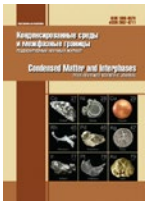

ISSN 1606-867X (Print)
ISSN 2687-0711 (Online)
Конденсированные среды и межфазные границы
https://journals.vsu.ru/kcmf/

Оригинальные статьи

Научная статья
УДК 535
Научная специальность ВАК – 1.3.8. Физика конденсированного состояния;
1.3.21. – Медицинская физика
https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13968

Фазовый состав и молекулярные связи гибридных наноструктур пористого кремния с осажденным циннаризином

Э. П. Домашевская[1]✉, А. С. Леньшин[1,2], Ю. А. Полковникова[1], О. В. Черноусова[2], В. Е. Фролова[1], И. Е. Занин[1]

[1]ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

[2]ФГБОУ ВО "Воронежский государственный университет инженерных технологий», пр. Революции, 19, Воронеж 394036, Российская Федерация

Аннотация

Целью работы являлось формирование гибридных наноструктур пористый кремний – циннаризин CIN/por-Si и исследование особенностей их фазового состава и молекулярных связей.

Экспериментальная часть: Осаждение циннаризина на пластины кремния с por-Si производилось двумя способами: химическим методом осаждения циннаризина в растворе соляной кислоты и механическим методом spin-coating нанесения раствора с циннаризином как при комнатной температуре, так и с подогревом до 50 °C. Сформированные образцы исследовались методами рентгенофазового анализа (РФА) и оптической ИК- и УФ-спектроскопии.

Выводы: Результаты РФА исследований показали преобладание аморфной фазы циннаризина в гибридных наноструктурах CIN/por-Si с сохранением его молекулярной структуры, охарактеризованной данными ИК-спектроскопии. Методом УФ- спектроскопии в спектрах поглощения гибридных наноструктур CIN/por-Si обнаружен дополнительный прямой зона-зонный переход, не принадлежащий por-Si, с энергией ~ 1.5 эВ**,** природа которого может быть связана с особенностями оптического поглощения циннаризина в составе наноструктуры, обусловленными образованием его связей с пористым кремнием.

Ключевые слова: мезопористый кремний por-Si, кристаллический и аморфный циннаризин CIN, гибридные наноструктуры CIN/por-Si, ИК-спектры пропускания, УФ-спектры поглощения

Источник финансирования: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда РНФ № 25-22-00292 и при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках Госзадания для университетов в области научной деятельности, проект № ФЗГУ-2029-0006

Для цитирования: Домашевская Э. П., Леньшин А. С., Полковникова Ю. А., Фролова В. Е., Черноусова О. В., Занин И. Е. Фазовый состав и молекулярные связи гибридных наноструктур пористого кремния с осажденным циннаризином. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2026;28(3): 396–407. https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13968

✉ Домашевская Э. П., e-mail: ftt@phys.vsu.ru

© Домашевская Э. П., Леньшин А. С., Полковникова Ю. А., Фролова В. Е., Черноусова О. В., Занин И. Е., 2026

Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Original articles

Research article
https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13968

Phase composition and molecular bonds of hybrid porous silicon nanostructures with precipitated cinnarizine

E. P. Domashevskaya[1]✉, A. S. Lenshin[1,2], Yu. A. Polkovnikova[1], O. V. Chernousova[2], V. E. Frolova[1], I. E. Zanin[1]

[1]*Voronezh State University,*
1, Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

[2]*Voronezh State University of Engineering Technologies,*
19, Revolution av., Voronezh 394036, Russian Federation

Abstract

Objectives: This study aimed to form hybrid porous silicon – cinnarizine (CIN/por-Si) nanostructures and investigate their phase composition and molecular bonds.

Experimental: Cinnarizine was deposited on por-Si wafers using two methods: chemical deposition of cinnarizine in a hydrochloric acid solution and mechanical spin-coating of a cinnarizine-containing solution, both at room temperature and with heating to 50 °C. The resulting samples were analyzed using X-ray diffraction (XRD) analysis and optical IR and UV spectroscopy.

