



Микола
Картель

СУЧАСНИЙ СВІТ
НАНО-КАРБОНУ:
поверхня вуглецевих
 sp^2 -наноструктур
як фактор їх реакційної
здатності



За традицією навчальний рік у Національному університеті
«Києво-Могилянська академія» починається відкритою лекцією
Почесного професора Університету,
відомого у світі вченого.

Починаючи з 1992 року могилянці мали можливість почути:
мовознавця Юрія Шевельова,

географа-кліматолога Лоуренса Майсека,
філософа Поля Рікера, історика Романа Шпорлюка,
філософа, релігієзнавця Роланда Піча,
філологів Івана Фізера, Ярослава Розумного,
політолога Богдана Кравченка, філософа Сергія Аверінцева,
поета Ліну Костенко,

літературознавця Миколу Жулинського,
фахівця з питань стратегії
та розвитку бізнесу Адріана Сливоцького,
поета й державного діяча Дмитра Павличка,
фахівця з оптимізації бізнес-процесів та управління
технологіями Карла Цайнінгера,

фахівця з менеджменту в охороні здоров'я Віма Гроота,
літературознавця, громадського
та політичного діяча Івана Дзюбу,
відомого польського політолога Адама Міхніка,
відомого українського письменника, перекладача,
історика літератури Валерія Шевчука,

економіста та громадського діяча Богдана Гаврилишина,
визначного кримськотатарського

та українського політика Рефата Чубарова,
українського науковця, історика та публіциста
Ярослава Грицака, італійського славіста та україніста
Джованну Броджі-Беркофф,

українського історика, джерелознавця, лауреата
Національної премії ім. Т. Шевченка Сергія Блокона,
провідного українського науковця-компаративіста
Дмитра Наливайка,

історика, професора Варшавського університету
Яна Маліцького,
відомого українського філософа, академіка НАН України
Мирослава Поповича,

відомого українського астронома та організатора науки
Ярослава Яцківа,

видатного українського вченого в галузі біофізики,
академіка НАН України Олега Кришталя,
відомого німецького вченого, професора Гейдельберзького
університету Петера-Кристіана Мюллера-Граффа





СУЧАСНИЙ СВІТ НАНО-КАРБОНУ:

поверхня вуглецевих
 sp^2 -наноструктур як фактор
їх реакційної здатності

Київ
Національний університет
«Києво-Могилянська академія»
2019

УДК 340.131.061.1ЄС(042.3)
М98

Інавгураційна лекція
Почесного професора Національного університету
«Києво-Могилянська академія».
2 вересня 2019 року



Лекція доктора хімічних наук, професора, академіка НАН України, директора Інституту хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України Миколи Картеля розрахована на студентську аудиторію та широке коло читачів.

© М. Т. Картель, 2019
© НаУКМА, 2019

Вельмишановний пане президенте університету!
Шановні студенти, викладачі, всі присутні!

Широ вітаю всіх з початком нового навчального року, хочу побажати успіху в навчанні, в роботі, у створенні могутнього інтелектуального потенціалу України.

Передусім хочу висловити глибоку вдячність керівництву КМА та Вченій раді університету, яка висловила мені особисто довіру та можливість присудити звання «Почесного професора НаУКМА».

За традицією новоспечений почесний професор має прочитати інавгураційну лекцію на довільну тему, але в рамках своєї спеціальності, що я і намагатимусь зробити зараз. За фахом я хімік, область моїх наукових інтересів – фізична хімія, фізико-хімія поверхні, технологія неорганічних речовин, створення сорбентів і каталізаторів, на노хімія, медична хімія. Я розумію, що серед присутніх може бути більшість людей – фахівців з гуманітарною освітою або не хіміків, тому намагатимусь надати лекції науково-популярного рівня. Заздалегідь я прошу вибачення, якщо це може мені не завжди вдасться дотриматися науково-популярного рівня.

[1] Сьогодні свою лекцію з загальною та загадковою назвою **Сучасний світ нано-Карбону**, що є фактично назвою для циклу лекцій, я хотів би присвяти особливій ролі поверхні наноматеріалів вуглецевого типу, які використовують структури на основі sp^2 -гібридизованих атомних

орбіталей хімічного елементу Вуглецю (по новій номенклатурі – Карбону).

[2] У зв'язку з цим вважаю доречним почати з двох епіграфів, які багато в чому відобразатимуть наукову суть сьогоднішньої лекції:

Перший – це вислів відомого голландського фізико-хіміка середини минулого сторіччя – **Б. Лінсена**:

«Навіть якщо залишити поза розглядом органічний світ і оточуючу природу, то і тоді залишившийся *«неорганічний вуглець»* слід назвати одним з найбільш чудових і важливіших елементів Періодичної системи, завдяки його здатності утворювати величезну різноманітність основних форм (речовини) з діаметрально протилежними властивостями».

Другий – це влучний вираз швейцарського фізика, Лауреата Нобелівської премії **В. Паулі**:

«Об'єм був створений Богом, але *поверхня* є винахід диявола».

[3] Дійсно, Карбон – це найбільш важливий, цікавий та загадковий елемент. Дуже цікаво, що його кларк (розповсюдженість в літосфері Землі) складає всього 0,1 % мас. і займає десь почесне 10 місце, значно поступаючись таким «гігантам» як Оксиген, Силіцій, Алюміній, Ферум та ін. Вочевидь, коли Господь Бог «створював Всесвіт» (зірки, планетарні системи, тощо), то перевага була за першими дев'ятьма зазначеними елементами, але для створення життя, живих організмів Володарю та знадобився саме Карбон! Чому це так?

[4] Розглянемо будову атомів Карбону, його атомні орбіталі та їх заселеність електронами. Участь в хімічних

перетвореннях (створення простих речовин, та більш складних сполук) беруть одна $2s$ та три $2p$ атомні орбіталі, на яких можуть розмішуватися чотири електрони. При цьому у Карбону реалізується валентність 2 (рідко) та 4 (в основному). Атомні орбіталі здатні давати гібридні форми: sp^3 , sp^2 та sp , реалізуючи валентність 4 відповідно 4σ , 3σ і 1π та 2σ і 2π зв'язками, що призводять до появи одинарних, подвійних та потрійних хімічних зв'язків і утворення тетраедричних, площинних та лінійних форм сполук, передусім при утворенні простих (чисто карбонових) речовин.

Унікальність Карбону в тому, що це єдиний елемент Періодичної системи, який дає таку різноманітність хімічних зв'язків (одинарних, подвійних та потрійних) та геометричних структур (тетраедри, ланцюги, цикли, лінійні, площини, ароматичні ядра, поліядра). На цьому і базується можливість утворення широкого асортименту білків, сахаридів та жирів (ліпідів) – цеглин, з яких складаються живі організми (рослинний і тваринний світ).

[5] Різноманітність форм неорганічного Карбону як простої речовини також дуже широка. При переході від окремих атомів Карбону до вуглецевих макросистем ми спостерігаємо наявність аморфних, аморфно-кристалічних та кристалічних форм, в яких реалізовані типи гібридизації атомних орбіталей індивідуального або змішаного типу. Тут є і непривабливі утворення (технічний вуглець, сажа), функціональні утворення (деревне та активне вугілля, вуглецеве скло, волокна, С-С композити), самий м'який і неплавкий матеріал (графіт), самий твердий і прекрасний мінерал (алмаз) і ще багато інших проміжних форм, які цікаві

для техніки і побуту. Їх асортимент визначається такими особливостями карбону:

- як проста речовина вуглець легко утворюється з органічних і неорганічних речовин (піроліз при температурі 300-500 °C);

- вуглець досить неохоче кристалізується (графітизація починається десь з температури 1500 °C, графіт не піддається плавкості – при 3300 °C випаровується (сублімує), щоб отримати алмаз треба надзвичайно високі температури і тиски).

В останні 2-3 десятиріччя відкриті та визивають особливий інтерес так звані наноструктурні форми вуглецю у вигляді багатоатомних молекул або кластерів з Карбону. Наноструктурами називають об'ємні утворення, в яких хоча б одна координат по розмірах знаходиться в межах 1-100 нм. Асортимент таких утворень дуже багатий, але особливий інтерес виник до таких структур, в яких реалізується sp^2 або трохи деформована sp^2 гібридизація атомних орбіталей Карбону.

[6] Розглянемо деякі цікаві sp^2 форми нановуглецю. Як відома класичний макрооб'єкт кристалічного вуглецю з sp^2 гібридизацією – це графіт. Відносно нещодавно (1995 р.) було відкрито **фулерен** – сферичне молекулярне утворення типу C_{60} (потім C_{72} і більше), за що було присуджено Нобелівську премію з хімії у 1996 р. (*Крото, Смоллі, Кьорл*; Велика Британія, США). До речі, теоретично існування фулерена було передбачено в 70-х роках українським ученим професором *Михайлом Корніловим* з КДУ ім. Т.Г. Шевченка.

В 2005 р. було відкрито **графен** – площинне багатоатомне утворення, фактично одна площина графіту. Особливі

фізичні та хімічні властивості графену також не були поміченими, за це відкриття присуджено Нобелівську премію з фізики в 2010 р. (*Новосьолов, Гейм*, Велика Британія, колишні росіяни).

Між цими двома подіями в 1991 р. відбулося відкриття ще однієї sp^2 форми нановуглецю – одношарові **вуглецеві нанотрубки (ВНТ)** (*Ііджима*, Японія). Це виключно цікавий об'єкт вивчення, і відкриття мало бути також відмічено Нобелівською премією. Але це не відбулося, оскільки в подальшому з'ясувалося, що пріоритет відкриття мав бути відданий іншим вченим (*Радушкевич, Лук'янович*, СРСР), які спостерігали утворення нанотрубок ще в 1952 р., але тоді це не знайшло відповідної реакції світової наукової спільноти.

[7] Оцінити розмір нанооб'єктів можна з логарифмічної шкали, що охоплює діапазон від розміру одиничних атомів до макрооб'єктів, наприклад волосся людини.

[8] Після невеликої ввідної частини основний зміст доповіді буде стосуватися вуглецевих наноматеріалів, властивості яких можна представити ділянками поверхні – кластерами графенового типу (в основному на прикладі вуглецевих нанотрубок або ВНТ). Нам слід розглянути декілька напрямів, серед яких:

- 1) Методи одержання ВНТ;
- 2) Способи характеристики ВНТ,
- 3) Реакційна здатність ВНТ;
- 4) Цитотоксичність і біосумісність ВНТ;
- 5) Ензимоподібні властивості ВНТ.

[9] Цікавими є можливі структури ВНТ. Будова може приймати форму «крісла» або «зигзаг», а також певний ступінь «хіральності», тобто закручення навколо осі, що відрізняється від основних (паралельно, перпендикулярно до шестичленних ядер під певним кутом. Тип форми ВНТ визначає тип їх електропровідності (металева чи напівпровідникова), зміни магнітних властивостей тощо. Трубки бувають одношарові (одностінні) та багатошарові (багатостінні), відкриті та закриті (як правило, напівсферою фулерена).

[10] Так, що це таке – ВНТ?

ВНТ – циліндричні структури з діаметром від одного до декількох десятків *нм* і довжиною від декількох *нм* до декількох *мкм*.

ВНТ має один або декілька графітових шарів з гексагональною організацією вуглецевих атомів.

ВНТ складаються зі згорнутого графітового шару, який закінчується в торцевій частині напівсферою, що утворена з половинки фулерену.

На відміну від фулеренів, які представляють собою молекулярну форму вуглецю, ВНТ поєднують властивості нанокластера та макрооб'єкта, що обумовлює появу в них особливих, іноді непередбачуваних властивостей.

ВНТ характеризуються абсолютно новими і унікальними механічними, адсорбційними, оптичними, електричними, магнітними та іншими властивостями.

[11] На даний час можна говорити про особливі властивості ВНТ.

Механічні властивості: **міцність та еластичність** (покращання фізико-механічних показників металів і сплавів, полімерів і полімерних композитів, мастил та олій тощо);

Електронні властивості: **напівпровідникова та/або металева провідність, магнітоопір, холодна емісія електронів** (електронні пристрої молекулярних розмірів, запис інформації, діоди, польові транзистори, холодні катоди, матеріали для дисплеїв, квантові точки та дроти, катоди для рентгенівського випромінення, надмініатюрні датчики та сенсори тощо);

Оптичні властивості: **резонансне поглинання ІЧ-випромінення** (світлодіоди, оптоелектронні пристрої, теплові нанобомби);

Фізико-хімічні властивості: **розвинута поверхня та регульована хімія поверхні речовин, програмована реакційна здатність та носії активних хімічних і біологічних об'єктів** (сорбенти, каталізатори, хімічні сенсори, електродні матеріали, хімічні джерела струму, паливні елементи та суперконденсатори);

Біологічні властивості: **біосумісність і токсичність, проникаюча здатність через мембрану біологічних клітин** (препарати, медичний наноінструментарій, біосенсори, протези, засоби генної інженерії).

[12] Як можна отримати ВНТ? На даний час в світі розвинуто декілька методів:

1. Диспергація графіту в електродуговому розряді; електролізні технології.

2. Лазерне випаровування (абляція) графіту; технології епітаксії вуглецю.

3. Каталітичне розкладання вуглеводнів та CO; CVD (*Chemical Vapor Deposition*) – технології.

