

CHEMICZNA MODYFIKACJA NANOPROSZKÓW DIAMENTOWYCH OTRZYMYWANYCH METODĄ DETONACYJNĄ

CHEMICAL MODIFICATION OF NANODIAMOND
POWDERS PRODUCED BY DETONATION METHOD

Kinga Adach¹, Janusz Skolimowski², Katarzyna Mitura³

¹*Institut Inżynierii Materiałowej, Zakład Inżynierii Biomedycznej,
Wydział Mechaniczny, Politechnika Łódzka*

ul. Stefanowskiego 1/15, 90-924 Łódź, e-mail: kingasub@wp.pl

²*Katedra Chemii Organicznej, Wydział Chemii Uniwersytetu Łódzkiego,
ul. Tamka 12, 91-403 Łódź*

e-mail: jskolim@uni.lodz.pl

³*Institut Technologii i Edukacji, Wydział Mechaniczny, Politechnika Koszalińska, ul.
Śniadeckich 2, 75-453 Koszalin*
e-mail: mitura.katarzyna@gmail.com

Abstract

Wprowadzenie

1. Nanoproszki diamentowe – diament w nanoskali
2. Właściwości fizykochemiczne nanoproszków diamentowych
3. Modyfikacje chemiczne nanodiamentów
 - 3.1. Metody chemicznego oczyszczania powierzchni nanodiamentów
 - 3.2. Funkcjonalizacja grupami hydroksylowymi – reakcja Fentona
 - 3.3. Funkcjonalizacja grupami karboksylowymi – wprowadzanie wiązań amidowych i estrowych
4. Inne metody kowalencyjnej funkcjonalizacji
5. Właściwości biologiczne nanodiamentów

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



mgr Kinga Adach urodziła się w listopadzie 1986 roku. Studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego w Katedrze Chemii Organicznej ukończyła w roku 2010. Tematem pracy magisterskiej prowadzonej pod kierunkiem dr Janusza Skolimowskiego był: *Nitroksyl HNO/NO^- właściwości, otrzymanie oraz synteza związków generujących nitroksyl*. W 2011 roku rozpoczęła studia doktoranckie na Wydziale Mechanicznym Politechniki Łódzkiej w Instytucie Inżynierii Biomedycznej. Obecnie prowadzi badania nad chemiczną modyfikacją proszków nanodiamentowych, który jest tematem rozprawy doktorskiej.



Dr Janusz Skolimowski, starszy wykładowca w Katedrze Chemii Organicznej Uniwersytetu Łódzkiego. Dorobek naukowy obejmuje liczne publikacje w czasopismach międzynarodowych (50), komunikaty na konferencjach krajowych i zagranicznych (85), patenty (6), współautorstwo 2 rozdziałów w monografii. Zainteresowania naukowe dotyczą rodników nitroksylowych, pochodnych heterocyklicznych związków fosforu, naturalnych i syntetycznych antyoksydantów, leków przeciwnowotworowych, związków acetylenowych oraz nowych biomateriałów mających zastosowanie w biomedycynie.

Wielokrotnie odbywał staże naukowe na uniwersytetach amerykańskich (prof. L. Quin), francuskich (prof. M. Simalty) oraz przebywał jako „guest scientist”, „visiting professor” California University, Berkeley, Wake Forest University, North Caroline; Kyushu University, Fukuoka. Aktualnie pracuje naukowo i opracowuje syntezę związków dla projektu ze środków Europejskiego Funduszu Regionalnego (wartość projektu ok. 65 mln zł) – „Rola transporterów oporności wielolekowej...”.

Uzyskał nagrody naukowe Ministra Edukacji Narodowej, Rektora Uniwersytetu Łódzkiego oraz Polskiego Towarzystwa Farmaceutycznego. Specjalność naukowa: chemia organiczna.



dr Katarzyna Anna Mitura urodziła się 29 lipca 1972 r. w Łodzi. Ukończyła studia medyczne na Akademii Medycznej w Łodzi w roku 1998 r. W 2003 r. ukończyła studia doktoranckie na Politechnice Łódzkiej na Wydziale Mechanicznym, specjalność: Aparatura i Sprzęt medyczny. W listopadzie obroniła pracę doktorską pt. *Bioaktywność diamentu* na Politechnice Koszalińskiej. Praktykę lekarską w latach 1998–2009 odbywała w Klinice Pneumologii i Alergologii Akademii Medycznej w Łodzi. Obecnie pracuje na Politechnice Łódzkiej w Zakładzie Inżynierii Biomedycznej oraz od 2009 r. równolegle na Politechnice Koszalińskiej w Instytucie Technologii i Edukacji. Praktykę lekarską odbywa w Przychodni Lekarzy Rodzinnych „Panaceum” w Koszalinie.

W latach 2009–2012 była Kierownikiem Międzynarodowego projektu ERA-NET 357/2008 w zakresie proszków węglowych. Praca naukowa dotyczy zastosowania proszków diamentowych w medycynie.

ABSTRACT

Nanodiamonds are diamond particles measured in nanometers. The ideal nanodiamond molecule should have surface ability to bind with many organic groups. They are also susceptible to chemical modifications. Nanodiamonds due to their biocompatibility and low toxicity, can be used for biological materials or in medicine. They can also be used as drug carriers and as covalent and electrostatic binding to the active biomolecules.

This review describes the chemical modification of nanodiamond powders. This research work aimed and gain new knowledge, understanding and interpretation of the phenomena occur during the chemical functionalization of nanodiamond powders. An observation and an analysis of the mechanisms of chemical bonds formation or physical interactions will broaden the knowledge in this field. An examination of the impact of organic groups on the nanodiamond surface and onto its physical and chemical properties contribute to the selection of the best method of modification. An implementation research allows to broaden the knowledge in the field of chemical surface modification of nanodiamonds powders.

Keywords: nanomaterials, diamond nanopowders, purification, chemical modification, surface functionalization

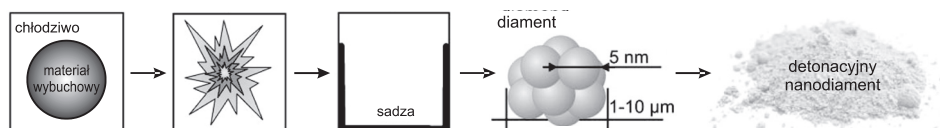
Słowa kluczowe: nanomateriały, nanoproszki diamentowe, oczyszczanie, chemiczna modyfikacja, funkcjonalizacja powierzchni

WPROWADZENIE

Nanodiamenty to cząsteczki diamentowe o średnicy rzędu nanometrów. Metody wytwarzania nanoproszków diamentowych są szeroko opisywane w literaturze i można je otrzymywać w różnego typu syntezach. Na przestrzeni ostatnich kilkunastu lat skupiają na sobie coraz większą uwagę, głównie ze względu na ich unikalne właściwości, dużą dostępność, a także możliwości licznych aplikacji, głównie biomedycznych. Sukcesem w historii syntetycznie wytwarzanych nanodiamentów, było otrzymanie tych materiałów w procesie HPHT (ang. *High Pressure, High Temperature*) oraz diamentu CVD (ang. *Chemical Vapor Deposition*), jednak najważniejszym było odkrycie możliwości produkcji proszków diamentowych za pomocą metody detonacyjnej. Syntezę tę zastosowano po raz pierwszy w Rosji w latach 60. ubiegłego stulecia [1–3]. Jest ona jedną z najczęściej stosowanych i najszybciej rozwijających się metod otrzymywania nanodiamentów. Chociaż struktura sieci krystalicznej jest zbliżona dla wszystkich tych nanocząsteczek to wielkość i powierzchnia różnią się w zależności od metody ich otrzymywania. Większość dostępnych nanodiamentów detonacyjnych posiada powierzchnię utlenioną, co wynika z warunków procesu, a także warunków oczyszczania proszków z użyciem mineralnych kwasów utleniających m.in. kwasu siarkowego, azotowego, solnego, nadchlorowego w różnych proporcjach. Nanodiamenty charakteryzują się rozwiniętą powierzchnią właściwą, na której po procesie otrzymywania i oczyszczania ułożone są różne grupy funkcyjne, do głównych należą $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{H}$, $\text{C}=\text{O}$, a także grupy eterowe [1]. Na powierzchni oprócz chemicznych grup funkcyjnych pojawiają się również elementy strukturalne tj. węgiel sp^2 , który zwiększa tendencję cząsteczek nanodiamentu do aglomeracji [2, 4].

