очищенные хлорной кислотой, диспергируются и остаются устойчивыми на протяжении 24 h в растворителях с высокой полярностью и соответствующими параметрами Хансена для водородных связей, таких, как ДМСО, диметил-ацетамид и ДМФА. Тем не менее примечательно, что в инфракрасных (ИК) спектрах ДНА пик, относящийся к карбоксильным группам (1720 cm^{-1}), имеет крайне низкую интенсивность, при этом также имеются полосы 2920 и 2850 cm^{-1} , отвечающие колебаниям связей C–H. Последнее, очевидно, свидетельствует о том, что поверхность используемых в работе ДНА разнородна и не является полностью окисленной. Это подтверждается также положительным значением ζ -потенциала ДНА в гидрозолях. Кроме того, поверхность образцов содержит амино- и нитрогруппы, что усложняет интерпретацию механизма устойчивости полученных в работе суспензий.

Таким образом, к настоящему моменту не получено устойчивых золей ДНА с окисленной поверхностью в одном из важнейших полярных апротонных растворителей средней (по классификации Фиалкова [37,38]) полярности, широко применяющемся в медицине и органическом синтезе — диметилсульфоксиде. Решение этой задачи позволит значительно расширить области применения как ДНА, так и ДМСО, и будет способствовать лучшему пониманию свойств детонационного наноалмаза

на фундаментальном уровне. Целью настоящей работы являлось решение этой задачи.

1. Образцы и методы исследования

1.1. Образцы

Исходным материалом для проведения исследования являлся гидрозоль деагрегированных алмазных наночастиц детонационного синтеза, изготовленных из промышленных порошков ДНА по технологии, разработанной в лаборатории физики кластерных структур ФТИ им. А.Ф. Иоффе [11]. Средний размер частиц в гидрозоле по данным метода динамического рассеяния света (ДРС) составлял 4–5 nm.

В качестве ПАВ использовали бромид цетилтриметиламмония ($n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, СТАВ) (99+%, Acros Organics BV, каталожный номер: 227160100).

Для приготовления органозолей использовали диметилсульфоксид ($\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_3$, ДМСО) (х.ч., СТП ТУ КОМП 2-451-2011). Также в ходе работы использовали деионизованную воду ASTM тип 2 (с удельным электрическим сопротивлением 5–10 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$).

1.2. Методы исследования

Элементный состав образцов ДНА исследовали методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) при помощи сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBH с системой определения элементного состава AdvancedAztecEnergy на основе полупроводникового энергодисперсионного детектора X-act фирмы Oxford Instruments NanoAnalysis Ltd. (Великобритания).

Методом ИК спектроскопии исследовали состав поверхностных функциональных групп образцов ДНА и спектр прививаемого на поверхность СТАВ. Опыты проводили на ИК-Фурье-спектрометре „Инфралюм ФТ-08“ фирмы „Люмэкс“ (Санкт-Петербург, Россия) с приставкой диффузного отражения. Спектры строили в координатах Кубелки-Мунка.

Регистрацию спектров поглощения в ультрафиолетовом и видимом диапазонах (УФ-вид) осуществляли на однолучевом спектрофотометре 2800 UV/VIS spectrophotometer фирмы UNICO (США) в режиме сканирования в диапазоне длин волн от 190 до 1100 nm. Фотометрический диапазон по оптической плотности составлял 0.3–2.8. Исследуемые жидкости в объеме 3 ml помещали в кварцевые кюветы, толщина образца составляла 10 mm. В качестве образцов сравнения при каждой записи спектра использовали идентичную кювету, заполненную чистым растворителем (деионизованной водой, ДМСО) при регистрации спектров коллоидных растворов.

Также для количественного учета вклада величины рассеяния в регистрируемый УФ-вид сигнал золя

ДНА–СТАВ в ДМСО записывали спектры на двухлучевом спектрофотометре UV–VIS–NIR-spectrophotometer UV-3600 фирмы Shimadzu (Япония), оснащенном интегрирующей сферой ISR-3100 for UV-3600. Спектры регистрировали в режиме сканирования в диапазоне длин волн от 220 до 1000 nm. Толщина образца составляла 10 mm. Условия записи образцов сравнения аналогичны, спектр референсного образца регистрировали одновременно с изучаемым. Для оценки вклада величины рассеяния строили разностные спектры путем вычитания спектров поглощения, полученных с интегрирующей сферой, из спектров, полученных без нее.

Фазовый состав исходного образца ДНА исследовали методами рентгенофазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР). Рентгеновские дифрактограммы регистрировали на дифрактометре SmartLab 3 фирмы Rigaku Corporation (Япония) ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) в диапазоне углов $2\theta = 5 - 130^\circ$ с шагом 0.01° , скоростью $1^\circ/\text{min}$ и $\text{K}\beta$ -фильтром. Средний размер кристаллитов оценивали по формуле Селякова-Шеррера. Спектры КР записывали с помощью многофункциональной системы Ntegra Spectra фирмы ООО „НТ-МДТ“ (Россия). Длина волны возбуждающего излучения составляла 532 nm.

Измерения распределений частиц по размерам в золях исследуемых образцов осуществляли методом ДРС с помощью прибора Litesizer 500 фирмы Anton Paar GmbH (Австрия). Детектирование интенсивности рассеянного на образцах излучения осуществлялось с помощью фотоэлектронного умножителя, расположенного под углом 175° к источнику (детектировалась интенсивность обратного светорассеяния).

Измерения электрофоретической подвижности алмазных наночастиц в золях были проведены с помощью прибора Litesizer 500 фирмы Anton Paar GmbH (Австрия) методом электрофоретического рассеяния света (ЭРС). При расчетах значений электрокинетического потенциала для гидрозолей использовали модель Смолуховского, для золей в ДМСО — модель Хюккеля.

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) исследовали образцы исходного и модифицированного ДНА. ЭПР спектры записывали при комнатной температуре с модуляцией по амплитуде 0.1 mT и мощностью микроволнового излучения 3 mW. Регистрация спектров ЭПР производилась с помощью спектрометра ESR 70-03 XD/2 настольного типа производства белорусской компании УП КБСТУ БГУ в X-диапазоне.

2. Экспериментальная часть

2.1. Модификация поверхности ДНА поверхностно-активным веществом СТАВ

Как отмечалось выше, одним из возможных подходов к получению устойчивых золей частиц ДНА является стабилизация поверхностно-активными веществами [8].

Этот подход был реализован в настоящей работе. В качестве стабилизатора был выбран один из наиболее широко используемых ПАВ — бромид цетилтриметиламмония, который, являясь катионогенным ПАВ, потенциально должен связываться с анионными группами (преимущественно COO^-) на поверхности ДНА.

Модификация поверхности наноалмаза поверхностно-активным веществом осуществлялась из следующих соображений. Известно, что на поверхности одной частицы ДНА размером 4–5 нм максимальное количество ионизированных групп не превышает 60–65. При этом максимально возможное количество ионизированных групп достигается только в сильнощелочной среде, в нейтральной среде ионизированных групп меньше [39]. Поэтому в настоящей работе количество СТАВ брали из соотношения 30 молекул ПАВ на одну частицу ДНА диаметром 4.5 нм.

