

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
Отделение твердотельной электроники
Лаборатория физики кластерных структур

Чижикова Анастасия Сергеевна

Синтез и свойства алмазных наночастиц, модифицированных
парамагнитными ионами

Научный доклад

Направление подготовки: 03.06.01 – Физика и астрономия

Специальность: 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Санкт-Петербург

2025

Научный руководитель: Вуль Александр Яковлевич
Доктор физико-математических наук, профессор,
главный научный сотрудник ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Рецензент: Шнитов Владимир Викторович
Кандидат физико-математических наук
старший научный сотрудник ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Рецензент: Возняковский Александр Петрович
Доктор химических наук, профессор,
заведующий сектором научно-исследовательского
института синтетического каучука

Содержание

Общая характеристика работы	4
Актуальность темы исследования	4
Апробация работы	7
Публикации по теме работы	8
Глава 1. Каталитическая активность алмазных наночастиц детонационного синтеза	9
1.1 Образцы алмазных наночастиц детонационного синтеза	9
1.2 Каталитическая конверсия н-гексана	10
Глава 2. Модификация поверхности алмазных наночастиц парамагнитными ионами	13
2.1 Устойчивые к седиментации гидрозоли ДНА, поверхность которых модифицирована ионами металлов	14
2.2 Рентгеновский фотоэлектронный анализ частиц ДНА, с поверхностью модифицированной парамагнитными ионами	17
Глава 3. Алмазные наночастицы как контрастный агент для магнитно-резонансной томографии	20
3.1 Получение частиц ДНА с поверхностью, модифицированной парамагнитными ионами	21
3.2 Измерения скорости релаксации протонов воды методом ядерной магнитной релаксации	22
Заключение	24
Список литературы	25

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования

Все более заметное место в поисках перспективных промышленных материалов занимают углеродные наноструктуры, в особенности, алмазные наночастицы. Сохраняя достоинства, присущие алмазу, наноалмазы проявляют ряд существенных особенностей, как по структуре, так и по физико-химическим характеристикам. Действительно, как показали теоретические расчеты [1,2] и экспериментальные исследования [3–5], алмазные частицы с размером в единицы нанометров могут рассматриваться как новый класс углеродных наноструктур, так называемых «buckydiamond», который характеризуется алмазным ядром, частично или полностью покрытым фуллереноподобной оболочкой с гибридизацией атомов углерода смешанного типа sp^{2+x} или sp^{3-x} [6,7].

Как известно, в настоящее время существует несколько типов промышленных порошков алмазных частиц с размерами от единиц нанометров до десятков микрон [8–10]. Значительный интерес вызывают алмазные наночастицы, получаемые методом детонации взрывчатых веществ, – детонационные алмазы (ДНА) [3,8,10–14]. Привлекательностью этого материала для нанотехнологий, является не только средний размер кристаллического зерна – область когерентного рассеяния составляет 4-5 нм, но и нетоксичность, биосовместимость, возможность модификации поверхности частиц ДНА.

Важной особенностью ДНА является присутствие на поверхности частиц функциональных групп [15], что позволяет химически связывать с ними различные химические радикалы или ионы металлов. Впервые о возможности такой модификации поверхности частицы ДНА с использованием реакции ионного обмена было указано в работе [16]. Такой метод, как показали дальнейшие исследования, позволяют «прививать» к поверхности алмазной наночастицы различные ионы металлов [17–25].

Среди перспективных областей применения модифицированных частиц ДНА можно выделить катализ, медицину и биологию.

На перспективность применения в каталитических процессах детонационных наноалмазов (ДНА) указывалось в ряде публикаций уже более лет десяти лет назад [26–29]. Интерес к ДНА обусловлен наличием функциональных групп на поверхности частиц, средним размером кристаллитов (4-5 нм), большими значениями величины площади удельной поверхности (250-300 м²/г) и его производством в промышленных масштабах. Чаще всего привлекательность частиц ДНА в области катализа обусловлена возможностью их применения в качестве носителя металла-катализатора [30–32]. Однако частицы ДНА способны проявлять собственную каталитическую активность в реакциях дегидрирования, восстановления, дегидратации и гидродехлорирования [12].

Уникальные электронные свойства алмаза, такие как ширина запрещенной зоны (5.5 эВ) и подвижность носителей заряда в сильных электрических полях, привлекли внимание к ДНА и в полупроводниковой электронике [33–35]. Активно развивается технология получения алмазных наночастиц с примесными центрами методом химического осаждения из газовой фазы (CVD). В последние годы в качестве люминесцентных центров в CVD-алмазных пленках исследуются редкоземельные элементы, в частности, европий [36–38].

Биомедицинским исследованиям ДНА посвящено несколько обзоров и публикаций [10,13,39,40]. Все более заметное место частицы ДНА занимают в поисках новых контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии (МРТ) [13,19,22,23,25]. Интерес к применению ДНА в качестве основы для синтеза контрастных агентов определяется биосовместимостью, низкой токсичностью и химической инертностью алмаза.

Объект исследования: порошки ДНА; гидрозоли и порошки ДНА с поверхностью, модифицированной ионами металлов.

Предмет исследования: структурные, электрические, магнитные и каталитические свойства частиц ДНА и ДНА с поверхностью, модифицированной ионами металлов.

Цель исследования состоит в изучении алмазных частиц нанометровых размеров с поверхностью, модифицированной парамагнитными ионами.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- 1) Установить зависимость собственной каталитической активности ДНА от структуры и химии поверхности частиц.
- 2) Определить количество ионов металла, связанных с максимально возможным числом карбоксильных групп на поверхности дезагрегированных частиц ДНА.
- 3) Выяснить зарядовое состояние ионов металлов после модификации поверхности частиц ДНА.
- 4) Разработать технологию получения устойчивых к седиментации суспензий ДНА с поверхностью, модифицированной ионами металлов.
- 5) Исследовать возможность применения частиц ДНА с поверхностью, модифицированной парамагнитными ионами, в качестве контрастных агентов для ядерной магнитной томографии.

Научная новизна работы состоит в следующих положениях:

- 1) Продемонстрирована собственная каталитическая активность ДНА разной степени очистки и дезагрегации в конверсии н-гексана.
- 2) Получены седиментационно устойчивые гидрозоли ДНА, поверхность которых модифицирована двухвалентными ионами металлов.
- 3) В отличие от ионов металлов (Mn^{2+} , Co^{2+} , Gd^{3+}), при модификации поверхности частиц ДНА ионами меди происходит частичное изменение зарядового состояния ионов меди.
- 4) Методом ядерного магнитного резонанса установлено, что частицы ДНА, поверхность которых модифицирована ионами марганца, в

водно-солевых растворах существенно увеличивают скорости спин-решеточной и спин-спиновой релаксации протонов в гидрозоле.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на всероссийских и международных конференциях: Международная конференция «Нанокуглерод и Алмаз» (НиА'2024). Школа-конференция молодых ученых «Нанокуглерод и Алмаз. Получение, свойства, применения и методы диагностики» (Россия, г. Санкт-Петербург, 2024); Молодежная конференция по физике полупроводников «Зимняя школа 2024» «Углеродные и ван-дер-ваальсовы наноструктуры» (Россия, г. Зеленогорск, 2024); Пятая международная конференция «Физика — наукам о жизни» со школой молодых ученых (Россия, г. Санкт-Петербург, 2023); Всероссийская конференция «Поверхностные явления в дисперсных системах» (Россия, г. Москва, 2023); XIII научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «НЕДЕЛЯ НАУКИ-2023» (Россия, г. Санкт-Петербург, 2023); XXVII международный симпозиум «Нанопизика и наноклектроника» (Россия, г. Нижний Новгород, 2023); IX всероссийский Молодежный научный форум с международным участием «Open Science 2022» (Россия, г. Гатчина, 2022); The 15th International Conference «Advanced Carbon Nanostructures» (ACNS'2021) (Russia, Saint-Petersburg, 2021); Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2021» (Россия, г. Москва, 2021); IX Межвузовская конференция-конкурс (с международным участием) научных работ студентов имени члена-корреспондента АН СССР Александра Александровича Яковкина «Физическая химия – основа новых технологий и материалов» (Россия, г. Санкт-Петербург, 2020); X научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых в рамках мероприятий XV Всероссийского фестиваля науки «НАУКА 0+» «Неделя науки-2020» (с международным участием) (Россия, г. Санкт-Петербург, 2020); Международная научная конференция «Молодые исследователи – регионам» (Россия, Вологда, 2020); VIII Международный конкурс-конференция научных

работ студентов имени А.А. Яковкина «Физическая химия – основа новых технологий и материалов» (Россия, г. Санкт–Петербург, 2019).

