

BRILIÁNS FELFEDEZÉS

A gyémánt a tiszta szén egyik allotróp kristályos módosulata. Említésekor nehezen lehet szabadulni azoktól a fogalmaktól, amelyeket elválaszthatatlanul előidézik. A drágakövek királynője, a gazdagság, az érték, a státusz, a tartósság, a páratlan minőség velejárója. Az emberiség körülbelül 4000 évvel ezelőtt fedezte fel Indiában, és azóta számos szimbólum társult hozzá, mint például az örökkévalóság, a sebezhetetlenség, a varázserő vagy a gyógyító erő. De a lírán túlmenően az anyagtudomány királynőjévé is kikiáltották; keménysége, karcolatlanlansága, optikai transzparenciája, termikus expanziója és vezetőképessége, elektromos szigetelőképesége, kémiai korrózióállósága és biokompatibilitása miatt.

A világ természetes gyémánttermelésének központja még mindig Dél-Afrika, de jelentős gyémántlelőhelyeket fedeztek fel Kanadában, Indiában, Oroszországban (illetve a néhai Szovjetunióban), Brazíliában és Ausztráliában. Ezekről és néhány más lelőhelyről származó évi gyémánttermelés körülbelül $1,3 \times 10^8$ karát, azaz körülbelül 26 000 kilogramm, ami mintegy 9 milliárd dollár értéknek felel meg.

Nem elhanyagolható tény, hogy ami a mesterséges aranycsinálás vonatkozásában hosszú és kitartó próbálkozások után az alkímiának nem sikerült, az már a múlt század elején eredményes a mesterséges gyémántok esetében. Gráfitból már akkor tudtak gyémántot gyártani az úgynevezett HPHT- (High pressure, High Temperature, azaz nagy nyomás, magas hőmérséklet-) eljárással.

Kisméretű, a természeteseknél gyengébb minőségű követ sikerült így előállítani, és ezek számos, főleg ipari alkalmazásokra megfelelőnek bizonyultak. Ezért jelenleg a vi-

lágban körülbelül 100 000 kilogramm mesterséges gyémántot gyártanak évente.

Miközben akár a természetes, akár a mesterséges gyémántok esetében a minél nagyobb méretű kő bányászása, illetve szintetizálása volt hosszú idő óta az elsődleges szempont, addig – talán érthető okokból – a méretskála másik vége, azaz az extrém kis gyémántok előállítása lehetőségként, illetve célként fel sem merült.

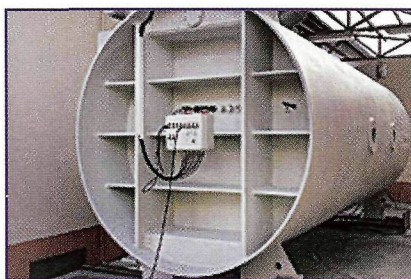
Ki és hol törekedett volna nanométer méretű gyémántok bányászatára vagy előállítására? Az igazság kedvéért ugyan megemlítendő, hogy a természetes gyémántok főleg briliánsra való megmunkálásakor keletkezett finom, de nem nanoméretű gyémántport különböző tárgyak csiszolására igénybe vették, de ez inkább a hulladékhasznosítás kategóriájába volt sorolható.

A jelentős változás bekövetkezése egyrészt a nanotechnológia, illetve a nanotudományok megjelenésének tulajdonítható a múlt század második felében. Másrészt jelentős szerepet játszott, mint a tudományos felfedezések esetében nem ritkán, a véletlen is.