[13] Механізм росту ВНТ досі не зрозумілий до кінця. Вважають, як гіпотезу, що нанотрубки формуються на наночастинках каталізатору, в якому присутні частіше всього так звані *d*- та *f*- метали (залізо, кобальт, нікель, хром, молібден, вольфрам тощо), тобто такі, з якими достатньо легко утворюються проміжні сполуки металів з вуглецем (карбідів), а їх зонна структура електронів сприяє зростанню гексагональних утворень самого вуглецю.

[14] Британським вченим з Кембриджського університету вдалося зробити відео кліп утворення багат шарової ВНТ на частинці залізного каталізатору (реальний процес, що спостерігався за допомогою електронного мікроскопу з високою роздільною здатністю). */Півхвилинний огляд цього кліпу/*.

[15] Ще одна властивість ВНТ – це здатність до самоорганізації, тобто утворення агрегатів з багатьох нанотрубок. Зростання нанотрубок може бути упорядкованим, але частіше – хаотичним з утворення різноманітних неочікуваних об'єктів (стрічок, вузлів, волокон тощо).

[16] Так ВНТ, що отримують в Інституті хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, при розгляді в електронному мікроскопі для різного рівня роздільної здатності (1000 нм, 200 нм, 10 нм) виглядають відповідно як клубки ниток, переплетені нановолокна та окремі нанотрубки, часто з включеними наночастинками каталізатору.

[17] Як правило НТВ в чистому вигляді отримати складно, тому ці об'єкти піддають очистці та збагаченню. Відомі для цього методи часто складні і коштовні:

Демінералізація сильними кислотами и лугами;

Термопрограмований відпал аморфного вуглецю;

Термопрограмований пошаровий відпал багатшарових нанотрубок (збагачення по дво- або одношарових трубках);

Електролітичний відпал провідних трубок (збагачення по трубках з напівпровідниковою провідністю);

Хімічне модифікування (збільшення розчинності трубок);

Диспергація агрегатів до стійких суспензій (ультразвук и ПАР) і сидиментаційне розділення (ультрацентрифуга) до індивідуальних нанотрубок.

[18] Останній метод відноситься до тонкої хімічної технології – обробка ПАР, ультразвуком та розділення ультрацентрифугою на фракції. Подібні технології використовуються при фракціонуванні штучно отриманих наноалмазів. Звичайно, що вартість чистих зразків ВНТ дуже висока (особливо для виділення одношарових трубок та спеціальним чином модифікованих зразків) і може досягати декількох десятків тисяч доларів за 1 грам кондиційного продукту.

[19] Ми гордимось тим, що свого часу в Інституті спільно ТОВ «ТМ «Спецмаш» створили устаткування для синтезу багатшарових ВНТ за CVD-технологію. Конструкції установок одержання ВНТ та відповідних катализаторів є оригінальними, високопродуктивними та захищені патентами. ВНТ, що отримують, відповідають певним нормам українського стандарту якості (технічним умовам).

[20] Характеристики ВНТ, що отримують за нашою технологією на Fe- або Ni- вмісних каталізаторах такі:

1 – середній діаметр: 10 – 20 нм;

2 – питома поверхня: 200 – 500 м²/г;

3 – насипна густина: 15 – 40 г/дм³;

4 – питомий електроопір при тиску 5 МПа: 0,01 – 0,015 Ом×см;

5 – температура 5 % втрати маси очищеного матеріалу: 520 – 620 °С;

6 – вміст мінеральних домішок для неочищених: 6 – 20 %, очищених: < 1 %.

[21] ВНТ як і інші наноматеріали – це рівні об'єкти досліджень, що вимагають використання сучасних інструментальних методів, яких часто у нас бракує. Тому значну частину досліджень ми мусимо виконувати в кооперації з зарубіжними партнерами. Основні методи для досліджень такі:

Рентгенівська дифрактометрія (ефективна напівширина та розмір ВНТ, відстань між шарами) – **XD**;

Раманівська спектроскопія (наявність sp²-деформованої гібридизації для C-C зв'язків) – **RS**;

Рентген-фотоелектронна спектроскопія (енергетичний стан C-атомів і гетероатомів O, N, B, P, S та ін.) – **XPS**;

Термопрограмована десорбційна мас-спектрометрія (ідентифікація продуктів термодеструкції вуглецевого скелету та його периферичних частин) – **TPD MS**;

Термогравиметрія (термічні ефекти, значення втрати маси при окисленні у повітряному середовищі та фазові переходи) – **TG, DTG, DTA**.

[22] Достатньо інформативним є отримання даних про ВНТ при використанні комплексу електронно-мікроскопічних методів аналізу: просвічуючий та скануючий мікроскопи високої роздільної здатності, атомно-силова мікроскопія. Вони дають змогу визначити діаметри, довжину, товщину та кривину нанотрубок, їх структуру, густину та орієнтацію, а також наявність можливих неорганічних домішок.

Важливим є також визначення питомої поверхні таких матеріалів, тому що поверхня відіграє дуже високу, часто визначальну роль при багатьох процесах, використовуються на практиці.

[23] Перш за все розглянемо **хімічні та біомедичні** аспекти впливу поверхні твердих тіл на різні процеси або явища, що часто поєднані між собою:

Фазові переходи (остеопороз, відкладення солей);

Явища змочування та капілярності (еластичність судин);

Флотація та дія ПАР (реологія біологічних рідин, тромбози);

Адсорбційні процеси (афінна сорбція АГ-АТ, іонний обмін);

Гетерогенний каталіз (ферментативні процеси);

Мембранні процеси (клітинні мембрани);

Електродні процеси (природа нервових імпульсів);

Нанохімія (розмір 1-100 нм) (хімія вірусів, протеїнів та ін. біонанооб'єктів).

Процеси, що відбуваються на поверхні твердих тіл, або границі поділу між компонентами складних систем часто є нетипові, мають свої особливості та відмінності від аналогічних процесів, які відбуваються в об'ємі систем.

Мабуть тому порівняно недавно, в 2007 р. Нобелівський комітет присудив премію професору *Г. Ертію* саме за дослідження хімічних процесів на твердих поверхнях. Для спеціалістів в галузі фізичної хімії це була значна подія.

[24] Дійсно, що ми знаємо про поверхню та її роль у протіканні хімічних процесів?

Статистична фізика констатує, що двомірному простору (тобто на поверхні) ймовірність зіткнень реагуючих частинок як мінімум втричі вищій, ніж у тривимірному просторі (тобто в об'ємі).

[25] Хімічна термодинаміка зі свого боку стверджує, що енергія системи, яка складається з енергії об'єму та енергії поверхні, при наявності високої питомої площі поверхні визначається, головним чином, енергією поверхневою, тобто саме величина поверхні і визначає реакційну здатність хімічних систем.

[26] Виникає питання, а яку максимально велику поверхню можна очікувати у наноматеріалів? Розглянемо дуже просту систему – воду.

Для макрооб'єктів величина питомої поверхні зазвичай невелика, але зростає із збільшенням дисперсності. Так, **1 г (1 см³)** води:

- у вигляді кубика з ребром **1 см** має питому поверхню **~ 6 см²/г**;

- у вигляді кубиків з ребром **1 мкм** (туман) вона досягає **~ 6 м²/г** тобто як у **1 тони** води;

- у вигляді нанокубиків (ребро **1 нм**) площа поверхні досягає **~ 6000 м²/г**, тобто площі футбольного поля.

В атомно-молекулярному стані речовини зникає грань між поняттями об'єму та поверхні (зникають фази та між-фазні границі).

Системи з високою питомою поверхнею – це:

Пористі матеріали – тверді макротіла з розвинутою системою нанопор: *силікагелі, цеоліти, активне вугілля, глини, активні оксиди металів та неметалів.*

Дисперсні матеріали – сукупність твердих частинок нанометрового розміру: *метали, оксиди, різновиди нановуглецю тощо.*

[27] Давайте оцінімо граничні величини питомою поверхні для вуглецевих наноматеріалів – синтетичного активного вугілля з радіусом пор 1 нм, графенового кластера C_{96} , фулерена C_{60} , вуглецевої нанотрубки з діаметром 1 нм і довжиною 100 нм. Простий арифметичний підрахунок свідчить, що найбільша величина поверхні для всіх систем, які визначені як наноматеріали, досягає максимально 3000 m^2/g (тобто 1 г речовини може мати поверхню, яка приблизно дорівнює поверхні половини футбольного поля). Реально отримані вуглецеві нанооб'єкти мають поверхню в межах до 1000 m^2/g , і це величина вважається дуже високою.

[28] Існує також сучасний і дієвий метод дослідження наноматеріалів – це квантово-хімічні розрахунки моделей (кластерів), що відображають головні властивості поверхні наночастинок. Завдяки цьому методу ми можемо моделювати будь-які кластери, визначати оптимальні геометричні та енергетичні параметрів структури, побудованої з атомів Карбону, і на цій підставі прогнозувати властивості вуглецевих

наночастинок. Для розрахунків використовують як неемпіричні, так і напівемпіричні методи; найбільш сучасний з них на теорії густини функціонала – **DFT (B3 LYP, 6-31G**)**. Для спрощення розрахунків можна обирати структури осьової симетрії, наприклад гексагональні флейки (сніжинки, пластівці), а потім розглядати властивості вуглецевих ланцюгів від центру до периферії. Доречно було розглядати такі гексагональні структури в ряду 1, 7, 19, 37, 61 та 91, побудованих відповідно з 6, 24, 54, 96, 150 та 216 атомів Карбону. Розрахункові дослідження показали, що енергетичний стан атомів Карбону як в центрі, так і в периферичній частині нанокластерів є практично незмінним після структури в 19 гексагональних ядер і відповідно 54 атоми Карбону. Тому в подальших розрахунках поверхня нанотрубок, графену і ін. представників вуглецевих наночастинок з площинною (sp^2) гібридизацією представлялась структурою C_{96} (37 Г).

[29] Розрахунок рівноважної конфігурації основного електронного стану нанокластера C_{96} показали, що такий структурі не оснують одинарні зв'язки, основою є кон'югована система зі зв'язками трохи довшими ніж класичні подвійні зв'язки, а у периферійній частині можуть існувати зв'язки потрійного типу.

[30] Інтересним є й розподіл спінової густини для вуглецевих нанокластера – такі системи є носіями вільних валентностей (або радикалів) і характеризуються високою мультиплетністю. Це є виразом високої реакційної здатності у таких вуглецевих наночастинок.

[31] Наявність спіну – це ознака можливості електронам Карбону знаходитися як мінімум у двох енергетичних станах і створювати дві енергетичні підсистеми α і β . Схема одноелектронних енергетичних рівне основного енергетичного стану нанокластера C_{96} передбачає наявність сукупність зайнятих та вакантних молекулярних орбіталей. Унікальність карбонових систем полягає в тому, що низка вакантних орбіталей знаходиться енергетично нижче ніж зайнятих, і тому така вуглецева структура виглядає як надзвичайно хімічно реакційно здатною.

[32] Квантово-хімічні розрахунки дозволяють будувати просторову локалізацію молекулярних орбіталей наноструктур вуглецю: зайнятих, вакантних та вакантних, що знаходяться в зоні зайнятих. Останні сконцентровані на периферичній частині, є просторово доступними і обумовлюють реакційну здатність на таких наночастинок.

[33] Не менш цікавим є той факт, що вуглецеві наноструктури мають електростатичний потенціал, просторовий розподіл якого дуже складний і залежить від конфігурації частинки, наявності в неї тих чи інших дефектів. Розподіл електростатичного потенціалу слід враховувати при оцінці агресивного ставлення до клітин живого організму.

[34] Цікаво, що навіть форма будови одношарової нанотрубки (крісло, зигзаг) впливає на розподіл електростатичного потенціалу біля портів і стінок.

[35] Типи дефектів, які можуть існувати на поверхні наноматеріалів, мають різне походження. Тут і деформація

площини, завдяки співіснуванню 5- та 7-членних кілець, моно-, бі- та багатоатомні вакансії, заміщення атомів Карбону на інші елементи (Нітроген, Бор, Сульфур, Оксиген, Фосфор та ін.), пошкодження поверхні з утворенням кисеньвмісних поверхневих груп, зовнішня функціоналізація).

[36] Підсумовуючи викладене, слід ще раз чітко визначитися з факторами, які зумовлюють реакційну здатність вуглецевих нанотрубок і ін. наноматеріалів:

- висока питома поверхня;
- флуктуація електронної густини по π -системі sp^2 -графенових кластерів;
- структурні дефекти, включаючи макрорадикали;
- гетероатоми (B, N, O, S, P, Hal) в системі поліспряження;
- функціональні групи різних типів.

Напрямки наукових досліджень з вуглецевими нанотрубками в матеріалознавстві, фізиці, хімії, біології та медицині пов'язані саме з визначеними факторами, що обумовлюють реакційну здатність зазначених нанооб'єктів.

Перші висновки та враження були досить загрозливі і паничні – створення і розповсюдження вуглецевих матеріалів несе серйозну загрозу існуванню живому світу, оскільки їх агресивність – прямий наслідок їх реакційної здатності. Тому починаючи з 2001 р. (рік відкриття нанотрубок *Лідзимою*) почались масовані дослідження взаємодії ВНТ з клітинами живих організмів (біосумісність, цитотоксичність).

Наступним кроком став інтерес до ВНТ як можливих імітаторів або заміників природних каталізаторів – ферментів, тобто їхні ензимоподібні властивості.