Публикации по теме работы

По теме научной квалификационной работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых журналах:

1. Panich, A.M.; Salti, M.; Aleksenskii, A.E.; Kulvelis, Y.V.; **Chizhikova, A.**; Vul', A.Ya.; Shames A.I. Suspensions of manganese-grafted nanodiamonds: Preparation, NMR, and MRI study // *Diam. Relat. Mater.* 2023. Vol. 131. P. 109591. DOI: 10.1016/j.diamond.2022.109591
2. **Чижикова, А.С.**; Юдина, Е.Б.; Panich, A.M.; Salti, M.; Кульвелис, Ю.В.; Shames, A.I.; Prager, O.; Swissa, E.; Алексенский, А.Е.; Вуль, А.Я. Алмазные наночастицы как контрастный агент для магнитно-резонансной томографии / *ЖТФ*, т.94, 9, 2024, с. 1474 – 1482, DOI: 10.61011/JTF.2024.09.58667.70-24
3. Panich, A.; Froumin, N.; Aleksenskii, A.; **Chizhikova, A.** XPS Study of Grafting Paramagnetic Ions onto the Surface of Detonation Nanodiamonds. *Nanomaterials*, v.15, 4, 2025, DOI: 10.3390/nano15040260.
4. **A.S. Chizhikova**, A.N. Matveyeva, M.O. Enikeeva, N.A. Belskaya, E.Yu. Stovpiaga, A.D. Trofimuk, A.E. Aleksenskii, V.I. Popkov, A.Ya. Vul', Catalytic performance of detonation nanodiamonds in n-hexane conversion: Structure-activity relationship and surface chemistry effects, *Diam. Relat. Mater.* 156 (2025) 112423. DOI: 10.1016/j.diamond.2025.112423.

Глава 1. Каталитическая активность алмазных наночастиц детонационного синтеза

Для оценки влияния физико-химических свойств материалов на их каталитическую активность существуют разные модельные реакции [41,42]. Weisz и др. [43] предложили конверсию н-гексана (так называемый α -тест) при определенных условиях (температура, время контакта) для оценки кислотности и ранжирования твердых кислотных катализаторов в соответствии с их относительной активностью.

В данной части работы представлены результаты исследования каталитической активности четырех типов порошков ДНА: порошок ДНА российского промышленного производства и три типа порошков ДНА разной степени очистки, произведенные по технологии, разработанной в ФТИ им.А.Ф.Иоффе (лаборатория «Физики кластерных структур»).

1.1 Образцы алмазных наночастиц детонационного синтеза

Образец промышленного ДНА (образец «1») марки STP был приобретен у СКТБ «Технолог» (Санкт-Петербург, Россия).

Для получения очищенного ДНА (образец «2») была проведена очистка коммерческого образца («1») от металлических и инертных примесей путем их окисления в среде концентрированных кислот HCl и HF с последующей многократной промывкой деминерализованной водой посредством центрифугирования [44,45].

Для получения отдельных частиц ДНА со средним размером 4-5 нм проводится процесс дезагрегации частиц очищенного ДНА [45]. Дезагрегацию частиц очищенного ДНА («2») проводили путем отжига в воздушной атмосфере при температуре 430°C в течение 6 часов с последующими ультразвуковой обработкой и центрифугированием. Полученный образец дезагрегированного ДНА обозначается «3».

В результате процесса дезагрегации частиц в образце «2» не удается полностью разрушить агрегаты наноалмазов. Приблизительно 50% от массы

исходного ДНА после процесса остается в виде сверхпрочных агрегатов [46]. Данные частицы более крупные и пористые по сравнению с дезагрегированными ДНА. Частицы, находящиеся в остатке после дезагрегации, обозначаются «4».

Все образцы ДНА исследовали методами порошковой рентгеновской дифрактометрии, энергодисперсионного рентгеновского анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния света, инфракрасной (ИК) спектроскопии, поверхностной сорбцией азота.

1.2 Каталитическая конверсия н-гексана

Каталитические испытания проводились в реакции конверсии н-гексана при атмосферном давлении и температуре 505 °С в проточном реакторе с загрузкой порошка 0,5 г. Перед испытанием катализатор подвергался активации (удалению влаги) путем продувки осушенным гелием при температуре 505 °С в течение 30–60 мин. Сырьё подавалось в виде потока гелия, насыщенного н-гексаном, путем барботирования его через слой жидкого углеводорода. Продукты реакции собирались в газометр и анализировались через 30-минутный промежуток времени на газовом хроматографе, оснащённом пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой.

Селективность образования продуктов (S_i , %_{норм}) рассчитывалась через значения выходов, нормализованных по числу атомов углерода, с использованием следующей формулы (1):

$$S_i = \frac{100 \cdot x_i \cdot N_i}{\sum_{i=1}^N x_i \cdot N_i}, \quad (1)$$

где x – количество атомов углерода в продукте.

Селективность реакций протолитического крекинга рассчитывалась как сумма селективностей н-алканов C₁–C₄ (S_{PC}):

$$S_{PC} = S_{CH_4} + S_{C_2H_6} + S_{C_3H_8} + S_{n-C_4H_{10}}. \quad (2)$$

Селективность реакций дегидрирования (S_{DEH}) рассчитывалась по сумме селективностей образования соответствующих алкенов:

$$S_{DEH, C_2-C_5} = S_{C_2H_4} + S_{C_3H_6} + S_{C_4H_8} + S_{C_5H_{10}} + S_{C_6H_{12}}. \quad (3)$$

Селективность реакций изомеризации (S_{HT}) рассчитывалась с учетом селективностей образования разветвленных алканов и н-пентана:

$$S_{HT} = S_{iso-C_4H_{10}} + S_{n-C_5H_{12}} + S_{iso-C_5H_{12}}. \quad (4)$$

Селективность реакций дегидроциклизации рассчитывалась через селективность по бензолу (C_6H_6); реакции олигомеризации – через селективность по C_{7+} .

Результаты исследования каталитической активности ДНА в зависимости от степени очистки и дезагрегации представлены на рис. 1.

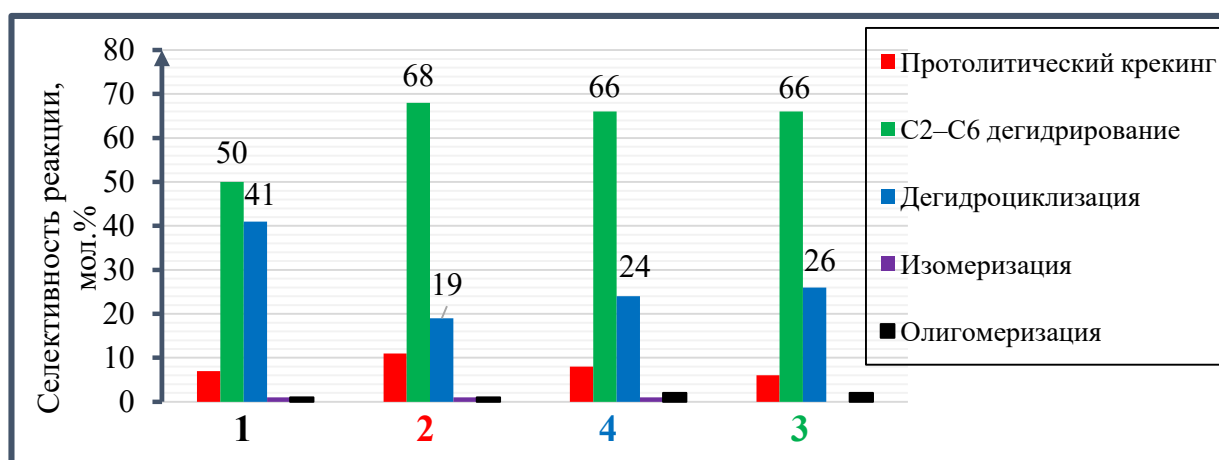


Рисунок 1 – Селективность реакций конверсии н-гексана в зависимости от степени очистки и дезагрегации частиц ДНА

По результатам поверхностной сорбции азота, во всех образцах ДНА выявлено наличие мезопористой структуры со средними размерами пор 7-20 нм. При этом, среди всех образцов ДНА различной степени химической очистки и дезагрегации, частицы дезагрегированного ДНА обладают более компактной текстурой и высоким значением площади удельной поверхности ($335 \text{ м}^2/\text{г}$).

Каталитические испытания, проведенные при температуре 505°C , показали высокую селективность ($>85 \text{ мол.}\%$) по отношению к продуктам дегидрирования и дегидроциклизации для всех образцов ДНА. Образец дезагрегированного ДНА продемонстрировал самую высокую конверсию

н-гексана (18,3 %) среди образцов очищенного ДНА (16,2%) и коммерческого ДНА (13,5%).

Частицы коммерческого ДНА показали наивысшую селективность по бензолу – 41 мол.%, что связано с наличием остаточных оксидов металлов. Напротив, частицы очищенного ДНА, дезагрегированного ДНА и ДНА, находящиеся в остатке после дезагрегации, способствуют образованию C2–C6 алкенов (до 40 мол.%).