Véletlen felfedezés

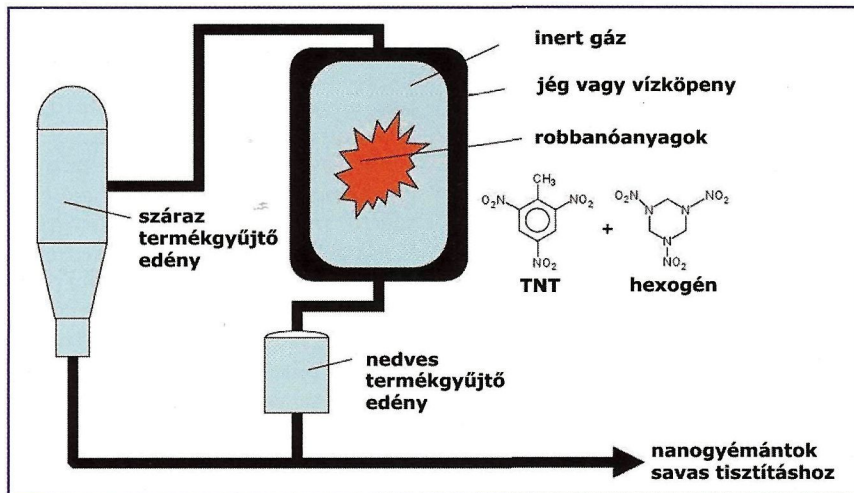
A véletlen jelző használata a tudományos felfedezések esetében feltétlenül magyarázatra szorul már csak azért is, mert ebben a vonatkozásban nem is annyira ritka, mint gondolnánk.

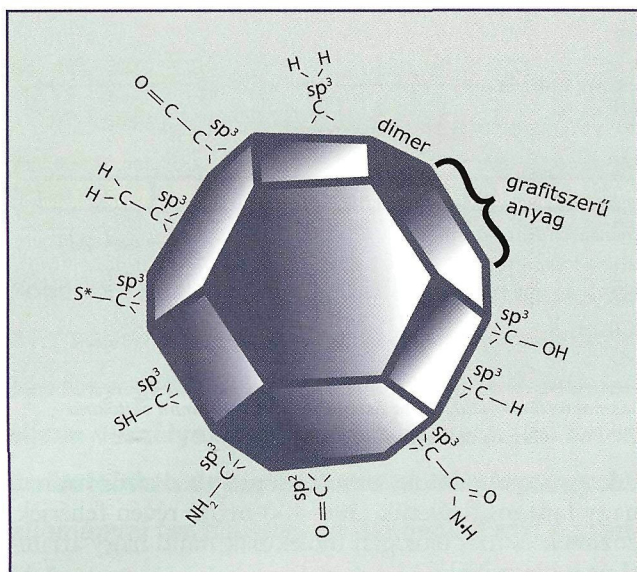
Az angol nyelv erre egy külön kifejezést, a lefordíthatatlan „serendipity”-t hozta létre. Körülírva ez talán a legegyszerűbben „véletlen felfedezésre” lenne fordítható, de valószínűleg ez nem igazán adná vissza az angol nyelvű kifejezés igazi értelmét. Ezért talán a lényegre törés és kevésbé a tömörítés, illetve a szószertinti fordítás szem előtt tartásával



Az Egyesült Államokban szabadalmaztatott detonációs berendezés nanogyémántok ipari gyártására

Nanogyémántok széntartalmú robbanóanyagokból való detonációs szintézisének vázlatos bemutatása





Nanogyémántok felületén sp^3 szénatom hibridizáció által megköthető funkciós csoportok

úgy értelmeznénk, mint „amikor a tudomány, illetve a kutató elindul egy bizonyos irányba valamely kitűzött cél elérése érdekében, de a körülmények alakulása nem oda, hanem egy másik, nem várt, de addig ismeretlen célhoz juttatja el”. Ennek értelmében az irányeltérés a véletlen műve, de az új, elért ismeretlen cél nem az. A nanogyémántok ilyenén való véletlen felfedezése 1961-ben kezdődött, amikor két egyesült államokbeli kutató (Paul S. de Carli és John C. Jamieson) lehetőleg minél nagyobb méretű mesterséges gyémántokat kívánt előállítani romboéderes grafitból nagy nyomáson és magas hőmérsékleten úgy, hogy az előbbire zárt térben való robbanóanyaggal detonációs ütközéses robbantást alkalmaztak.