Conclusions: XRD results revealed the predominance of the amorphous cinnarizine phase in the CIN/por-Si hybrid nanostructures, with preservation of its molecular structure, as characterized by IR spectroscopy. UV spectroscopy revealed an additional direct band-to-band transition in the absorption spectra of the CIN/por-Si hybrid nanostructures, not belonging to por-Si, with an energy of ~1.5 eV. This transition may be related to the optical absorption properties of cinnarizine within the nanostructure, caused by its bonding with porous silicon.

Keywords: Mesoporous silicon (por-Si), Crystalline and amorphous cinnarizine (CIN), Hybrid CIN/por-Si nanostructures, IR transmission spectra, UV absorption spectra

***Funding*:** This study was supported by grant No. 25-22-00292 from the Russian Science Foundation (RSF) and with financial support from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation under the State Assignment for Universities in the Field of Scientific Activity, Project No. FZGU-2029-0006.

For citation: Domashevskaya E. P., Lenshin A. S., Polkovnikova Yu. A., Frolova V. E., Chernousova O. V., Zanin I. E. Phase composition and molecular bonds of hybrid nanostructures of porous silicon with precipitated cinnarizine. *Condensed Matter and Interphasis*. 2026;28(3): 396–407. https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13968

✉ Evelina P. Domashevskaya, e-mail: ftt@phys.vsu.ru
© Domashevskaya E. P., Lenshin A. S., Polkovnikova Yu. A., Frolova V. E., Chernousova O. V., Zanin I. E., 2026

1. Введение

Среди различных носителей лекарственных средств наиболее существенный интерес вызывает пористый кремний (por-Si) [1–3], одной из областей применения которого в настоящее время является биомедицина. В биомедицинских устройствах por-Si может быть использован в качестве различных функциональных элементов [4–9]: в качестве материала-носителя для адресной доставки лекарств, в том числе нескольких лекарственных препаратов одновременно, в качестве фотосенсибилизаторов в фотодинамической терапии, в инженерии тканей, в биодатчиках различного типа, для получения биомедицинских изображений, в том числе для визуализации опухолей, при лечении глазных заболеваний.

Модифицированные слои пористого кремния могут быть использованы в биосенсорах различного назначения [10]. Биосенсоры и лаборатории на чипе на основе por-Si используют для обнаружения различных анализируемых веществ, в том числе, глюкозы, ДНК, антител, вирусов и бактерий. Это электрические, электрохимические, оптические сенсоры, с использованием меток и др. [11].

Пористый кремний привлекает значительное внимание в качестве носителя для доставки лекарственных средств из-за уникальных особенностей, таких как биосовместимость, большой размер пор при равномерном распределении и обширной площади поверхности [12, 13]. Эксперименты, проводимые как *in vitro*, так и *in vivo*, свидетельствуют о наличии минимальной

токсичности пористого кремния или о полном ее отсутствии [14–17].

Для лечения церебральных заболеваний в настоящее время применяются различные группы лекарственных препаратов, в том числе блокирующие кальциевые каналы, одним из которых является широко используемый и экономически доступный лекарственный препарат циннаризин [18–20].

Циннаризин обладает сосудорасширяющим эффектом, улучшает мозговое и периферическое кровообращение, проявляет антигистаминную активность, уменьшает возбудимость вестибулярного аппарата, понижает тонус симпатической нервной системы При этом циннаризин, белый или бледно-желтый кристаллический порошок без запаха, практически нерастворим в воде, что может снижать его биодоступность при пероральном приеме [22–26]. На фармацевтическом рынке активная фармацевтическая субстанция представлена в единственной лекарственной форме в виде таблеток, что делает перспективным расширение ассортимента лекарственных форм циннаризина.