Таким образом, увеличение площади удельной поверхности, снижение содержания sp^2 -углерода и кислорода значительно улучшают каталитические характеристики частиц ДНА и смещают образование продуктов реакции в сторону алкенов.

Анализ образцов ДНА после каталитических испытаний подтвердил сохранение структуры наноалмазов. Предполагается, что после катализа частицы ДНА могут быть регенерированы путем мягкой окислительной обработки по технологии, разработанной в «Лаборатории физики кластерных структур».

Полученные результаты позволили сделать выбор наиболее эффективного пути для применения порошков ДНА в процессах катализа и перейти к следующему этапу – исследованию каталитической активности ДНА, с поверхностью, модифицированной ионами металлов.

Материалы данного раздела опубликованы в журнале «Diamond & Related Materials» [47].

Синтез образцов проводился совместно с к.х.н. Алексенским А.Е (ФТИ им. А.Ф.Иоффе). Каталитическая конверсия н-гексана проводилась к.х.н. Матвеевой А.Н. (ФТИ им. А.Ф.Иоффе). Анализ образцов и интерпретация результатов – совместно с сотрудниками ФТИ им. А.Ф. Иоффе (A.N. Matveyeva, M.O. Enikeeva, N.A. Belskaya, E.Yu. Stovpiaga, A.D. Trofimuk, A.E. Aleksenskii, V.I. Popkov, A.Ya. Vul').

Глава 2. Модификация поверхности алмазных наночастиц парамагнитными ионами

Согласно модели [16], ионы металлов присоединяются к поверхности частиц ДНА в результате ионного обмена с протонами близко расположенных карбоксильных групп [17,18,48,19–25]. Было установлено, что количество присоединенных парамагнитных ионов ограничено количеством карбоксильных групп. Как показали исследования Comet и др. [49], частица ДНА со средним размером 5 нм содержит до 67 карбоксильных групп. Следовательно, к поверхности алмазной наночастицы могут быть присоединены не более 33 двухвалентных или 22 трехвалентных ионов.

Для некоторых потенциальных областей применений требуется большая концентрация парамагнитных ионов, связанных с частицами ДНА. Однако, повышенная концентрация металла не обязательно приведет к увеличению количества ионов металла, химически связанных с поверхностью частиц ДНА. В некоторых случаях, может привести к агломерации частиц даже при малом количестве ионов металлов, что существенно сузит возможные области применения модифицированных алмазных наночастиц. Кроме того, важный вопрос заключается и в том, сохраняют ли парамагнитные металлы свое зарядовое состояние после модификации поверхности ДНА.

В данной части работы представлены результаты определения количества ионов металлов, связанных с максимально возможным числом карбоксильных групп. Исследован вопрос получения седиментационно устойчивых гидрозолей ДНА, модифицированных бóльшим количеством ионов металлов. Приведены результаты исследования ДНА, модифицированных парамагнитными ионами, методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

2.1 Устойчивые к седиментации гидрозоли ДНА, поверхность которых модифицирована ионами металлов

На первом этапе получения гидрозолей ДНА, модифицированных ионами металлов (ДНА-Ме), количество ионов металлов, связанных с максимально возможным числом карбоксильных групп на поверхности частиц ДНА, оценивали с помощью титриметрических методов анализа, а именно кондуктометрического титрования и измерения электрофоретической подвижности. На основе измерений электрофоретической подвижности частиц ДНА-Ме рассчитан электрокинетический потенциал (ζ -потенциал) по уравнению Смолуховского. Для расчета содержания ионов металла на одну частицу ДНА принимали молекулярную массу одной частицы ДНА равной 96000 г/моль.

По полученным данным построена зависимость удельной электрической проводимости гидрозоля/ ζ -потенциала от объема добавляемого раствора соли металла (рис.2).

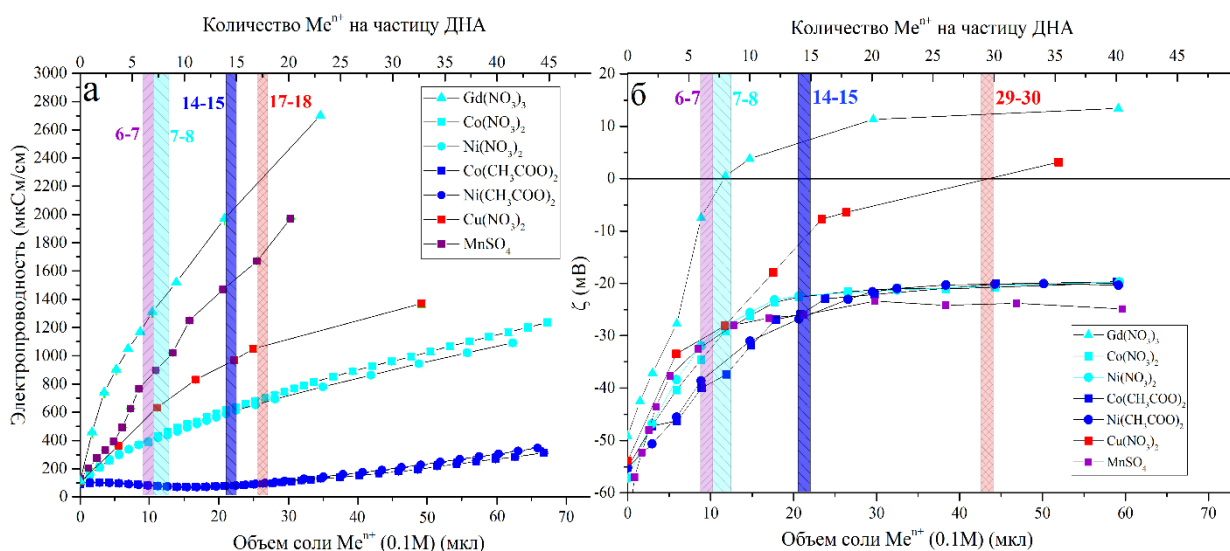


Рисунок 2 – Кондуктометрическая кривая титрования (а) гидрозоля ДНА водными растворами солей металлов и зависимость ζ -потенциала от объема раствора соли металла (б).

Добавление раствора соли в гидрозоль ДНА приводит к увеличению электрической проводимости коллоидного раствора (рис. 2а). Это связано с выделением в реакционную смесь протонов (H^+) в результате реакции ионного

обмена с ионами металла. По завершении реакции скорость увеличения электропроводности значительно снижается, т.к. в электропроводности участвуют только ионы добавляемого раствора. В точке пересечения линейных участков кривой кондуктометрического титрования определялась точка эквивалентности (т.э.).

Устойчивость гидрозоля определяется образованием двойного электрического слоя, окружающего каждую частицу ДНА, и характеризуется абсолютной величиной ζ -потенциала. Причиной возникновения двойного электрического слоя является диссоциация карбоксильных групп на поверхности частиц ДНА, которая приводит к отрицательному заряду поверхности ДНА за счет образования карбоксилатных ионов.

Как видно на рис. 2б, добавление катионов нейтрализует отрицательный заряд частицы ND в результате взаимодействия с карбоксильными группами на поверхности алмазной частицы. В случае добавления ионов Gd^{3+} и Cu^{2+} наблюдается изоэлектрическая точка ($\zeta = 0$ mV), т.е. все карбоксильные группы полностью нейтрализованы при определенном объеме добавляемого раствора соли. В случае добавления остальных двухвалентных металлов наблюдается только критическое значение ζ -потенциала.

Добавление количества ионов металла, превышающее значение в т.э., приводит к агломерации частиц и последующей седиментации в гидрозоле, что характерно для ионов Gd^{3+} .

Модификация поверхности ДНА меньшим количеством (не превышает значение в т.э.) ионов металла позволит получать стабильные гидрозоли, у которых наблюдается абсолютное значение ζ -потенциала ≥ 30 mV. Примечательно, что в случае двухвалентных металлов образование стабильных гидрозолей ДНА-Ме (где Ме = Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) происходит даже при соотношении компонентов $Me^{2+} : ДНА > 10$.

Следует отметить, что средний размер частиц ДНА в гидрозоле не превышают ~ 20 нм (рис. 3).