1. NANOPROSKKI DIAMENTOWE – DIAMENT W NANOSKALI

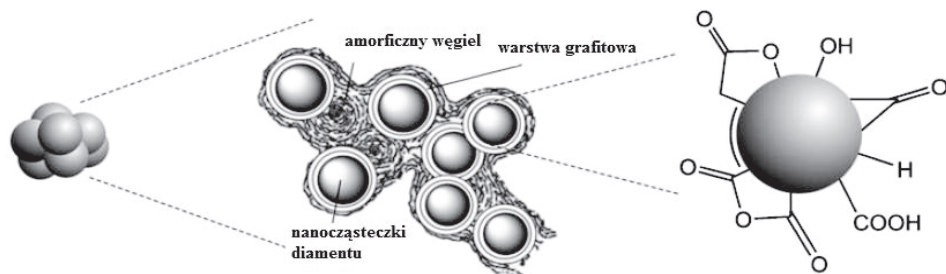
Jak już wyżej wspomniano cząsteczki nanoproszków diamentowych na szeroką skalę są otrzymywane w procesie detonacji materiałów wybuchowych i węgla, które są jednocześnie źródłem energii. Proces po raz pierwszy został opracowany i zastosowany w Rosji w okresie lat 60. XX wieku, w literaturze jest bardzo mało doniesień z tamtego okresu. Wzrost zainteresowania tymi nanocząsteczkami zaczął się w latach 80. i 90. kiedy odkryto ich unikalne właściwości. Proces otrzymywania nanodiamentów DND (ang. *detonation nanodiamond*) lub zamiennie UDD (ang. *ultradispersed diamond*) odbywa się w kilku etapach, a najczęściej stosowaną mieszaniną wybuchową jest układ trotyl/heksogen (TNT/RDX-1,3,5-trinitroperhydro-1,3,5-triazyna) w stosunku 60/40 lub 70/30 (Rys. 1) [5]. Jest to mieszanina o ujemnym bilansie tlenowym (zawartość tlenu niższa od wartości stechiometrycznej), dzięki czemu tlen całkowicie wiąże wodór do wody, a w procesie postaje węgiel pierwiastkowy [1, 2]. Podczas detonacji powstają cząsteczki diamentu o średnicy kilku nanometrów [3, 4, 9].



Rysunek 1. Uproszczony schemat produkcji detonacyjnego nanodiamentu (opracowane na podstawie [5])

Figure 1. Simplified diagram of the detonation nanodiamond production (elaborated on the basis of [5])

Materiał uzyskiwany w procesie detonacji to szary proszek o wielkości ziaren w zakresie od 4 do 20 nm. Rozmiar tych cząsteczek zależy od kilku czynników doświadczalnych oraz od warunków termodynamicznych. Górna granica wielkości tych struktur jest określona przez czas trwania procesu detonacji w komorze reakcyjnej, ich rozmiar zależy również od rodzaju, geometrii i jakości materiału wybuchowego [3, 4]. Wysokie ciśnienie w komorze (20–40 GPa) sprzyja tworzeniu się cząsteczek diamentu sp^3 , jednak kiedy ciśnienie spada, a temperatura nadal jest wysoka (ok. 3000 K), na cząsteczkach diamentu tworzy się dodatkowa warstwa grafitu. Nanocząsteczki diamentu otrzymywane w procesie detonacji składają się z rdzenia diamentowego sp^3 , fazy węgla sp^2 oraz różnych grup funkcyjnych na powierzchni (Rys. 2) [5]. W związku z tym dowiedziono, że na powierzchni w wyniku różnych modyfikacji możliwe jest utworzenie wielu wiązań kowalencyjnych [5, 9].

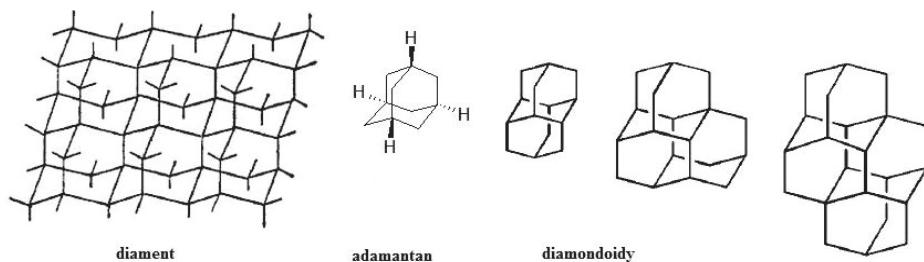


Rysunek 2. Struktura detonacyjnego nanodiamentu i powierzchniowe grupy funkcyjne (opracowanie własne na podstawie [5])

Figure 2. Structure of the detonation nanodiamond and its surface functional groups (elaborated on the basis of [5])

Z diamentami, a właściwie z budową ich sieci krystalicznej można powiązać dużą grupę cząsteczek chemicznych jaką tworzą: diamondoidy [6]. Mogą one służyć w syntezie organicznej jako modele dla cząsteczek nanodiamentów. Diamondoidy swoją budową przypominają diament, jednak ich właściwości znacznie się różnią od właściwości krystalicznego diamentu (rozmiar, struktura elektronowa). Chemia powierzchni wszystkich rodzajów materiałów diamentowych wykazuje duże podobieństwo do właściwości chemicznych diamondoidów [7]. Diamondoidy natomiast jak widać na Rysunku 3 mogą składać się z dwóch lub więcej cząsteczek adamantanu. Cząsteczka adamantanu o wzorze $C_{10}H_{16}$ jest ich najmniejszą jednostką strukturalną. Adamantan jest związkiem chemicznym, który został wyizolowany z ropy

naftowej w 1933 roku przez Landę [8]. Ten tricykliczny związek o strukturze skondensowanych pierścieni cykloheksanu może służyć również jako cząsteczka modelowa do reakcji z nanodiantami [6, 7, 9].



Rysunek 3. Struktura diamentu, adamantanu i diamondoidów (opracowanie własne na podstawie [6, 7])
 Figure 3. Structure of the diamond, adamantane and diamondoids (elaborated on the basis of [6, 7])

Struktura powierzchni nanodiamentu jest obszernie badana przy użyciu różnych technik, takich jak spektroskopia w podczerwieni (FT-IR) [25, 37], spektroskopia Ramana [62], rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS) [37], rentgenografii strukturalnej (XRD) [62], czy za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) lub wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (HRTEM) [3, 4].

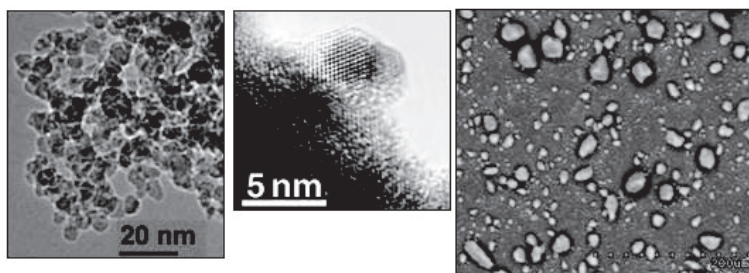
2. WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE NANOPROSZKÓW DIAMENTOWYCH

Charakterystyka nanoproszków diamentowych stanowi trudny i skomplikowany proces badawczy, głównie ze względu na duże zróżnicowanie metod ich syntezy, a także oczyszczania. Wybór metody charakterystyki jest podyktowany potrzebą informacji na temat ich konkretnych właściwości [3, 4]. Właściwości cząsteczek detonacyjnych nanoproszków diamentowych są określone głównie przez pryzmat ich niewielkich rozmiarów (od 4 do 6 nm średnicy), kształtu, stosunku zawartości atomów węgla o hybrydyzacji wiązań sp^2/sp^3 , struktury powierzchniowej, a także typów zanieczyszczeń oraz stopnia chemicznego oczyszczenia [5, 10].

Nanodiamenty skupiają na sobie wiele uwagi ze względu na coraz szersze możliwości aplikacyjne pojawiające się dzięki dokładnemu poznaniu i zrozumieniu ich właściwości oraz ustaleniu relacji pomiędzy nimi a metodami syntezy [10]. Od wielu lat trwają badania w celu określenia kształtu i wielkości cząsteczek nanodiamentów. Wiele eksperymentów w tej dziedzinie przeprowadził Ozawa sugerując, że detonacyjne cząsteczki nanodiamentów otoczone są warstwą grafitu lub częściowo utlenionym węglem amorficznym zawierającym dodatkowo różnego rodzaju zanieczyszczenia (Rys. 2) [5]. Na podstawie tego modelu zaczęto poszukiwać odpowiedniej metody oczyszczania powierzchni nanodiamentów. Około połowa wszystkich

atomów w tych cząsteczkach znajduje się na powierzchni, co wiąże się dodatkowo z adsorpcją atomów, cząsteczek i grup funkcyjnych. Tak zaadsorbowane (proces samoistny) lub przyłączone poprzez wiązanie kowalencyjne (modyfikowanie powierzchni prowadzące do zmiany składu chemicznego) atomy lub cząsteczki mogą wpływać na właściwości fizyczne oraz chemiczne nanoproszków diamentowych [3, 4]. Do zminimalizowania energii powierzchniowej cząsteczki detonacyjnych nanodiantów o średnicy 4 nm przyczynia się ich zdolność do tworzenia aglomeratów (skupisk cząsteczek rzędu setek nanometrów). Możliwość tworzenia takich aglomeratów musi być brana pod uwagę przy interpretacji wszystkich wyników badań eksperymentalnych. Wyodrębnienie właściwości pojedynczej cząsteczki nanodiantu jest zadaniem bardzo trudnym. Szeroki zakres wielkości cząsteczek nanodiantów i jego aglomeratów wymusza zastosowanie wielu różnych technik badawczych w celu analizy ich struktury, morfologii, a także składu chemicznego i fazowego, m.in. skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) [11, 12] wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (HRTEM) [3, 4], spektroskopii Ramana [62], spektroskopii w podczerwieni (FT-IR) [37], rentgenowskiej mikroskopii fotoelektronów (XPS) oraz rentgenografii strukturalnej (XRD) [62].