Одним из обязательных исследований разрабатываемых лекарственных средств являются доклинические токсикологические исследования, в частности, оценка повреждающего действия лекарственного кандидата при его однократном введении (острая токсичность) и многократном повторном введении (хроническая токсичность) [27]. В настоящее время особую значимость приобретают токсикологические исследования с использованием биологических моделей второго порядка, в которых биообъектами являются представители простейших [28]. Часто в качестве моделей используют лабораторных животных и клеточные культуры. Доклинические исследования относятся к наиболее экономически обоснованным в качестве экспресс-оценки токсикометрических показателей объектов. Исследования с использованием биологических моделей второго порядка не имеет отрицательного значения с точки зрения гуманности и законности. В частности, было показано [29], что культура клеток инфузорий Paramecium caudatum представляет собой адекватный тест-объект для выявления острой токсичности веществ и ее использование возможно при проведении токсикологических исследований.

В нашей предыдущей работе [30] мы разработали методику сорбции-десорбции циннаризина в пористый кремний и опробовали использование культуры клеток инфузорий Paramecium caudatum для определения токсичности нанопорошков por-Si без осаждения и с осаждением циннаризина.

Было определено оптимальное время адсорбции циннаризина на поверхности мезопористого кремния por-Si (30 минут) и время десорбции циннаризина с поверхности por-Si (45 минут). Увеличение времени десорбции по сравнению с временем адсорбции свидетельствует о перспективности использования мезопористого кремния для осаждения циннаризина и его последующей доставки в лечебных целях.

В той же нашей работе [30] была показана возможность использования культуры клеток инфузории Paramecium caudatum при исследовании токсичности нанопорошков из мезопористого кремния и тех же порошков с осажденным циннаризином.

При изучении токсичности наночастиц из пористого кремния на тест-объекте из типа простейших инфузорий Paramecium caudatum было установлено, что нанопорошки из мезопористого кремния повышают их жизнеспособность в тесте функциональной нагрузки, не проявляя токсических эффектов, в то время как нанопорошки кремния с осажденным циннаризином могут снижать жизнеспособность инфузорий.

В настоящей работе мы расширили способы нанесения циннаризина на пористый кремний и сосредоточились на результатах межфазного взаимодействия циннаризина с мезопористым кремнием por-Si.

Целью работы является формирование гибридных наноструктур циннаризин-пористый кремний CIN/por-Si двумя способами: химическим методом осаждения циннаризина в растворе соляной кислоты и механическим методом spin-coating нанесения раствора с циннаризином на por-Si; и исследование особенностей их фазового состава и молекулярных связей методами рентгенофазового анализа (РФА) и оптической ИК- и УФ-спектроскопии.

2. Объекты и методы исследования

В экспериментальных исследованиях в качестве активной фармацевтической субстанции циннаризина (CIN) использован 1–(Дифенилметил)–4–(3–фенил–2–пропенил) пиперазин (CAS № 298-57-7). Его структурная формула приведена на рис. 1. Химическая формула циннаризина $C_{26}H_{28}N_2$.

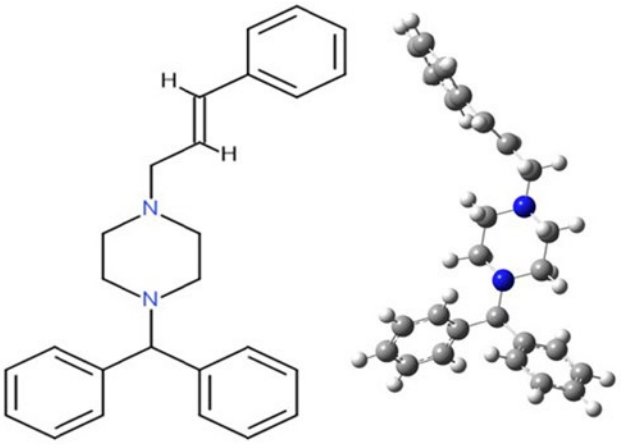

Рис. 1. Структурная формула циннаризина 1–(Дифенилметил)–4–(3–фенил–2–пропенил)пиперазин (CIN)