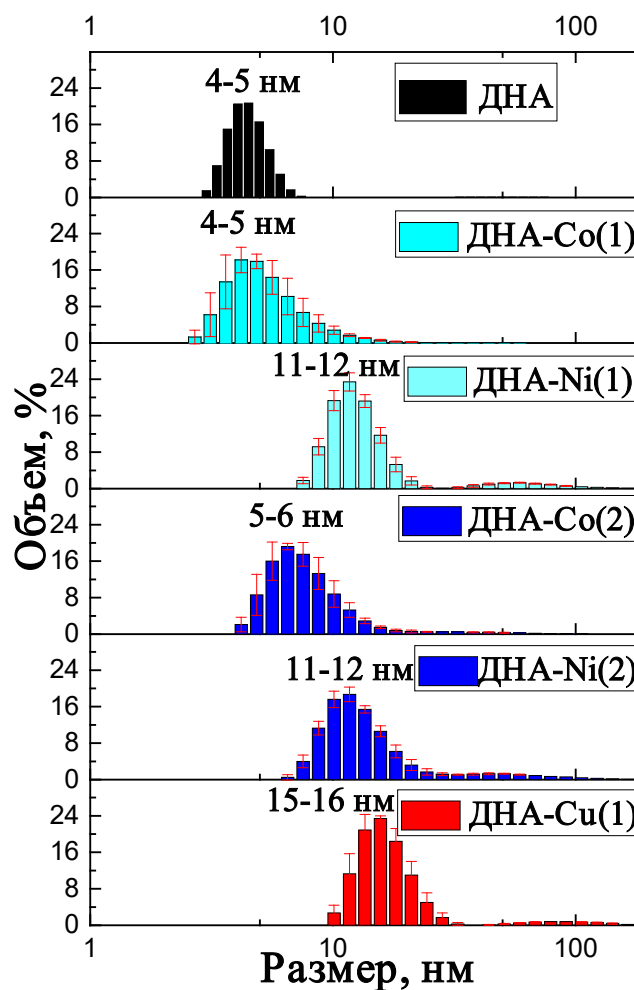


Рисунок 3 – Распределение частиц в гидрозолях ДНА и ДНА-Ме, найденное методом динамического светорассеяния.

ДНА – исходный ДНА; **ДНА-Со(1)** – образец получен при добавлении к ДНА раствора соли $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$; **ДНА-Со(2)** – образец получен при добавлении к ДНА раствора соли $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; **ДНА-Ni(1)** – образец получен при добавлении к ДНА раствора соли $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$; **ДНА-Ni(2)** – образец получен при добавлении к ДНА раствора соли $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; **ДНА-Сu(1)** – образец получен при добавлении к ДНА раствора соли $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Показателем устойчивости гидрозолей ДНА-Ме также является и электрокинетический потенциал гидрозоля (Табл. 1).

Таблица 1. Электрокинетический потенциал гидрозолей ДНА-Ме

Образец	ДНА	ДНА-Со(1)	ДНА-Ni(1)	ДНА-Со(2)	ДНА-Ni(2)	ДНА-Сu(1)
ζ -потенциал, мВ	$-49,3 \pm 0,5$	$-43,8 \pm 0,1$	$-29,1 \pm 0,8$	$-29,2 \pm 0,8$	$-30,2 \pm 0,6$	$-28,1 \pm 0,2$

Значительных изменений в распределении частиц по размерам и в значениях электрокинетического потенциала не наблюдалось, как минимум, в течение года.

По материалам данного раздела готовится публикация в Коллоидный журнал.

Синтез образцов проводился совместно с к.х.н. Алексенским А.Е и Юдиной Е.Б. (ФТИ им. А.Ф.Иоффе).

2.2 Рентгеновский фотоэлектронный анализ частиц ДНА, с поверхностью модифицированной парамагнитными ионами

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) является высокочувствительным методом количественного химического анализа поверхности. При этом глубина отбора проб для измерений составляет 5–10 нм от поверхности, что позволяет охватить весь объём частицы ДНА со средним размером 4,5 нм.

Для РФЭС-исследований проводилась модификация поверхности частиц ДНА ионами металлов путём смешивания суспензии частиц ДНА с водными растворами солей металлов (Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Gd^{3+}). Полученную смесь подвергали интенсивному и длительному ультразвуковому облучению, которое способствовало дезагрегации частиц ДНА и ионному обмену в между ионами металлов и протонами ближайших карбоксильных групп.

Для идентификации химического состояния металлов после процесса модификации были проведены измерения линий $\text{Cu}2p$, $\text{Co}2p$, $\text{Mn}2p$, $\text{Gd}3d$ и $\text{Gd}4d$ с высоким энергетическим разрешением (рис.4.).

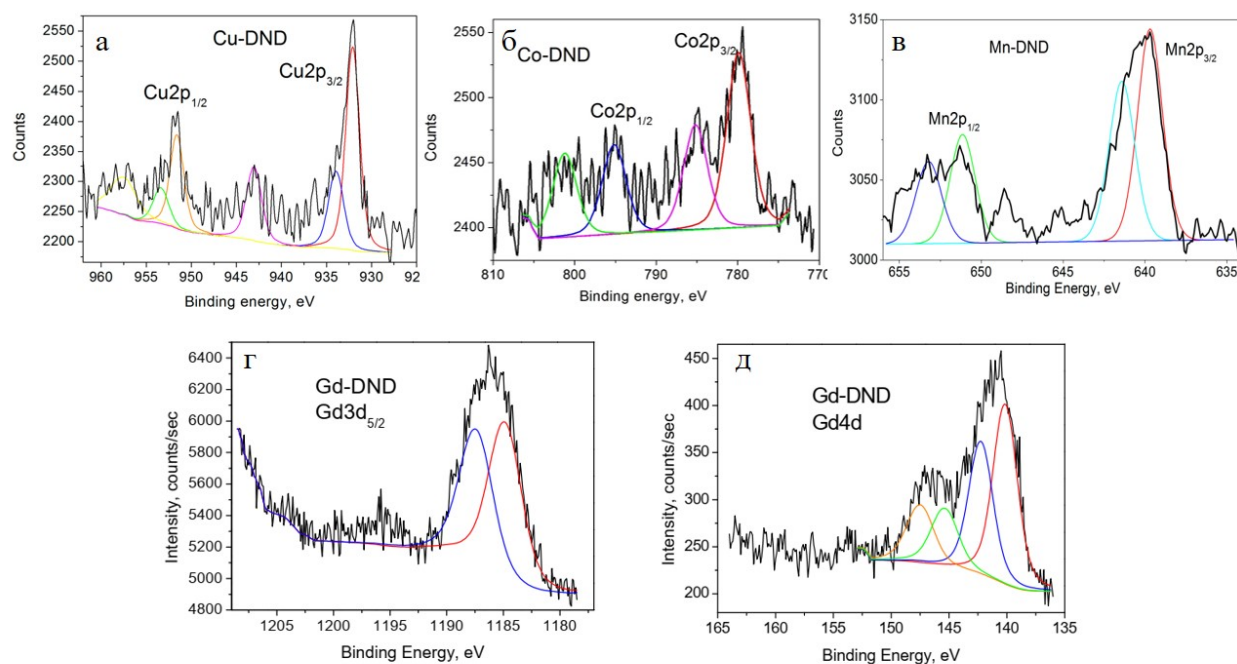


Рисунок 4 – РФЭС-спектры Me в образцах ДНА- Me: а – $2p$ Cu; б – $2p$ Co; в – $2p$ Mn; г – $Gd3d_{5/2}$; д – $Gd4d$.

Количественное содержание металла, найденное методом РФЭС, было подтверждено методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) (рис.5).

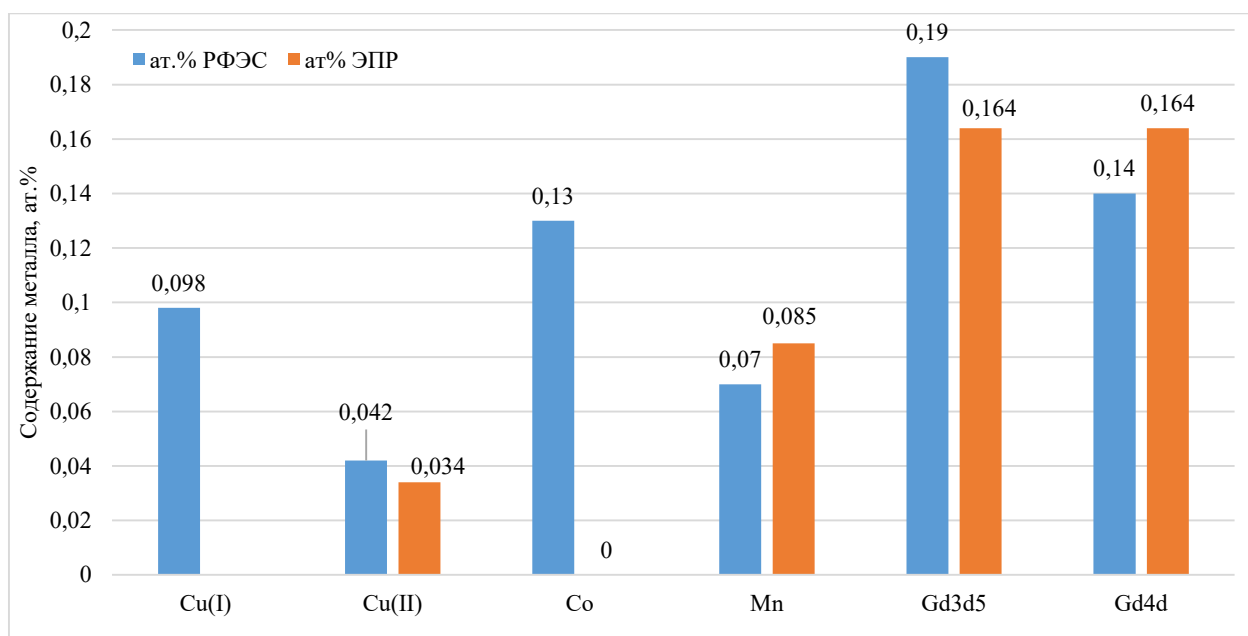


Рисунок 5 – Сравнение содержания ионов металлов в порошках ДНА-Ме, найденное методами ЭПР и РФЭС