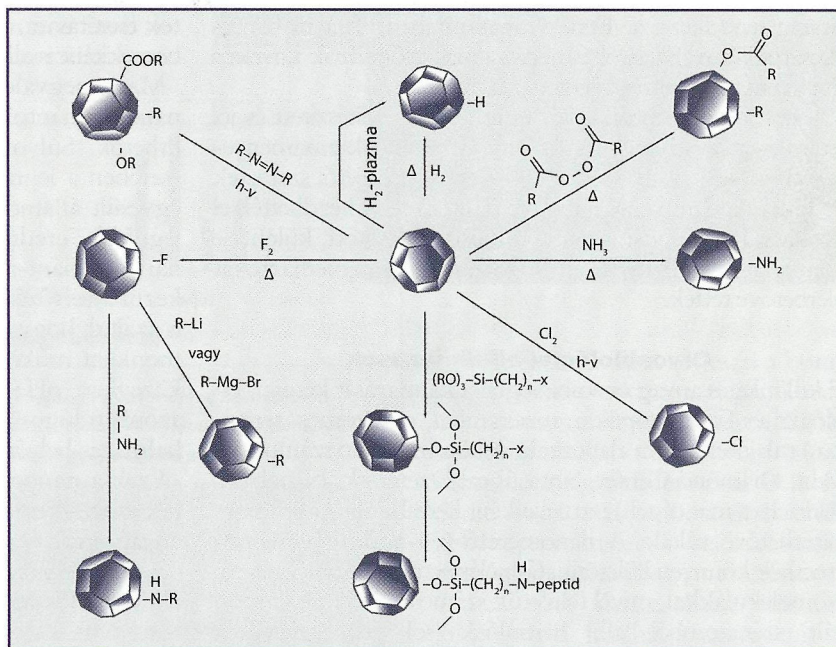
Erőfeszítéseik eredménnyel jártak, ugyanis körülbelül $1 \mu\text{m}^3$ méretű gyémántkristályokról tudtak a közleményükben meg nem említett robbanóanyaggal végzett robbantás után beszámolni.

Ezek az eredmények felkeltették az akkori szovjetunióbeli Sznyeysinszkben működő Műszaki Fizikai Össz-szövetségi Kutatási Intézetben dolgozó Vjacseszlav V. Danyilenko ukrán fizikus érdeklődését, aki vizsgálatait említett amerikai kutatók eredményeinek reprodukálásával kezdte. Külön említésre érdemes, hogy mint utólag kiderült, említett intézet civil tudományos kutatóintézetnek volt álcázva, kifejezetten katonai kutatásokat szolgált. Talán ezzel is magyarázhatóan Danyilenko a detonációhoz grafitot és a Szovjetunióban kimondottan katonai célokra alkalmazott „B kompozíció” elnevezésű TNT és hexogén 1:1 összetételű robbanószert használt.

Danyilenko viszont azt is észrevette, hogy a Carliék által leírt mikrométerű gyémántok helyett grafit és robbanó-

anyagok jelenlétében ugyancsak azonosítható kristályos formában, de sokkal kisebb (5–20 nm) méretű nanogyémántok keletkeztek nem elhanyagolható mennyiségben. Sőt azt is észlelte, hogy a képződött nanogyémántok mennyisége független a detonációs robbantásban alkalmazott grafit mennyiségétől, sőt nanogyémántok a grafit nélküli detonációs robbantás során is keletkeztek. Ezt Danyilenko azzal magyarázta, hogy a nanogyémántok nem a grafitból, hanem az oxigénmentes, nem sztöchiometriás kémiai összetételű robbanóanyag szénkomponenséből képződtek. Ezzel Danyilenko 1963-ban felfedezte a detonációs nanogyémántok előállítását.

A szovjet hatóságok Danyilenko felfedezésére két intézkedéssel reagáltak. Egyrészt a felfedezésre a legmagasabb szintű külföldre és belföldre is vonatkozó titkosítást, azaz totális kommunikációs árnyékolást rendelték el, másrészt titkos intézkedéseket hoztak a detonációs nanogýmántok ipari mérétekben való előállítására. A kutatótól a titkosítás 1963-ban megvonta a publikálás lehetőségét, ezért a felfedezés igazi történetét, illetve az azt kísérő szovjetunióbeli eseményeket a világ csak a Szovjetunió szétesése után 40 évvel a felfede-



Kémiai reakciók detonációs nanogyémántok felületének alakítására és aktivizálására

zés után egy Danyilenko által írt cikkből és könyvből ismerhette meg.