На первом шаге проведения поверхностной модификации был приготовлен водный раствор СТАВ путем растворения навески массой 0.054 г в 10 мл деионизованной воды. Для лучшего растворения СТАВ система подвергалась ультразвуковому воздействию на частоте 22 кГц в течение 2 мин. К полученному раствору бромид цетилтриметиламмония был добавлен порошок ДНА массой 0.500 г, после чего полученный коллоидный раствор вновь облучали ультразвуком на частоте 22 кГц в течение 20 мин.

Далее путем центрифугирования (центрифуга SIGMA 6-16 с ротором 12169) производилось удаление избытка ПАВ из системы. Скорость вращения составляла 4000 г \cdot м, время одного цикла — 15 мин.

Степень очистки системы от непрореагировавшего СТАВ контролировалась с помощью УФ-вид спектроскопии — изучалась интенсивность полосы поглощения СТАВ в надосадочной жидкости после каждого цикла центрифугирования, в качестве базовой линии выступала деионизованная вода. По мере центрифугирования интенсивность полос поглощения индивидуально-го СТАВ в надосадочной жидкости снижалась. Систему считали отмытой, когда интенсивность на всех длинах волн спектра была близка к пределу чувствительности прибора.

По завершении удаления непрореагировавших с частицами ДНА молекул ПАВ систему сушили на воздухе при 120 °С. Полученный порошок перетирали в агатовой ступке.

2.2. Оценка стабильности золей на основе диметилсульфоксида

На следующем этапе были приготовлены золи исходного и модифицированного СТАВ образцов ДНА в диметилсульфоксиде. Последовательным использованием методов спектрофотометрии, динамического и электрофоретического рассеяния света исследовалась коллоидная стабильность полученных органозолей.

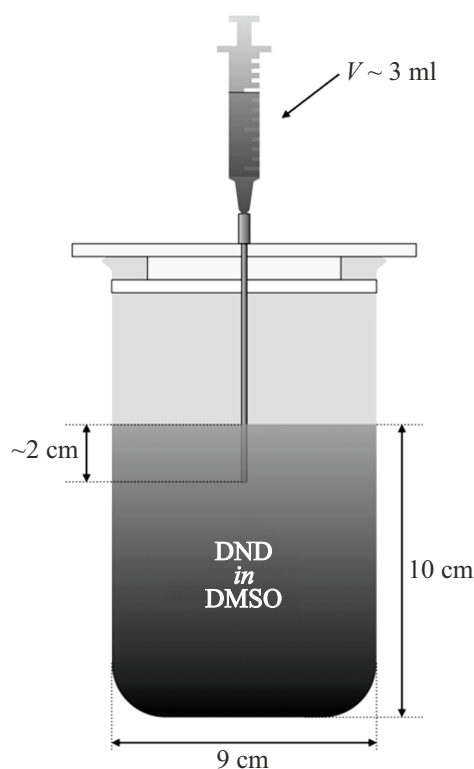


Рис. 1. Схема установки для исследования седиментации ДНА в ДМСО.

Золи получали путем диспергирования 1.534 г (с концентрацией 0.22 weight%) исходного образца ДНА и 1.401 г (с концентрацией 0.20 weight%) ДНА, модифицированного СТАВ в 700 г диметилсульфоксида. Диспергирование осуществляли путем ультразвуковой обработки системы частотой 22 кГц 4 раза по 3 мин с перерывами в несколько минут между циклами ультразвукования во избежание избыточного нагрева жидкости.

Методами динамического и электрофоретического рассеяния света регистрировали соответственно размеры и значения электрокинетических потенциалов частиц в золях сразу после их приготовления.

В дальнейшем каждый образец золя хранили в защищенном от света и вибраций месте в стеклянном стакане (рис. 1), закрытом плотно прилегающей фторопластовой (фторопласт-4 (ПТФЭ)) крышкой, снабженной специальным отверстием, в которое фиксировали иглу шприца, изготовленную из нержавеющей стали. Иглу погружали на уровень ~ 2 см и оставляли неподвижной все время эксперимента.

Использовали стакан цилиндрической формы диаметром ~ 9 см, высота столба жидкости составляла ~ 10 см. Такие размеры стакана обуславливают малое изменение высоты при отборах пробы, что делает незначительной ошибку измерений.

Далее методом спектрофотометрии исследовали седиментационную устойчивость полученных золей. Подобная методика с применением УФ-вид спектроскопии

использовалась для исследования седиментации частиц дисперсной фазы [40–42], в частности, алмазных наночастиц детонационного синтеза [20,36], в различных жидкостях. Спектры регистрировали на протяжении 120 h с дискретностью, сохраняющей точность эксперимента при отборах пробы.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Определение параметров исходных образцов

Анализ исходного образца ДНА методом РСМА (табл. 1) ожидаемо показывает высокое содержание углерода (> 90%) и кислорода ($\approx 10\%$), наблюдаются также следовые количества хлора, что является результатом предварительной очистки ДНА соляной кислотой [43].

Средний диаметр частиц ДНА в гидрозолье, как видно из распределения частиц по размерам, полученного методом ДРС (рис. 2, *a*), меньше 10 nm. Мода распределения приходится на частицы размером ~ 4 nm.

Главной особенностью спектра КР (рис. 3, *a*) является резкий асимметричный пик с центром на уровне ≈ 1328 cm^{-1} (diamond peak), свидетельствующий о кристаллической структуре алмаза. Наблюдаемый сдвиг алмазной полосы спектра в низкочастотную область относительно литературного значения 1332 cm^{-1} , характерного для объемного алмаза, является следствием эффекта локализации фононов и свидетельствует о наноразмерности объекта. Максимум в области 1626 cm^{-1} также типичен для спектров КР ДНА, и наиболее часто его происхождение связывают с дефектностью ДНА и приписывают валентным колебаниям sp^2 -гибридизованного аморфного углерода на поверхности

Таблица 1. Массовые доли элементов в образцах ДНА, %

Образец	C	O	Cl	Всего
Исходный ДНА	91.45	8.43	0.12	100.00
ДНА, модифицированный СТАВ	90.58	9.31	0.11	100.00

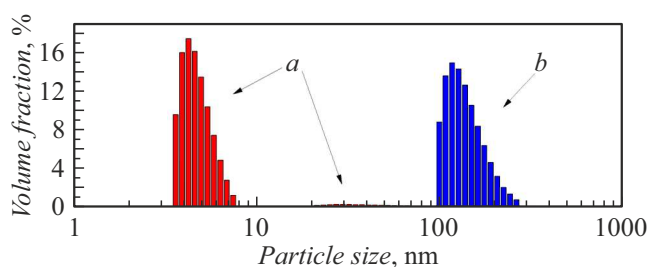


Рис. 2. Распределение частиц исходного ДНА (*a*) и ДНА, модифицированного СТАВ (*b*) в гидрозолье.

наноалмазных кристаллитов (это так называемая G-линия (Graphitic)) [1,44].

Подтверждением кристаллической структуры алмаза исследуемого образца является также его рентгенодифрактограмма (рис. 3, *b*). Пики отвечают кристаллической структуре алмаза. В спектре образца наблюдается также широкое гало в области 20 – 25°, которое соответствует аморфной sp^2 -фазе на поверхности алмазных наночастиц [45]. Согласно оценке по формуле Селякова-Шеррера, средний размер кристаллитов составляет порядка 4 nm.