Было установлено, что разработанный способ модификации поверхности приводит к присоединению ионов марганца (II) и гадолиния (III)

в виде парамагнитных ионов Mn^{2+} и Gd^{3+} к поверхности ДНА, соответственно. В случае ДНА-Cu было выявлено, что 30% атомов меди, связанных с поверхностью частиц ДНА, находятся в виде парамагнитных ионов Cu^{2+} , 70% – в диамагнитном состоянии Cu^{+} .

По материалам данного раздела опубликована статья в журнале «Nanomaterials» [50].

Синтез образцов проводился совместно с к.х.н. Алексенским А.Е (ФТИ им. А.Ф.Иоффе). Анализ образцов и интерпретация результатов сотрудниками N. Froumin и A. Panich (Ben-Gurion University of the Negev, Израиль).

Глава 3. Алмазные наночастицы как контрастный агент для магнитно-резонансной томографии

Одной из актуальных задач МРТ является улучшение контраста изображений. Для решения этой задачи обычно используют контрастные вещества, представляющие собой хелатные комплексы парамагнитных ионов, укорачивающие времена спин-решеточной (T_1) и спин-спиновой (T_2) релаксации протонов воды, и, тем самым, увеличивающие контраст МРТ изображения [51–54]. Одними из наиболее популярных контрастных агентов при МРТ диагностике в настоящее время являются соединения на основе ионов гадолиния (Gd^{3+} , магнитный момент $7.9 \mu_B$, μ_B – магнетон Бора) – «Дотарем©», «Гадовист©», «Магневист©». Несмотря на это, остается потенциальная опасность ионов гадолиния высвобождения в организме, поэтому проводится разработка новых контрастных агентов с менее токсичными ионами, в качестве которых можно рассматривать ионы марганца (Mn^{2+} , магнитный момент $5.92 \mu_B$). Mn^{2+} менее токсичен, так как входит в состав живых клеток, является ценным агентом как для T_1 -, так и для T_2 -визуализации [51,55–58].

В последние десятилетия в качестве основы для получения контрастных агентов исследуются частицы ДНА-Ме, например, ДНА-Fe [59,60], ДНА-Gd [19,61–66] и ДНА-Mn [22,67–70]. Измерения магнитной релаксации протонов воды с добавлением ДНА-Ме показало значительное уменьшение либо спин-решеточного (T_1), либо спин-спинового (T_2) времени релаксации протонов, что в свою очередь позволяет улучшить контраст получаемых МРТ-изображений. Однако, серьезной проблемой для потенциального применения в медицине является агрегация частиц ДНА. В частности, основной причиной цитотоксичности 4-5 нм ДНА является их высокая склонность к образованию агрегатов в клеточных средах [71]. Поэтому необходимо получить гидрозоль ДНА-Ме, стабильный в физиологическом растворе, приемлемом для применения в медицинских целях.

В данной части работы представлены результаты исследования влияния парамагнитных ионов (Mn^{2+} , Gd^{3+}) на магнитную релаксацию протонов в водно-солевых растворах алмазных наночастиц с поверхностью, модифицированной ионами гадолиния (ДНА-Gd) и ионами марганца (ДНА-Mn) [25,70].

3.1 Получение частиц ДНА с поверхностью, модифицированной парамагнитными ионами

Модификацию поверхности частиц ДНА ионами марганца (ДНА-Mn) и ионами гадолиния (ДНА-Gd) проводили путем смешивания гидрозоля ДНА с раствором соли $MnSO_4$ и $Gd(NO_3)_3$, соответственно [19,22]. Полученный раствор подвергали ультразвуковой обработке с последующим центрифугированием и декантацией для удаления непрореагировавших ионов металла. Для получения серии образцов ДНА-Mn и ДНА-Gd гидрозоли последовательно разбавляли.

Для получения устойчивых водно-солевых растворов вначале требовалось создать оболочку из ПВП вокруг частиц ДНА-Mn и ДНА-Gd согласно методике в работах [23,72]. В последовательно разбавленные гидрозоли ДНА-Mn и ДНА-Gd добавлялся раствор ПВП. Предполагается, что связывание ПВП с частицей ДНА происходит путем образования водородной связи между карбонильными группами ПВП и карбоксильными группами на поверхности частиц ДНА. Затем, к полученным гидрозолям, содержащим ДНА-Mn или ДНА-Gd и ПВП, добавлялся раствор NaCl.

Таким образом, на первом этапе была получена серия образцов водных (ДНА-Mn; ДНА-Gd) и водно-солевых (ДНА-Mn-ПВП; ДНА-Gd-ПВП) коллоидных растворов методом последовательного разбавления. Диапазон концентраций гидрозоля в сериях ДНА-Mn и ДНА-Mn-ПВП составил 0.370-1.20 вес.%, в сериях ДНА-Gd и ДНА-Gd-ПВП – 0.1-0.39 вес.%.

3.2 Измерения скорости релаксации протонов воды методом ядерной магнитной релаксации

Основными характеристиками контрастных агентов являются коэффициенты релаксационной эффективности (r_1 и r_2), которые определяют интенсивность диполь-дипольного взаимодействия между протонами и парамагнитными ионами, при этом контраст МРТ-изображений увеличивается с ростом значений r_1 и r_2 [73].

Значения коэффициентов (r_1) и (r_2) определялись графически по углу наклона прямых на зависимостях скоростей релаксации ($1/T_1$, $1/T_2$) от концентрации парамагнитных ионов. Определение времен релаксации T_1 и T_2 осуществили согласно методикам в работах [19,61,70]. Сравнение значений спин-решеточного (r_1) и спин-спинового (r_2) коэффициента релаксационной эффективности протонов в гидрозолях ДНА, ДНА-Ме с коммерческим контрастным агентом представлены на рис.6.

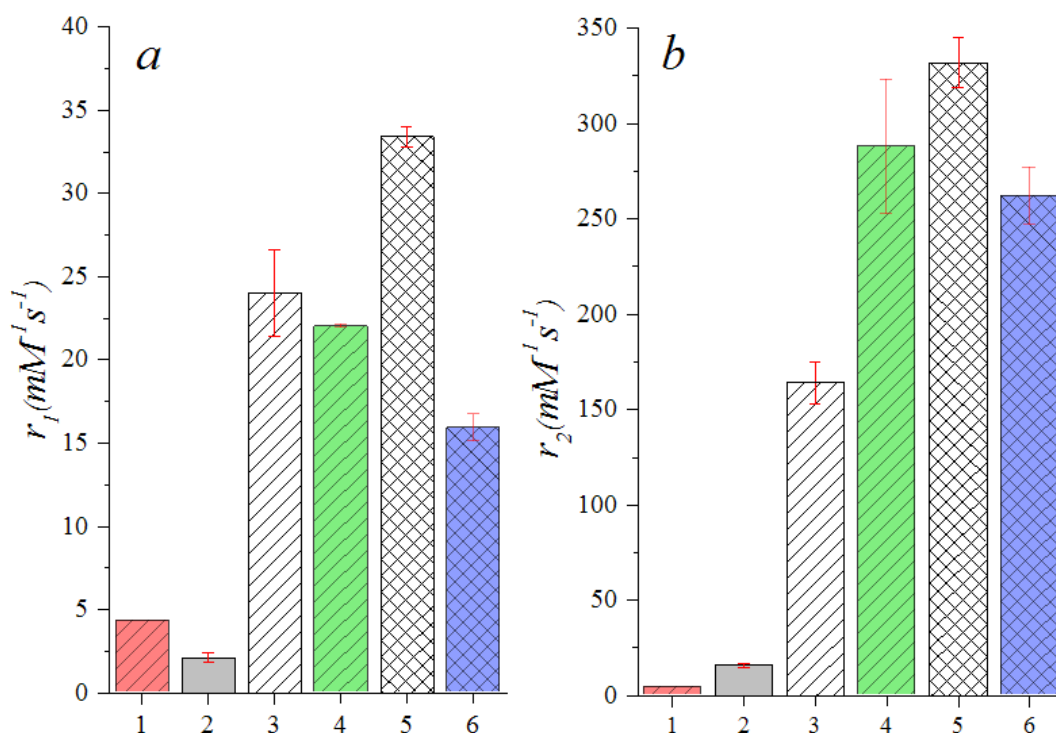


Рисунок 6 – Спин-решеточные (а) и спин-спиновые (б) коэффициенты релаксационной эффективности при 310.1 К.