[37] Перш за все дослідники почали вивчати токсикологію ВНТ, виходячи з класичних уявлень, що токсичність – це відповідь організму на уражаючий агент.

Фактори, що здатні привести до уражень в клітинах тканин, органів і в організмі в цілому:

Високий показник **питомої поверхні** (тобто відношення площі частинки до її маси) забезпечує велику площу контакту з клітинними мембранами та обумовлює ефективну адсорбцію речовин і впливає на їх транспорт;

Високий показник **терміну утримання** (низька мобільність в тканинах, довгий час виведення з організму): більше час контакту – більше уражень;

Високий індекс **реакційної здатності**: реакційна здатність пов'язана з показником питомої поверхні, неоднорідністю (дефектністю) матеріалу, а також його хімічною чистотою (наприклад, наявністю наночастинок токсичних металів).

Способи проникнення вуглецевих нанотрубок в клітину:

- **прокол** (розрив) мембрани;
- **просочування** крізь біліпідний шар мембрани;
- **ендоцитоз** (втягування клітиною).

[38] Шляхи проникнення ВНТ в організм людини та тварин:

- при диханні (контакт із слизовою та тканиною легень);
- контакт зі шкіряним покривом;
- їжею та водою;
- обумовлене введення під шкіру, в ШКТ та в кров.

[39] Результати з легеневої токсичності ВНТ. Використовувалися різні ВНТ за походженням, чистотою та кількістю

шарів. Експериментальні тварини: гвінейські свинки, миші, щури. Висновки неоднозначні:

- не виявлено патологічних відхилень;
- підвищена активність альвеолярних мікрофагів – є легенева токсичність;
- гістологія виявила пошкодження легень;
- тимчасові запалення, незначна токсичність;
- запалення, що спостерігалися протягом 2 місяців;
- гострі запалення, дифузний фіброз та ущільнення стінок альвеол.

[40] ВНТ як подразник шкіри. Тести проведені з суспензією ВНТ, що контактувала зі шкірою людей, та з очами кролів. Висновок:

Обидва тести показали **відсутність подразнень**. Ніяких **застережень** при роботі з ВНТ **не потрібно**.

[41] Цитотоксичність ВНТ. Використовувалися різні ВНТ за походженням, чистотою та кількістю шарів. Типи клітин в експериментах: кератиноцити людини, макрофаги, клітини ембріональної нирки людини, нейтрофіли крові людини. Висновок на цій серії клітин – ВНТ цитотоксичні:

- прискорений оксидативний процес;
- продуціювання перед запального цитокініну;
- зменшення життєдіяльності клітин;
- збільшення продукції супероксидних аніон-радикалів і запалень та ін.

[42] Разом з тим біосумісність ВНТ з багатьма клітинами не визиває сумніву. В експериментах використовувались різні ВНТ, включаючи композити та модифіковані

форми. Типи клітин, що вивчалися: астроцити, аксони, нейрони, остеобласти, хондроцити, фібробласти, гладком'язові клітини, клітини яєчника китайського хом'яка. Висновки позитивні:

- нормальна проліферація та адгезія, і навіть їх зростання;
- цитотоксичність відсутня, або незначна.

[43] Розглядалась також поведінка деяких моноклональних антитіл (зокрема, специфічних до фулерену), іонних каналів в клітинах яєчника китайського хом'яка, кров та органи мишей. На наявність ВНТ. Висновки в цілому обнадійливі:

- є ризик виникнення гіперчутливості до алергічних реакцій;
- концентраційна здатність бути блокаторами кальцієвих каналів;
- ВНТ не затримуються в серці, печінці, селезінці, виводиться з сечею, що свідчить про низьку токсичність.

[44] Великий масив даних отримано щодо функціоналізованих ВНТ, зокрема пептидом вірусу мишей, пептидним фрагментом білку **G_s**, **РНК**, стрептавідіном, цитохромом **С** та ін. Як правило, функціоналізовані ВНТ в концентраціях порядку 10 мкМоль не були токсичними і повністю можуть розглядатися як за засоби адресної доставки ліків.

[45] Дуже важливим питанням є також можливість агресивної (токсичної) дії ВНТ на оточуюче середовище. Були проведені експерименти щодо накопичення ВНТ

в організмі земляних і водяних хробаків, а також мушок-дрозофіл. Вивільнення ВНТ з організмів було досить повільним у хробаків, набагато швидше у дрозофіл. В органах дрозофіл увійшло всього 0,1 % з'їдених нанотрубок. При цьому життєздатність дрозофіл статистично не змінилось.

[46] Дійсно, наведений слайд демонструє розподіл ВНТ в органах дрозофіл, а також та оцінку біосумісності. В основному ВНТ концентрувалися у видільних системах дрозофіл. При цьому їх життєздатність статистично не змінилась як для жіночих, так і для чоловічих мух-дрозофіл, і не залежали від способу харчування (личинок, чи дорослих мух).

[47] В нашій практиці ми теж займалися вивченням дії ВНТ на деякі клітини. По перше, ми встановили, що ВНТ позитивно впливає на зростання дріжджових клітин.

[48] По-друге, нам вдалося показати, що ВНТ активують діяльність сперматозоїдів – підвищують їх рухомість та збільшують термін життя.

[49] Використовуючи біофізичні підходи, нам вдалось розробити і запропонувати метод кількісної оцінки цитотоксичності ВНТ через деградацію нітроксильних радикалів – так званих спінових зондів. Методом електронного парамагнітного резонансу можна кінетично оцінити криву деградації стабільних нітроксильних радикалів, «гасіння» яких може відбуватися за рахунок фероціаніду (досліди з еритроцитами), або мітохондрій клітин органів (досліди з гомогенатами таких органів, як печінка, нирки, серце, легені тощо).

[50] На слайді 50 представлені залежності впливу концентрації звичайних і окислених нанотрубок в суспензіях, що контактують з еритроцитами, на інтенсивність спектру ЕПР спінового зонду (нітроксильних радикалів).

[51] Нами запропонована методика оцінки токсичності ВНТ на підставі даних про дію нанотрубок на відновлювальну активність мітохондрій в гомогенатах з тканин нирок і серця за допомогою вивчення кінетики деградації вільних радикалів – спінових зондів в присутності звичайних і окислених нанотрубок.

[52] Теж саме ми вивчили для мітохондрій в гомогенатах з тканин легень та печінки.

[53] Виявилось, що токсичність ВНТ залежить від їх хімії поверхні (звичайні чи окислені), а також від природи клітин тих чи інших органів. За нашими оцінками найбільшу токсичність проявляють звичайні ВНТ по відношенню до тканини нирок, а практично нетоксичними виявилися окислені ВНТ по відношенню до тканини серця.

[54] Оскільки ВНТ виявляються не такими вже фатально небезпечними для живих організмів, а в деяких випадках є повністю не токсичними і біосумісними, то вуглецеві нанотрубки стали об'єктом розгляду їх як засобів транспорту ліків та біологічно активних речовин безпосередньо у клітини. На даних час вивчаються такі можливості транспорту:

- транспорт **ліків** (антибіотик амфотеріцин В);
- транспорт **вакцин** (пептид вірусу “ foot-and-mouth disease virus”);

- транспорт **білків** (стрептавідін, фібриноген, протеїн А, еритропоетин, аполіпопротеїн);
- транспорт **нуклеїнових кислот**.

[55] Таким чином, для медицини відкриті нові можливості використання функціоналізованих ВНТ як засобів адресної доставки та компонентів нанокомпозитів.

[56] Надамо приклади можливого використання ВНТ як кілерів ракових клітин:

- **нанобомби** (близьке ІЧ-світло)
- **гіпертермія** (близьке ІЧ-світло)
- **доставка** радіоіотопів, цитохрому С, цитостатиків та ін.

[57] Так на поверхню ВНТ можна іммобілізувати протиракові препарати, наприклад, цисплатин. Ефективність дії цього препарату збільшується в декілька разів.

[58] Цікавим сучасним напрямом розвитку медицини – це створення наносенсорів на основі ВНТ. Так, наприклад, на основі вертикально сформованих нанотрубок, на які іммобілізують ферменти (мікропероксидаза та ін.), а потім фіксується електричний сигнал, коли фермент спрацьовує на цільову речовину.

[59] ВНТ можуть використовуватися і у вигляді волокон або сіток, і наносенсиори на такій основі ефективно спрацьовують у ситуації зустрічі антигенів з антитілами, що значно розширює можливості діагностики захворювань у медичній практиці.

[60] Дуже цікавий напрям досліджень у біохімії, фізіології та біофізиці, а в загалом в нанохімії, що пов'язаний з вивченням і використанням псевдо ферментативної здатності ВНТ. Як відомо, природні білкові каталізатор – ферменти (або ензими) розподіляються на шість основних груп по своїй направленістю дії: оксиредуктази, гідролази, трансферази, ліази, ізомерази (мутази), лігази (синтетази). Практично з багатьма ферментами з кожної групи ВНТ можуть змагатися по ефективності дії.

[61] Продемонструємо це на двох прикладах: розкладання пероксиду водню (фермент каталаза) та гідроліз сечовини (фермент уреаза). Нами проведено дослідження кінетики названих процесів на ВНТ в порівнянні з нативними ферментами, ферментами, іммобілізованими на вуглецевих носіях та різновидами графену.

[62] Для обробки отриманих кінетичних даних ми використовували методику, запропоновану *Міхаелісом* суто для опису і характеристики ферментативних реакцій. Характеристичними величинами для оцінки активності ферменту є:

K_M (константа Міхаеліса – концентрація субстрату, при якій швидкість реакції дорівнює половині від максимальної), або

$K_{aff} \approx 1/K_M$ (константа спорідненості – величина зворотна константі Міхаеліса).

[63] [64] Дані, що отримані для різних каталізаторів свідчать про високу ефективність каталазної дії у звичайних нанотрубок, азотовмісних нанотрубок та у відновленого графену.

[65] [66] Аналогічні результати одержані при вивченні уреазної активності. Тут високу уреазну активність виявили окислені ВНТ, азотовмісні ВНТ та окислений графен.

[67] Як відомо, у ферментів є активні центри – кофери-менти, що визначають активність цих природних ката-лізаторів. Кофермент, як правило, представляє собою складну метало комплексну сполуку, де іон металу має змінну ступінь окислення. Ми висловлюємо робочу гіпо-тезу про можливість створення таких металокомплексів на основі модифікованих вуглецевих кластерів. Як при-клад – створення вуглецевого аналогу гема в гемоглобіні. Цей напрям ми вважаємо новим, цікавим і без сумніву плідним. Наше теперішнє завдання – теоретично змоде-лювати такі комплекси, вивчити властивості квантово-хі-мічними методами, а далі спробувати синтезувати в хі-мічних лабораторіях.

[68] Підсумовуючи викладене в доповіді, вважаю осно-вними висновками наступне:

Активність ВНТ визначається передусім їх високою питомою поверхнею, особливою електронною структурою (π -система) графенових кластерів, вмістом в них дефектів, наявністю гетероатомів та функціональних груп.

На часі необхідність розробки більш прогресивних ме-тодів одержання вуглецевих нанотрубок різного типу, що включає підвищений вихід, ефективні способи сепарації, очищення та спрямованої модифікації.

Враховуючі різноманітність властивостей ВНТ в за-лежності від їх будови, структури та модифікації потрібен

систематичний підхід до визначення токсичності і біосумісності, тобто розвиток нанотоксикології та наномедицини на новому рівні знань.

ВНТ та інші споріднені вуглецеві наноматеріали є об'єктами новітніх технологій для матеріалознавства (створення композиційних матеріалів), фізики (напівпровідникові матеріали, вироби для електроніки та фотоніки), хімії і хімічної технології (нові адсорбенти та каталізатори), біології та медицини (біосенсиори, штучні ферменти, засоби адресної доставки ліків, вектори генної інженерії) тощо.

[69] Дякую всім за увагу!

Користуючись нагодою, запрошуємо до нашого Інституту хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України молодих спеціалістів (бакалаврів, магістрів) займатися цікавою науковою роботою, а також до вступу в аспірантуру та докторантуру)!



**Національний університет
«Києво-Могилянська академія»**
2 вересня 2019 р.

СУЧАСНИЙ СВІТ НАНО-КАРБОНУ: поверхня вуглецевих sp^2 -наноструктур як фактор їх реакційної здатності



Микола Картель,
доктор хімічних наук, професор,
академік НАН України;
академік-секретар Відділення хімії НАН України;
директор Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка
НАН України

2

“ Even if we leave aside the organic world and wildlife, the remaining inorganic carbon could be called one of the most remarkable and significant elements of the Periodic system for its ability to create a huge variety of basic forms of diametrically opposite in its properties ”

B.G. Linsen,

“ The volume is created by God, but the surface is the devil's invention ”

W. Pauli

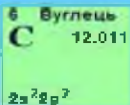
3

КАРБОН – це найбільш важливий, цікавий та загадковий елемент Періодичної системи.