2.1. Получение и методы исследования образцов на пористом кремнии

Образцы пористого кремния (por-Si) получены двусторонним анодным электрохимическим травлением полированных с обеих сторон пластин монокристаллического кремния c-Si(100) в спиртовых растворах плавиковой кислоты с добавлением перекиси водорода в режиме постоянного тока с последующей промывкой в дистиллированной воде и изопропиловом спирте. Для получения por-Si использовались пластины c-Si(100) *n*-типа с удельным сопротивлением 0.3 Ом·см. Состав раствора и режимы электрохимического травления мезопористого кремния подробно описаны в наших работах [31–33].

При скорости травления ~ 1 мкм/мин толщина пористого слоя мезопористого кремния por-Si составляла ~ 10 мкм со средним диаметром пор в пределах 50–100 нм. Оценка пористости образцов, проведенная в наших предыдущих работах [31–33], показала величину 50 %.

На рис. 2 приведены изображения скола (слева) и поверхности (справа) одного из образцов мезопористого кремния por-S, полученные на растровом электронном микроскопе РЭМ JSM-6380LV, JEOL в Центре коллективного пользования научным оборудованием ЦКП НО ВГУ.

Для исследовании особенностей фазового состава, микроструктуры и молекулярных связей в образцах с различными способами нанесения циннаризина на пластины со слоями мезопористого por-Si толщиной около 10 мкм были приготовлены 4 образца наноструктур CIN/por-Si: образец 2 CIN/por-Si с химически осажденным циннаризином, при котором осаждение CIN проводилось путем выдерживания образца в 0.1 М водном растворе соляной кислоты с добавлением циннаризина в течение 30 минут при комнатной температуре; образец 3 CIN/por-Si с химически осажденным циннаризином (аналог обр. 2), но при нагреве раствора до 50 °C; образец 4 CIN/por-Si, в котором осаждение раствора циннаризина на por-Si производилось методом spin-coating на установке Spin NXG в течение 1 минуты и скорости вращения 1000 об./мин; образец 5 CIN/por-Si – аналог образца 4, но с нагревом до 50 °C во время вращения образца. В качестве эталонов сравнения исследовались: образец 1 – исходный ме-