По горизонтальной оси: 1 – Дотарем©; 2 – ДНА, 3 – ДНА-Mn; 4 – ДНА-Mn-ПВП; 5 – ДНА-Gd; 6 – ДНА-Gd-ПВП

Во всех исследуемых сериях не только частицы ДНА, поверхность которых модифицирована металлами, но и сами частицы ДНА способны уменьшать времена релаксации протонов воды, в особенности, T_2 .

Установлено, что присоединение парамагнитных ионов (Mn^{2+} ; Gd^{3+}) к поверхности алмазной частицы приводит, как минимум, к восьмикратному увеличению параметров r_1 и r_2 . Значения r_1 , r_2 в образцах ДНА-Gd-ПВП и r_1 в образцах ДНА-Mn-ПВП несколько ниже, чем для частиц ДНА-Gd и ДНА-Mn. Это может объясняться тем, что слой ПВП, связанный с поверхностью частицы, несколько затрудняет доступ молекул воды к парамагнитным ионам [19,23].

По сравнению с коммерческим продуктом, концентрация парамагнитного иона в алмазных наночастицах, модифицированных ионами гадолиния или марганца, меньше на четыре порядка, а значения r_1 и r_2 выше в ~ 8 раз. Следовательно, это может позволить вводить меньшую дозу препарата при МРТ-контрастировании.

Материалы данного раздела опубликованы в журналах «Diamond & Related Materials» [70] и «Журнал технической физики» [25].

Синтез образцов ДНА-Me проводился совместно с Юдиной Е.Б. (ФТИ им. А.Ф.Иоффе). Идея использования ПВП принадлежат Кульвелису Ю.В. (ПИЯФ им. Б.П. Константинова). Измерения времен релаксаций и получение МРТ изображений выполнены Panich A.M., Shames A.I., Salti M., Prager O. и Swissa E. (Ben-Gurion University of the Negev, Израиль).

Заключение

Проведенные исследования позволили получить следующие результаты:

- На модельной реакции – конверсии н-гексана, выявлена высокая селективность алмазных нанопорошков детонационного синтеза, различной степени дезагрегации и химической очистки, по отношению к продуктам дегидрирования и дегидроциклизации.
- Продемонстрирована возможность получения стабильных гидрозолей дезагрегированных частиц ДНА с поверхностью, модифицированной двухвалентными ионами металлов.
- Определены зарядовые состояния ионов переходных металлов после модификации поверхности частиц ДНА.
- Получены стабильные водно-солевые растворы ДНА, поверхность которых модифицирована парамагнитными ионами Mn^{2+} и Gd^{3+} .
- Показано, что частицы ДНА-Mn и ДНА-Gd в водно-солевых средах увеличивают коэффициенты спин-решеточной и спин-спиновой релаксационной эффективности протонов воды.

Дальнейшие направления работы будут сосредоточены на исследовании каталитических и магнитных свойств алмазных наночастиц детонационного синтеза, с поверхностью, модифицированной парамагнитными ионами.

Список литературы

- [1] J.-Y. Raty, G. Galli, C. Bostedt, T. Van Buuren, L. Terminello, Quantum Confinement and Fullerenelike Surface Reconstructions in Nanodiamonds, *Phys. Rev. Lett.* **90** (2003) 037401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.037401>.
- [2] A.S. Barnard, S.P. Russo, I.K. Snook, Coexistence of bucky diamond with nanodiamond and fullerene carbon phases, *Phys. Rev. B* **68** (2003) 073406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.073406>.
- [3] J.C. Arnault, Nanodiamonds: advanced material analysis, properties and applications, William Andrew, Amsterdam, 2017.
- [4] O.A. Williams, Nanodiamond, 1st ed, Royal Society of Chemistry, The, La Vergne, 2014.
- [5] V.N. Mochalin, O. Shenderova, D. Ho, Y. Gogotsi, The properties and applications of nanodiamonds, *Nat. Nanotechnol.* **7** (2012) 11–23. <https://doi.org/10.1038/nnano.2011.209>.
- [6] D.B. Schüpfer, F. Badaczewski, J. Peilstöcker, J.M. Guerra-Castro, H. Shim, S. Firoozabadi, A. Beyer, K. Volz, V. Presser, C. Heiliger, B. Smarsly, P.J. Klar, Monitoring the thermally induced transition from sp³-hybridized into sp²-hybridized carbons, *Carbon* **172** (2021) 214–227. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.09.063>.
- [7] M.S. Dresselhaus, Science of fullerenes and carbon nanotubes, Academic Press, San Diego, 1996.
- [8] V.Yu. Dolmatov, A.N. Ozerin, I.I. Kulakova, O.O. Bochechka, N.M. Lapchuk, V. Myllymäki, A. Vehanen, Detonation nanodiamonds: new aspects in the theory and practice of synthesis, properties and applications, *Russ. Chem. Rev.* **89** (2020) 1428–1462. <https://doi.org/10.1070/RCR4924>.
- [9] J.C. Angus, Diamond synthesis by chemical vapor deposition: The early years, *Diam. Relat. Mater.* **49** (2014) 77–86. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.08.004>.

- [10] A.Y. Vul', O.A. Shenderova, eds., Detonation nanodiamonds: science and applications, Pan Stanford Publishing, Singapore, 2014.
- [11] D. Ho, ed., Nanodiamonds: applications in biology and nanoscale medicine, Springer, New York, 2010.
- [12] N. Gupta, Q. Wang, G. Wen, D. Su, Nanodiamonds for catalytic reactions, in: Nanodiamonds, Elsevier, 2017: pp. 439–463. <https://doi.org/10.1016/B978-0-32-343029-6.00019-2>.
- [13] J.-X. Qin, X.-G. Yang, C.-F. Lv, Y.-Z. Li, K.-K. Liu, J.-H. Zang, X. Yang, L. Dong, C.-X. Shan, Nanodiamonds: Synthesis, properties, and applications in nanomedicine, Mater. Des. 210 (2021) 110091. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.110091>.
- [14] E. Alexander, K.W. Leong, Nanodiamonds in biomedical research: Therapeutic applications and beyond, PNAS Nexus 3 (2024) pgae198. <https://doi.org/10.1093/pnasnexus/pgae198>.
- [15] E.B. Yudina, P.A. Romanov, A.S. Chizhikova, N.N. Aruev, Pyrolysis mass-spectrometry study of detonation nanodiamonds surface chemistry, Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures (2022) 1–7. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2022.2120477>.
- [16] А.Е. Алексенский, М.А. Яговкина, А.Я. Вуль, Интеркалирование ультрадисперсного алмаза в водных суспензиях, Физика Твердого Тела 46 (2004) 668–669.
- [17] A.M. Panich, A. Altman, A.I. Shames, V.Y. Osipov, A.E. Aleksenskiy, A.Y. Vul', Proton magnetic resonance study of diamond nanoparticles decorated by transition metal ions, J. Phys. Appl. Phys. 44 (2011) 125303. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/12/125303>.
- [18] В.Ю. Осипов, А.Е. Алексенский, К. Такаі, А.Я. Вуль, Магнитная диагностика алмазной наночастицы с поверхностью, модифицированной ионами гадолиния, Физика Твердого Тела 57 (2015) 2245–2250.
- [19] A.M. Panich, M. Salti, S.D. Goren, E.B. Yudina, A.E. Aleksenskii, A.Y. Vul', A.I. Shames, Gd(III)-Grafted Detonation Nanodiamonds for MRI Contrast

