



УКРАЇНА

(19) UA (11) 35581 (13) U

(51) МПК (2006)

B01J 13/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту(54) НАНОДИСПЕРСІЯ ГІДРАТОВАНИХ І КАРБОТОВАНИХ НАНОЧАСТИНОК З АНТИОКСИДАНТНОЮ
ВЛАСТИВІСТЮ

1

(21) u200805495

(22) 29.04.2008

(24) 25.09.2008

(46) 25.09.2008, Бюл.№ 18, 2008 р.

(72) КОСІНОВ МИКОЛА ВАСИЛЬОВИЧ, UA, КАП-
ЛУНЕНКО ВОЛОДИМИР ГЕОРГІЙОВИЧ, UA(73) КОСІНОВ МИКОЛА ВАСИЛЬОВИЧ, UA, КАП-
ЛУНЕНКО ВОЛОДИМИР ГЕОРГІЙОВИЧ, UA(57) Нанодисперсія гідратованих і карботованих
наночастинок з антиоксидантною властивістю, яка
є трифазною системою, що складається з наноча-
стинок, води і карбонової кислоти, і в якій ядра

2

міцел утворені електрично зарядженими наноча-
стинками, а оболонки міцел утворені молекулами
води і молекулами карбонової кислоти, яка **відрі-
зняється** тим, що молекули води і молекули кар-
бонової кислоти утворюють в міцелах змішані
структуровані наногідратні і нанокарбоксилатні
оболонки, при цьому молекули води і молекули
карбонової кислоти в оболонках міцел орієнтовані
атомами водню до поверхні заряджених наноча-
стинок-ядер і утворюють негативно заряджений
зовнішній шар в структурованих наногідратних і
нанокарбоксилатних оболонках.

Корисна модель відноситься до області нано-
технологій і може бути використана в різних обла-
стях науки, техніки, біотехнології, в медицині, на-
ноелектроніці, для виготовлення каталізаторів,
нанопалива, нанорідин різного функціонального
призначення, косметичних засобів, бактерицидних,
вирулцидних і спороцидних засобів нового
покоління, лікарських препаратів, мікродобрив
нового покоління, харчових і біологічно активних
добавок, медичних виробів і матеріалів тощо.

Відомий колоїдний розчин металу, що містить
частинки сполуки рідкоземельного елемента, кис-
лоту і розчинник, вибраний з неполярних вуглево-
днів, причому щонайменше 90% частинок є моно-
кристалічними, а сама дисперсія може бути
отримана реакцією солі рідкоземельного елемента
з основою в лужному середовищі [Патент России
№2242275. Органическая коллоидная дисперсия
монокристаллических частиц соединения редко-
земельного элемента. МПК B01J13/00, C10L1/10.
Опубл. 2004.12.20].

Недоліком відомого колоїдного розчину є об-
межена область застосування, що відноситься до
присадок до палива для двигунів внутрішнього
згорання.

Відома нанодисперсія, що містить частинки
сполуки заліза в аморфній формі, що мають роз-
міри в діапазоні від 1 нм до 5 нм і, щонайменше,
один амфіфільний агент [Патент России
№2277510. Коллоидная органическая дисперсия

частиц железа, способ ее получения и ее приме-
нение в качестве добавки к топливу для двигате-
лей внутреннего сгорания. МПК C01G49/00,
B01J13/00, C10L10/06. Опубл.2006.06.10].

Недоліком відомої нанодисперсії є обмежена
область застосування у зв'язку з тим, що наноча-
стинки не гідратовані.

Відома нанодисперсія, що містить наночасти-
нки металу розміром не більше 8 нм з рівномірним
розподілом наночастинок металу в полімері, а
метал вибраний з групи, що складається з срібла,
міді, нікелю, паладію і платини [Патент России
№2259871. Коллоидный раствор наночастиц ме-
талла, нанокмпозиты металл-полимер и способы
их получения. МПК 7 B01J13/00, B82B3/00. Опубл.
2005.09.10].

Недоліком відомої нанодисперсії є те, що вона
містить катіони і аніони продуктів реакції віднов-
лення, для звільнення від яких потрібна додаткова
операція, наприклад, діалізу, а також наявність
речовини-стабілізатора в колоїдному розчині, роль
якого виконує полімер. Це ускладнює технологію
отримання колоїдного розчину і звужує область
його застосування.