В спектре электронного парамагнитного резонанса (рис. 4, *a*) наблюдается синглетный пик, характерный для многочисленных дефектов, содержащихся в частицах наноалмаза [46]. Ширина линии $\Delta H_{pp} = 0.87$ mT, $g = 2.0019$. Отсутствие посторонних пиков свидетельствует об отсутствии металлических примесей и должной степени очистки алмазных наночастиц.

ИК спектр исходного ДНА (рис. 5, *a*) характеризуется наличием ряда полос, появление которых обусловлено колебаниями кислородсодержащих групп. Так, например, присутствие в спектре полосы в области 1283 cm^{-1} обусловлено деформационными колебаниями фрагмента O–H, входящего в состав карбоксильных групп.

Интенсивная линия при 1795 cm^{-1} отвечает колебаниям связи C=O. Сдвиг от литературного значения, характерного для карбоновых кислот ($\sim 1725 - 1700$ cm^{-1} [47]), указывает на высокую степень окисленности поверхности ДНА и на то, что помимо функциональных групп карбоновых кислот, альдегидов и кетонов, на поверхности локализуются также сложноэфирные (в частности, лактонные) и ангидридные группы [47]. Важно отметить, что ИК спектры регистрировались для сухого порошка ДНА, диспергирование такого образца в воде приводит к гидролизу ангидридов и сложных эфиров с образованием карбоновых кислот и спиртов [25].

Интенсивную полосу при 1409 cm^{-1} в спектре следует отнести к валентным колебаниям связи C–O, а при 1627 cm^{-1} наблюдаются деформационные колебания адсорбированной на поверхности ДНА воды или поверхностных групп –OH. Также данный спектр характеризуется наличием широкой полосы высокой интенсивности в области 3500 cm^{-1} , отвечающей валентным колебаниям внутри- и межмолекулярных водородных связей гидроксильных групп. Наличие в спектре полос поглощения адсорбированной воды существенно усложняет однозначную интерпретацию природы пиков поглощения гидроксильных (–OH)-групп, тем не менее достоверно известно, что ДНА содержит и собственные поверхностные –OH-группы [39]. Линия при 1119 cm^{-1} отвечает асимметричным валентным колебаниям группы C–O–C в составе фрагмента C–C(=O)–O, принадлежащего лактонам или сложным эфирам. Опираясь на результаты рентгеноспектрального микроанализа, можно предположить наличие валентных колебаний связи C–Cl, обнаруживаемых при 668 cm^{-1} .

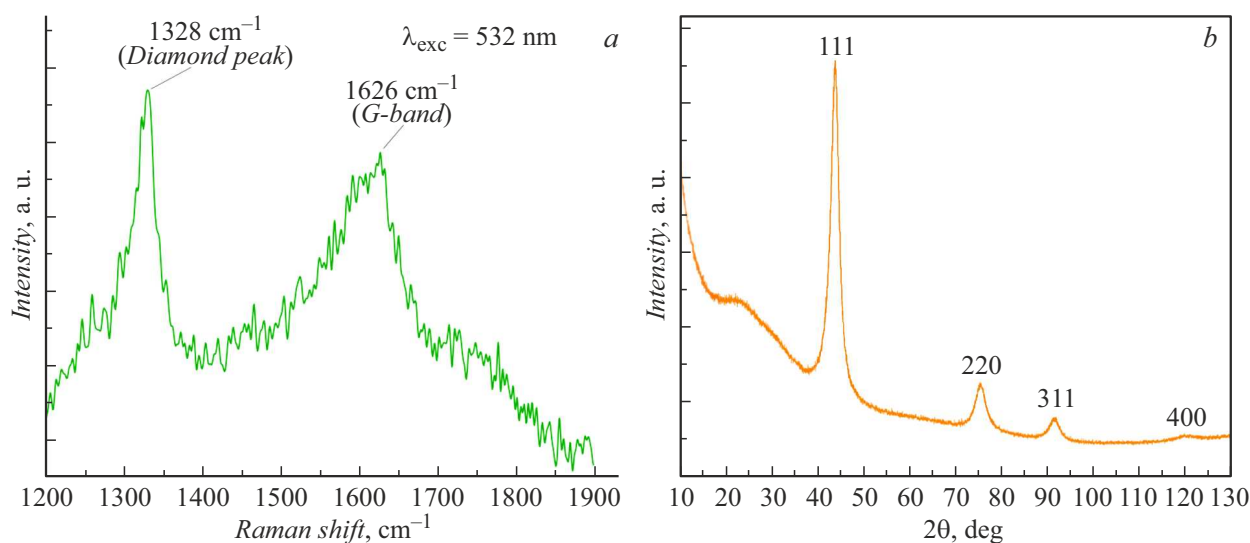


Рис. 3. Спектр комбинационного рассеяния (а) и рентгеновская дифрактограмма (b) образца исходного ДНА.

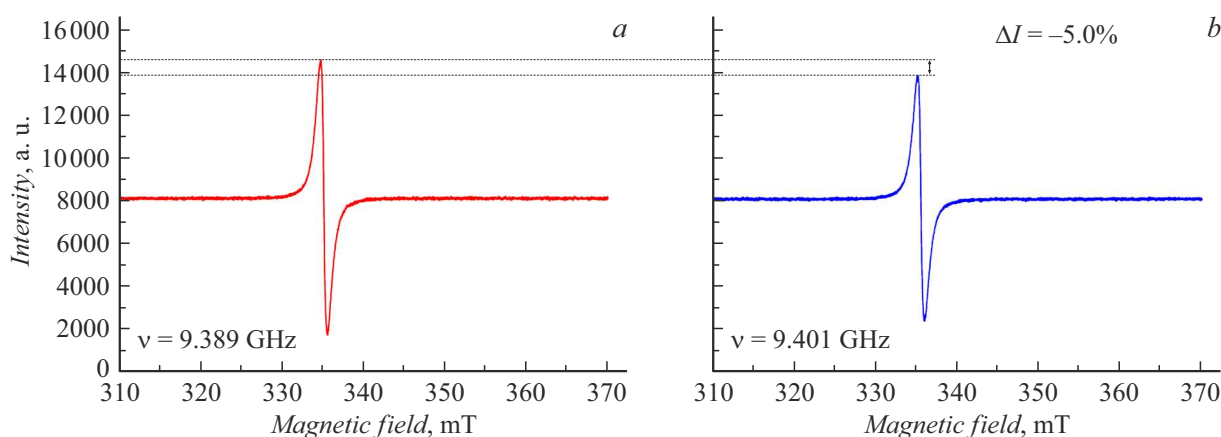


Рис. 4. ЭПР спектры исходного ДНА (а) и ДНА, модифицированного СТАВ (b).

Подробная интерпретация полос в ИК спектре ДНА приведена в табл. 2. Использовались следующие обозначения: ν — валентные колебания, δ — деформационные колебания.

Диссоциация ионогенных (карбоксильных и гидроксильных) поверхностных функциональных групп ДНА обуславливает отрицательный заряд частиц в гидрозолях. Значение электрокинетического потенциала образца исходного ДНА в гидрозоле, согласно данным, полученным методом ЭРС, составляет (-58.06 ± 2.66) mV.

Полученный экспериментально ИК спектр СТАВ (рис. 5, c) согласуется со спектрами, известными из литературы [54,55], и характеризуется интенсивными полосами в области $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$, отвечающими разнообразным валентным колебаниям групп CH_2 и CH_3 . В области ниже 1500 cm^{-1} и низкочастотной области спектра, известной как область „отпечатков пальцев“ ($1300\text{--}650\text{ cm}^{-1}$), наблюдаются многочислен-

ные полосы деформационных колебаний тех же групп и связей N–C [48].