Ezekből egyrészt az a tudománytörténeti érdekesség derült ki, hogy a szovjetunióbeli árnyékolás és titkosítás miatt Danyilenko után, de tőle teljesen függetlenül a detonációs nanogyémánt előállítását két másik szovjet kutatóintézetben is felfedezték, de ott is titkosításra ítélték.

Másrészt, mint már említettük, a hatóságok gigantikus méretű ipari detonátorberendezések építését rendelték el, és ezekben a nanogyémántok nagy mennyiségű gyártását, illetve bel-
földi és külföldi forgalmazását rendelték el a múlt század hat-
vanas és hetvenes éveiben. Mivel a gyártott nanogyémántok
kutatását a titkosítás miatt már 1963 körül megtiltották, a
gyártott termék tisztításával és minőségi kérdéseivel nem fog-
lalkoztak. Ennek következményeként az ipari méreteken

gyártott nanogyémántok szennyezettségük és rossz minőségük miatt eladhatatlannak bizonyultak, és a gyártásukra használt ipari berendezések (detonátorok) azóta is valahol a volt szovjet tagállamokban rozsdásodnak.

A detonációs nanogyémántok szerkezete

A nanogyémánt-kristályok a nanoméreteken túlmenően a természetes makrogyémántokhoz hasonlóan oktaéder vagy kocka, esetleg dodekaéder alakúak, de különleges jellegüket elsősorban az abból eredő hibridizált sp^3 jellegű szén-szén kötések által létrehozható felületi tulajdonságaik jellemzik. A nanoméreteken folytán ezekben a gyémántokban az azokat képező szénatomok több mint a fele a kristályok felületén helyezkedik el ellentétben a makrogyémántokkal, ahol a felületi szénatomok száma az összes szénatom töredékét teszi csak ki. A felületi szénatomkötések sp^3 típusúak, azaz a gyémánt-nanokristályok szabad vegyértékkötésekkel (angolul dangling bonds) rendelkeznek. Ennek következtében felületükön számos vegyületet vagy/és funkció csoportot tudnak kovalens vagy más kötéssel megkötni.

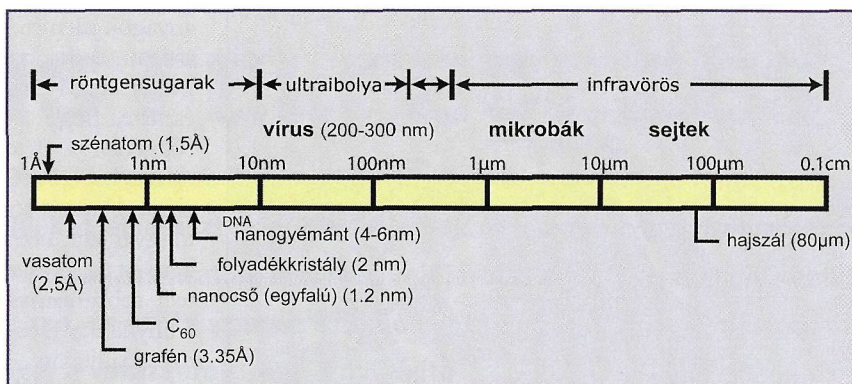
A szovjetunióbeli titkosítás és a nem jól előkészített és jól megalapozott ipari gyártásból eredő kudarcok eredményeként a világ kutatói csak a 2000-es évek elejétől szereztek tudomást a detonációs nanogyémántokról, és kezdhették el azokat a kutatásokat, amik a minőségi, tisztított, különféle gyakorlati alkalmazásokat lehetővé tevő nanogyémántokat elérhetővé tették.

Orvosbiológiai alkalmazások

E különleges anyag orvosbiológiai alkalmazását kémiai, biológiai és fizikai (optikai, mechanikai, elektromos, termikus) tulajdonságaira alapozzák. A közelmúltban számos cég (Alit, Diamond Center, Sinta, Real Dzerzinsk, Nanoblok, Aldrich és más cégek) termékeiként kereskedelmileg is hozzáférhetővé váltak. A nanoméretű (~4–5nm) gyémánt-részecskék könnyen kölcsönhatásba léphetnek hasonló méretű biomolekulákkal, mivel felületük számos sp^3 kötésű hibridizált szénatomból áll, hasonlóak sok élő szervezeti biokomponenshez, és biokompatibilis határfelületet nyújtanak reaktív oxigen species-ek (ROS) létrehozása nélkül.