Kształt nanoproszków diamentowych jest trudniejszy do określenia niż ich rozmiar, dla cząsteczek o wielkości od 3 do 5 nm jest często traktowany jako kulisty. Istnieje wiele doniesień literaturowych dowodzących tego stwierdzenia, dobrze to widać również na zdjęciach SEM oraz TEM [3, 4]. Technika HRTEM jest powszechnie stosowana w badaniu struktury, natomiast skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) mimo mniejszych powiększeń w trakcie analizy pozwala dodatkowo na zbadanie struktury powierzchni i składu chemicznego [10, 11]. Na zdjęciach można zauważyć niewielkie różnice w kulistym kształcie cząsteczek, a także ich zdolność do tworzenia aglomeratów.



Rysunek 4. Morfologia powierzchni nanoproszku diamentowego badana za pomocą wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (HRTEM) oraz skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) International Technology Center, (www.itc-inc.org)

Figure 4. Surface morphology of the diamond nanopowder analyzed by High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) and Scanning Electron Microscopy (SEM), International Technology Center, (www.itc-inc.org)

Na podstawie analizy obrazu otrzymanego za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego można wnioskować, iż proszki diamentowe to struktury

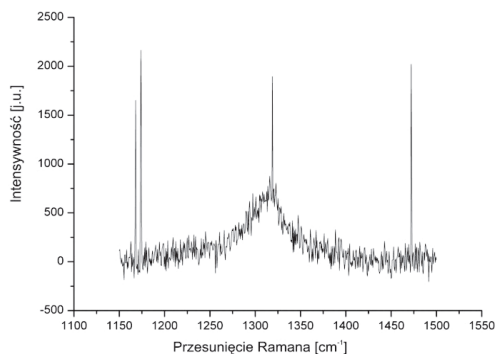
z dobrze rozwiniętą powierzchnią właściwą. Wniosek ten dodatkowo autorzy niniejszej pracy potwierdzili wykonując badanie rozwinięcia powierzchni detonacyjnych nanoproszków diamentowych metodą BET. Wyniki zebrano w Tabeli 1.

Tabela 1. Rozwinięcie powierzchni właściwej dla detonacyjnych nanoproszków diamentowych niemodyfikowanych (ND-A i ND-A₁) i modyfikowanych reakcją Fentona (ND-A-OH i ND-A₁-OH)
 Table 1. Specific surface area of detonation diamond nanopowders unmodified (ND-A i ND-A1) and modified by Fenton reaction (ND-A-OH i ND-A1-OH)

Nazwa próbki	Temperatura pomiaru [°C]	Rozwinięcie powierzchni [m ² /g]
ND - A	150	322
	350	305
ND - A - OH	150	288
	350	290
ND - A1	150	289
	350	290
ND - A1 - OH	150	285
	350	295

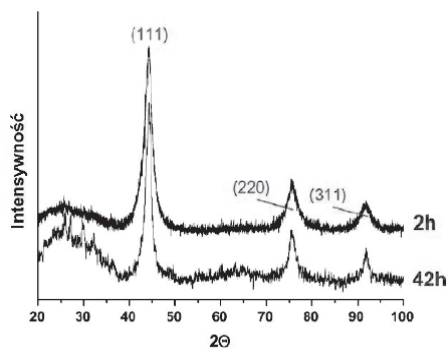
W oparciu o badanie BET, dokonano również analizy porowatości badanej struktury, jednak wniosek dla wszystkich przebadanych próbek był jednoznaczny – powierzchnia detonacyjnych nanoproszków diamentowych nie jest porowata.

Kolejną metodą umożliwiającą łatwą identyfikację zanieczyszczeń w postaci alotropowych odmian węgla w badanym proszku diamentowym jest spektroskopia Ramana. Poszczególne fazy węgla generują charakterystyczne dla nich widma, co pozwala ustalić ich wzajemny stosunek. Krystaliczna faza grafitu charakteryzuje się dwoma sygnałami dla częstotliwości 1580 cm⁻¹ oraz 1360 cm⁻¹, diament natomiast charakteryzuje się wąskim pasmem przy częstotliwości 1332 cm⁻¹. Określenie struktury krystalicznej badanych nanomateriałów diamentowych jest niezwykle ważne biorąc pod uwagę ich chemiczną funkcjonalizację. Autorzy wielu prac, a w szczególności zespół Mochalina [13] przebadali proszki węglowe oraz detonacyjne nanodiamentowe wykorzystując spektroskopię Ramana, wykazując, że proszki te zawierają w swojej budowie węgiel sp³. Autorzy podkreślili jednak fakt, że do przeprowadzenia dokładnej analizy struktury nanodiamentu oraz jego powierzchni należy zastosować kilka komplementarnych technik badawczych. Typowe widmo Ramana dla detonacyjnego proszku diamentowego zostało przedstawione na (Rys. 5). Wyraźny pik 1330 cm⁻¹ odpowiada obecności w składzie fazowym proszku węgla o hybrydyzacji sp³ o strukturze nanokrystalicznej [10]. Widmo spektroskopii Ramana dla detonacyjnego niemodyfikowanego proszku diamentowego (Rys. 5) pozostaje w zgodzie z szeroką gamą widm prezentowanych w literaturze [13, 14].



Rysunek 5. Widmo Ramana w zakresie 1100–1550 cm^{-1} dla proszku diamentowego niemodyfikowanego
 Figure 5. Raman spectrum in a range of 1100–1550 for the unmodified diamond powder

Interesującą techniką jest również dyfrakcja promieni Roentgena (XRD). Jest to badanie służące do określenia składu fazowego próbek krystalicznych, identyfikacji faz krystalicznych oraz w celu rozróżnienia faz stałych amorficznych od krystalicznych [18]. Metodę tę można z powodzeniem zastosować do zbadania struktury proszków detonacyjnych dzięki dużej zawartości krystalicznej fazy diamentowej w ich budowie [15, 16]. Badanie rentgenowskie jest bezinwazyjną techniką pomiarową stosowaną między innymi do identyfikacji faz ciała stałego [17]. Dodatkowo analiza otrzymanych dyfraktogramów pozwala oprócz składu fazowego ustalić wielkość ziarna. Na dyfraktogramie im refleksy są szersze i bardziej rozmyte tym mniejsza jest wielkość kryształitów, która nie zawsze jest równa wielkości ziaren [18, 19]. Na Rysunku 6 przedstawiono dyfraktogram proszku diamentowego.



Rysunek 6. Dyfraktogram proszku diamentowego poddanego procesowi utleniania w temperaturze 703 K przez 2 oraz 42 godziny [18]

Figure 6. X-Ray diffraction (XRD) spectrum of the diamond powder after the oxidation process at the temperature of 703 K for 2 h and 42 h

W metodzie rentgenografii strukturalnej (XRD) pozycja refleksów dostarcza informacji na temat grupy symetrii przestrzennej, parametrów komórki elementarnej i naprężeń wewnętrznych [13]. Intensywność pików dostarcza informacji

na temat rozmieszczenia jonów w komórce elementarnej, tekstury, ilości materiału w substancjach wielofazowych, a szerokość połówkowa na temat naprężeń wewnętrznych oraz wielkości krystalitów [18].