3.2. Исследование результата модификации поверхности ДНА поверхностно-активным веществом СТАВ

ИК спектр образца наноалмаза, модифицированного СТАВ (рис. 5, b), сохраняет большинство характерных для исходного ДНА полос, при этом появляются высокоинтенсивные полосы при 2855 и 2927 cm^{-1} , которые явно указывают на присутствие валентных колебаний связей C–H в метильных и гексадецильных группах цепочки бромида цетилтриметиламмония. Отсутствие полос поглощения бромид цетилтриметиламмония в УФ-вид спектре надосадочной жидкости, а также появление характерных для СТАВ полос в ИК спектре ДНА, свидетельствуют о том, что молекулы ПАВ закрепились на поверхности частиц ДНА.

Таблица 2. Интерпретация ИК спектра исходного ДНА

№	Волновое число, cm^{-1}	Тип колебания и соотношение	Источник
1	3400	$\nu(\text{OH})$ Внутри- и межмолекулярные водородные связи	[48-53]
2	1795	$\nu(\text{C}=\text{O})$	[48-53]
3	1627	$\delta(\text{H}-\text{O}-\text{H})$	[48-53]
4	1409	$\nu(\text{C}-\text{O})$	[49-51]
5	1283	$\delta(\text{C}-\text{O}-\text{H})$	[49,50]
6	1119	$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$	[49,50]
7	668	$\nu(\text{C}-\text{Cl})$	[49,51]

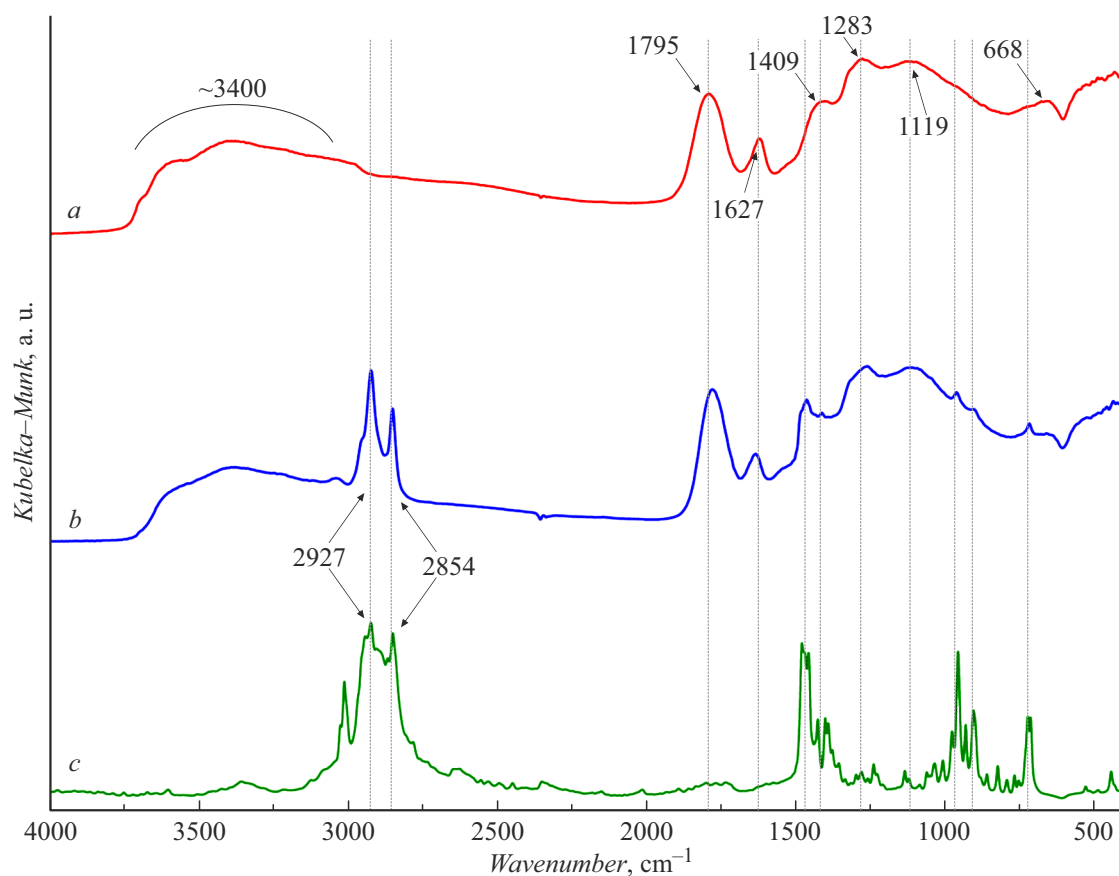


Рис. 5. ИК спектры исходного ДНА (а), ДНА–СТАВ (b), СТАВ (c).

Согласно результатам рентгеноспектрального микроанализа (табл. 1), относительное содержание элементов в образце не изменилось в результате модификации поверхности ДНА. Однако важно отметить отсутствие сигналов атома брома, содержание которого в прививаемом количестве ПАВ является достаточным для обнаружения методом РСМА. Данное обстоятельство в совокупности с результатами ИК спектроскопии, доказывает присутствие ПАВ на поверхности ДНА в форме

катиона. Отсутствие же сигналов атома азота обусловлено заведомо малой его массовой долей в образце в купе с ограничением метода, заключающемся в значительно меньшей его чувствительности к содержанию легких элементов [56].

Данные, полученные методом ЭРС, демонстрируют изменение значения электрокинетического потенциала в воде от $(-58.06 \pm 2.66) \text{ mV}$ для исходного ДНА до $(-30.83 \pm 0.50) \text{ mV}$ для модифицированного ДНА, что

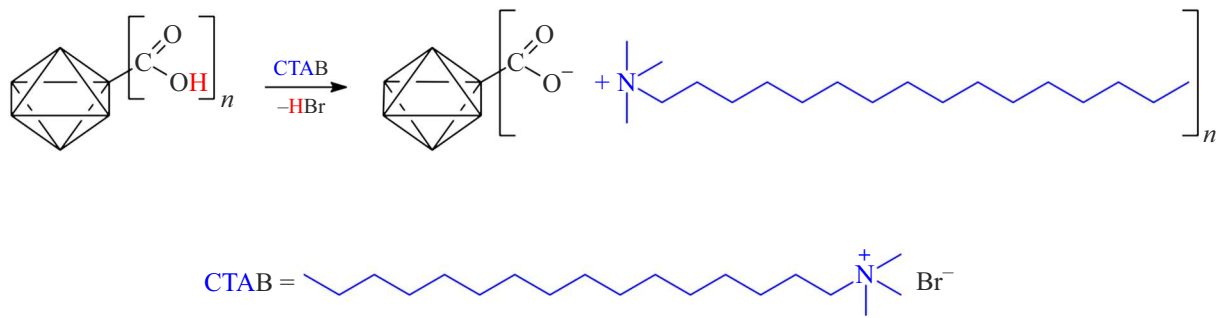


Рис. 6. Предполагаемая схема взаимодействия ДНА и СТАВ.

с учетом практически полного удаления не провзаимодействовавших количеств СТАВ свидетельствует о модификации поверхности.