Відома нанодисперсія гідратованих і карбото-
ваних наночастинок фосфату кальцію, що містить
біологічно активні макромолекули і поверхнево-
модифікуючий засіб, що включає жовчну кислоту
[Заявка России №2006132735. Терапевтические
частицы фосфата кальция и способы их получе-

(13) U

(11) 35581

(19) UA

ния и применения. МПК А61К9/00 (2006.01). Опубл. 2008.03.20].

Недоліком відомої нанодисперсії є присутність в ній іонів металів, що робить її токсичною.

Відома нанодисперсія гідратованих і карботованих наночастинок, яка володіє антиоксидантною властивістю, містить іон металу, перший і другий ліганди, і в якій іон металу координаційно пов'язаний з молекулами води, не менше одної з яких залишається у складі аквахелату після змішування з розчинами лігандів, причому в якості лігандів і іона металу вибирають ті, які у складі аквахелату здатні впливати на метаболічні процеси, зокрема, ліганди вибирають з групи карбонових кислот [Патент России №2115657. Аквахелат, способ получения аквахелата, способ модулирования характеристики культуры клеток, культуры ткани, одноклеточного организма или многоклеточного организма и транспортная система. МПК6 C07F19/00, C12N1/20. Опубликовано: 1998.07.20].

Недоліком відомої нанодисперсії є підвищена токсичність унаслідок того, що в якості частинки-ядра використовуються іони металу, а також низька антиоксидантна активність.

Відома нанодисперсія карботованих магнітних наночастинок, яка складається з магнітних ядерних частинок і оболонки загальної формули виду $M[Ar, C, Bq]$, де M є магнітними ядерними наночастиками, A є реакційними групами, наприклад, карбоксильними, B є біологічно активними групами, C є циклодекстринами, що складаються з 1,4-зв'язаних одиниць глюкози $((C_6H_7O_5)_m[(3H)_{m-(p+q)}])$, де m – від 6 до 12, p є кількістю груп A , рівне від 1 до $3m$, і q є кількістю груп B , рівне $3m-p$ [Заявка России №2004111602. Магнитная нанодисперсия, содержащая циклодекстрины, и способ ее получения. МПК 7 C09C1/00. Опубл. 2005.10.20].

Недоліком відомої нанодисперсії карботованих наночастинок є обмежена область застосування.

Найбільш близькою до пропонованої є нанодисперсія гідратованих наночастинок, яка містить металеві наночастинки з розмірами від 1 нм до 100 нм, а метали вибрані з групи, що складається з срібла, золота, міді, нікелю, заліза, паладію, платини, молібдену, кобальту, родію, іридію, і яка є двофазною системою, що складається з металевих наночастинок і діелектричної рідини, при цьому міцелами колоїдного розчину є хелатні комплекси, утворені електрично зарядженими металевими наночастинами, які хелатовані полярними молекулами діелектричної рідини [див. Патент України на корисну модель №26599. Колоїдний розчин металу або суміші металів. МПК(2006) B01J13/00, C01G49/00. Опубл. 25.09.2007, бюл. №15].

Недоліком відомої нанодисперсії є низька біологічна і антиоксидантна активність.

В основу корисної моделі поставлена задача підвищення біологічної і антиоксидантної активності нанодисперсії і розширення області її застосування. Це досягається за рахунок структуризації наногідратних і нанокарбоксилатних оболонок міцел дисперсії і створення електричного заряду в зовнішньому шарі оболонок, що покривають наночастинки.

Запропонована, як і відома нанодисперсія гідратованих і карботованих наночастинок з антиоксидантною властивістю є трифазною системою, яка складається з наночастинок, води і карбонової кислоти, і в якій ядра міцел утворені електрично зарядженими наночастинами, а оболонки міцел утворені молекулами води і молекулами карбонової кислоти, і, відповідно до цієї пропозиції, молекули води і молекули карбонової кислоти утворюють в міцелах змішані структуровані наногідратні і нанокарбоксилатні оболонки, при цьому молекули води і молекули карбонової кислоти в оболонках міцел орієнтовані атомами водню до поверхні заряджених наночастинок-ядер і утворюють негативно заряджений зовнішній шар в структурованих наногідратних і нанокарбоксилатних оболонках.