W celu określenia grup funkcyjnych oraz analizy struktury cząsteczek na powierzchni badanego nanodiamentu, należy wykonać widmo spektroskopii w podczerwieni (FT-IR). Technika ta stanowi użyteczne narzędzie do analizy związków organicznych, jest również pomocna w analizie grup funkcyjnych i wiązań w budowie nanodiamentów. Techniką komplementarną do spektroskopii w podczerwieni jest technika rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS). Spektroskopia w podczerwieni (FT-IR) umożliwia nie tylko identyfikację grup funkcyjnych, ale także określenie struktury oddziaływań cząsteczek w analizowanym związku. Wiele prac poświęcono również na badania elektromagnetycznego rezonansu paramagnetycznego (EPR) [20, 21], dzięki któremu możliwe jest zbadanie powierzchni proszków nanodiamentowych pod kątem obecności niesparowanych elektronów tworzących centra paramagnetyczne, wolne rodniki, defekty sieci krystalicznej czy elektrony przewodnictwa, które występują m.in. w graficie [22, 23].

3. MODYFIKACJA CHEMICZNA NANODIAMENTÓW

Nanodiamenty zbudowane są z mechanicznie stabilnego i chemicznie obojętnego rdzenia oraz chemicznie aktywnej powierzchni, która zbudowana jest z atomów węgla sp^3 [22]. Proszki nanodiamentowe stanowią nową klasę materiałów posiadających unikalne właściwości powierzchni [3]. Charakteryzują się bardzo małymi rozmiarami cząsteczek (2–10 nm), a powierzchnia jaką stanowią atomy węgla na granicach ziaren jest procentowo dużo większa niż w kryształach diamentu [4, 5, 9]. Proszki nanodiamentowe posiadają więc rozwiniętą powierzchnię właściwą, którą dodatkowo można modyfikować przy zastosowaniu różnego typu reakcji chemicznych [5, 11]. Pozwala to na opracowanie takiej metody, która pozwoli na funkcjonalizację powierzchni tych nanocząsteczek [24–26]. Dodatkowo zdolność powierzchni nanoproszków diamentowych do łączenia się z wieloma grupami organicznymi pozwala przede wszystkim na przyłączanie biomolekuł lub cząsteczek biologicznie aktywnych [11] [26]. Kowalencyjna funkcjonalizacja tych form węgla jest tematem wielu badań, które mogą prowadzić do uzyskania nowego materiału o pożądanych właściwościach [27]. Przez ostatnie lata dąży się do znalezienia takiej modyfikacji, która jednocześnie określałaby ilość podstawnika w każdej nanocząsteczce.

3.1. METODY CHEMICZNEGO OCZYSZCZANIA POWIERZCHNI NANODIAMENTÓW

Proces oczyszczania nanoproszków diamentowych polega na usunięciu z badanego materiału różnego rodzaju zanieczyszczeń powstałych w detonacyjnym procesie ich otrzymania. Zanieczyszczeniami są przede wszystkim inne niż

diamant odmiany węgla, cząsteczki metali oraz ich tlenków, które mogą pochodzić z katalizatora, ładunku wybuchowego, detonatora, materiału elektrody bądź komory roboczej [28]. Oczyszczanie nanokrystalicznego diamentu oparte jest na fakcie, iż węgiel w postaci diamentu oraz inne jego odmiany mają różne odporności na działanie substancji utleniających [28]. W procesie oczyszczania stosuje się utleniacze w celu usunięcia metalicznych wtrąceń i węgla o hybrydyzacji sp^2 [29]. Wynikiem operacji oczyszczania jest uzyskanie na powierzchni wiązań węgiel–wodór (C–H), do których można przyłączać kolejne grupy organiczne [30].

Dodatkowo działanie silnymi kwasami mineralnymi powoduje rozpuszczenie amorficznej postaci węgla i węgla sp^2 , a także usunięcie metalicznych zanieczyszczeń [26]. Zaobserwowano również spadek średniej wielkości nanocząsteczek diamentowych [26]. Zmniejszenie wielkości cząsteczek tłumaczy się wynikiem erozji powierzchni podczas reakcji chemicznej, która powoduje rozkład i częściową mineralizację produktów do CO_2 i związków organicznych [28]. Procesy oczyszczania prowadzone są w podwyższonych temperaturach przy zastosowaniu mieszanin kwasów w odpowiednich stężeniach: $HClO_4$, H_2SO_4 , H_3PO_4 z aktywnymi dodatkami utleniającymi takimi jak: HNO_3 , H_2O_2 , $NaClO_4$, CrO_3 , $K_2Cr_2O_7$ [29, 30].

Synteza nanoproszku diamentowego jest wykonywana w procesie detonacji z materiałów węglowych. Produkt po takiej syntezie zawiera fazę diamentową, która jest następnie poddawana procesowi oczyszczania, jednak nawet po nim powierzchnia nanodiamentu może być pokryta różnymi zanieczyszczeniami (innymi niż diament odmianami węgla lub jonami metali). Zanieczyszczenia w nanodiamentach można podzielić na cztery grupy [3, 4]:

- a) Rozpuszczalne cząsteczki w postaci jonów.
- b) Chemicznie związane z powierzchnią nanodiamentu i podatne na hydrolizę i jonizację (sole grup funkcyjnych na powierzchni).
- c) nierozpuszczalne w wodzie.
- d) Włączone do nanodiamentu (zamknięte) [3].

Przy użyciu różnych metod oczyszczania można usunąć 40–95% zanieczyszczeń z pierwszych trzech grup. Nie można usunąć chemicznie zanieczyszczeń z czwartej grupy [4].

Kolejnymi metodami oczyszczania detonacyjnych nanoproszków diamentowych opisywanymi w literaturze są: wysokotemperaturowe utlenianie w atmosferze powietrza oraz oczyszczanie za pomocą ozonu w podwyższonej temperaturze [10, 31].

Pierwsza metoda opiera się na utlenianiu i usuwaniu węgla amorficznego oraz grafitu, a także wszelkich metalicznych zanieczyszczeń z powierzchni nanodiamentu. Temperatura procesu utrzymuje się w granicach 673–703 K, jest to optymalna temperatura przy której nie ulega ubytkowi faza sp^3 , a tylko faza sp^2 . Dodatkowo może ona służyć jako pierwszy krok do modyfikacji powierzchni nanodiamentów [10]. Druga metoda natomiast powoduje utlenianie powstałej w trakcie syntezy proszków fazy grafitowej do CO_2 lub CO. Metodę tę można wykorzystać również jako wstęp

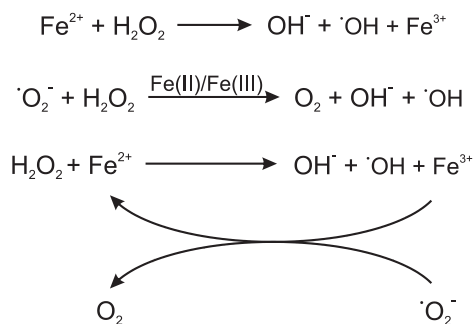
do modyfikacji powierzchni, chcąc uzyskać na niej grupy funkcyjne zawierające tlen [31].

Rodzaj zastosowanej metody oczyszczania ma duży wpływ na właściwości użytkowe produktu, stąd tak ważne jest poszukiwanie odpowiedniej metody oczyszczania nanodiamentów z zanieczyszczeń powstałych w procesie otrzymywania. Znalazienie takiej metody oczyszczania ułatwi nie tylko funkcjonalizację (poprzez zwiększenie wydajności kolejnych reakcji), ale również pozwoli na wdrożenie tych materiałów do zastosowań biomedycznych. Autorzy niniejszej pracy w celu oczyszczenia powierzchni nanoproszków diamentowych zastosowali kwas trifluorometanosulfonowy $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. Jest to silny kwas organiczny o mocy tysiąckrotnie większej od mocy kwasu siarkowego. Kwas triftalowy charakteryzuje się również niższą gęstością od kwasu siarkowego, co niewątpliwie ułatwia utworzenie zawiesiny i zwiększa dostęp odczynnika do powierzchni nanodiamentu.

3.2. FUNKCJONALIZACJA GRUPAMI HYDROKSYLOWYMI – REAKCJA FENTONA

Reakcje utleniania – redukcji (*redox*) to reakcje w wyniku których następuje zmiana stopnia utlenienia atomów lub ich grup. Każdej reakcji utleniania towarzyszy reakcja redukcji podczas której atom przechodzi z wyższego stopnia utlenienia na niższy. W chemii organicznej utlenianie to proces, w którym następuje zwiększenie liczby atomów tlenu. To właśnie dzięki niemu reakcje utleniania są możliwe. Podczas tego procesu powstają cząsteczki z niesparowanym elektronem m.in. w ludzkim organizmie – wolne rodniki. Wolne rodniki to atomy lub cząsteczki posiadające na orbitalu walencyjnym tylko jeden elektron. Układ rodnikowy jest nietrwały i dąży do przyjęcia lub oddania elektronu, co oznacza, że rodniki są bardzo reaktywne. Mogą one powstawać na drodze homolitycznego rozpadu wiązań chemicznych, w wyniku naświetlania promieniowaniem ultrafioletowym czy rentgenowskim, w wyniku niektórych reakcji redox lub reakcji katalizowanych przez niektóre metale np. żelaza lub miedzi [32].