Кларки хімічних елементів
(розповсюдженість в літосфері Землі), мас. %:

O (Оксиген)	46,1
Si (Силіцій)	26,7
Al (Алюміній)	8,1
Fe (Ферум)	6,0
Ca (Кальцій)	5,0
Mg (Магній)	3,0
Na (Натрій)	2,3
K (Калій)	1,6
Ti (Титан)	0,6
C (Карбон)	0,1
H (Гідроген)	0,1
Mn (Манган)	0,1
P (Фосфор)	0,1
Інші (сумарно)	0,2

4



Одна 2s-орбіталь та три 2p-орбіталі;
4 електрони

Гібридації атомних орбіталей:

sp³:

4σ – зв'язки



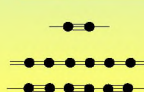
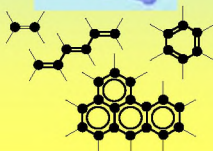
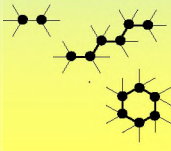
sp²:

3σ – зв'язки,
1π – зв'язок



sp:

2σ – зв'язки,
2π – зв'язки



РІЗНОМАНІТНІСТЬ ФОРМ НЕОРГАНІЧНОГО КАРБОНУ

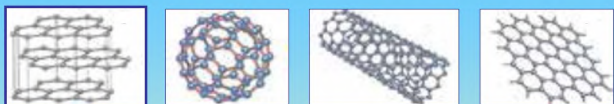
(sp^3 , sp^2 та sp – гібридизації атомних орбіталей)

5



ДЕЯКІ sp^2 -ФОРМИ НАНОКАРБОНУ

6



Графіт

Фулерен

Нанотрубка

Графен

НП-1996

НП-2010

H.W. Kroto, R.E. Smalley, R.F. Curl et al.
C₆₀: Buckminsterfullerene.
Nature, 1985, V.318. P.162-163

K.S. Novoselov, A.K. Geim et al.
Two-dimension gas of massless Dirac fermions in graphene.
Nature, 2005, V.438. P.197-199

Прерф. М.Ю. Корнілов (КДУ ім. Т.Г. Шевченка)

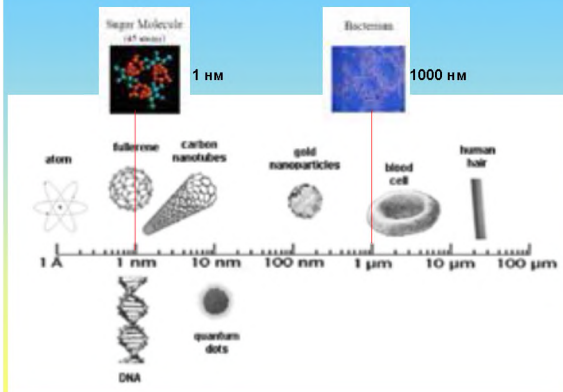


(ОШ ВНТ)
S. Iijima,
Helical microtubules of graphitic carbon.
Nature, 1991, V. 354. P. 56-58

(БШ ВНТ)
Л.В. Радужкевич, В.М. Лукьянович.
О структуре угля, образованного при термическом разложении монооксида углерода на железном контакте
Журн. физ. хим., 1952, Т. 26, №1. С. 88-95

7

ШКАЛА НАНОРОЗМІРНИХ ОБ'ЄКТІВ



8

ЗМІСТ ДОПОВІДІ

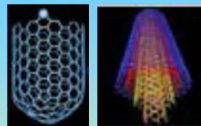
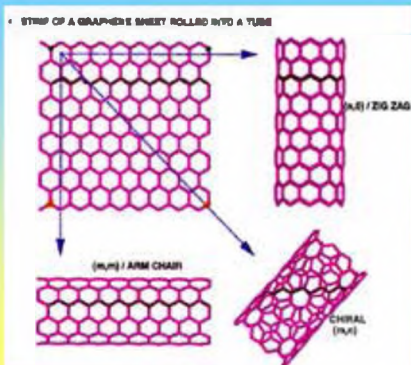
Високодисперсні вуглецеві наноматеріали, ділянки поверхні яких можуть бути представлені кластерами графенового типу

(на прикладі багатостінних вуглецевих нанотрубок - ВНТ)

- ❑ **Методи одержання**
- ❑ **Способи характеристикації**
- ❑ **Реакційна здатність**
- ❑ **Цитотоксичність і біосумісність**
- ❑ **Ензимоподібні властивості**

Схема структури вуглецевих нанотрубок

9



$$\Delta = 0,34 \text{ нм}$$

$$D = \frac{a}{\pi} \sqrt{m^2 + mn + n^2}$$

$$\alpha = \arctg[-\sqrt{3}n/(2m+n)]$$

m, n – індекс хіральності;

α – кут згортання;

D – діаметр нанотрубки.

ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ: ЩО ЦЕ ТАКЕ ?

10

ВНТ – циліндричні структури з діаметром від одного до декількох десятків *нм* і довжиною від декількох *нм* до декількох *мкм*.

ВНТ має один або декілька графітових шарів з гексагональною організацією вуглецевих атомів.

ВНТ складаються зі згорнутого графітового шару, який закінчується в торцевій частині напівсферою, що утворена з половинки фулерену.

На відміну від фулеренів, які представляють собою молекулярну форму вуглецю, **ВНТ** поєднують властивості нанокластера та макрооб'єкта, що обумовлює появу в них особливих, іноді непередбачуваних властивостей.

ВНТ характеризуються абсолютно новими і унікальними механічними, адсорбційними, оптичними, електричними, магнітними та іншими властивостями.

ОСОБЛИВІ ВЛАСТИВОСТІ ВНТ

11

Механічні властивості: міцність та еластичність (покращання фізико-механічних показників металів і сплавів, полімерів і полімерних композитів, мастил та олій тощо);

Електронні властивості: напівпровідникова та/або металева провідність, магнітоопір, холодна емісія електронів (електронні пристрої молекулярних розмірів, запис інформації, діоди, польові транзистори, холодні катоди, матеріали для дисплеїв, квантові точки та дроти, катоди для рентгенівського випромінювання, надмініатюрні датчики та сенсори тощо);

Оптичні властивості: резонансне поглинання ІЧ-випромінювання (світлодіоди, оптоелектронні пристрої, теплові нанобомби);

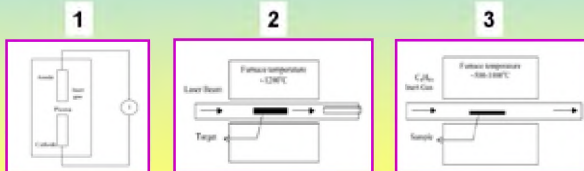
Фізико-хімічні властивості: розвинута поверхня та регульована хімія поверхні речовин, програмована реакційна здатність та носії активних хімічних і біологічних об'єктів (сорбенти, каталізатори, хімічні сенсори, електродні матеріали, хімічні джерела струму, паливні елементи та суперконденсатори);

Біологічні властивості: біосумісність і токсичність, проникаюча здатність через мембрану біологічних клітин (препарати, медичний наноінструментарій, біосенсори, протези, засоби генної інженерії).

МЕТОДИ ТА АПАРАТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ОДЕРЖАННЯ ВНТ

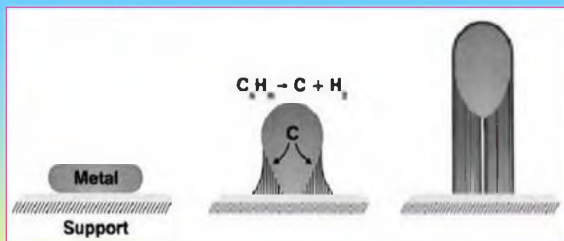
12

1. Диспергація графіту в електродуговому розряді; електролізні технології
2. Лазерне випаровування (абляція) графіту; технології епітаксії вуглецю
3. Каталітичне розкладання вуглеводнів та CO;
CVD (Chemical Vapor Deposition)- технології

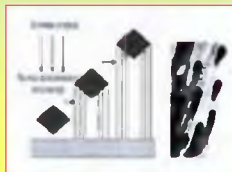


13

МЕХАНІЗМ ЗРОСТАННЯ ВНТ



Наночастинка металу виконує роль каталізатора при формуванні вуглецевої нанотрубки і визначає її розмір
(запозичено з сайту <http://students.chem.tue.nl/>).



14

ВІДЕО:
ВИРОСТАННЯ БАГАТОШАРОВОЇ
ВНТ

Q18 Growth

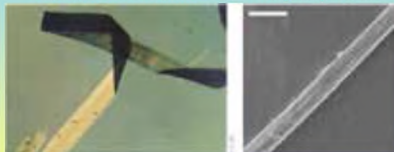
15

АГРЕГАТИ НАНОТРУБОК І НАНОВОЛОКОН

Упорядковане та хаотичне зростання на підкладках



Вигляд нановолокон в світловому мікроскопі

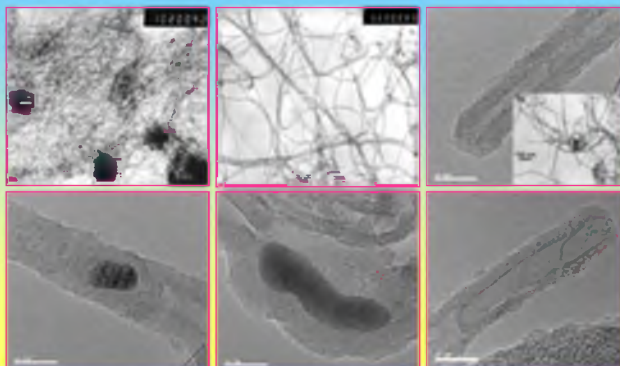


«Волосся нанорусапки»
(Хіміфак ІДУ ім. М.В. Ломоносова)



16

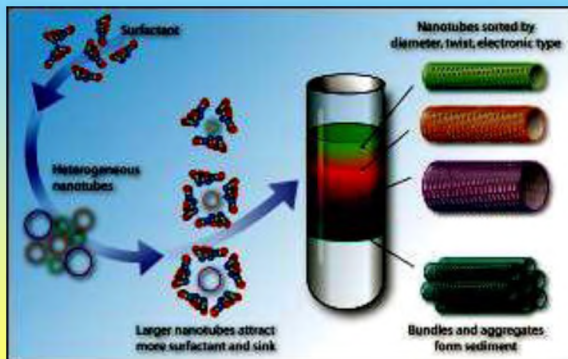
ТИПОВІ МІКРОФОТОГРАФІЇ БШ ВНТ (трансмійна електронна мікроскопія)



ОЧИСТКА ТА ЗБАГАЧЕННЯ ВНТ

- ❑ Демінералізація сильними кислотами и лугами;
- ❑ Термопрограмований відпал аморфного вуглецю;
- ❑ Термопрограмований пошаровий відпал багатoshарових нанотрубок (збагачення по дво- або одношарових трубках);
- ❑ Електролітичний відпал провідних трубок (збагачення по трубках з напівпровідниковою провідністю);
- ❑ Хімічне модифікування (збільшення розчинності трубок);
- ❑ Диспергація агрегатів до стійких суспензій (ультразвук и ПАР) і седиментаційне розділення (ультрацентрифуга) до індивідуальних нанотрубок.

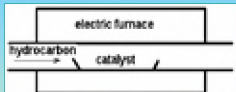
РОЗДІЛЕННЯ НАНОТРУБОК (ПАР, УЛЬТРАЗВУК, УЛЬТРАЦЕНТРИФУГА)



ПІЛОТНА УСТАНОВКА ОДЕРЖАННЯ ВНТ ЗА CVD-ТЕХНОЛОГІЄЮ

19

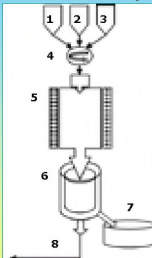
Установка синтезу ВНТ осадженням із газової фази при каталітичному розкладанні вуглеводню



Піроліза ацетилену, пропілену, етилену або пропан-бутану в реакторі об'ємом 30 л з продуктивністю до 1,5 кг БШ ВНТ за робочу зміну.
Одержані ВНТ відповідають нормам ТУ У 24.1-03291669-009:2009.

Установка приготування каталізатора для CVD-технології синтезу ВНТ:

1-3 – ємкості з сольовими розчинами; 4 – змішувач; 5 – піч; 6 – електрофільтр; 7 – приймач; 8 – потік перегрітого пару.

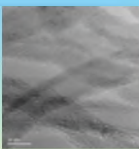
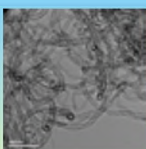
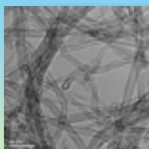


Отримання складних Fe-Al-Mo і Ni-Al-Mo каталізаторів для синтезу ВНТ аерозольним методом.

ХАРАКТЕРИСТИКИ СИНТЕЗОВАНИХ БШ ВНТ

(Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України)

20



1 2 3 4
ПЕМ БШ ВНТ, синтезованих на Fe-вмісних (1, 2) та Ni-вмісних (3, 4) каталізаторах.

Характеристики отриманих ВНТ:

- 1 – середній діаметр: 10 – 20 нм;
- 2 – питома поверхня: 200 – 500 м²/г;
- 3 – наслідна густина: 15 – 40 г/дм³;
- 4 – питомий електроопір при тиску 5 МПа: 0,01 – 0,015 Ом·см;
- 5 – температура 5% втрати маси очищеного та ушіяного матеріалу: 520 – 620 °С;
- 6 – вміст мінеральних домішок для неочищених: 6 – 20%, очищених: < 1%.