Исследование методом ДРС (рис. 2, *b*) показывает увеличение размеров частиц ДНА в гидрозолях после модификации. Видно, что средний размер частиц, регистрируемый данным методом, изменился от 4 до ~ 120 nm, причем распределение унимодально — существуют частицы только порядка сотен nm, нет частиц большего и, что интересно, меньшего размеров.

Проведенные нами квантово-химические расчеты в программном комплексе Gaussian-09 [57] на уровне теории B3LYP/6-311G (d, p) показывают, что длина углеводородного хвоста СТАВ составляет ~ 2 nm, т.е. при прививании СТАВ на поверхность ДНА диаметр одной частицы максимально может увеличиться до ~ 8 nm, что много меньше полученного экспериментально размера. Таким образом, в водной среде частицы ДНА и СТАВ связываются в некий агломерат. Кроме того, из работ [58,59] известно, что с увеличением концентрации СТАВ склонен к образованию двойных слоев на поверхности наночастиц или мицелл вокруг наночастиц. Поэтому данный экспериментальный факт требует отдельного изучения, например, методами малоуглового рентгеновского и нейтронного рассеяния.

В целом снижение агрегативной устойчивости модифицированных частиц ДНА в воде свидетельствует о большей гидрофобности их поверхности.

В рамках точности метода спектры ЭПР исходного и модифицированного образцов ДНА (рис. 4) одинаковы: различие в интенсивности (5.0%) меньше относительной ошибки определения концентрации неспаренных электронов методом ЭПР, составляющей 15–20% [60]. Образец модифицированного ДНА также характеризуется $g = 2.0019$. Таким образом, связь ДНА–СТАВ формируется не за счет неспаренных электронов алмазной наночастицы.

Все вышесказанное подтверждает модификацию поверхности ДНА бромидом цетилтриметиламмония. Предполагаемый нами механизм образования связи ДНА–СТАВ проиллюстрирован на рис. 6. Отметим, что в работе [61] предполагается, что ДНА и СТАВ связываются посредством водородных связей через мости-

ковые молекулы воды, но не приводится убедительных доказательств в пользу предложенного механизма. Мы полагаем, что вопрос о природе связи ДНА и СТАВ требует отдельного изучения.

3.3. Оценка стабильности золь на основе диметилсульфоксида

Спектры поглощения (рис. 7, *b, c*, линия 2) демонстрируют неизменность во времени величины поглощения золя ДНА–СТАВ в ДМСО, тогда как интенсивность поглощения золя исходного ДНА в ДМСО (рис. 7, *a, c*, кривая 1) убывает экспоненциально на всех длинах волн, что является прямым доказательством устойчивости золь ДНА–СТАВ в ДМСО и ее отсутствия в случае золя исходного ДНА в ДМСО. Область длин волн менее 400 nm не информативна, так как наблюдаемая интенсивность превосходит фотометрический диапазон прибора.

Измерения методом ЭРС показывают, что значение электрокинетического потенциала для частиц исходного ДНА в золе сразу после его приготовления составляет (-31.8 ± 1.6) mV. Кроме того, согласно данным, полученным методом ДРС сразу по окончании синтеза золя, максимум распределения частиц исходного ДНА по размерам в ДМСО (рис. 8, *a*) составляет ~ 4 nm.

Очевидно, что нестабильность золя ДНА с окисленной поверхностью в ДМСО связана с недостаточностью абсолютного значения электрокинетического потенциала для эффективного электростатического отталкивания частиц. При этом ясно, что при прочих равных условиях абсолютное пороговое значение ξ -потенциала возрастает при переходе к растворителям меньшей полярности.

Ранее неустойчивость золь ДНА с окисленной поверхностью в ДМСО связывали с кислотностью поверхности карбоксилированных частиц ДНА. Присутствие большого числа карбоксильных групп на поверхности ДНА вызывает, по мнению авторов [33], разложение молекул ДМСО, что в дальнейшем, по-видимому, приводит к агрегации алмазных наночастиц.

Однако мы полагаем, что невозможность получения устойчивых золь карбоксилированных частиц ДНА в ДМСО объясняется в основном тем обстоятельством,

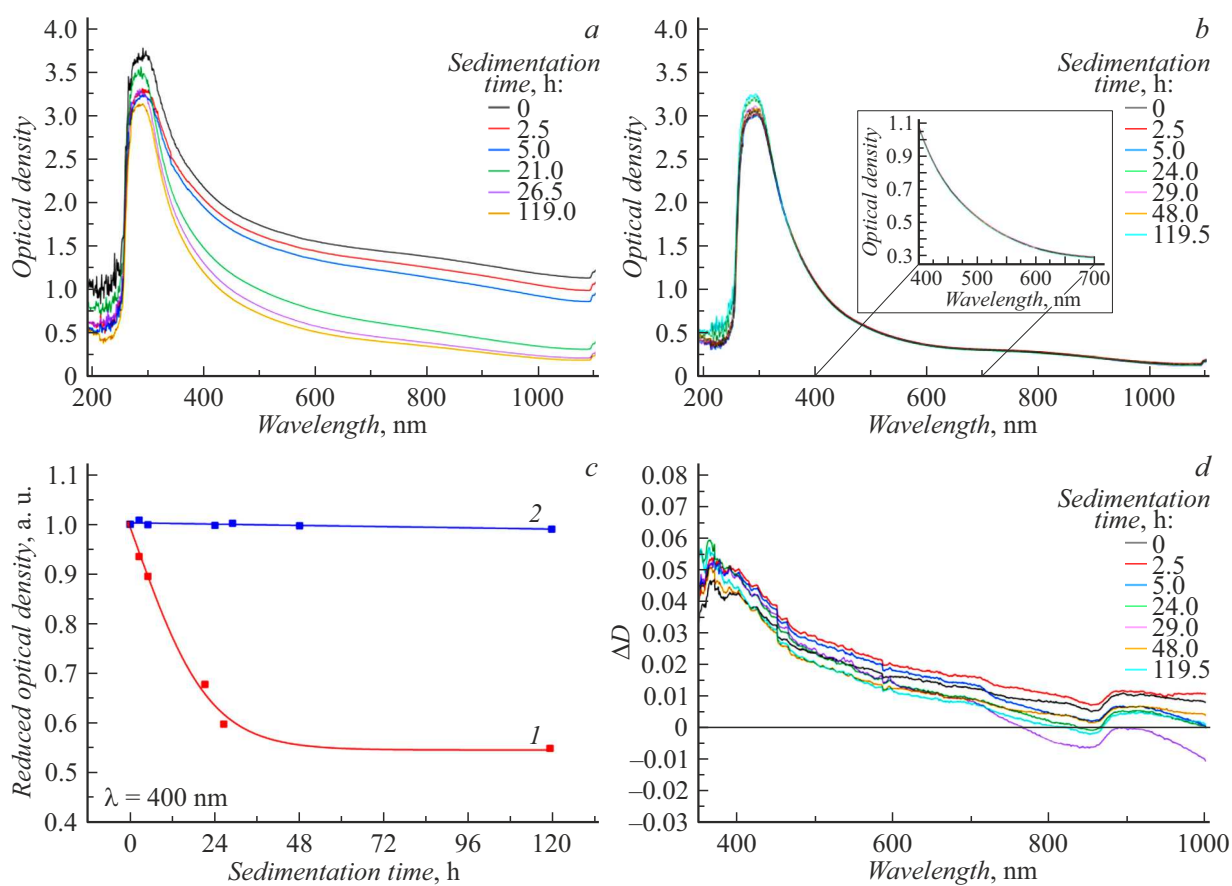


Рис. 7. Эволюция во времени спектров поглощения исходного (а) и модифицированного СТАВ (b) ДНА в ДМСО; изменение величины приведенной (нормированной на первое измерение) оптической плотности образцов исходного (с, кривая 1) и модифицированного СТАВ (с, линия 2) ДНА в ДМСО с течением времени при длине волны 400 нм; эволюция разностных спектров поглощения ДНА, модифицированного СТАВ в ДМСО (d).