Utlenianie związków organicznych przez jony żelaza(II) Fe^{2+} w reakcji z nadtlentkiem wodoru jest nazywane *reakcją Fentona* [33]. Ta mieszanina siarczanu żelaza i nadtlenu wodoru w silnie kwaśnym roztworze jest dobrze znanym wszechstronnym utleniaczem. W reakcji tej nadtlenek wodoru H_2O_2 jest prekursorem rodnika hydroksylogowego [34]. Reakcja ta została opisana przez brytyjskiego chemika Fentona w 1876 roku. Fenton jako pierwszy zaobserwował utlenianie kwasu winowego (kwas 2,3-dihydroksybutanodiowy) w obecności jonów żelaza [34, 35].

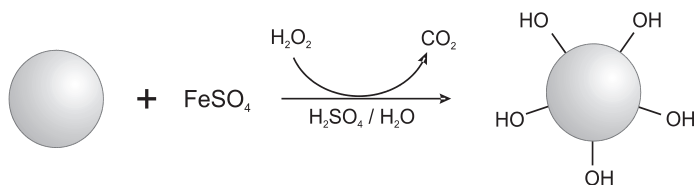


Rysunek 7. Schemat reakcji Fentona (według [34])

Figure 7. Scheme of the Fenton reaction (according to [34])

W wyniku tej reakcji jon żelaza(II) Fe^{2+} reaguje z nadtlenkiem wodoru, co powoduje utworzenie anionu wodorotlenkowego, utlenionego jonu metalu Fe^{3+} , a także bardzo reaktywnego rodnika hydroksylowego, jak pokazano na Rysunku 7 [34]. Mechanizm tych reakcji został zaproponowany w 1933 roku przez Haber'a i Weiss'a [36]. Rodnik hydroksylowy powstający w trakcie tej reakcji jest silniejszym utleniaczem niż cząsteczkowy tlen czy ozon, a ze względu na to, że posiada niesparowany elektron, atakuje bogate w elektrony grupy organiczne dążąc do ich sparowania [26, 37, 38].

Można przypuszczać, że mechanizm procesu w trakcie reakcji Fentona z nanodiantamentami jest analogiczny. Powstający bardzo reaktywny rodnik hydroksylowy prowadzi do częściowego utlenienia powierzchni, odrywając atom wodoru od węgla na powierzchni zapoczątkowuje utlenianie nanodiantamentu (Rys. 8).



Rysunek 8. Mechanizm reakcji Fentona na powierzchni nanodiantamentu (według [26])

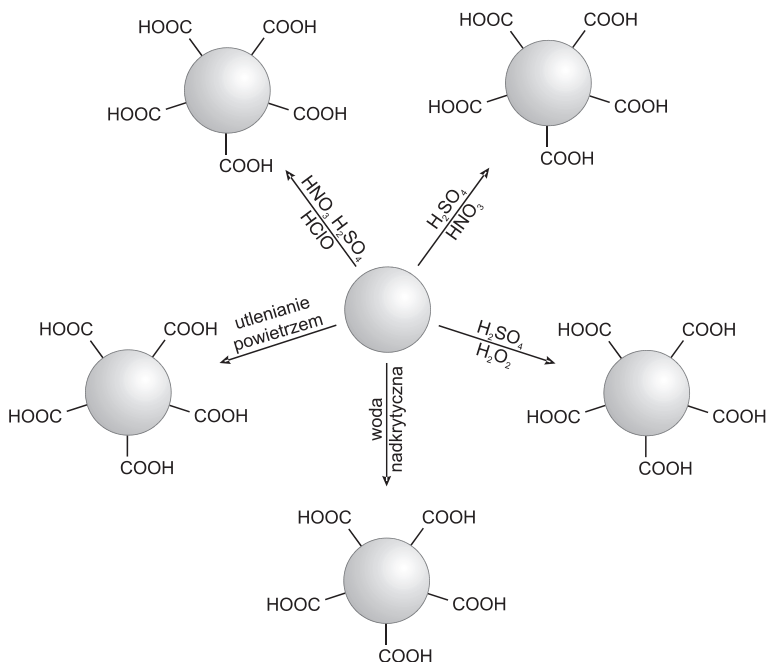
Figure 8. Fenton reaction mechanism on the nanodiamond surface (according to [26])

W literaturze opisano reakcje utleniania nanodiantamentów z odczynnikiem Fentona, takie działanie ma dwojaki charakter, oprócz utleniania powierzchni z utworzeniem hydroksylowanego nanodiantamentu ND-OH, jego powierzchnia zostaje oczyszczona z obecnych w próbce zanieczyszczeń w postaci innych niż diament odmian węgla (świadczy o tym wydzielanie się ditlenku węgla CO_2 podczas reakcji) [26]. Utleniające warunki reakcji Fentona powodują oczyszczenie powierzchni nanodiantamentu z niepożądanych amorficznych form węgla, jednak bez wpływu na jego strukturę krystaliczną [37]. Reakcja ta prowadząc do zwiększenia ilości grup hydroksylowych na powierzchni nanodiantamentu umożliwia kolejne kowalencyjne

funkcjonalizacje w celu utworzenia wiązań dla łańcuchów alkilowych czy pierścieni aromatycznych. Jednorodne pokrycie powierzchni nanodiamentu dużą ilością grup hydroksylowych jest jedną z najchętniej badanych technik homogenizacji powierzchni [26] [37].

3.3. FUNKCJONALIZACJA GRUPAMI KARBOKSYLOWYMI - WPROWADZANIE WIĄZAŃ AMIDOWYCH I ESTROWYCH

Nanodiamenty ze względu na swoją budowę, w której rdzeń nanodiamentu tworzy węgiel sp^3 a chemicznie aktywna powierzchnia ma zdolność do tworzenia wiązań kowalencyjnych reprezentują nową klasę nanomateriałów węglowych, które mogą zostać poddane wielu różnym funkcjonalizacjom [22]. W literaturze opisywanych jest wiele chemicznych modyfikacji nanoproszków diamentowych [39]. Autorzy wielu prac dążą do utworzenia na powierzchni nanodiamentu nie tylko grup hydroksylowych, ponieważ grupy te stanowią idealne miejsce do przyłączenia kolejnych grup alkilowych i arylowych [11, 25, 26, 37, 39], ale również grup karboksylowych, które również dają szereg możliwości związanych z późniejszymi modyfikacjami [10, 26, 40, 41]. Kilka dróg modyfikacji prowadzących do utworzenia grup karboksylowych pokazano schematycznie na Rysunku 9 [11].

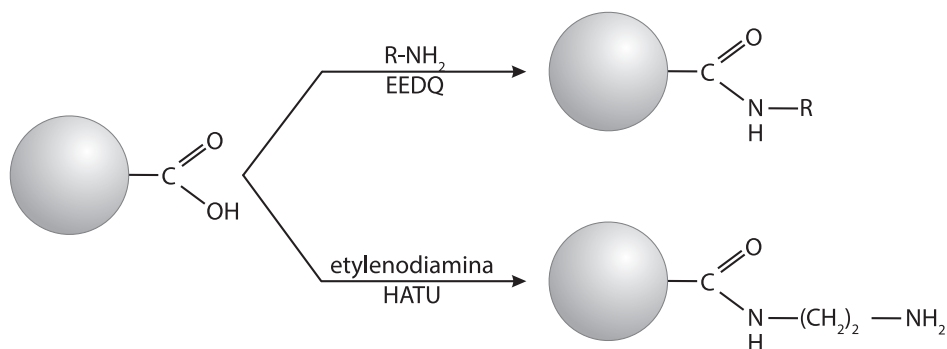


Rysunek 9. Schemat reakcji przedstawiający modyfikacje chemiczne nanodiamentu prowadzące do utworzenia grup karboksylowych na jego powierzchni (opracowanie własne na podstawie [11])

Figure 9. Scheme of the chemical modification of the nanodiamond leading to the formation carboxylic groups at their surface (elaborated on the basis of [11])