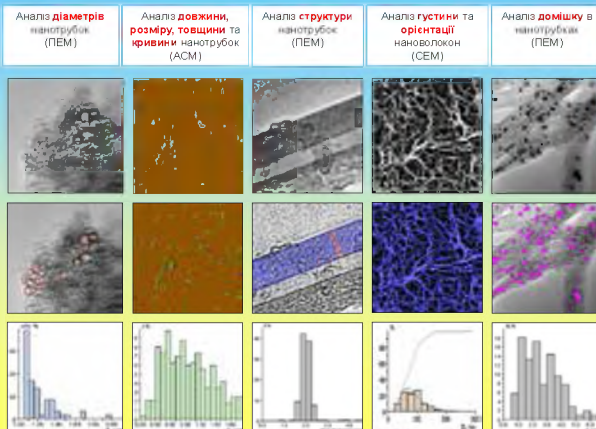
21

СТРУКТУРНИЙ ТА ЕЛЕМЕНТНИЙ АНАЛІЗ, ТЕРМОАНАЛІТИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

- ❑ **Рентгенівська дифрактометрія** (ефективна напівширина та розмір ВНТ, відстань між шарами) - **XD**
- ❑ **Раманівська спектроскопія** (наявність sp^2 -деформованої гібридизації для C-C зв'язків) - **RS**
- ❑ **Рентген-фотоелектронна спектроскопія** (енергетичний стан C-атомів і гетероатомів O, N, B, P, S та ін.) - **XPS**
- ❑ **Термопрограмована десорбційна мас-спектрометрія** (ідентифікація продуктів термодеструкції вуглецевого скелету та його периферичних частин) – **TPD MS**
- ❑ **Термогравіметрія** (термічні ефекти, значення втрати маси при окисленні у повітряному середовищі та фазові переходи) – **TG, DTG, DTA**

22

ЕЛЕКТРОННО-МІКРОСКОПІЧНИЙ АНАЛІЗ ВНТ



ХІМІЧНІ ТА БІОМЕДИЧНІ АСПЕКТИ ПОВЕРХНІ

23

- Фазові переходи (остеопороз, відкладення солей);
- Явища змочування та капілярності (еластичність судин);
- Флотація та дія ПАР (реологія біологічних рідин, тромбози);
- Адсорбційні процеси (афінна сорбція АГ-АТ, іонний обмін);
- Гетерогенний каталіз (ферментативні процеси);
- Мембранні процеси (клітинні мембрани);
- Електродні процеси (природа нервових імпульсів);
- Нанохімія (розмір 1-100 нм) (хімія вірусів, протеїнів та ін. біонанооб'єктів).



2007

Gerhard Ertl

Герхард Ертль (Німеччина) –
лауреат Нобелівської премії в області хімії за

дослідження хімічних процесів на твердих поверхнях

СТАТИСТИЧНА ФІЗИКА ПРО ПОВЕРХНЮ

24

Ефективність хімічних реакцій залежить від числа співударяння реагуючих частинок:

$$Z = K \left(\frac{d_1 + d_2}{2} \right) c_1 c_2 \sqrt{\frac{T(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}}$$

Z – число співударянь;

d_1, d_2 – діаметри частинок;

c_1, c_2 – концентрації частинок;

m_1, m_2 – маси частинок;

T – температура;

K – коефіцієнт пропорційності ($1,658 \cdot 10^{46}$).

K – у двовимірному просторі як мінімум в 3 рази вищий, ніж в тривимірному.

Таким чином, наявність міжфазної поверхні суттєво прискорює протікання об'ємних хімічних реакцій, тобто поверхня – вже є каталізатором

ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА ПРО ПОВЕРХНЮ

Повна внутрішня енергія системи складається з об'ємної енергії та поверхневої енергії:

$$E_{\Sigma} = E_V \cdot V + E_S \cdot S.$$

де: E_V – енергія одиниці об'єму, V – об'єм системи,
 E_S – енергія одиниці площі, S – площа поверхні системи.

$E_{\Sigma}/V = E_{\text{пит}}$ – питома енергія, $S/V = S_{\text{пит}}$ – питома поверхня.

$$E_{\text{пит}} = E_V + S_{\text{пит}} \cdot E_S;$$

$$S_{\text{пит}} \rightarrow 0, \quad E_{\text{пит}} \approx E_V;$$

$$S_{\text{пит}} \gg 0, \quad E_{\text{пит}} \approx S_{\text{пит}} \cdot E_S.$$

Таким чином, величина питомої ПОВЕРХНІ визначає реакційну здатність хімічних систем

Якою великою може бути питома поверхня ?

Для макрооб'єктів величина питомої поверхні зазвичай невелика, але зростає із збільшенням дисперсності.

1 г (1 см³) води

у вигляді кубика з ребром **1 см** має питому поверхню **~ 6 см²/г**;

у вигляді кубиків з ребром **1 нм** (туман) вона досягає **~ 6 м²/г**
 тобто як у 1 тони води;

а у вигляді нанокубиків (ребро **1 нм**) площа поверхні досягає **~ 6000 м²/г**,
 тобто площі футбольного поля.

В атомно-молекулярному стані речовини зникає грань між поняттями об'єму та поверхні (зникають фази та міжфазні границі).

Системи з високою питомою поверхнею - це:

	Пористі матеріали – тверді макротіла з розвинутою системою нанопор : силікагелі, цеоліти, активне вугілля, глини, активні оксиди металів та неметалів.
	Дисперсні матеріали – сукупність твердих частинок нанометрового розміру: метали, оксиди, рівновиди нановуглецю.

ОЦІНКА ГРАНИЧНОЇ ВЕЛИЧИНИ ПИТОМОЇ ПОВЕРХНІ ДЛЯ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ

27

СИНТЕТИЧНЕ АКТИВНЕ ВУГІЛЛЯ (САВ):

об'єм мікропор $V_{MI} = 1 \text{ см}^3/\text{г} = 10^{21} \text{ нм}^3/\text{г}$; радіус пори $R = 1 \text{ нм}$;
 об'єм одиначної пори $v \approx 4 \text{ нм}^3$; кількість пор $N = V_{MI}/v = 0,25 \cdot 10^{21}/\text{г}$; поверхня одиначної пори $s \approx 12 \text{ нм}^2 = 12 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2$;
 питома поверхня $S_{\text{пит}} = s \cdot N = 12 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2 \times 0,25 \cdot 10^{21}/\text{г} \approx \mathbf{3000 \text{ м}^2/\text{г}}$

ГРАФЕНОВИЙ КЛАСТЕР C_{96} (ГК):

маса одношарового кластера $M = 1176 \text{ а.о.м.}$ або $(\times 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г}) \approx 2 \cdot 10^{-21} \text{ г}$;
 діаметр круглого кластера $D = 2 \text{ нм}$; поверхня кластера (с двох боків) $s \approx 6 \text{ нм}^2 = 6 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2$;
 питома поверхня $S_{\text{пит}} = s/M = 6 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2 : 2 \cdot 10^{-21} \text{ г} \approx \mathbf{3000 \text{ м}^2/\text{г}}$

ФУЛЕРЕН C_{60} :

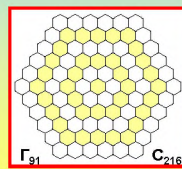
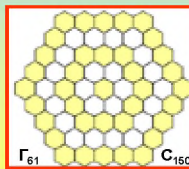
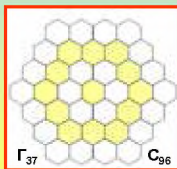
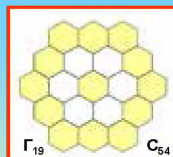
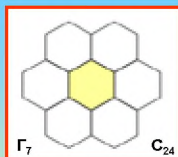
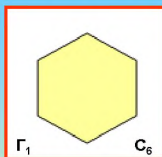
маса молекули фулерену $M = 720 \text{ а.о.м.}$ або $(\times 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г}) \approx 10^{-21} \text{ г}$;
 діаметр молекули $D = 1 \text{ нм}$; поверхня молекули $s \approx 3 \text{ нм}^2 = 3 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2$;
 питома поверхня $S_{\text{пит}} = s/M = 3 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2 : 10^{-21} \text{ г} \approx \mathbf{3000 \text{ м}^2/\text{г}}$

ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ (ВНТ):

діаметр $D = 1 \text{ нм}$; довжина $L = 100 \text{ нм}$; поверхня $s \approx 300 \text{ нм}^2 = 3 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2$;
 число атомів вуглецю ≈ 10000 ; маса $M \approx 120000 \text{ а.о.м.}$ або $\approx 2 \cdot 10^{-19} \text{ г}$; питома поверхня $S_{\text{пит}} = s/M = 3 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2 : 2 \cdot 10^{-19} \text{ г} \approx \mathbf{1500 \text{ м}^2/\text{г}}$, при доступності внутрішньої поверхні (відкриті трубки) $S_{\text{пит}} \approx \mathbf{3000 \text{ м}^2/\text{г}}$

ВУГЛЕЦЕВІ НАНОКЛАСТЕРИ ГЕКСАГОНАЛЬНОЇ ФОРМИ

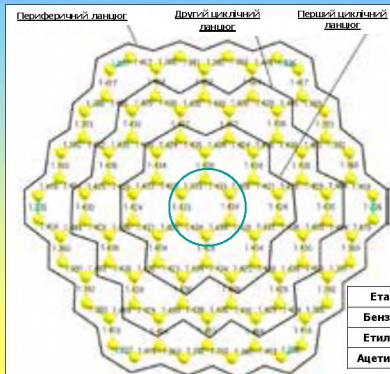
28



Метод квантовохімічних розрахунків:
 DFT (B3 LYP, 6-31G**)

ДОВЖИНА С-С ЗВ'ЯЗКІВ ДЛЯ РІВНОВАЖНОЇ КОНФІГУРАЦІЇ ОСНОВНОГО ЕЛЕКТРОННОГО СТАНУ НАНОКЛАСТЕРА C₉₆ (M=5)

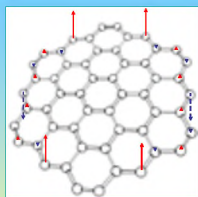
29



Етан	C - C	1,534 Å
Бензол	C - C	1,399 Å
Етилен	C = C	1,337 Å
Ацетилен	C ≡ C	1,212 Å

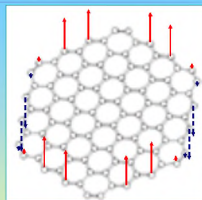
РОЗПОДІЛ СПІНОВОЇ ГУСТИНИ В НАНОКЛАСТЕРАХ: C₅₄ (а); C₉₆ (б); C₁₅₀ (в); C₂₁₆ (г)

30



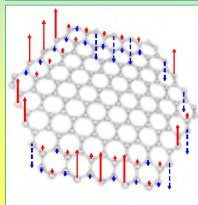
а)

M=3



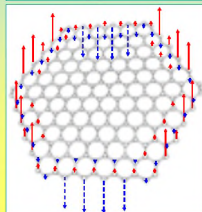
б)

M=5



в)

M=3

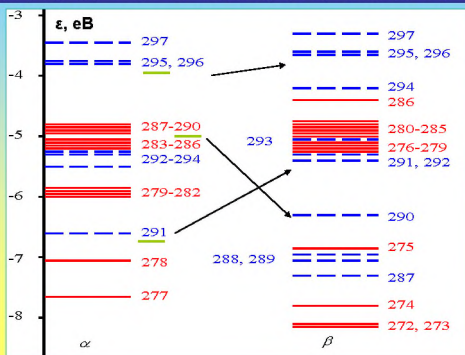


г)

M=5

31

**СХЕМА ОДНОЕЛЕКТРОННИХ ЕНЕРГЕТИЧНИХ РІВНЕЙ
α- та β-ПІДСИСТЕМ ОСНОВНОГО ЕНЕРГЕТИЧНОГО СТАНУ
НАНОКЛАСТЕРУ C₉₆**
(червоні лінії - зайняті МО; пунктирні сині – вакантні МО)



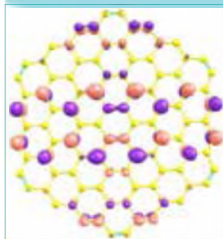
32

ПРОСТОРОВА ЛОКАЛІЗАЦІЯ ДЛЯ МО НАНОКЛАСТЕРУ C₉₆:
нижча вакантна МО, що розташована вище зайнятих (а);
вакантна МО, що розташована в енергетичному інтервалі зайнятих (б);
вища зайнята МО (в)

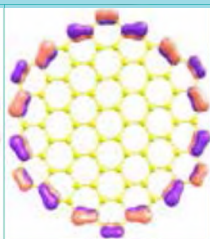
а)

б)

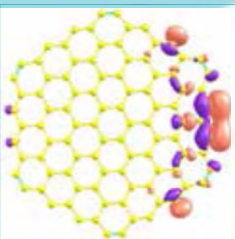
в)



НВМО α295



ВМО α291



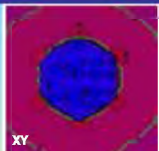
ВЗМО α290

33

**РОЗПОДІЛ ЕЛЕКТРОСТАТИЧНОГО ПОТЕНЦІАЛУ (кДж/моль) в
ПЛОЩИНАХ ВИХІДНОГО НАНОКЛАСТЕРА C_{96}
та НАНОКЛАСТЕРА з ОДНІЄЮ АТОМНОЮ ВАКАНСІЄЮ C_{96-1}**



C_{96} (M=5)



XY



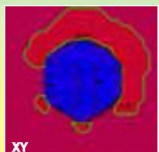
YZ



XZ



C_{96-1} (M=3)