что полярные апротонные растворители плохо сольватируют анионы. Связано это, как уже обсуждалось ранее, со стерическими затруднениями, возникающими при сближении аниона и области частично положительного заряда молекулы ДМСО. При этом экспериментально показанный отрицательный знак электрокинетического потенциала позволяет предположить присутствие окисленных частиц ДНА в ДМСО в анионной форме, что обусловлено, скорее всего, диссоциацией карбоксильных групп поверхности ДНА. Именно поэтому карбоксилированные алмазные наночастицы детонационного синтеза, не подвергнутые какой-либо модификации поверхности, образуют нестабильные коллоидные растворы в диметилсульфоксиде.

Максимум распределения частиц ДНА–СТАВ по размерам в ДМСО (рис. 8), согласно данным, полученным методом ДРС сразу по окончании синтеза золя, составляет 27 нм. Измерения методом ЭРС показывают, что значение электрокинетического потенциала частиц ДНА–СТАВ в ДМСО сразу после приготовления золя составляет (-14.0 ± 1.0) мВ, что ниже по абсолютному значению, чем для золя немодифицированного образца.

При этом известно, что большее абсолютное значение электрокинетического потенциала является причиной большей устойчивости частиц коллоидного раствора ввиду большего электростатического отталкивания частиц [62]. Тем не менее образец модифицированного ДНА показывает коллоидную стабильность в ДМСО во времени в отличие от исходного образца. Это уже было показано методом УФ-вид спектроскопии. К тому же спустя месяц отстаивания в золе исходного ДНА наблюдалось образование темного зеленовато-желтого студенистого осадка, тогда как в случае раствора модифицированного наноалмаза в ДМСО выпадения осадка не наблюдалось. Седиментационная устойчивость золя ДНА–СТАВ в ДМСО подтверждается также большей интенсивностью эффекта Тиндаля для золя модифицированного ДНА при пропускании луча лазера через растворы. Таким образом, в данном случае величина электрокинетического потенциала не может служить критерием стабильности зольей, так как механизм стабилизации зольей отличен от электростатического (характерного для гидрозолей), за который и ответственно значение ζ -потенциала.

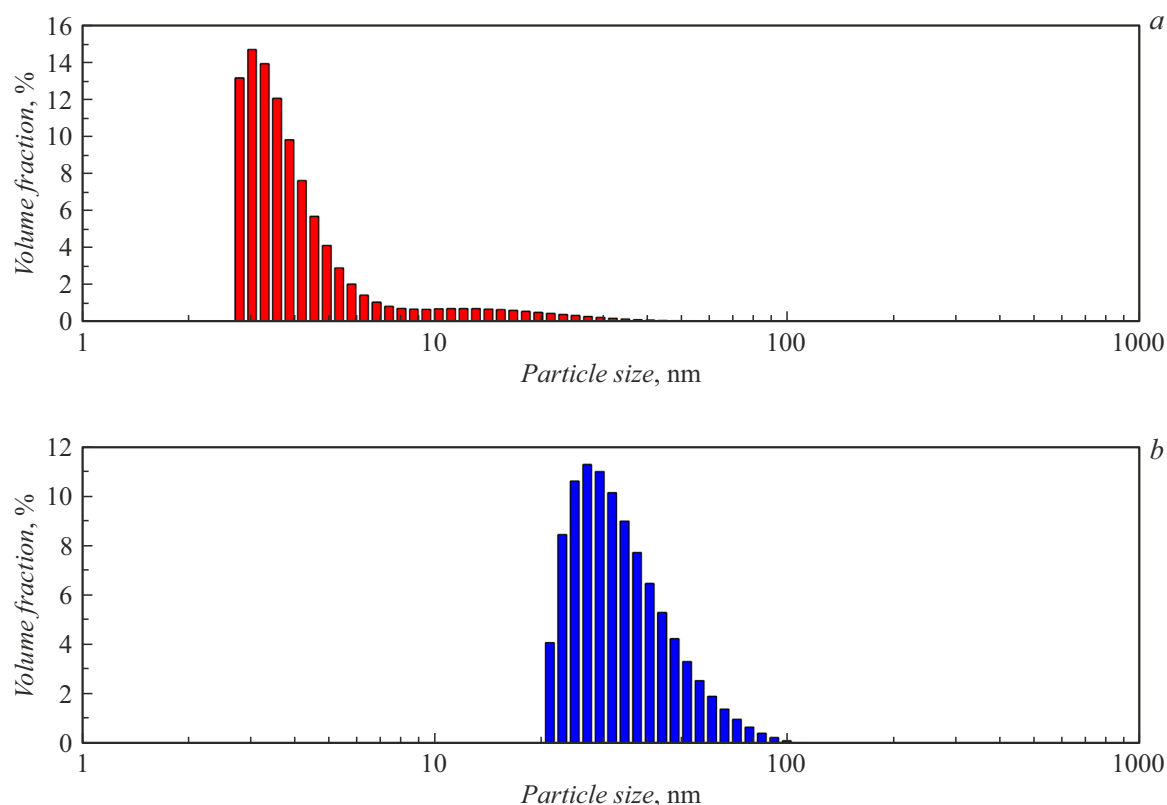


Рис. 8. Распределение частиц исходного ДНА (а) и ДНА, модифицированного СТАВ (b) в золе на основе ДМСО сразу после его приготовления.

Анализ разностных спектров (рис. 7, d) показывает отсутствие образования мягких кластеров для системы ДНА–СТАВ в ДМСО, подобных обнаруженным в работе [63]. Интенсивность рассеяния, как видно из разностных спектров, стремится к нулю, т.е. частицы ДНА–СТАВ не объединяются в протяженные рыхлые образования, и их устойчивость обусловлена не образованием протяженной псевдополимерной сетки, устойчивой к броуновскому движению.

Большой размер частиц ДНА–СТАВ в ДМСО в совокупности с малым электростатическим отталкиванием указывает на стерический механизм устойчивости золя.

Отметим, что в результате модификации поверхности алмазных наночастиц молекулами СТАВ не все ионогенные (карбоксильные и гидроксильные) функциональные группы ДНА были связаны с поверхностно-активным веществом. Данное обстоятельство позволяет считать полученные устойчивые золи перспективным материалом, который может быть использован для дальнейшей модификации поверхности ДНА в среде ДМСО. Предложенный подход позволит получать стабильные коллоидные растворы алмазных наночастиц, модифицированных ионами различных металлов [6], белков [64] и т.п., осуществляя этот процесс в два этапа. Открываются новые синтетические возможности проведения реакций по механизму S_N2 , скорости которых в среде диметилсульфоксида ожидаются более высокими, чем, например,

в водной среде. В частности, открывается возможность получения простых эфиров по Вильямсону, сложных эфиров взаимодействием поверхностных функциональных групп солей карбоновых кислот с галогеналканами или диазометаном и т.д. [25,26]

Заключение

В работе предложено объяснение неустойчивости зольей окисленных частиц ДНА в диметилсульфоксиде в связи со слабой сольватацией анионов молекулами диметилсульфоксида.