Ezáltal a nanogyémánt-részecskék különböző koncentrációknál együtt létezhetnek egyedi sejtekkel emberi és állati szervezetekben, amihez még az is hozzájárulhat, hogy adott esetekben maximális terápiás eredményességet tudnak biztosítani egészséges sejtek és szövetek károsítása nélkül.

Onkológiai, gasztroenterológiai, bőrgyógyászati (égési sebek, bőrbetegségek) terápiás készítmények esetében a nanogyémántokat adalékként hasznosították annak érdekében, hogy más hatóanyagok aktivitását fokozzák. Kimutatták, hogy tisztított nanogyémántok normalizálhatják a vérnyomást, méregtelenítik a gasztrointesztinális rendszert, és javítanak rákos állapotokon. A nanogyémántok felületén lévő jelentős számú páratlan elektron minden részecskét erőteljes töltésterhelő gyökdonorrá tesz, ami ezáltal számos betegséget kísérő szabad gyökök gyökbefogójává válik.



Nanogyémántok más nanoszen-kristályokhoz és mikrobákhoz, valamint sejtekhez viszonyított relatív mérete

A nanogyémántok orvosbiológiai kedvező hatásait nagy fajlagos felületük ($300\text{--}400\text{ m}^2/\text{g}$) révén fehérjék, enzimek és más biológiai molekulák iránti nagy affinitását is biztosítják.

Ezáltal különlegesen alkalmassá válnak patogén vírusok és baktériumok megkötésére abszorbeálva, eltávolítva vagy elpusztítva ezeket. Szuperaktív szorbensekként fehérjeoldatok tisztítására, illetve a szervezetben hatékony enteroszorbensekként is alkalmazhatók.

Már megvalósított orvosi alkalmazási példaként a nanogyémántokhoz kapcsolt inzulin-aggregátumok említhetők. Súlyosabb sebek, például égések, csonttörések esetében a legnagyobb veszély a bakteriális fertőzés. Az egyesült államokbeli Northwestern egyetem kutatóinak legújabb eredményei szerint a helyileg alkalmazott nanogyémánt-inzulin komplexszel hatásosan lehet védekezni a fertőzések ellen, és felgyorsítható a sebgyógyulás is azáltal, hogy az inzulin ilyen esetekben növekedési hormonszerűen működik. Élettani hidrogénion koncentrációjú közegben ($\text{pH} \sim 7.4$) erősen kötődik a nanogyémántokhoz, azonban lúgos közegben ($\text{pH} > 7.4$) leválik róluk és az alkalmazás helyén fejti ki hatását.

Ezek a nanogyémánt-inzulin komplexek gélekbe, kenőcsökbe keverve felvihetők kötszerekre és sebvarró anyagokra.

A sebek és környezetük a baktériumok megtelepedése miatt lúgos kémhatásúak, pH -juk akár 10-nél is magasabb lehet. Míg a nanogyémántokhoz kötődő inzulin a nanogyémántokhoz rögzítve biológiailag inaktív, felszabadulása esetén kifejti a rá jellemző gyógyító hatást.

Az így alkalmazott inzulin lassan, folyamatosan szabadul fel, és több napon át hat a sebre, ezáltal fokozva a bőrsejtek proliferációját, osztódását, elősegítve a vérrelátását a seb területén és gátolva a gyulladást és a fertőzéseket.

A nanogyémántok terápiás alkalmazása több más szempontból is előnyös. Nagy felületüknek köszönhetően nagy mennyiségű fehérjét vagy gyógyszert, nemcsak inzulint, hanem szinte bármilyen molekulát meg tudnak kötni, és kis méretük miatt elhanyagolható a sejtekre gyakorolt invazív hatásuk, biokompatibilisek, és nem váltanak ki gyulladást. A fentiekben csak néhány kiragadott példával illusztráltuk az orvosbiológiai alkalmazásokat. A világszerte nagy intenzitással megkezdett nanogyémánt-kutatás orvosbiológiai területén jelentős fejlődés várható a közeljövőben.

BRAUN TIBOR