Молекули води і молекули карбонової кислоти утворюють в міцелах змішані структуровані наногідратні і нанокарбоксилатні оболонки. Це підвищує біологічну активність і біологічну сумісність отриманих гідратованих і карботованих наночастинок і розширює область їх застосування.

Наногідратні і нанокарбоксилатні оболонки міцел структуровані, що підвищує стійкість нанодисперсії.

Молекули води і молекули карбонової кислоти в оболонках міцел орієнтовані атомами водню до поверхні заряджених наночастинок-ядер. Це дозволяє отримати електричний заряд на поверхні наногідратних і нанокарбоксилатних оболонок за рахунок орієнтації диполів, що збільшує поверхневу енергію міцел і підвищує біологічну, каталітичну і антиоксидантну активність нанодисперсії.

За рахунок структуризації оболонок міцел і відповідної орієнтації молекул лігандів утворюється негативно заряджений зовнішній шар в структурованих наногідратних і нанокарбоксилатних оболонках. Це дозволяє отримати біологічно активну нанодисперсію з антиоксидантною властивістю, оскільки створюються умови для легкого заміщення молекул води і молекул карбонової кислоти в оболонках міцел молекулами білка.

Нанодисперсію гідратованих і карботованих наночастинок отримують в два етапи. На першому етапі отримують нанодисперсію гідратованих наночастинок диспергуванням гранул речовини імпульсами електричного струму у воді [Див. Патент України на корисну модель №23550. Спосіб ерозійно-вибухового диспергування металів. МПК B22F9/14. Опубл. 25.05.2007. Бюл. №7.]

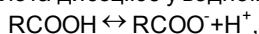
При проходженні через ланцюжки електропровідних гранул імпульсів електричного струму, в яких енергія імпульсів перевищує енергію сублімації випарованої речовини, в точках контактів гранул одна з одною виникають іскрові розряди, в яких здійснюється вибухоподібне диспергування гранул. У каналах розряду температура досягає 10 тис. градусів. Ділянки поверхні гранул в зонах іскрових розрядів плавляться і вибухоподібно руйнуються на найдрібніші наночастинки і пару. Розплавлені наночастинки, що розлітаються, мають сферичну форму, вони швидко охолоджуються в рідині.

При диспергуванні гранул виникають свіжоутворені поверхні, які володіють властивістю випускати потік електронів [див. Открытие №290 от 7

июня 1986г. Конюшая Ю.П. Открытия советских ученых. Часть 1. Физико-технические науки. Изд-во МГУ. 1988, с.372-374]. Емісія електронів є результатом високої щільності зарядів свіжоутворених поверхонь. При розділенні поверхонь під час руйнування матеріалу гранул здійснюється розділення різноимених зарядів, що призводить до утворення в областях розривів речовини електричного поля напруженістю до 10^7 В/см. Таке електричне поле викидає електрони з поверхні матеріалу. Це фізичне явище призводить до того, що наночастинки-ядра, знаходячись в потоках електронів, набувають поверхневого електричного заряду із знаком «мінус».

Оскільки молекули води є диполі, у яких заряди із знаком «плюс» розташовані на ядрах водню, то вони за рахунок електростатичного поля обволікають електрично заряджені наночастинки-ядра, утворюючи наводногідратні оболонки. Молекули води утримуються навколо наночастинок за рахунок кулонівських сил, що виникають між атомами водню молекул води і зарядженою поверхнею наночастинки. Кожна пара електронів на поверхні наночастинки утримує одну молекулу води. Молекули води в наводногідратних оболонках орієнтовані атомами водню до поверхні наночастинок-ядер, а атомами кисню на зовнішню поверхню наводногідратної оболонки і утворюють негативно заряджений зовнішній шар наводногідратної оболонки.

На другому етапі здійснюють карботування наночастинок. Для цього у водний розчин, що містить гідратовані наночастинки додають карбонову кислоту, наприклад, лимонну кислоту. Карбонова кислота дисоціює у водному розчині по схемі:



де R - радикал певної карбонової кислоти.