Показано, что модификация поверхности алмазных наночастиц детонационного синтеза с отрицательным электрокинетическим потенциалом катионным поверхностно-активным веществом — бромидом цетилтриметиламмония — позволяет получать стабильные золи со средним размером частиц 27 nm в органическом растворителе — диметилсульфоксиде. На основании данных, полученных методом динамического и электрофоретического рассеяния света, предложен стерический механизм устойчивости зольей ДНА–СТАВ в ДМСО.

Поскольку при модификации СТАВ в реакцию вступает лишь часть ионогенных групп на поверхности ДНА, предложенный метод стабилизации зольей ДНА в ДМСО позволяет проводить последующую модификацию по-

верхности алмазных наночастиц другими химическими реагентами.

Благодарности

Исследования методом рентгеноспектрального микроанализа и рентгенофазового анализа выполнены на оборудовании Инжинирингового центра Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). Квантово-химические расчеты выполнены на кластере высокопроизводительных вычислений (High-Performance Computing) Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФТИ им. А.Ф. Иоффе FFUG-2024-0019.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.Я. Вуль, О.А. Шендерова. *Детонационные наноалмазы. Технология, структура, свойства и применения* (Изд-во ФТИ им. А.Ф. Иоффе, СПб., 2016)
- [2] V.Yu. Dolmatov, A.N. Ozerin, I.I. Kulakova, O.O. Bochechka, N.M. Lapchuk, V. Myllymäki, A. Vehanen. *Russ. Chem. Rev.*, **89** (12), 1428 (2020). DOI: 10.1070/RCR4924
- [3] L. Basso, M. Cazzanelli, M. Orlandi, A. Miotello. *Appl. Sci.*, **10** (12), 4094 (2020). DOI: 10.3390/app10124094
- [4] P. Karami, S. Salkhi Khasraghi, M. Hashemi, S. Rabiei, A. Shojaei. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **269**, 122 (2019). DOI: 10.1016/j.cis.2019.04.006
- [5] D. Terada, T.F. Segawa, A.I. Shames, S. Onoda, T. Ohshima, E. Ōsawa, R. Igarashi, M. Shirakawa. *ACS Nano*, **13** (6), 6461 (2019). DOI: 10.1021/acsnano.8b09383
- [6] А.С. Чижикина, Е.Б. Юдина, А.М. Panich, M. Salti, Ю.В. Кульвеллис, А.И. Shames, O. Prager, E. Swissa, А.Е. Алексенский, А.Я. Вуль. *ЖТФ*, **94** (9), 1474 (2024). DOI: 10.61011/JTF.2024.09.58667.70-24
- [7] J. Lazovic, E. Goering, A. Wild, P. Schützendübe, A. Shiva, J. Löffler, G. Winter, M. Sitti. *Adv. Mater.*, **36** (11), 2310109 (2024). DOI: 10.1002/adma.202310109
- [8] A.V. Shvidchenko, E.D. Eidelman, A.Ya. Vul', N.M. Kuznetsov, D.Yu. Stolyarova, S.I. Belousov, S.N. Chvalun. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **268**, 64 (2019). DOI: 10.1016/j.cis.2019.03.008
- [9] A. Krüger, F. Kataoka, M. Ozawa, T. Fujino, Y. Suzuki, A.E. Aleksenskii, A.Ya. Vul', E. Ōsawa. *Carbon*, **43** (8), 1722 (2005). DOI: 10.1016/j.carbon.2005.02.020
- [10] O.A. Williams, J. Hees, C. Dieker, W. Jäger, L. Kirste, C.E. Nebel. *ACS Nano*, **4** (8), 4824 (2010). DOI: 10.1021/nn100748k
- [11] A.E. Aleksenskiy, E.D. Eydelman, A.Ya. Vul'. *Nanosci. Nanotechnol. Lett.*, **3** (1), 68 (2011). DOI: 10.1166/nml.2011.1122
- [12] N. Nunn, M. Torelli, G. McGuire, O. Shenderova. *Current Opinion in Solid State and Mater. Sci.*, **21** (1), 1 (2017). DOI: 10.1016/j.cossms.2016.06.008
- [13] Y.-J. Zhai, Z.-C. Wang, W. Huang, J.-J. Huang, Y.-Y. Wang, Y.-Q. Zhao. *Mater. Sci. Engineer. A*, **528** (24), 7295 (2011). DOI: 10.1016/j.msea.2011.06.053
- [14] I. Neitzel, V. Mochalin, I. Knoke, G.R. Palmese, Y. Gogotsi. *Compos. Sci. Technol.*, **71** (5), 710 (2011). DOI: 10.1016/j.compscitech.2011.01.016
- [15] Е.В. Сивцов, А.В. Калинин, А.И. Гостев, А.В. Смирнов, Л.В. Агибалова, Ф.А. Шумилов. *Высокомолек. соед. Б*, **62** (6), 465 (2020). DOI: 10.31857/S2308113920050137
- [16] S. Banerjee, R. Sharma, K.K. Kar. In: *Composite Materials* ed. by K.K. Kar (Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg, 2017), p. 251–280. DOI: 10.1007/978-3-662-49514-8_8
- [17] Z. Chen, Y. Liu, J. Luo. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **489**, 400 (2016). DOI: 10.1016/j.colsurfa.2015.10.062
- [18] G. Żyła, J.P. Vallejo, J. Fal, L. Lugo. *Intern. J. Heat Mass Transfer*, **121**, 1201 (2018). DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.01.073
- [19] M. Nishikawa, M. Liu, T. Yoshikawa, H. Takeuchi, N. Matsuno, N. Komatsu. *Carbon*, **205**, 463 (2023). DOI: 10.1016/j.carbon.2023.01.025
- [20] N. Nunn, O. Shenderova. *Phys. Status Solidi A*, **213** (8), 2138 (2016). DOI: 10.1002/pssa.201600224
- [21] T. Dolenko, S. Burikov, K. Laptinskiy, J.M. Rosenholm, O. Shenderova, I. Vlasov. *Phys. Status Solidi A*, **212** (11), 2512 (2015). DOI: 10.1002/pssa.201532203
- [22] V.N. Mochalin, Y. Gogotsi. *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (13), 4594 (2009). DOI: 10.1021/ja9004514
- [23] C.-C. Li, C.-L. Huang. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, **353** (1), 52 (2010). DOI: 10.1016/j.colsurfa.2009.10.019
- [24] Ю.Н. Кукушкин. *Соросовский образовательный журнал*, **9**, 54 (1997).
- [25] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren. *Organic chemistry* (Oxford university press, Oxford, 2012)
- [26] D.R. Klein. *Organic chemistry* (Wiley, Hoboken, NJ., 2021)
- [27] Z. Tashrif, M.M. Khanaposhtani, B. Larjani, M. Mahdavi. *Adv. Synthesis Catalysis*, **362** (1), 65 (2020). DOI: 10.1002/adsc.201901021
- [28] M.V. Polynski, M.D. Sapova, V.P. Ananikov. *Chem. Sci.*, **11** (48), 13102 (2020). DOI: 10.1039/D0SC04752J
- [29] D.A. Tebbe, C. Gruender, L. Dlugosch, K. Löhms, S. Rolfes, M. Köneke, Y. Chen, B. Engelen, H. Schäfer. *The ISME J.*, **17** (12), 2340 (2023). DOI: 10.1038/s41396-023-01539-1
- [30] J. Capriotti, K. Capriotti. *Int. Med. Case Rep. J.*, **8**, 231 (2015). DOI: 10.2147/IMCRJ.S90775
- [31] D. Ho. *Nanodiamonds: applications in biology and nanoscale medicine* (Springer, NY., 2010)
- [32] A.C. Williams, B.W. Barry. *Adv. Drug. Deliv. Rev.*, **56** (5), 603 (2004). DOI: 10.1016/j.addr.2003.10.025
- [33] O. Shenderova, S. Hens, G. McGuire. *Diam. Relat. Mater.*, **19** (2–3), 260 (2010). DOI: 10.1016/j.diamond.2009.10.008
- [34] N.O. Mchedlov-Petrosyan, N.N. Kriklya, A.N. Laguta, E. Ōsawa. *Liquids*, **2** (3), 196 (2022). DOI: 10.3390/liquids2030013
- [35] А.Е. Алексенский, А.С. Chizhikova, V.I. Kuular, A.V. Shvidchenko, E.Yu. Stovpiaga, A.D. Trofimuk, B.B. Tudupova, A.N. Zhukov. *Diam. Relat. Mater.*, **142**, 110733 (2024). DOI: 10.1016/j.diamond.2023.110733