XY



YZ



XZ



DFT (B3 LYP, 6-31G**))

34

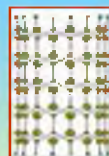
**РОЗПОДІЛ ЕЛЕКТРОСТАТИЧНОГО ПОТЕНЦІАЛУ
(кДж/моль) біля ПОРТІВ і СТІНОК ВУГЛЕЦЕВОЇ
НАНОТРУБКИ**

«крісло»

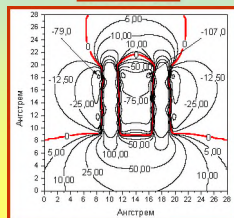
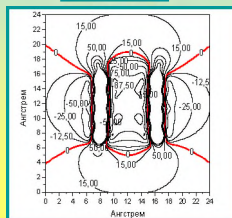


$1 \text{ eV} = 96,4$
кДж/моль

Розрахунки виконано
МХФ *ab initio*
(B3LYP, 6-31G**))

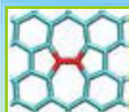


«зіг-заг»

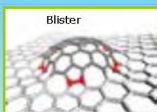


35

ТИПИ ДЕФЕКТІВ в sp^2 -ПЛАНАРНИХ КЛАСТЕРАХ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ



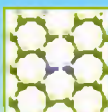
Деформація площини
5- або/та 7-членними кільцями



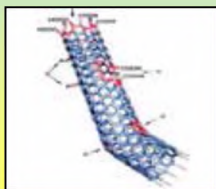
Моновакансія



Бівакансія



С-заміщення
(2 вуглецевих атоми
заміщені 2 атомами
нітрогеном)



Пошкодження та поверхніві групи



Зовнішня функціоналізація

36

ФАКТОРИ, ЩО ВИЗНАЧАЮТЬ РЕАКЦІЙНУ ЗДАТНІСТЬ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ

- ☐ Висока питома поверхня;
- ☐ Флуктуація електронної густини по π -системі sp^2 -графенових кластерів;
- ☐ Структурні дефекти, включаючи макрорадикали;
- ☐ Гетероатоми (B, N, O, S, P, Hal) в системі поліспряження;
- ☐ Функціональні групи різних типів.

НАПРЯМКИ НАШИХ ДОСЛІДЖЕНЬ:

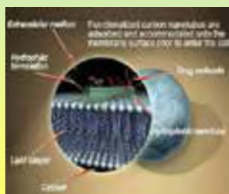
- Взаємодія з клітинами живих організмів (біосумісність, цитотоксичність).
- Каталітичні властивості у порівнянні з ферментами (ензімоподібні властивості);

ТОКСИКОЛОГІЯ ВНТ

ВІДПОВІДЬ ОРГАНІЗМУ, ОРГАНА ЧИ ТКАНИНИ НА ДІЮ НАНОЧАСТИНКИ ЯК
ВОРОЖОГО (УРАЖАЮЧОГО) АГЕНТА

ФАКТОРИ, ЩО ЗДАТНІ ПРИВЕСТИ ДО УРАЖЕНЬ В КЛІТИНАХ ТКАНИН, ОРГАНІВ І В ОРГАНІЗМІ В ЦІЛОМУ:

- ❑ Високий показник питомої поверхні (тобто відношення площі частинки до її маси) забезпечує велику площу контакту з клітинними мембранами та обумовлює ефективну адсорбцію речовин і впливає на їх транспорт.
- ❑ Високий показник терміну утримання (низька мобільність в тканинах, довгий час виведення з організму): більше час контакту - більше уражень.
- ❑ Високий індекс реакційної здатності: реакційна здатність пов'язана з показником питомої поверхні, неоднорідністю (дефектністю) матеріалу, а також його хімічною чистотою (наприклад, наявністю наночастинок токсичних металів).



Способи проникнення вуглецевих нанотрубок в клітину:

- Прокол (розрив) мембрани
- Просочування крізь біліпідний шар мембрани
- Ендоцитоз (втягування клітиною)

ШЛЯХИ ПРОНИКНЕННЯ ВНТ В ОРГАНІЗМ ЛЮДИНИ ТА ТВАРИН

- ❑ При диханні (контакт із слизовою та тканиною легень)
- ❑ Контакт зі шкіряним покривом
- ❑ З їжею та водою
- ❑ Обумовлене введення під шкіру, в ШКТ та в кров

39

ЛЕГЕНЕВА ТОКСИЧНІСТЬ ВНТ

Автори	Матеріал	Експериментальні тварини, метод введення	Результат
Huczko, 2001	Неочищені ВНТ (дугорозрядна сублімація графітового електроду на Ni/Co-каталізаторі)	Гвінейські свинки, інтрахеально, 25 мг в 0,5 мл р-ну NaCl з добавкою ПАР	Бронхоалвеолярне промивання не дало підстав стверджувати щодо виявлення патологічних відхилень
Huczko, 2005	Багатощарові ВНТ (CVD та електродугове одержання за технологією <i>Pyrograf</i>)	Гвінейські свинки, інтрахеально, 25 мг в 0,5 мл р-ну NaCl з добавкою ПАР	Очевидне проявлення легеневої токсичності – підсилення проліферативної активності альвеолярних макрофагів (крім зразка <i>Pyrograf</i>)
Lam et al, 2004	Три типи ВНТ: NiPco на Fe-каталізаторі (неочищені та чисті), електродугувий розряд на Ni-каталізаторі	Миші, інтрахеально, крапельно, 0,1 і 0,5 мг в 0,05 мл сироватки крові	Гістологія через 7 і 90 днів показала пошкодження легень (інтерстиціальні грануломаси) для всіх ВНТ (більше всіх – Ni-ВНТ)
Warheit et al, 2004	Неочищені ВНТ (дугорозрядна сублімація графітового електроду на Ni/Co-каталізаторі)	Щури, інтрахеально, крапельно, 1-5 мг/кг на фосфатному буфері	Бронхотрахеальне промивання, гістологія через 24 год, 1 тиждень, 1 і 3 місяці. Тимчасові запалення, грануломаси не розвивалися після 1 місяця; незначна токсичність
Muller, 2004	Багатощарові ВНТ (очищені)	Щури, інтрахеально, крапельно, 0,5; 2 і 5 мг	Запалення спостерігалися протягом 60 днів; персистенція (виведення) швидше у більш коротких трубках
Shvedova, 2005	Багатощарові ВНТ: NiPco на Fe-каталізаторі (чистота 99%)	Щури, аерозольно, 10, 20 і 40 мг/тварина	Гострі запалення, гранульоми особливо на агрегатах >500 нм, дифузний інтерстиціальний фіброз і ущільнення стінок альвеол

40

ВНТ ЯК ПОДРАЗНИК ШКІРИ

Автори	Метод тестування	Результат
Huczko, Lange, 2006	Дерматологічний тест - шматочки фільтрувального паперу, змочені водним р-ном ВНТ, прикладали до шкіри людей-волонтерів; спостерігали 96 год. Тест на очах кролів в модифікації <i>Draize</i> – водний р-н ВНТ; спостерігали 72 год.	Обидва тести показали відсутність подразнень. Висновок: ніяких застережень при роботі з ВНТ не потрібно.

ЦИТОТОКСИЧНІСТЬ ВНТ

41

Автори	Матеріал	Тип клітини	Результат
Shvedova, 2003	Одношарові ВНТ, Fe-каталізатор	Кератиноцити людини (HaCaT) – покладали в р-н з конц. 0,06-0,24 мг/мл ВНТ, контакт 8 год	Прискорений окисдаційний стрес (зростання кількості вільних радикалів і пероксидів, виснаження загальних антиоксидантних резервів, втрати у життєздатності клітин та морфологічні зміни)
Shvedova, 2005	Багатошарові ВНТ, (CVD-метод), очищені	Кератиноцити людини (HEK) – покладали в р-н з конц. 0,1-0,4 мг/мл ВНТ, контакт до 48 год	Продукціювання передапального цитокіну (IL-1), зменшення життєздатності клітин в залежності від часу і дози
Muller, 2005	Багатошарові ВНТ, очищені	Перітонеальні і альвеолярні макрофаги – інкубація в р-н з конц. 20, 50 і 100 мг/мл ВНТ, контакт 24 год	Виник лактатдегідрогенази і запального цитокіну (МРНК білку TNF-7)
Jia et al, 2005	Одно- та багатошарові ВНТ (дуговий розряд, CVD), очищені	Альвеолярні макрофаги – р-н ВНТ, модифікований дозований режим контакту з конц. 1,4-22,6 мг/см ² , 6 год	Зменшення життєздатності клітин і послаблення к функціональної здатності
Cui et al, 2005	Одношарові ВНТ	Клітини ембріональної нирки людини (HEK 293) – покладали в р-н з конц. 0,78-200 мг/мл	Індукція апоптозу та зменшення здатності до адгезії, зменшення клітинної проліферації (за експресією відповідних генів)
Tamura et al, 2006	ВНТ очищені	Нейтрофіли крові людини – контакт з р-ном ВНТ протягом 1 год	Збільшення продукції супероксидних аніон-радикалів і запального цитокіну (TNF-7), зниження життєздатності клітин

БІОСУМІСНІСТЬ ВНТ (з клітинами)

42

Автори	Матеріал	Тип клітин	Результат
McKenzie et al, 2003	Багатошарові ВНТ, кислот, різних діаметрів	Астроцити (клітини, що відповідають за відновлення пошкоджень нервової тканини) – контакт з поверхню ВНТ	Нормальна проліферація, адгезія та функціональна активність на трубках, особливо з діаметром менше 100 нм.
Muller, 2005	Наноккомпозити поліуретан/ВНТ, (CVD, очищені)	Астроцити, аксони шнурів – контакт з поліуретан/ВНТ наноккомпозитами	Зменшення адгезії астроцитів, затримка росту аксонів. Цитотоксичність відсутня
Muller, 2005	Багатошарові ВНТ, очищені та хім. модифіковані.	Нейрони – посів на ВНТ, спостереження 4 дні	Локалізація на нанотрубках, проліферація аксонів. Цитотоксичність відсутня
Elias, 2002	ВНТ-вмісні протезні матеріали	Остеобласти – посів на ВНТ	Зростання проліферації остеобластів, зростання лужної фосфатази, відсутність цитотоксичності
Price et al, 2005	ПУ/ВНТ- наноккомпозити	Остеобласти, хондроцити, фібробласти, гладком'язеві клітини – контакт з ПУ/ВНТ	Зростання адгезії остеобластів, послаблення адгезії інших клітин, відсутність цитотоксичності
Supronowicz et al, 2006	ПІУ/ВНТ- наноккомпозити	Остеобласти – контакт з наноккомпозитами, дія електричного струму	Зростання проліферації остеобластів, відсутність цитотоксичності
Correa-Duarte et al, 2006	Багатошарові ВНТ, окислені	Фібробласти мишей (L929) – посів на ВНТ, спостереження 7 днів	Утворення ізоляваних клітин, об'єднання через 7 днів, відсутність цитотоксичності
Pantariotto, Kostarelos, 2004	Вертикально орієнтовані ВНТ з іммобілізованою ДНК	Клітини яєчника китайського хом'яка – центрифугування та пресування	Частина клітин загинула, однак цитотоксичного ефекту не відмічено

БІОСУМІСНІСТЬ ВНТ (інші дані)

Автори	Матеріал	Об'єкти	Результат
Chen et al, 2001, Naguib et al, 2002	Одношарові ВНТ	Моноклональні антитіла, специфічні до C ₆₀	Зв'язування антитіл з ВНТ. Адсорбція полі-L-лізину підсилює зв'язування антитіл з білками. Можливість створення покритих антитілами клітинних зондів і переносників для доставки ліків. Є потенційний ризик ВНТ для організму у формі гіперчутливості та алергічних реакцій
Park et al, 2005	Одношарові ВНТ (CVD, ел./дуга, очищені)	Іонні канали в клітинах ссавців – яєчник китайського хом'яка (CHO)	ВНТ є блокаторами кальцієвих каналів, чітка залежність від дози трубок при відсутності електрохімічної взаємодії трубок з каналами
Kostarelos, Bianco 2005	Одно- та багатшарові ВНТ, водорозчинні	Кров та органи мишей при інтравенозному введенні суспензій	ВНТ виводяться з сечею, не затримуються в серці, печінці, селезінці, що свідчить про низьку токсичність трубок.