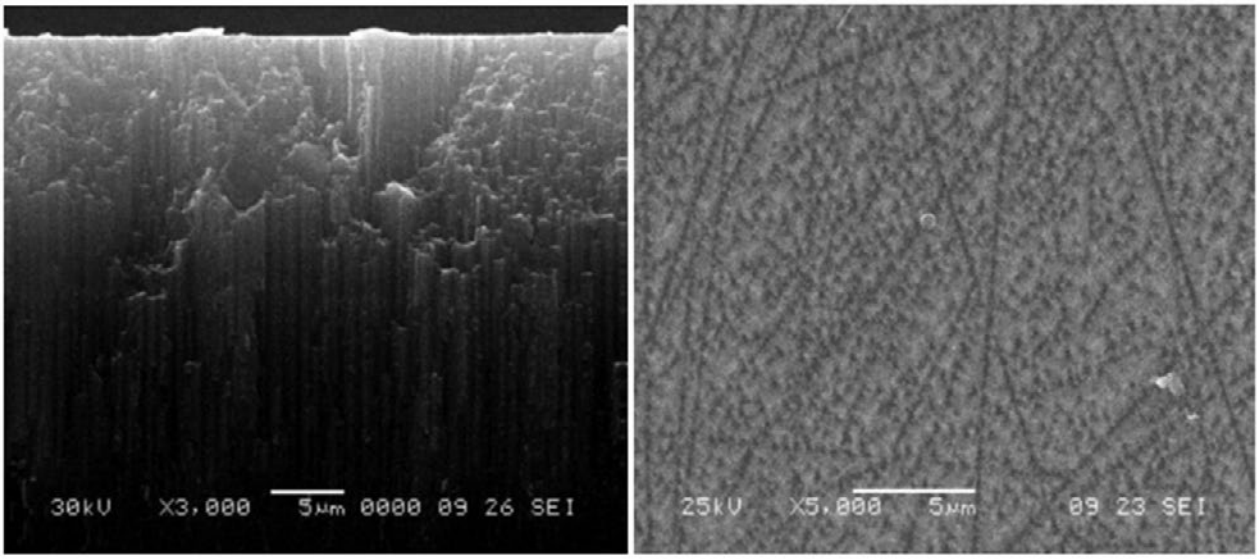

Рис. 2. РЭМ изображения скола (слева) и поверхности (справа) образца мезопористого кремния por-Si, полученного электрохимическим травлением пластины монокристалличемкого кремния c-Si(100)

зопористый кремний por-Si и образец 6 – исходный коммерческий порошок циннаризина CIN.

Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводился в ЦКП НО ВГУ на дифрактометре PANalytical EMPYREAN с использованием излучения Cu$K\alpha$ и позиционно-чувствительного детектора PIXcel[1D]. Измерения производили в режиме отражения, $\theta/2\theta$ сканирование с шагом 0.02° по 2θ. Диапазон измерения 2θ = 8–80°. Проверка калибровки дифрактометра выполнялась перед проведением исследования с использованием внешнего эталона NIST-SRM676.

Расчет межплоскостных расстояний и интегральных интенсивностей проводился по данным профильного анализа (метод Паули) экспериментальных дифрактограмм с использованием комплекса программ HighScore Plus, Version:3.0.t (3.0.5), Date 30-01-2012. Produced by: PANalytical B.V. Amelo, The Netherland. Рентгенофазовый анализ проводился с использование базы порошковых данных PDF-2 международного центра дифракционных данных (ICDD).

Оценка размеров нанокристаллов кремния в пористом слое por-Si проводилась в соответствии с формулой Шеррера:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (1)$$

где D – размер кристаллитов, K – константа близкая к 0.9, λ – длина волны $K\alpha 1$ характеристического излучения, β – полуширина рентгеновской линии (hkl), по которой выполнялся анализ, θ – брегговский угол для плоскости (hkl).

Исследование молекулярных связей в образцах методом ИК-спектроскопии проводилось в ЦКП НО ВГУ на ИК-Фурье спектрометре Vertex Bruker 70 с приставкой для измерения поглощения/пропускания. Положение мод колебаний ИК-спектров в образцах с осажденным циннаризином определялось с использованием базы данных AIST: Spectral Database for Organic Compounds, SDBS [34].

Оптические свойства образцов получали в ЦКП НО ВГУ в диапазоне 190–900 нм методом УФ-спектроскопии на приборе LAMBDA 650 фирмы Perkin Elmer. УФ-спектры пропускания-отражения перестраивались в спектры поглощения, для выявления особенностей оптического поглощения в пористых слоях por-Si и CIN/por-Si, с использованием программы OPUS Bruker и учетом формулы Ламберта–Бугера:

$$T = \exp[-D], \quad (2)$$

где T – пропускание, D – оптическая плотность.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Рентгенофазовые (РФА) исследования образцов, полученных различными способами нанесения циннаризина на пластины por-Si/c-Si(100)

Для РФА исследований фазового состава и особенностей микроструктуры в образцах с различными способами нанесения циннаризина CIN на мезопористый кремний por-Si были приготовлены 4 гибридных образца CIN/por-Si, дифрактограммы которых приведены на рис. 3 (образцы № 2–№ 5) вместе с дифрактогаммами мезопористого кремния por-Si (образец № 1) и порошка циннаризина CIN (образец № 6) в качестве эталонов сравнения.