В результаті реакція середовища змінюється з нейтральної на кислу. Водний розчин містить іони водню H^+ і іони карбоксильної групи RCOO^- . Оскільки розмір молекули води складає величину $2,8\text{\AA}$, а розмір атомів водню майже вдесятеро менше - $0,31\text{\AA}$ [див. Beatriz Cordero, Velynica Gymezy Covalent radii revisited. Dalton Trans., 2008, DOI: 10.1039/b801115j], то характер їх взаємодії із зарядженими наночастинками істотно відрізнятиметься. Крім того, маса молекули води в 18 разів більше маси іона водню, що робить молекулу води більш інертною в порівнянні з іоном водню. Тому позитивно заряджені іони водню H^+ стають дуже рухомими в розчині і активно притягуються негативно зарядженими наночастинками.

Позбавлений електрона водень перетворюється на дуже малий іон, який легко проникає між молекулами води в близьку зону наночастинки і може розміщуватись безпосередньо у поверхні наночастинки набагато ближче, ніж молекула води. Оскільки значення сили Кулона обернено пропорційно квадрату відстані, то сила притягування іона водню H^+ набагато перевищує силу притягування молекули води. Таким чином, сукупність таких чинників, як менші розміри іона водню, менша відстань у нього до поверхні наночастинки, велика його рухливість і значно велика кулонівська сила притягування створюють значні переваги у іонів водню в порівнянні з молекулами води для

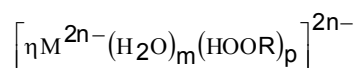
захоплення ними приповерхневого шару електрично заряджених наночастинок і витіснення з цієї зони молекул води.

В результаті здійснюється заміщення ліганд-молекул води в наводногідратній оболонці іонами водню H^+ , оскільки кулонівська сила, що утримує диполь води на поверхні наночастинок, набагато менше кулонівської сили, що притягує до поверхні наночастинок іон водню. Заміщенню сприяє також те, що рухливість диполів води набагато менше рухливості іонів водню H^+ .

Всі викладені вище діючі чинники призводять до того, що певна кількість молекул води в оболонці наночастинок заміщується іонами водню H^+ . В результаті іони водню фіксуються у поверхні наночастинок, а кількість вільних іонів водню H^+ в розчині зменшується, що призводить до зменшення кислотності розчину і, відповідно, до зростання значення рН. Іони водню H^+ , що утримуються зарядженою наночастинкою, притягують до себе карбоксил-іони RCOO^- , що призводить до відновлення дисоційованих молекул карбонової кислоти в приповерхневих зонах наночастинок. При цьому кількість іонів H^+ і карбоксил-іонів RCOO^- в розчині зменшується, і при достатньо високій концентрації наночастинок реакція середовища знову наближається до нейтральної.

В результаті, навколо наночастинок на додаток до наводногідратної оболонки формується нанокарбоксилатна оболонка, в якій молекули карбонової кислоти орієнтовані атомами водню до поверхні наночастинок і утворюють негативно заряджений зовнішній шар в нанокарбоксилатних оболонках. В результаті, карботовані (при застосуванні лимонної кислоти - цитратовані) наночастинки набувають додаткові антиоксидантні властивості. Ступенем заміщення молекул води в оболонках наночастинок молекулами карбонової кислоти легко управляти шляхом зміни концентрації кислоти в розчині.

Гідратовані і карботовані наночастинки мають загальну формулу виду



У даній формулі ηM^{2n-} - наночастинка-ядро,

ηM^{2n-} - електрично заряджена наночастинка-ядро, молекули H_2O і RCOOH є лігандами. Кількість лігандів H_2O рівна m, кількість лігандів RCOOH рівна p. Електричний заряд на поверхні наночастинки рівний $2n-$. Величина електричного заряду $2n$ пов'язана з кількістю лігандів m і p співвідношенням: $2n=2m+p$.

Покриття наночастинок-ядер змішаною наводногідратною і нанокарбоксилатною оболонкою, в якій молекули лігандів орієнтовані атомами водню до поверхні наночастинок-ядер і утворюють негативно заряджений зовнішній шар в змішаній наводногідратній і нанокарбоксилатній оболонці, призводить до утворення стійких хелатних комплексів без додавання інших лігандів, підвищує біологічну і антиоксидантну активність нанодисперсії і розширює область її застосування.