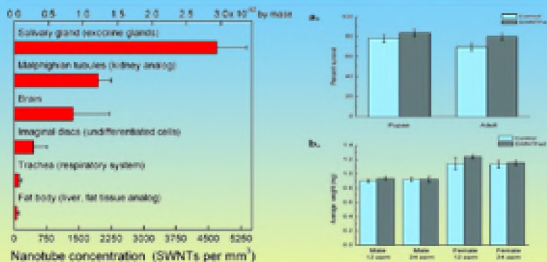
**БІОСУМІСНІСТЬ та БІОАКТИВНІСТЬ
ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ ВНТ**

Автори	Матеріал	Результат
Smart et al, 2006	ОШ ВНТ + короткий пептид вірусу мишей (FMDV), 1,3- дипольне циклоприєднання	Конформація пептиду була визначальною та визнавалась моно- і поліклональними антитілами, тому функціоналізовані ВНТ індукували специфічну відповідь антитіл <i>in vivo</i> . На чисті ВНТ імунної відповіді не було, що відкриває можливість використання їх для доставки ліків
Pantaratot et al, 2004	ОШ ВНТ + пептидний фрагмент білку G _s (α), 1,3-дипольне циклоприєднання	Спостерігалась транслокація через мембрани клітин людини 3T6. Комплекс проявляє себе як проникаючий пептид, може дістатися ядра клітини і накопичується в цитоплазмі. Токсичність в концентрації до 10 мМоль відсутня, а вище – спричиняє загибель клітини
Kam et al, 2005	ОШ ВНТ + стрептавідин; + РНК; + цитохром С	Захоплення кон'югатів пролейкемійними клітинами і Т-лімфоцитами за механізмом ендоситуозу. Цитотоксичних ефектів не спостерігалось при ефективній дії ліків
Cherukuri et al, 2006	ОШ ВНТ	Захоплення клітинами J774 (подібні до макрофагів) мишей до 50% ВНТ, однак протягом години перетравлення ВНТ не спостерігалось, при цьому не було цитотоксичного ефекту від ВНТ, зв'язаного з хронічними запаленнями

ТОКСИЧНА ДІЯ ВНТ НА ОТОЧУЮЧЕ СЕРЕДОВИЩЕ

Автори	Об'єкти	Результат
Walter et al, 2005	Абсорбція БШ ВНТ у земляних і водяних хребців – контроль за допомогою радіоактивних міток ^{14}C	До 75% ВНТ приєднувались протягом 15 хв., більш 80% - протягом 6 год. Захоплення ВНТ було незворотним – тільки 0,5% ВНТ вивільнилось протягом 12 год.
Cherukuri et al, 2007	Розподіл ОШ ВНТ в органах дрозеділ при добавленні трубок в їжу до 16 ppm – контроль флуоресцентним методом в ближній ІЧ-області	Життєздатність дрозеділ статистично не змінилась. В органи увійшло близько 0,1% з'їдених нанотрубок. В основному – залози зовнішньої секреції, вивідний тубус (аналог нирок), мозок, сліди в дихальній системі, жировій тканині та ін.

Розподіл ОШ ВНТ в органах та оцінка біосумісності на *Drosophila*



Життєздатність та зростання дрозеділ, що жили на ВНТ.

(а) Порівняння показників виживаності на стадіях личинок та дорослих мух-дрозеділ, що харчувалася протягом личинкового періоду виключно дріжджовою пастою, що містить ВНТ (9 ppm) або на контрольній пасті. Кожна група містила 10 партій з 20 личинок.

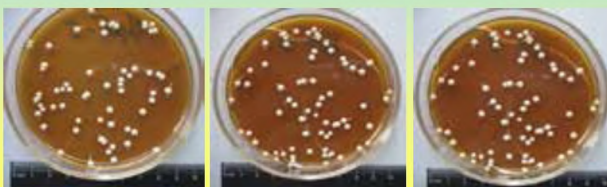
(б) Середня вага новоз'явлених мух, що харчувалися протягом личинкового періоду виключно контрольною дріжджовою пастою або дріжджовою пастою з однією з двох концентрацій ВНТ (12 або 24 ppm). Мух заважували партіями по 10. Відмінності даних щодо приросту ваги для чоловічих та жіночих осіб практично відсутні.

ВПЛИВ ВНТ НА ЗРОСТАННЯ ДРІЖДЖЕВИХ КЛІТИН

47



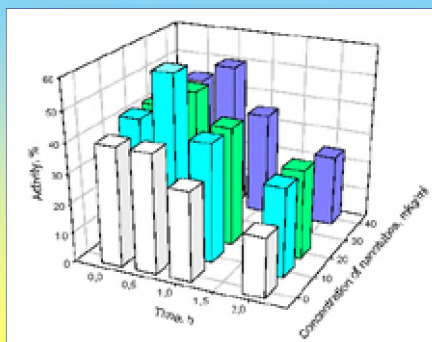
Зростання колоній (контроль)



Зростання колоній в присутності суспензії ВНТ в живильному середовищі

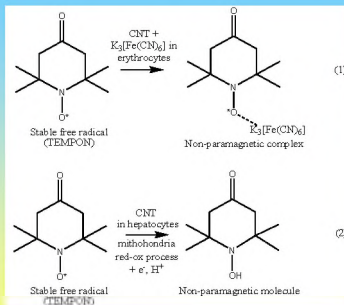
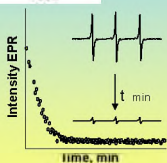
Активация (рухомість і термін життя) сперматозоїдів в присутності суспензій ВНТ різної концентрації

48



Способи деградації нітросильних радикалів

49



□ M.T. Kartel et al. *Carbon Nanotubes: Biotoxicity and Biodefence* // **Biodefence**, NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology / Springer Science, 2011, 11-22.

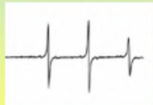
□ M.T. Kartel et al. *Mechanisms of the cytotoxicity of carbon nanotubes* // **Chem. Phys. Technol. Surface**, 2011, V.2, N.2, 182-189.

ЕПР-спектри спінового зонду в цитозолі еритроцитів донорської крові після інкубації (2 доби, 6 °C) з суспензіями вуглецевих нанотрубок різної концентрації

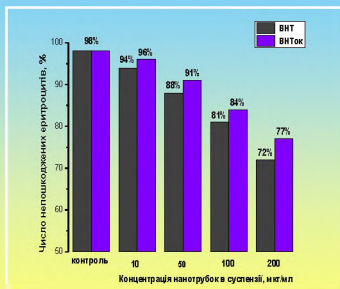
50



10 мкг/мл БНТ



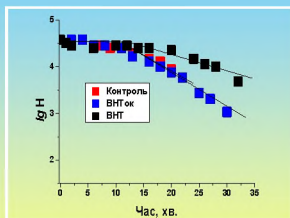
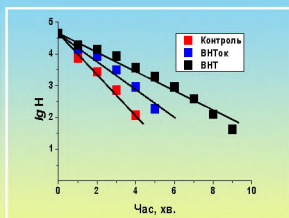
200 мкг/мл БНТ



Вплив концентрації звичайних і окислених нанотрубок в суспензіях, що контактують з еритроцитами, на інтенсивність спектру ЕПР спінового зонду (нітросильних радикалів)

51

**Дія ВНТ на відновлювальну активність мітохондрій в
гомогенатах нирок і серця щурів**
(інкубація з суспензією нанотрубок, концентрація 200 мкг/мл)



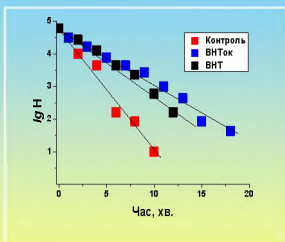
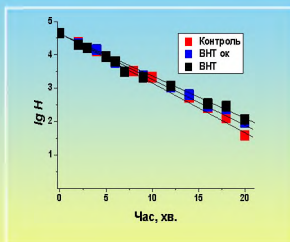
Рівняння лінійної апроксимації та коефіцієнти регресії:

$$\begin{aligned} \lg H &= 4.64 - 0.642 t \quad (R^2 = 0.992) \\ \lg H &= 4.64 - 0.420 t \quad (R^2 = 0.968) \\ \lg H &= 4.64 - 0.266 t \quad (R^2 = 0.963) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lg H &= 4.57 - 0.064 t \quad (R^2 = 0.974) \\ \lg H &= 4.57 - 0.064 t \quad (R^2 = 0.936) \\ \lg H &= 4.57 - 0.033 t \quad (R^2 = 0.948) \end{aligned}$$

52

**Дія ВНТ на відновлювальну активність мітохондрій в
гомогенатах легень та печінки щурів**
(інкубація з суспензією нанотрубок, концентрація 200 мкг/мл)



Рівняння лінійної апроксимації та коефіцієнти регресії:

$$\begin{aligned} \lg H &= 4.65 - 0.144 t \quad (R^2 = 0.991) \\ \lg H &= 4.65 - 0.132 t \quad (R^2 = 0.993) \\ \lg H &= 4.65 - 0.122 t \quad (R^2 = 0.992) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lg H &= 4.78 - 0.378 t \quad (R^2 = 0.934) \\ \lg H &= 4.78 - 0.174 t \quad (R^2 = 0.974) \\ \lg H &= 4.78 - 0.201 t \quad (R^2 = 0.981) \end{aligned}$$

53

Оцінка токсичності ВНТ до клітин різних органів

Орган	Кінетичний коефіцієнт деградації вільних радикалів, k , хв. ⁻¹			Токсичність, Т, % (відносно контролю)**	
	Контроль	ВНТ	ВНТок	ВНТ	ВНТок
Нирки	0.642	0.266	0.420	58.6	34.4
Серце*	0.064	0.033	0.064	49.2	0
Легені	0.144	0.122	0.132	15.5	8.3
Печінка	0.378	0.201	0.174	46.8	53.9

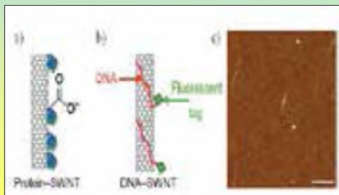
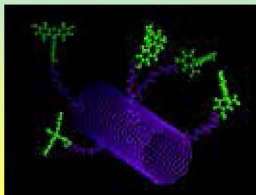
* Після 10 хв. контакту гомогената з суспензією

** Під токсичністю розуміють рівень зниження активності мітохондрій
 $T = (k_{\text{МК}} - k_{\text{ВНТ}}) / k_{\text{МК}} \times 100\%$

54

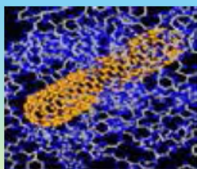
ТРАНСПОРТ ОБ'ЄКТОВ В КЛІТИНУ ЗА ДОПОМОГОЮ ВНТ (в цитоплазму та в ядро)

- **Транспорт ліків** (антибіотик амфотеріцин В)
- **Транспорт вакцин** (пептид вірусу " foot-and-mouth disease virus ")
- **Транспорт білків** (стрептавідин, фібриноген, протеїн А, еритропоєтин, аполіпопротеїн)
- **Транспорт нуклеїнових кислот**



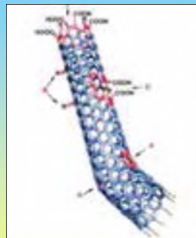
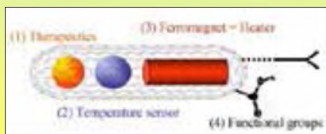
55

МОЖЛИВОСТІ МЕДИЧНОГО ВИКОРИСТАННЯ ВНТ



Нанокompозити з полімерами та сплавами (протезування)

Внутрішня функціоналізація

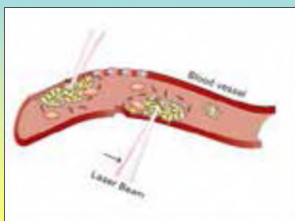


Зовнішня функціоналізація

56

ВНТ ЯК КІЛЕРИ РАКОВИХ КЛІТИН

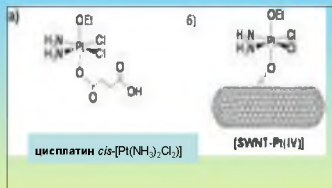
- > НАНОБОМБИ (близьке ІЧ-світло)
- > ГІПЕРТЕРМІЯ (близьке ІЧ-світло)
- > ДОСТАВКА радіоіотопів, цитохрому С, цитостатиків та ін.
(фолієва кислота – забезпечує селективність зустрічі ВНТ з раковини клітинами)



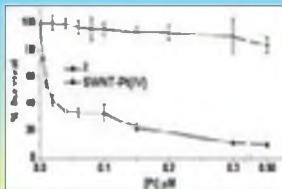
Знищення ракових клітин в судинах крові з застосуванням ВНТ при освітленні близьким ІЧ-світлом
(за даними *B. Panchapakesan, University of Delaware, USA*)

57

ПРОТИРАКОВІ ПРЕПАРАТИ НА ОСНОВІ ПЛАТИНИ



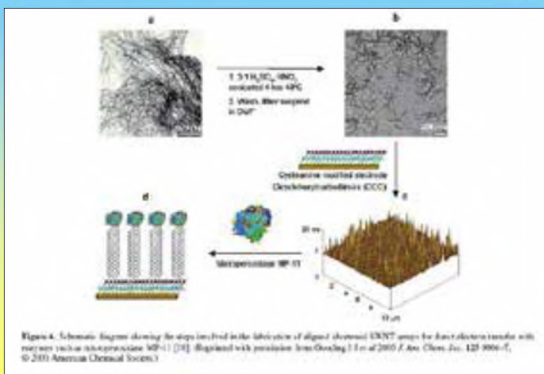
- а) Комплекс Pt (IV),
б) комплекс Pt (IV) ковалентно зв'язаний з ОШ ВНТ.



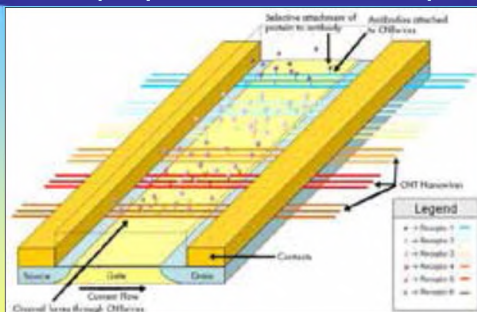
Життєздатність клітин пухлини (%) при четириденній дії вільного комплексу Pt (IV) та аналогічного комплексу, приєднаного до ОШ ВНТ.