В табл. 1 приведены значения брегговских углов 2θ° дифракционных линий, межплоскостные расстояния d (Å) кристаллических фаз и относительные интенсивности I % линий отражения на дифрактограммах всех исследуемых образцов, приведенных на рис. 3. В квадратных скобках приведены соответствующие рентгеноструктурные данные d (Å)/I % из Международной Базы Данных ICDD с номерами карт РФА данных PDF-2.

Прежде всего, тщательное сопоставление межплоскостных расстояний d_{hkl} и относительных интенсивностей линий I % образца por-Si/c-Si(100) № 1 с табличными данными ICDD показало присутствие в составе образца № 1 не только кристаллического кремния (линии Si(220) при 2θ = 47.7402° и Si(311) при 2θ = 56.3418° и самая интенсивная линия Si(400) при 2θ = 69.1457° от монокристаллической пластины c-Si(100) с десятимикронными слоями пористого кремния), но и две различные фазы диоксида кремния SiO_2: тетрагональной сингонии (линия при 2θ = 33.0060°) и кубической сингонии цеолита (линии при 2θ = 61.7053° и 2θ = 66.6391°), которые также присутствуют во всех образцах № 2–№ 5 с осажденным циннаризином (см. рис. 3 и табл. 1).

При визуальном сравнении дифрактограмм всех образцов на рис. 3 создается первое впечатление, что при осаждении на пористый кремний циннаризин CIN из исходного кристаллического состояния моноклинной сингонии [ICDD 00-043-1593] переходит в аморфное состояние, и на дифрактограммах гибридных наноструктур образцов CIN/por-Si (№ 2–№ 5) преобладают линии от por-Si/c-Si(100) лишь со следами самых интенсивных линий от циннаризина в образцах CIN/por-Si № 2 и CIN/por-Si № 3.