- [36] L. Fang, H. Lei, Y. Cao, J. Wang, Y. Yang, W. Wang. *Diam. Relat. Mater.*, **128**, 109236 (2022). DOI: 10.1016/j.diamond.2022.109236
- [37] Ю.Я. Фиалков, А.Н. Житомирский, Ю.А. Тарасенко. *Физическая химия неводных растворов* (Химия, Л., 1973)
- [38] Ю.Я. Фиалков. *Растворитель как средство управления химическим процессом* (Химия, Л., 1990)
- [39] А.В. Швидченко. *Структура и свойства поверхности свободных частиц детонационного наноалмаза* (канд. дисс., ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, СПб., 2018)
- [40] S. Haghightafshar, E. Hallinger, D. Espinoza, B. Al-Rudainy. *Water Pract. Technol.*, **19** (5), 1810 (2024). DOI: 10.2166/wpt.2024.040
- [41] G. Cunningham, M. Lotya, C.S. Cucinotta, S. Sanvito, S.D. Bergin, R. Menzel, M.S.P. Shaffer, J.N. Coleman. *ACS Nano*, **6** (4), 3468 (2012). DOI: 10.1021/nn300503e
- [42] K. Maleski, V.N. Mochalin, Y. Gogotsi. *Chem. Mater.*, **29** (4), 1632 (2017). DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b04830
- [43] P.N. Nesterenko, D. Mitev, B. Paull. In: *Nanodiamonds. Advanced Material Analysis, Properties and Applications*, ed. by J.-C. Arnault (Amsterdam, Elsevier, 2017), p. 109–130.
- [44] M. Mermoux, S. Chang, H.A. Girard, J.-C. Arnault. *Diam. Relat. Mater.*, **87**, 248 (2018). DOI: 10.1016/j.diamond.2018.06.001
- [45] A. Krueger. *Carbon materials and nanotechnology* (Wiley-VCH, Weinheim, 2010)
- [46] A.I. Shames, A.M. Panich, W. Kempinski, A.E. Alexenskii, M.V. Baidakova, A.T. Dideikin, V.Yu. Osipov, V.I. Siklitski, E. Osawa, M. Ozawa, A.Ya. Vul'. *J. Phys. Chem. Sol.*, **63** (11), 1993 (2002). DOI: 10.1016/S0022-3697(02)00185-3
- [47] В.Ф. Травень. *Органическая химия* (Лаборатория знаний, М., 2021)
- [48] К. Наканиси. *Инфракрасные спектры и строение органических соединений*, под ред. А.А. Мальцева; пер. Н.Б. Куплетская, Л.М. Эпштейн (Мир, М., 1965)
- [49] Б.Н. Тарасевич. *ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы* (МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра органической химии, М., 2012)
- [50] A.N. Zhukov, A.V. Shvidchenko, E.B. Yudina. *Colloid J.*, **82** (4), 369 (2020). DOI: 10.1134/S1061933X20040171
- [51] T. Petit, L. Puskar. *Diam. Relat. Mater.*, **89**, 52 (2018). DOI: 10.1016/j.diamond.2018.08.005
- [52] В.Ю. Долматов, А.Н. Озерин, А.П. Возняковский, А.А. Возняковский, Н.М. Лапчук, А.И. Шамес, А.М. Панич. *Известия СПбГТИ(ТУ)*, **66** (92), 31 (2023). DOI: 10.36807/1998-9849-2023-66-92-31-34
- [53] M.S. Shestakov, S.P. Vul', A.T. Dideikin, T.V. Larionova, A.V. Shvidchenko, E.B. Yudina, V.V. Shnitov. *J. Phys. Conf. Ser.*, **1400** (5), 055044 (2019). DOI: 10.1088/1742-6596/1400/5/055044
- [54] G. Su, C. Yang, J.-J. Zhu. *Langmuir*, **31** (2), 817 (2015). DOI: 10.1021/la504041f
- [55] F. Ai, G. Zhao, W. Lv, J. Lin. *Mater. Res. Express*, **7** (8), 085008 (2020). DOI: 10.1088/2053-1591/abad15
- [56] М.М. Криштал, И.С. Ясников, В.И. Полунин, А.М. Филатов, А.Г. Ульяновков. *Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения* (Техносфера, М., 2009)
- [57] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- [58] S. Skoglund, E. Blomberg, I.O. Wallinder, I. Grillo, J.S. Pedersen, L.M. Bergström. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19** (41), 28037 (2017). DOI: 10.1039/C7CP04662F
- [59] R. Li, Z. Wang, X. Gu, C. Chen, Y. Zhang, D. Hu. *ACS Omega*, **5** (10), 4943 (2020).
- [60] В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. *Краткий химический справочник* (Химия, Л., 1978)
- [61] G.A. Badun, M.G. Chernysheva, A.V. Gus'kov, A.V. Sinolits, A.G. Popov, A.V. Egorov, T.B. Egorova, I.I. Kulakova, G.V. Lisichkin. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, **28** (5), 361 (2020). DOI: 10.1080/1536383X.2019.1685982.
- [62] D.J. Shaw. *Introduction to colloid and surface chemistry* (Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992)
- [63] O.V. Tomchuk, M.V. Avdeev, A.T. Dideikin, A.Ya. Vul', A.E. Aleksenskii, D.A. Kirilenko, O.I. Ivankov, D.V. Soloviov, A.I. Kuklin, V.M. Garamus, Yu.V. Kulvelis, V.L. Aksenov, L.A. Bulavin. *Diam. Relat. Mater.*, **103**, 107670 (2020). DOI: 10.1016/j.diamond.2019.107670
- [64] H.-D. Wang, Q. Yang, C.H. Niu, I. Badea. *Diam. Relat. Mater.*, **20** (8), 1193 (2011). DOI: 10.1016/j.diamond.2011.06.015