58

НАНОСЕНСОРИ (вертикальна орієнтація ВНТ на електроді)



НАНОСЕНСори (використання ВНТ волокон або сіток)



Приєднання антитіл до сіток з ВНТ дозволяє створити наносенсиори. При зв'язуванні антитіл з відповідним антигеном (наприклад, специфічний протеїн ракової клітини) змінюється провідність ниток з ВНТ, що фіксується за силою струму між електродами.

(За даними B. Panchapakesan, University of Delaware, USA)

60

ФЕРМЕНТИ (біологічні каталізатори білкової природи з металокомплексними центрами)

ОКСИДРЕДУКТАЗИ <i>окислювально-відновлювальні реакції</i> Каталаза, редуктаза, суперексиддисмутаза, гідрогеназа, дегідрогеназа, оксидаза, пероксидаза та ін.	ТРАНСФЕРАЗИ <i>перенос груп атомів з однієї молекули до іншої</i> Амінотрансфераза, глікогенфосфорилаза, полімераза та ін.	ІЗОМЕРАЗИ (МУТАЗИ) <i>ізомеризація молекул</i> Раценаза, епімераза, цис-транс-ізомераза, ферменти інших класів, діючих всередині макромолекул
ГІДРОЛАЗИ <i>Гідроліз зв'язків між Карбонем і гетероатомами</i> Амілаза, ліпаза, уреаза, інвертаза, уріказа, глікозидаза, пептидаза, естераза, пепсин, трипсин, хімотрипсин, фосфатаза, фосфоліпаза, лізоцим, рибонуклеаза та ін.	ЛІАЗИ <i>Негідролітичне відщеплення атомів або груп з утворенням подвійних зв'язків та зворотні реакції приєднання по них</i> Альдолази, ферменти гліколізу та бродіння	ЛІГАЗИ (СИНТЕТАЗИ) <i>приєднання молекул, спряжене з розщепленням пірофосфатного зв'язку нуклеозидтрифосфата в молекулі АТФ або ін.</i> Синтетази білків, РНК, полісахаридів, ліпопротеїдів, глікопротеїнів, ліпополісахаридів

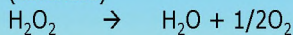
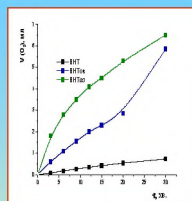
ФЕРМЕНТАТИВНІ РЕАКЦІЇ:



ММ 250 000

Клас оксидоредуктаз

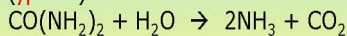
(каталаза)

Пероксид
водню

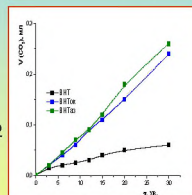
ММ 480 000

Клас гідролаз

(уреаза)



Сечовина



Стрічкова модель

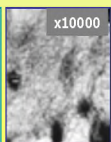


x10000

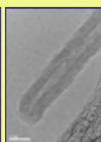


HR TEM

5 nm



x10000



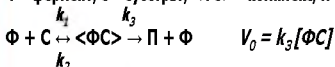
Синтетичне активне вугілля (СAB)

Багатошарові вуглецеві нанотрубки (БШ ВНТ)

КІНЕТИКА ФЕРМЕНТАТИВНИХ РЕАКЦІЙ

Особливість – нелінійна залежність швидкості від концентрації субстрату;

Φ – фермент, C – субстрат, $\langle \Phi C \rangle$ – комплекс, P – продукт.



В стаціонарних умовах, коли $[C] \gg [\Phi]$ і $[\Phi C] = \text{const}$:

$$V = (k_3 [\Phi]_0 [C]_0) / (K_M + [C]_0); \quad K_M = (k_2 + k_3) / k_1 - \text{константа Міхаеліса при } [C]_0 \gg K_M; \quad V = V_{\text{макс}} = k_3 [\Phi]_0$$

$$K_M = [C] \cdot [(V_{\text{макс}} / V_0) - 1] - \text{рівняння Міхаеліса – Ментен}$$

$$K_{dis} = k_2 / k_1 - \text{константа дисоціації } \langle \Phi C \rangle - \text{комплексу.}$$

При $k_2 \gg k_3$, $K_M \approx K_{dis}$;

$1/K_{dis} = K_{aff}$ – константа спорідненості ферменту до субстрату, тобто активність ферменту.

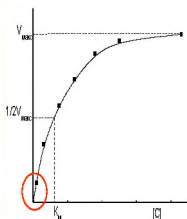
Характеристичними величинами для оцінки активності ферменту є:

K_M (константа Міхаеліса - концентрація субстрату, при якій швидкість реакції дорівнює половині від максимальної)

або $K_{aff} \approx 1/K_M$ (константа спорідненості – величина зворотна константі Міхаеліса)

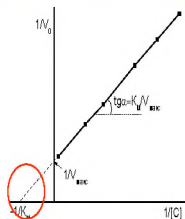
Рівняння Міхаеліса – Ментен

$$K_M = [C] \cdot [(V_{\text{макс}} / V_0) - 1]$$



Рівняння Лайнуївера і Берка

$$1/V_0 = (K_M / V_{\text{макс}}) \cdot (1/[C]) + 1/V_{\text{макс}}$$



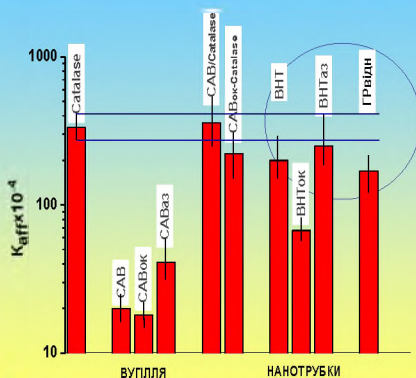
Константи Міхаеліса з каталазної активності, ммоль/л

Зразок	pH			
	4,7	5,95	6,95	7,95
Каталаза	28	26	27	39
СAB	264	575	594	593
СAB _{OK}	340	620	629	698
СAB _{A3}	145	204	149	466
СAB/каталаза	20	40	30	23
СAB _{OK} -каталаза	55	60	30	35
ВНТ	60	50	49	41
ВНТ _{OK}	144	150	151	157
ВНТ _{A3}	55	46	42	19
ГР _{восст.}	48	80	37	71

$$K_M < 100 \text{ ммоль/л}$$

КАТАЛАЗНА АКТИВНІСТЬ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

Каталізатор	K_M , ммоль/л
Каталаза	30 ± 5
СAB	510 ± 160
СAB _{OK}	570 ± 180
СAB _{A3}	240 ± 160
СAB/каталаза	30 ± 10
СAB _{OK} -каталаза	45 ± 15
ВНТ	50 ± 10
ВНТ _{OK}	150 ± 10
ВНТ _{A3}	40 ± 20
ГР _{відн.}	60 ± 20



$$K_{aff} = 1/K_M$$



65

Константи Міхаеліса з уреазної активності, ммоль/л

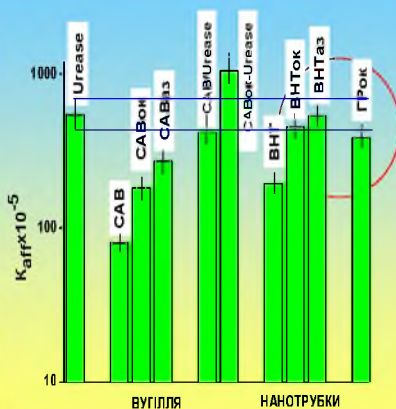
Зразок	pH			
	6,2	6,8	7,2	7,8
Уреаза	163	174	206	193
САВ	1102	1177	1393	1305
САВ _{ОК}	487	519	615	576
САВ _{А3}	324	346	410	384
САВ/уреаза	213	226	268	251
САВ _{ОК} -уреаза	84	90	106	99
ВНТ	494	528	500	541
ВНТ _{ОК}	269	221	172	221
ВНТ _{А3}	238	147	157	205
ГР _{ОК}	275	239	275	246

 $K_M < 300 \text{ ммоль/л}$

66

УРЕАЗНА АКТИВНІСТЬ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

Каталізатор	K_M , ммоль/л
Уреаза	185 ± 20
САВ	1240 ± 150
САВ _{ПК}	550 ± 65
САВ _{А3}	370 ± 45
САВ/уреаза	240 ± 30
САВ _{ПК} -уреаза	95 ± 10
ВНТ	520 ± 25
ВНТ _{ПК}	220 ± 50
ВНТ _{А3}	185 ± 45
ГР _{ОК}	260 ± 20



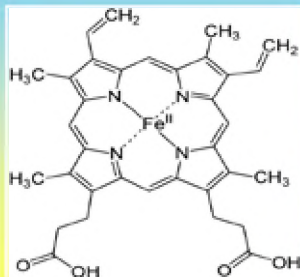
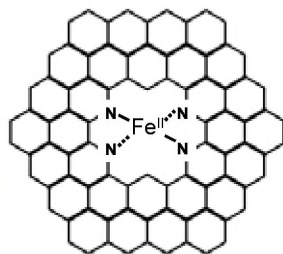
$$K_{aff} = 1/K_M$$



67

МЕТАЛОКОМПЛЕКСНІ ЦЕНТРИ - КОФЕРМЕНТИ

Гем в гемоглобіні

Гем на основі азотовмісного вуглецевого нанокластера C₉₆₋₆

68

ПІДСУМКИ:

- Активність ВНТ визначається передусім їх високою питомою поверхнею, особливою електронною структурою (π -система) графенових кластерів, вмістом в них дефектів, наявністю гетероатомів та функціональних груп.
- На часі необхідність розробки більш прогресивних методів одержання вуглецевих нанотрубок різного типу, що включає підвищений вихід, ефективні способи сепарації, очищення та спрямованої модифікації.
- Враховуючи різноманітність властивостей ВНТ в залежності від їх будови, структури та модифікації потрібен систематичний підхід до визначення токсичності і біосумісності, тобто розвиток нанотоксикології та наномедицини на новому рівні знань.
- ВНТ та інші споріднені вуглецеві наноматеріали є об'єктами новітніх технологій для матеріалознавства (створення композиційних матеріалів), фізики (напівпровідникові матеріали, вироби для електроніки та фотоніки), хімії і хімічної технології (нові адсорбенти та каталізатори), біології та медицини (біосенсиори, штучні ферменти, засоби адресної доставки ліків, вектори генної інженерії) тощо.



Інститут хімії поверхні імені академіка О.О. Чуйка НАН України
<https://www.isc.gov.ua>

Дякую за увагу !
Thank you for attention !

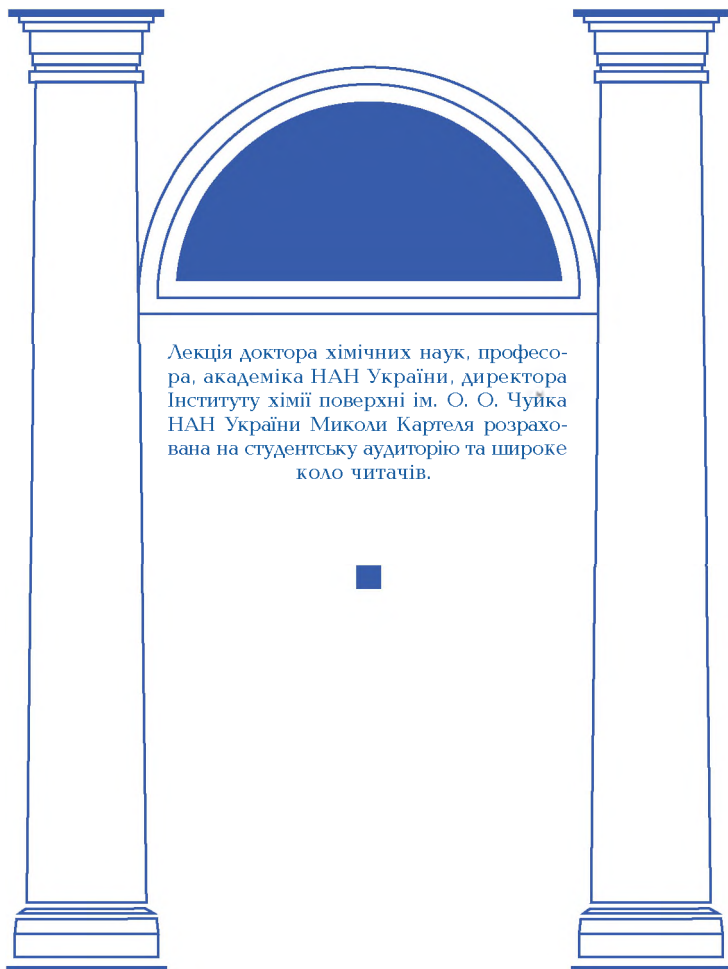
Запрошуємо до Інституту молодих спеціалістів (бакалаврів, магістрів) займатися цікавою науковою роботою, а також до вступу в аспірантуру та докторантуру) !

Науково-популярне видання

МИКОЛА КАРТЕЛЬ

СУЧАСНИЙ СВІТ
НАНО-КАРБОНУ:
поверхня вуглецевих
 sp^2 -наноструктур як фактор
їх реакційної здатності

*Електронне видання
в авторській редакції*



Лекція доктора хімічних наук, професора, академіка НАН України, директора Інституту хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України Миколи Картеля розрахована на студентську аудиторію та широке коло читачів.