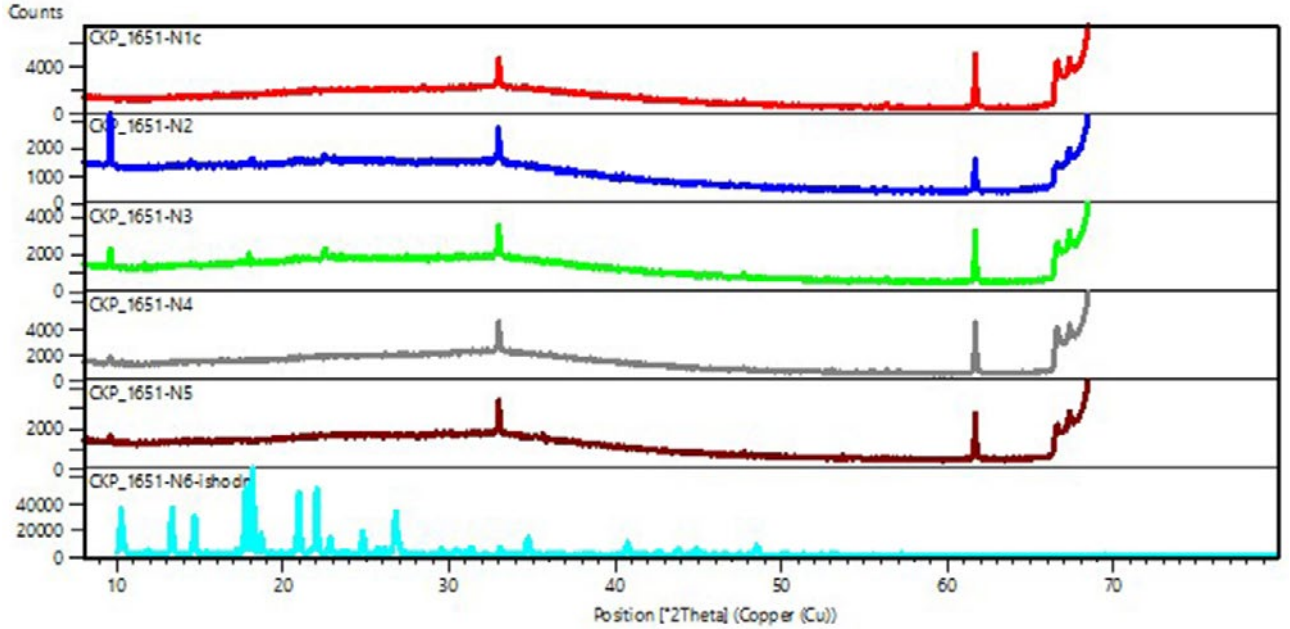

Рис. 3. Дифрактограммы образцов (сверху-вниз): *1* – исходный por-Si/c-Si(100) (эталон сравнения); образец *2* – CIN/por-Si: химическое осаждение циннаризина на por-Si в 0.1 М водном растворе соляной кислоты в течение 30 минут при комнатной температуре; образец *3* – CIN/por-Si – аналог образца *2* с нагревом раствора до 50 °C; образец *4* – CIN/por-Si: осаждение раствора циннаризина на por-Si методом spin-coating в течении 1 минуты и скорости вращения 1000 об./мин; образец *5* – CIN/por-Si – аналог образца *4* с нагревом до 50 °C во время вращения образца; образец *6* – исходный коммерческий порошок циннаризина *CIN/* (эталон сравнения)

Однако тщательное сопоставление d_{hkl} /*I* % всех образцов с табличными данными ICDD указывает на более сложный результат взаимодействия CIN и por-Si при химическом осаждении циннаризина на пористый кремний двумя различными способами. При химическом осаждении циннаризина в водном растворе соляной кислоты при комнатной температуре и с подогревом до 50 °C в образцах CIN/por-Si № 2 и № 3 наряду с подъемом интенсивности фоновых линий дифрактограмм от аморфной фазы циннаризина проявляются следы трех очень слабых отражений в интервале 2θ = 11–23° от самых интенсивных линий моноклинного циннаризина, свидетельствующие о малой доле кристаллической фазы в результате осаждения его в por-Si химическим способом вне зависимости от подогрева.

При другом способе осаждения раствора циннаризина на por-Si методом spin-coating в образцах CIN/por-Si № 4 и № 5 на соответствующих дифрактограммах не наблюдалось даже следов кристаллической фазы в осажденном аморфном циннаризине (см. рис. 3 и табл. 1). При этом на дифрактограммах всех четырех образцов независимо от способа нанесения наряду с другими фазами SiO_2 (кубической и тетрагональной) проявляется новая ромбоэдрическая фаза диоксида кремния SiO_2 [ICDD 01-089-0735] в виде первой интенсивной линии при 2θ = 9.6087° со значениями *d* = 9.205-9.195 Å и *I* =34–11 %. Следует отметить, что ромбоэдрическая фаза SiO_2 не появлялась на исходном образце por-Si, в отличие от кубической и тетрагональной фаз, поэтому её появление во всех четырех гибридных образцах CIN/por-Si может быть результатом физико-химического взаимодействия при внедрении в por-Si циннаризина, который сам при этом аморфизируется полностью (образцы № 4 и № 5) или с небольшим содержанием кристаллической фазы (образцы № 2 и № 3).

В связи с этим экспериментальным фактом нашего исследования следует отметить результат работы [38], показавшей, что циннаризин, осаждающийся в ходе липолиза in vitro в системе самоэмульгирующейся доставки лекарств (SMEDDS), не является кристаллическим, и позволяет предположить его либо аморфную форму, либо молекулярную дисперсию.

Для подтверждения результатов осаждения циннаризина в пористый кремний с аморфизацией мы провели исследования его внутримолекулярных связей методом ИК-спектроскопии.