Grupy karboksylowe stanowią również najbardziej utleniony stan powierzchni atomów węgla nanodiamentu. Atom węgla grupy karboksylowej połączony jest z rdzeniem nanodiamentu za pomocą pojedynczego wiązania kowalencyjnego [11]. Taką modyfikację przeprowadzono używając utleniających kwasów mineralnych w stosunku objętościowym 3:1 (H_2SO_4 , HNO_3 ; 3:1) [39] (Rys. 9) lub mieszaniny zawierającej równe ilości stężonego kwasu siarkowego, azotowego, nadchlorowego (Rys. 9) [11]. Również użycie mieszaniny kwasu siarkowego i nadtlenu wodoru nazywanego roztworem piranii (ang. *piranha water*) powoduje utworzenie grup karboksylowych na powierzchni nanodiamentu [11]. W trakcie takich procesów następuje jednocześnie usuwanie węgla sp^2 z próbek poddanych modyfikacjom, a dzieje się tak ponieważ reaktywność nieuporządkowanego węgla sp^2 jest dużo wyższa niż węgla sp^3 w diamencie podczas utleniania. Utlenianie poprawia więc fazową czystość tego nanomateriału [5, 11, 22]. Kolejnym sposobem na wprowadzenie na powierzchnię ND grup funkcyjnych zawierających tlen jest utlenianie powietrzem w podwyższonych temperaturach [10] (Rys. 9). W tym procesie dobór odpowiedniej temperatury ma decydujący wpływ na utlenianie węgla sp^2 . Gogotsi i jego zespół udowodnili, że minimalna temperatura powinna wynosić 673 K i wymagane jest aby została osiągnięta od początku procesu, powyżej tej temperatury utlenieniu ulega również węgiel sp^3 [10]. Technika ta została również wykorzystana w celu usunięcia węgla sp^2 z powierzchni nanodiamentu, tak aby uzyskać cząsteczki o większej czystości i mniejszej średnicy, nawet przy utracie większej ilości materiału. W ten sposób poprzez kontrolę wielkości nanodiamentów uzyskać można materiały o większej czystości [42]. W 2004 roku Gordeev i Korchagina zauważyli różną reaktywność nanodiamentu pomniejszonego w procesie utleniania powietrzem [42]. Natomiast Gaebel i jego zespół zanotowali, że najmniejsze cząsteczki nanodiamentu po procesie utleniania w powietrzu wciąż wykazujące luminescencję mają rozmiar 8 nm [43].

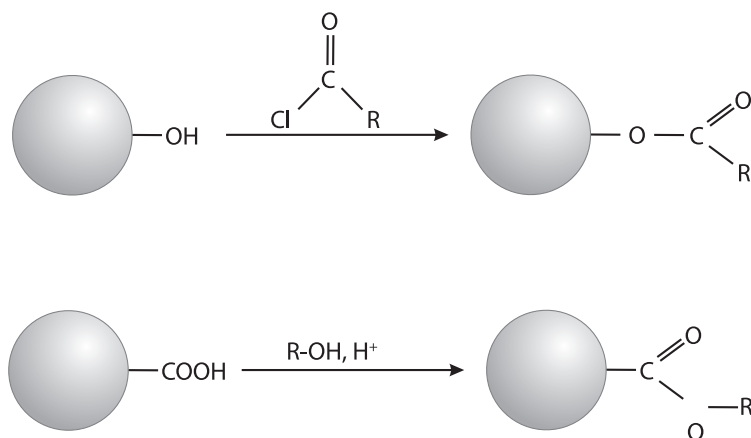
Możliwość utworzenia wiązań amidowych na powierzchni nanodiamentu istnieje dzięki możliwości łączenia grup aminowych z grupami karboksylowymi w celu utworzenia amidów. Jeśli na nanodiamencie znajdują się grupy karboksylowe, bezpośrednia reakcja grup $-NH_2$ z $-COOH$, aktywowana użyciem odczynników pomocniczych takich jak EEDQ (*N*-etoksykarbonylo-2-etoksy-1,2-dihydrochinolina) lub znanych karboimidów jest możliwa [11] (Rys. 10). Gogotsi i jego zespół zaczynając od hydrofilowego karboksy-nanodiamentu, utworzyli nanodiament o właściwościach hydrofobowych prowadząc reakcję z dodecyloaminą i chlorkiem tionylu. Na powierzchni nanodiamentu utworzono wiązanie amidowe, a długi łańcuch węglowodorowy spowodował, że nanodiament wykazywał właściwości hydrofobowe [44].



Rysunek 10. Schemat przedstawiający utworzenie wiązania amidowego na karboksy-nanodiamencie (opracowanie własne na podstawie [11])

Figure 10. Scheme of the amide bond formation on carboxy-nanodiamond (elaborated on the basis of [11])

Szeroki charakter owego zagadnienia obejmuje również funkcjonalizację prowadzącą do przyłączenia łańcuchów alkilowych do powierzchni nanodiamentu. Krueger z zespołem przeprowadził reakcje estryfikacji nanodiamentów z chlorkami kwasów karboksylowych jak pokazano na Rysunku 11 [24]. Ta prosta i skuteczna metoda otrzymywania estrów nanodiamentowych z łańcuchami alkilowymi o różnych długościach ma duży wpływ na to, jak zachowują się one w różnych rozpuszczalnikach polarnych i niepolarnych. Reakcje prowadzące do utworzenia wiązań estrowych mogą być również prowadzone przy pomocy chlorków kwasowych (Rys. 11) oraz przez katalizę kwasową [40] [45, 46]. Ugrupowania estrowe w porównaniu do wiązań amidowych są słabsze i w środowisku wodnym podatne na rozerwanie [24].



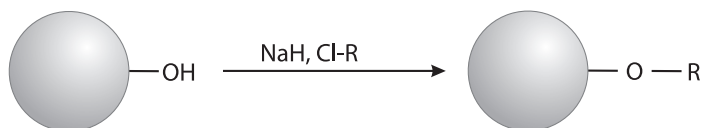
Rysunek 11. Schemat przedstawiający reakcje estryfikacji powierzchniowych grup funkcyjnych w reakcji z chlorkiem kwasowym i katalizę kwasową (opracowanie własne na podstawie [24])

Figure 11. Scheme of the esterification reaction of the surface functional groups with acid chloride and acid catalysis (elaborated on the basis of [11])

Nakamura i in., jak również Tsubota i in. donoszą o kowalencyjnych reakcjach przyłączania grup alkilowych i aryłowych w reakcjach rodnikowych [47, 48].

3.4. INNE METODY CHEMICZNEJ FUNKCJONALIZACJI

Literatura dotycząca proszków nanodiamentowych obfituje w dużą ilość publikacji dotyczących chemicznej funkcjonalizacji ich powierzchni różnymi grupami i związkami organicznymi [11]. Szeroko opisywanym tematem są procesy chemiczne prowadzące do utlenienia powierzchni nanodiamentu, czyli do utworzenia na niej grup –OH [26]. Takie funkcjonalizacje mogą być wykorzystane do przeprowadzenia dalszych reakcji modyfikacji [24]. Jednym z przykładów może być praca Cheng'a i jego zespołu, którzy w reakcji hydroksy-nanodiamentu (ND-OH) z chlorkami alkilowymi w obecności wodoru sodu otrzymali wiązanie eterowe na jego powierzchni [40] (Rys. 12). Wodorek sodu deprotonuje powierzchniowe grupy hydroksylowe, co umożliwia następnie ich nukleofilowy atak i przyłączenie halogenu alkilu. Produktem jest ester.

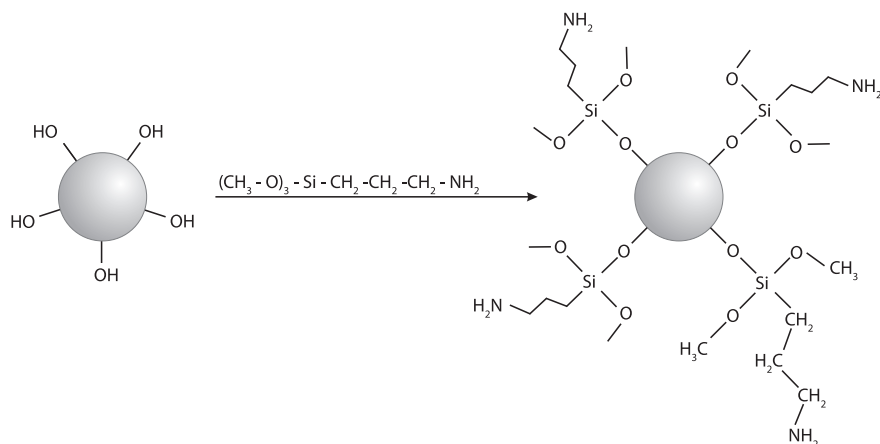


Rysunek 12. Schemat przedstawiający reakcję prowadzącą do utworzenia wiązania eterowego na powierzchni nanodiamentu (opracowano na podstawie [11] [40])

Figure 12. Scheme of the reaction leading to the formation of ether linkage on the nanodiamond surface (elaborated on the basis of [11] [40])

Kolejnym typem funkcjonalizacji są modyfikacje prowadzące do utworzenia wiązań estrowych na nanodiamencie (Rys. 12). Długie łańcuchy alkilowe tworzące estry kwasów karboksylowych nie są jednak stabilne w rozpuszczalnikach protycznych takich jak woda czy etanol [24] [26].