- Enhancement, J. Phys. Chem. C 123 (2019) 2627–2631. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11655>.
- [20] E.B. Yudina, A.E. Aleksenskii, I.G. Fomina, A.V. Shvidchenko, D.P. Danilovich, I.L. Eremenko, A.Ya. Vul, Interaction of Carboxyl Groups with Rare Metal Ions on the Surface of Detonation Nanodiamonds, Eur. J. Inorg. Chem. 2019 (2019) 4345–4349. <https://doi.org/10.1002/ejic.201900607>.
- [21] V.Yu. Osipov, D.W. Boukhvalov, K. Takai, Gadolinium ion bonding on the surface of carboxylated detonation nanodiamond in terms of magnetochemistry and density functional theory, Mendelev Commun. 30 (2020) 436–438. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.07.010>.
- [22] A.M. Panich, A.I. Shames, A.E. Aleksenskii, E.B. Yudina, A.Ya. Vul', Manganese-grafted detonation nanodiamond, a novel potential MRI contrast agent, Diam. Relat. Mater. 119 (2021) 108590. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108590>.
- [23] A.M. Panich, M. Salti, O. Prager, E. Swissa, Y.V. Kulvelis, E.B. Yudina, A.E. Aleksenskii, S.D. Goren, A.Ya. Vul', A.I. Shames, PVP-coated Gd-grafted nanodiamonds as a novel and potentially safer contrast agent for in vivo MRI, Magn. Reson. Med. 86 (2021) 935–942. <https://doi.org/10.1002/mrm.28762>.
- [24] V.Yu. Osipov, N.M. Romanov, I.E. Suvorkova, E.V. Osipova, T. Tsuji, Y. Ishiguro, K. Takai, Magnetic resonance tracking of copper ion fixation on the surface of carboxylated nanodiamonds from viewpoint of changes in carbon-inherited paramagnetism, Mendelev Commun. 32 (2022) 132–135. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.01.043>.
- [25] A. Chizhikova, E. Yudina, A. Panich, M. Salti, Y.V. Kulvelis, A. Shames, O. Prager, E. Swissa, A. Aleksenskii, A.Y. Vul, Diamond nanoparticles as a contrast agent for MRI, Tech. Phys. 69 (2024).
- [26] E.V. Golubina, S.A. Kachevsky, E.S. Lokteva, V.V. Lunin, P. Canton, P. Tundo, TEM and XRD investigation of Pd on ultradispersed diamond, correlation with catalytic activity, Mendelev Commun. 19 (2009) 133–135. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2009.05.006>.

- [27] N.N. Vershinin, O.N. Efimov, V.A. Bakaev, A.E. Aleksenskii, M.V. Baidakova, A.A. Sitnikova, A.Ya. Vul', Detonation Nanodiamonds as Catalyst Supports, *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures* 19 (2010) 63–68. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2010.490143>.
- [28] J. Zhang, D.S. Su, R. Blume, R. Schlögl, R. Wang, X. Yang, A. Gajović, Surface Chemistry and Catalytic Reactivity of a Nanodiamond in the Steam-Free Dehydrogenation of Ethylbenzene, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 8640–8644. <https://doi.org/10.1002/anie.201002869>.
- [29] O.V. Turova, E.V. Starodubtseva, M.G. Vinogradov, V.I. Sokolov, N.V. Abramova, A.Ya. Vul', A.E. Alexenskiy, Palladium supported on detonation nanodiamond as a highly effective catalyst of the C=C and C≡C bond hydrogenation, *Catal. Commun.* 12 (2011) 577–579. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.12.001>.
- [30] R. Pocklanová, I.R. Warkad, R. Pucek, A. Balzerová, A. Panáček, R.G. Kadam, L. Kvítek, M.B. Gawande, Nanodiamond Supported Ultra-Small Palladium Nanoparticles as an Efficient Catalyst for Suzuki Cross-Coupling Reactions, *Catalysts* 14 (2024) 53. <https://doi.org/10.3390/catal14010053>.
- [31] N.A. Magdalinova, P.A. Kalmykov, M.V. Klyuev, Hydrogenation catalysts based on platinum- and palladium-containing nanodiamonds, *Russ. J. Gen. Chem.* 84 (2014) 33–39. <https://doi.org/10.1134/S1070363214010083>.
- [32] N. Gupta, Y. Ding, Z. Feng, D. Su, Palladium Supported on Nanodiamonds as an Efficient Catalyst for the Hydrogenating Deamination of Benzonitrile and Related Compounds, *ChemCatChem* 8 (2016) 922–928. <https://doi.org/10.1002/cctc.201501243>.
- [33] K. Liu, S. Zhang, V. Ralchenko, P. Qiao, J. Zhao, G. Shu, L. Yang, J. Han, B. Dai, J. Zhu, Tailoring of Typical Color Centers in Diamond for Photonics, *Adv. Mater.* 33 (2021) 2000891. <https://doi.org/10.1002/adma.202000891>.
- [34] J.-C. Arnault, S. Saada, V. Ralchenko, Chemical Vapor Deposition Single-Crystal Diamond: A Review, *Phys. Status Solidi RRL – Rapid Res. Lett.* 16 (2022) 2100354. <https://doi.org/10.1002/pssr.202100354>.

- [35] V. Sedov, S. Kuznetsov, A. Martyanov, V. Ralchenko, Luminescent diamond composites, *Funct. Diam.* 2 (2022) 53–63. <https://doi.org/10.1080/26941112.2022.2071112>.
- [36] V.S. Sedov, S.V. Kuznetsov, V.G. Ralchenko, M.N. Mayakova, V.S. Krivobok, S.S. Savin, K.P. Zhuravlev, A.K. Martyanov, I.D. Romanishkin, A.A. Khomich, P.P. Fedorov, V.I. Konov, Diamond-EuF₃ nanocomposites with bright orange photoluminescence, *Diam. Relat. Mater.* 72 (2017) 47–52. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.12.022>.
- [37] V. Sedov, S. Kouznetsov, A. Martyanov, V. Proydakova, V. Ralchenko, A. Khomich, V. Voronov, S. Batygov, I. Kamenskikh, D. Spassky, S. Savin, P. Fedorov, Diamond–Rare Earth Composites with Embedded NaGdF₄:Eu Nanoparticles as Robust Photo- and X-ray-Luminescent Materials for Radiation Monitoring Screens, *ACS Appl. Nano Mater.* 3 (2020) 1324–1331. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b02175>.
- [38] E.B. Yudina, A.E. Aleksenskii, S.A. Bogdanov, S.S. Bukalov, L.A. Leites, D.B. Radishev, A.L. Vikharev, A.Y. Vul', CVD Nanocrystalline Diamond Film Doped with Eu, *Materials* 15 (2022) 5788. <https://doi.org/10.3390/ma15165788>.
- [39] S. Garifo, D. Stanicki, G. Ayata, R.N. Muller, S. Laurent, Nanodiamonds as nanomaterial for biomedical field, *Front. Mater. Sci.* 15 (2021) 334–351. <https://doi.org/10.1007/s11706-021-0567-3>.
- [40] T. Tegafaw, S. Liu, M.Y. Ahmad, A.K. Ali Al Saidi, D. Zhao, Y. Liu, H. Yue, S.-W. Nam, Y. Chang, G.H. Lee, Production, surface modification, physicochemical properties, biocompatibility, and bioimaging applications of nanodiamonds, *RSC Adv.* 13 (2023) 32381–32397. <https://doi.org/10.1039/D3RA06837D>.
- [41] L. Forni, Standard reaction tests for microporous catalysts characterisation, *Catal. Today* 41 (1998) 221–228. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00051-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00051-0).

- [42] S. Prodinge, P. Beato, S. Svelle, From Catalytic Test Reaction to Modern Chemical Descriptors in Zeolite Catalysis Research, *Chem. Ing. Tech.* 93 (2021) 902–915. <https://doi.org/10.1002/cite.202000193>.
- [43] P. Weisz, Superactive crystalline aluminosilicate hydrocarbon catalysts, *J. Catal.* 4 (1965) 527–529. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(65\)90059-X](https://doi.org/10.1016/0021-9517(65)90059-X).
- [44] A.E. Aleksenskiy, E.D. Eydelman, A.Ya. Vul', Deagglomeration of Detonation Nanodiamonds, *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* 3 (2011) 68–74. <https://doi.org/10.1166/nnl.2011.1122>.
- [45] A.T. Dideikin, A.E. Aleksenskii, M.V. Baidakova, P.N. Brunkov, M. Brzhezinskaya, V.Yu. Davydov, V.S. Levitskii, S.V. Kidalov, Yu.A. Kukushkina, D.A. Kirilenko, V.V. Shnitov, A.V. Shvidchenko, B.V. Senkovskiy, M.S. Shestakov, A.Ya. Vul', Rehybridization of carbon on facets of detonation diamond nanocrystals and forming hydrosols of individual particles, *Carbon* 122 (2017) 737–745. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.07.013>.
- [46] A.D. Trofimuk, L.V. Sharonova, S.V. Kidalov, A.V. Shvidchenko, D.A. Kirilenko, E.Yu. Stovpiaga, A.T. Dideikin, Extrastrong aggregates of detonation nanodiamonds: structure and formation, *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures* (2024) 1–12. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2024.2367580>.
- [47] A.S. Chizhikova, A.N. Matveyeva, M.O. Enikeeva, N.A. Belskaya, E.Yu. Stovpiaga, A.D. Trofimuk, A.E. Aleksenskii, V.I. Popkov, A.Ya. Vul', Catalytic performance of detonation nanodiamonds in n-hexane conversion: Structure-activity relationship and surface chemistry effects, *Diam. Relat. Mater.* 156 (2025) 112423. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2025.112423>.
- [48] A.M. Panich, A.I. Shames, N.A. Sergeev, V.Yu. Osipov, A.E. Alexenskiy, A.Ya. Vul', Magnetic Resonance Study of Gadolinium-Grafted Nanodiamonds, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 19804–19811. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05403>.
- [49] L. Schmidlin, V. Pichot, M. Comet, S. Josset, P. Rabu, D. Spitzer, Identification, quantification and modification of detonation nanodiamond