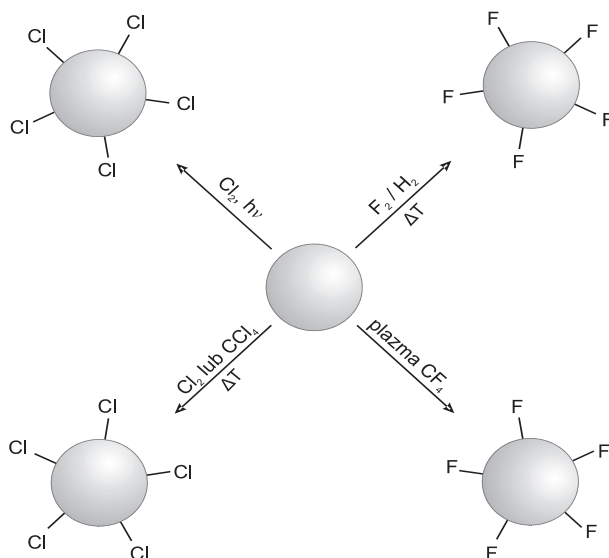
Kolejną reakcją funkcjonalizacji powierzchniowych grup hydroksylowych na powierzchni nanodiamentu są reakcje silanowania. Podczas reakcji ND z (3-aminopropyl)trimetoksylanem silanowaniu ulegają grupy hydroksylowe (Rys. 13) [11]. Istnieje jednak wiele ograniczeń do stosowania tej metody, m.in. występowanie wielu połączeń i kondensacji międzycząsteczkowych, co prowadzi do wzrostu wielkości aglomeratów i ograniczenia powierzchni nanodiamentów [40, 41, 49, 50].



Rysunek 13. Schemat reakcji sililowania hydroksy-nanodiamentu (opracowano na podstawie [11])

Figure 13. Scheme of the silylation reaction on the hydroxyl-nanodiamond (elaborated on the basis of [11])

W literaturze opisywane są również reakcje z fluorem, chlorem i wodorem prowadzące do jednorodnego sfunkcjonalizowania powierzchni nanodiamentu oraz możliwości ich dalszej modyfikacji [24]. Fluor można wprowadzić na powierzchnię ND w reakcji z mieszaniną gazową F_2/H_2 w podwyższonej temperaturze [24, 46]. Technikę tę z powodzeniem zastosował Khabashesku i jego zespół w celu uzyskania dużego zagęszczenia atomów fluoru (Rys. 14) [27]. Ray i jego zespół w tym samym celu zastosowali plazmę z CF_4 w warunkach ciśnienia atmosferycznego [11].



Rysunek 14. Schemat przedstawiający funkcjonalizację nanodiamentu prowadzącą do utworzenia fluoru i chloru na jego powierzchni (opracowanie własne na podstawie [11])

Figure 14. Scheme of the nanodiamond surface functionalization leading to the formation of fluorine and chloride atoms on its surfaces (elaborated on the basis of [11])

Badania nad wprowadzaniem innych halogenków są również intensywnie prowadzone na świecie [5, 51]. Metodą dającą największą wydajność jest fotochemiczna reakcja gazowego chloru z uwodornionym nanodiamentem [40]. Kolejną metodą prowadzącą do utworzenia wiązań z chlorem na nanodiamencie jest termiczne chlorowanie chlorem cząsteczkowym Cl_2 lub czterochlorkiem węgla CCl_4 (Rys. 14) [11]. Wszystkie omówione wyżej reakcje prowadzące do utworzenia na powierzchni nanodiamentu różnego rodzaju grup funkcyjnych mogą być wykorzystane w dalszych funkcjonalizacjach. Otrzymane grupy organiczne mogą służyć jako miejsce przyłączenia (mogą pełnić funkcję łączników) cząsteczek aktywnych biologicznie lub leków.

4. WŁAŚCIWOŚCI BIOLOGICZNE NANODIAMENTÓW

Nanodiamenty otrzymywane w procesie detonacji można funkcjonalizować za pomocą kowalencyjnych i niekowalencyjnych modyfikacji przyłączając różne grupy funkcyjne do ich powierzchni [4, 11, 22, 46]. Są to atrakcyjne materiały nie tylko ze względu na możliwość zastosowania ich w biologii i medycynie, ale głównie dlatego, że wykazują dużą biogodność, większą niż w przypadku innych nanomateriałów węglowych, a także małą cytotoksyczność z komórkami biologicznymi [10, 45, 52, 54]. Ze względu na niską toksyczność nanomateriały mogą być wykorzystywane jako biomarkery i biosensory m.in. do oznaczania komórek nowotworowych, dzięki temu, że świecą przy charakterystycznej dla nich długości fali [46, 55, 59]. Takie właściwości stwarzają nowe możliwości w systemie dostarczania leków do właściwego miejsca z większą dokładnością. Dzięki możliwości modyfikacji tych nanostruktur, nanodiamenty sfunkcjonalizowane różnymi cząsteczkami (markerami), mogą służyć jako znaczniki komórek, ponieważ nie przerywają ich podziału, mogą zostać również wykorzystane jako nośniki leków, po przyłączeniu do nich różnych biomolekuł (antybiotyków). Różnego rodzaju grupy funkcyjne przyłączone do powierzchni rozszerzają zakres ich możliwości do zastosowań diagnostycznych i terapeutycznych [60]. W 2012 roku zaobserwowano nanodiamenty rozpuszczalne w wodzie [61]. Naukowcy opisali proces syntezy prowadzący do uzyskania takich nanodiamentów według procedury stosowanej wcześniej dla nanorurek węglowych i grafenu [61]. Te bardzo obiecujące badania są jednak nadal w fazie eksperymentalnej. Poziom toksyczności i czas w jaki mogą pozostać w ludzkim organizmie nadal należy przebadać. Dlatego wykorzystywanie tych nanocząsteczek w leczeniu medycznym jest jeszcze niemożliwe, nie podlega jednak żadnej kwestii, że badania te otwierają szereg nowych możliwości związanych z ich wykorzystaniem.

PODSUMOWANIE

Podsumowując, na przestrzeni ostatnich kilku lat coraz ważniejsze staje się opracowanie możliwości wszechstronnych i powtarzalnych modyfikacji powierzchni nanoproszków diamentowych. Do tej pory poznano wiele różnych metod wytwarzania tych nanostruktur. Nanodiamenty są podatne na modyfikacje chemiczne, więc dzięki możliwości ich chemicznego oczyszczania i funkcjonalizacji, czyli przyłączenia do ich powierzchni różnego rodzaju grup funkcyjnych można częściowo wpływać na ich właściwości. Poprzez dodatkowe oczyszczanie ich powierzchni można wpływać na szybkość i wydajność procesu podczas kolejnych modyfikacji. To właśnie dzięki nim nanodiamenty mogą stanowić idealny biomateriał do zastosowań biomedycznych. Te dwie główne cechy a mianowicie biogodność nanodiamentu z tkankami oraz możliwość modyfikacji mogą być w przyszłości wykorzystane do zastosowań w inżynierii biomedycznej czy biomedycynie.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] L.F. Trueb, J. Appl. Phys., 1968, **39**, 4707.
- [2] G. Burkhard, H. Tamura, Y. Tanabe, A.B. Sawaoka, K. Yamada, Appl. Phys. Lett., 1995, **66**, 3131.
- [3] O.A. Shenderova, V.V. Zhirnov, D.W. Brenner, Critical Review in Solid State and Materials Sciences, 2002, **27**, 227.
- [4] O.A. Shenderova, D.M. Gruen, *Ultrananocrystalline Diamond Synthesis, Properties, and Applications*, William Andrew Publishing Norwich, New York, U.S.A., 2006.
- [5] A. Krueger, J. Mater. Chem., 2008, **18**, 1485.
- [6] R.C. Fort, P.R. Schleyers, Chem. Rev., 1964, **64** (3), 277.
- [7] P.R. Schreiner, N.A. Fokina, B.A. Tkachenko, H. Hausmann, M. Serafin, J.E.P. Dahl, S. Liu, R.M.K. Carlson, A.A. Fokin, J. Org. Chem., 2006, Vol. **71**, 6709.
- [8] A. Orzeszko, Wiad. Chem., 2004, **58**, 7-8.
- [9] K. Adach, J. Skolimowski, K. Mitura, Elektronika, 2011, **11**, 84.
- [10] S. Osswald, G. Yushin, V. Mochalin, S.O. Kucheyev, Y. Gogotsi, J. Am. Chem. Soc., 2006, **128**, 11635.
- [11] A. Krueger, D. Lang, Adv. Funct. Mater., 2012, **1**.
- [12] E. Osawa, Pure Appl. Chem., 2008, Vol. **80**, 1365.
- [13] V. Mochalin, S. Osswald, Y. Gogotsi, Chem. Mater., 2009, **21**, 273.
- [14] A.N. Obraztsov, M.A. Timofeyev, M.B. Guseva, V.G. Babaev, Z.Kh. Valiullova, V.M. Babina, *Diamond and Related Materials*, 1995, **4**, 968.
- [15] J. Qian, C. Pantea, J. Huang, T.W. Zerda, Y. Zhao, Carbon, 2004, **42**, 2691.
- [16] P. Chen, F. Huang, S. Yun, Carbon, 2003, **41**, 2093.
- [17] B. Palosz, E. Grzanka, C. Pantea, T.W. Zerda, Y. Wang, J. Lubiczka, T. Ungár, J. App. Phys., 2005, **97**, 064316.
- [18] S. Osswald, M. Havel, V. Mochalin, G. Yushin, Y. Gogotsi, *Diamond & Related Materials*, 2008, **17**, 1122.
- [19] A.Y. Vul Characterization and physical properties of UNCD particles, *Ultra Nanocrystalline Diamond, Synthesis, Properties and Applications*, Ed. O. A. Shenderova, D. M. Gruen, Wiliam Andrew Publishing, 2006.