- functional groups, *Diam. Relat. Mater.* 22 (2012) 113–117. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2011.12.009>.
- [50] A. Panich, N. Froumin, A. Aleksenskii, A. Chizhikova, XPS Study of Grafting Paramagnetic Ions onto the Surface of Detonation Nanodiamonds, (2025).
- [51] O.U. Akakuru, M.Z. Iqbal, M. Saeed, C. Liu, T. Paunesku, G. Woloschak, N.S. Hosmane, A. Wu, The Transition from Metal-Based to Metal-Free Contrast Agents for T_1 Magnetic Resonance Imaging Enhancement, *Bioconjug. Chem.* 30 (2019) 2264–2286. <https://doi.org/10.1021/acs.bioconjchem.9b00499>.
- [52] G. Bolles, M.V. Spampinato, Magnetic Resonance Contrast Agents for Neuroradiology, in: *Handb. Neuro-Oncol. Neuroimaging*, Elsevier, 2016: pp. 183–192. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800945-1.00020-3>.
- [53] J.O.S.H. Cleary, A.R. Guimarães, Magnetic Resonance Imaging, in: *Pathobiol. Hum. Dis.*, Elsevier, 2014: pp. 3987–4004. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386456-7.07609-7>.
- [54] J. Wahsner, E.M. Gale, A. Rodríguez-Rodríguez, P. Caravan, Chemistry of MRI Contrast Agents: Current Challenges and New Frontiers, *Chem. Rev.* 119 (2019) 957–1057. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00363>.
- [55] T.C.-C. Hu, B. Waghorn, N. Yanasak, A.C. Silva, Manganese-Enhanced Magnetic Resonance Imaging: Applications to Preclinical Research*, in: *Compr. Toxicol.*, Elsevier, 2010: pp. 199–219. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-046884-6.00710-7>.
- [56] C. Henoumont, M. Devreux, S. Laurent, Mn-Based MRI Contrast Agents: An Overview, *Molecules* 28 (2023) 7275. <https://doi.org/10.3390/molecules28217275>.
- [57] M. Botta, F. Carniato, D. Esteban-Gómez, C. Platas-Iglesias, L. Tei, Mn(II) compounds as an alternative to Gd-based MRI probes, *Future Med. Chem.* 11 (2019) 1461–1483. <https://doi.org/10.4155/fmc-2018-0608>.
- [58] T.W. Uselman, C.S. Medina, H.B. Gray, R.E. Jacobs, E.L. Bearer, Longitudinal manganese-enhanced magnetic resonance imaging of neural projections and activity, *NMR Biomed.* 35 (2022) e4675. <https://doi.org/10.1002/nbm.4675>.

- [59] B.-R. Lin, C.-H. Chen, C.-H. Chang, S. Kunuku, T.-Y. Chen, T.-Y. Hsiao, H.-K. Yu, Y.-J. Chang, L.-C. Liao, F.-H. Chen, H. Niu, C.-P. Lee, Iron embedded magnetic nanodiamonds for *in vivo* MRI contrast enhancement, *J. Phys. Appl. Phys.* 52 (2019) 505402. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab41e8>.
- [60] B.-R. Lin, C.-H. Chen, S. Kunuku, T.-Y. Chen, T.-Y. Hsiao, H. Niu, C.-P. Lee, Fe Doped Magnetic Nanodiamonds Made by Ion Implantation as Contrast Agent for MRI, *Sci. Rep.* 8 (2018) 7058. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-25380-1>.
- [61] A.M. Panich, A.I. Shames, S.D. Goren, E.B. Yudina, A.E. Aleksenskii, A.Y. Vul', Examining relaxivities in suspensions of nanodiamonds grafted by magnetic entities: comparison of two approaches, *Magn. Reson. Mater. Phys. Biol. Med.* 33 (2020) 885–888. <https://doi.org/10.1007/s10334-020-00847-3>.
- [62] L.M. Manus, D.J. Mastarone, E.A. Waters, X.-Q. Zhang, E.A. Schultz-Sikma, K.W. MacRenaris, D. Ho, T.J. Meade, Gd(III)-Nanodiamond Conjugates for MRI Contrast Enhancement, *Nano Lett.* 10 (2010) 484–489. <https://doi.org/10.1021/nl903264h>.
- [63] K. Yano, T. Matsumoto, Y. Okamoto, N. Kurokawa, T. Hasebe, A. Hotta, Fabrication of Gd-DOTA-functionalized carboxylated nanodiamonds for selective MR imaging (MRI) of the lymphatic system, *Nanotechnology* 32 (2021) 235102. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/abeb9c>.
- [64] S. Sotoma, M. Shirakawa, Monodispersed Colloidal Solutions of Surface-modified Detonation-synthesized Nanodiamonds and Their Aggregation Resistance, *Chem. Lett.* 45 (2016) 697–699. <https://doi.org/10.1246/cl.160250>.
- [65] K. Yano, T. Matsumoto, Y. Okamoto, K. Bito, N. Kurokawa, T. Hasebe, A. Hotta, Gadolinium-Complexed Carboxylated Nanodiamond Particles for Magnetic Resonance Imaging of the Lymphatic System, *ACS Appl. Nano Mater.* 4 (2021) 1702–1711. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c03165>.
- [66] S.-R. Qin, Q. Zhao, Z.-G. Cheng, D.-X. Zhang, K.-K. Zhang, L.-X. Su, H.-J. Fan, Y.-H. Wang, C.-X. Shan, Rare earth-functionalized nanodiamonds for

- dual-modal imaging and drug delivery, *Diam. Relat. Mater.* 91 (2019) 173–182. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.11.015>.
- [67] W. Hou, T.B. Toh, L.N. Abdullah, T.W.Z. Yvonne, K.J. Lee, I. Guenther, E.K.-H. Chow, Nanodiamond–Manganese dual mode MRI contrast agents for enhanced liver tumor detection, *Nanomedicine Nanotechnol. Biol. Med.* 13 (2017) 783–793. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2016.12.013>.
- [68] B.-R. Lin, C.-C. Wang, C.-H. Chen, S. Kunuku, T.-Y. Hsiao, H.-K. Yu, T.-Y. Chen, Y.-J. Chang, L.-C. Liao, C.-H. Chang, F.-H. Chen, H. Niu, C.-P. Lee, Secondary ion mass spectrometry to verify the implantation of magnetic ions in nanodiamonds, *J. Appl. Phys.* 126 (2019) 175301. <https://doi.org/10.1063/1.5117342>.
- [69] S. Kunuku, B.-R. Lin, C.-H. Chen, C.-H. Chang, T.-Y. Chen, T.-Y. Hsiao, H.-K. Yu, Y.-J. Chang, L.-C. Liao, F.-H. Chen, R. Bogdanowicz, H. Niu, Nanodiamonds Doped with Manganese for Applications in Magnetic Resonance Imaging, *ACS Omega* 8 (2023) 4398–4409. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c08043>.
- [70] A.M. Panich, M. Salti, A.E. Aleksenskii, Y.V. Kulvelis, A. Chizhikova, A.Ya. Vul', A.I. Shames, Suspensions of manganese-grafted nanodiamonds: Preparation, NMR, and MRI study, *Diam. Relat. Mater.* 131 (2023) 109591. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109591>.
- [71] E. Perevedentseva, Y.-C. Lin, M. Jani, C.-L. Cheng, Biomedical Applications of Nanodiamonds in Imaging and Therapy, *Nanomed.* 8 (2013) 2041–2060. <https://doi.org/10.2217/nnm.13.183>.
- [72] Yu.V. Kulvelis, A.V. Shvidchenko, A.E. Aleksenskii, E.B. Yudina, V.T. Lebedev, M.S. Shestakov, A.T. Dideikin, L.O. Khozyaeva, A.I. Kuklin, Gy. Török, M.I. Rulev, A.Ya. Vul, Stabilization of detonation nanodiamonds hydrosol in physiological media with poly(vinylpyrrolidone), *Diam. Relat. Mater.* 87 (2018) 78–89. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.05.012>.

[73] P. Caravan, J.J. Ellison, T.J. McMurry, R.B. Lauffer, Gadolinium(III) Chelates as MRI Contrast Agents: Structure, Dynamics, and Applications, *Chem. Rev.* 99 (1999) 2293–2352. <https://doi.org/10.1021/cr980440x>.