- [20] A.M. Panich, H.-M. Vieth, A.I. Shames, N. Froumin, E. Osawa, A. Yao, J. Phys. Chem. C, 2010, **114**, 774.
- [21] A.V. Fionov, Anders Lund, Weimin Chen, N.N. Rozhkova, Irina Buyanova, G.I. Emelyanova, L.E. Gorlenko, E.V. Golubina, E.S. Lokteva, E. Osawa and V.V. Lunin, Chem. Phys. Lett., 2010, **493**, 319.
- [22] O. Shenderova, A.M. Panich, S. Moseenkov, S.C. Hens, V. Kuznetsov, A.-M. Vieth, J. Phys. Chem., 2011, **115**, 19005.
- [23] A. Oleś, *Metody doświadczalne fizyki ciała stałego*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Wydanie drugie zmienione i uzupełnione, Warszawa, 1998.
- [24] A. Krueger, T. Boedeker, *Diamond & Related Materials*, 2008, **17**, 1367.
- [25] A. Krueger, J. Mater. Chem., 2008, **18**, 1485.
- [26] R. Martin, P. Heydron, M. Alvaro, H. Garcia, Chem. Mater., 2009, **21**, 4505.
- [27] Y. Liu, Z. Gu, J. L. Margrave, V. N. Khabashesku, Chem. Mater., 2004, **16**, 3924.
- [28] V.Y. Dolmatov, *Synthesis and Post-Synthesis Treatment of Detonation Nanodiamonds*, Ultra Nanocrystalline Diamond, Synthesis, Properties and Applications, Ed. O.A. Shenderova, D.M. Gruen, Wiliam Andrew Publishing, 2006.
- [29] O.A. Shenderova, S.A. Cifan Hens, *Detonation Nanodiamond Particles Processing, Modification and Bioapplications*, NANODIAMONDS. Applications in Biology and Nanoscale Medicine, D. Ho (red.), Springer, New York 2010.
- [30] I.L. Petrov, O.A. Shenderova, *History of Russian Patents on Detonation Nanodiamonds*, Nanocrystalline Diamond, Synthesis, Properties and Applications, Ed. O.A. Shenderova, D.M. Gruen, Wiliam Andrew Publishing, 2006.
- [31] I. Petrov, O. Shenderova, V. Grishko, V. Grichko, T. Tyler, G. Cunningham, G. McGuire, *Diamond Relat. Mater.*, 2007, **16**, 2098.
- [32] G. Bartosz, *Druga twarz tlenu. Wolne rodniki w przyrodzie.*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2003.
- [33] I. Shcherbakova, S. Mitra, R.H. Beer, M. Brenowitz, *Nucleic Acids Research*, 2006, Vol. **34**, No. 6, article no. e48.
- [34] K. Barbusiński, *Ecol. Chem. Eng.*, 2009, Vol. **16**, No. 3, 347.
- [35] J. Prousek, *Pure Appl. Chem.*, 2007, Vol. **79**, No. 12, 2325.
- [36] F. Haber, J. Weiss, *Proc. Roy. Soc.*, 1934, **147**, 332.
- [37] R. Martin, M. Alvaro, Jose Raul Herance, H. Garcia, *NANO ACS*, 2010, **4**, 65.
- [38] G.A. Olah, D.G. Parker, N. Yoneda, F. Pelizza, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 2245.
- [39] Ah-Young Jee, M. Lee, *Current App. Phys.*, 2009, **9**, 144.
- [40] D.H. Wang, L.-S. Tan, H. Huang, L. Dai, E. Osawa, *Macromolecules*, 2009, **42**, 114.
- [41] A.A. Fokin, E.D. Butova, L.V. Chernish, N.A. Fokina, J.E.P. Dahl, R.M.K. Carlson, P.R. Schreiner, *Org. Lett.*, 2007, **9** (13), 2541.
- [42] S.K. Gordeev, S.B. Korchagina, *J. Superhard Mater.*, 2007, **29** (2), 124.
- [43] T. Gaebel, C. Brodac, J. Chen, J.M. Chen, J.M. Say, L. Brown, P. Hemmer, J.R. Rabeau, *Diamond Relat. Mater.*, 2012, **21**, 28.
- [44] Q. Zhang, V.N. Mochalin, I. Neitzel, I.Y. Knoke, J. Han, C.A. Klug, J.G. Zhou, P.I. Lelkes, Y. Gogotsi, *Biomater.*, 2011, **32**, 87.
- [45] A. Barras, J. Lyskawa, S. Szunerits, P. Woisel, R. Baoukherroub, *Langmuir*, 2011, **27**, 12451.
- [46] A. Barras, S. Szunerits, L. Marcon, N. Monfilliette-Dupont, R. Boukherroub, *Langmuir*, 2010, **26** (16), 13168.
- [47] T. Nakamura, M. Ishihara, T. Ohana, Y. Koga, *Chem. Commun.* 2003, 900.
- [48] T. Tsubota, S. Ida, O. Hirabayashi, S. Nagaoka, M. Nagata, Y. Matsumoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 3881.

- [49] W.S. Yeap, S. Chen, K.P. Loh, *Langmuir*, 2009, **25**, 185.
- [50] A. Krueger, J. Stegky, Liang, L. Lu, G. Jarre, *Langmuir*, 2008, **24**, 4200.
- [51] Y. Liang, M. Ozawa, A. Krueger, *ACS Nano*, 2008, **3** (8), 2288.
- [52] Y. Xing, W. Xiong, L. Zhu, E. Osawa, S. Hussin, L. Dai, *ACS Nano*, 2011, **5** (3), 2376.
- [53] H. Gomez, M.K. Ram, F. Alvi, E. Stefanakos, A. Kumar, *J. Phys. Chem.*, 2010, **114**, 18797.
- [54] A.M. Schrand, H. Huand, C. Carlson, J.J. Schlager, E. Osawa, S.M. Hussain, L. Dai, *J. Phys. Chem.*, 2006, **2**, 2.
- [55] E. Perevedentseva, P.-J. Cai, Y.-C. Chiu, C.-L. Cheng, *Langmuir*, 2011, **27** (3), 1085.
- [56] V. Vajjayanthimala, H.-C. Chang, *Nanomedicine*, 2009, **4** (1), 47.
- [57] A. Adnan, R. Lam, H. Chen, J. Lee, D.J. Schaffer, A.S. Bernard, G.C. Schatz, D. Ho, W.K. Liu, *Molecular Pharmaceutics*, 2010.
- [58] S.A. Dahoumane, M.N. Nguyen, A. Thorel, J.-P. Boudou, M.M. Chehimi, C. Mangeney, *Langmuir*, 2009, **25** (17), 9633.
- [59] O. Faklaris, V. Joshi, T. Irinopoulou, P. Tauc, M. Sennour, H. Girard, C. Gesset, J.-C. Arnault, A. Thorel, J.-P. Boudou, P.A. Curmi, F. Tressart, *ACS Nano*, 2009, **3** (12), 3955.
- [60] V. Jaishree, P.D. Gupta, *Ind. J. Clin. Biochem.*, review article, 2012.
- [61] O. Kuznetsov, Y. Sun, R. Thaner, A. Bratt, V. Shenoy, M. S. Wong, J. Jones, E.W. Billups, *Langmuir*, 2012, **28**, 5243.
- [62] Q. Zou, Y.G. Li, L.H. Zou, M. Z. Wang, *Mater. Charact.*, 2009, **60**, 1257.

Praca wpłynęła do Redakcji 22 września 2012