Таблица 1. Межплоскостные расстояния *d*(Å) и относительные интенсивности *I* % дифракционных линий образцов гибридных наноструктур CIN/por-Si и исходных образцов por-Si и CIN

Значение 2θ°	Por-Si № 1 *d*(Å)/*I* %	№ 2 *d*(Å)/*I* %	№ 3 *d*(Å)/*I* %	№ 4 *d*(Å)/*I* %	№ 5 *d*(Å)/*I* %	CIN *d*(Å)/*I* %
9.6087	–	9.202/34 [9.174/100 **SiO_2 ромбоэдрическая** ICDD 01-089-0735]	9.202/34 [9.174/100 **SiO_2 ромбоэдрическая** ICDD 01-089-0735]	9.202/34 [9.174/100 **SiO_2 ромбоэдрическая** ICDD 01-089-0735]	9.202/34 [9.174/100 **SiO_2 ромбоэдрическая** ICDD 01-089-0735]	–
10.2493 [10.237]	–	–	–	–	–	8.623/44 [8.634/35 CIN ICDD 00-043-1593]
11.839	–	7.557/9 – –	7.557/9 – –	– – –	– – –	7.470/4 [7.468/2] 6.650/45 [6.647/5] 6.038/38 [6.033/11]
18.1461	– – – – –	4.940/17 – – – –		– – – – –	– – – – –	4.992/68 [4.985/6] 4.885 /100 [4/877/31] 4.750/22 [4.742/100] 4.240/57 [4.237/35] 4.034/58 [4.028/13]
22.8866	– –	3.944/18 –	3.944/17 –	– –	– –	3.892/19 [3/884/11] 3.587/25 [3.583/18]
33.0060 [33.128]	2.714/0.13 [2.702/100 **SiO_2 тетрагональная** ICDD 00-047-1300]	2.714/57	2.714/57]	2.714/54 [	2.714/65	2.702/33 [2.702/2]
47.7402 [47.304]	1.905/0.02 [1.920/55 **Si(220)** ICDD 00-027-1402]	1.905/9	1.904/8	1.906/3	1.905/8	
56.3418 [56.122]	1.633/0.02 [1.637/30 **Si(311)** ICDD 00-027-1402]	1.634/3	1.634/3	1.633/7	1.633/5	
61.7053 [61.677] 66.6391 [66.190]	1.503/0.26 1.403/0.23 [1.502/23 SiO_2 (046) и (137) 1.410/2.3 **SiO_2 кубическая, цеолит** ICDD 98-017-0504]	1.503/95 1.403/77	1.503/95 1.403/77	1.503/100 1.403/92	1.503/92 1.404/70	
67.3873 69.1457	1.390/0.25 1.357/100 [1.357/6 **Si(400)** ICDD 00-027-1402]	1.390/100 Si(400)	1.390/100 Si(400)	1.390/98 Si(400)	1.390/100 Si(400)	

3.2. Исследование молекулярных связей наноструктур CIN/por-Si методом ИК-спектроскопии

ИК-спектроскопия является универсальным методом получения информации о молекулярной структуре вещества [39] и позволяет установить характер атомных групировок, природу химических связей и их изменений под действием внешних условий. Любая молекула имеет свой индивидульный спектр колебаний, поэтому сравнивая моды колебаний полученного экспериментального спектра с известными литературными данными, можно идентифицировать исследуемое вещество.

На рис. 4 представлены ИК-спектры тех же шести образцов, представленных в предыдущих РФА исследованиях, в числе которых 4 гибридных образца CIN/por-Si, (образцы № 2–№ 5) вместе с образцами мезопористого кремния por-Si (образец № 1) и порошка циннаризина (образец № 6) в качестве эталонов сравнения.

На ИК-спектре эталонного образца мезопористого кремния por-Si (образец № 1) четко наблюдаются полосы, характерные для пористого кремния Si-Si (616 $см^{-1}$), Si-O-Si (460, 1060 $см^{-1}$), Si-Hx (860 $см^{-1}$) [32], которые после осаждения циннаризина в por-Si становятся менее выраженными или даже исчезают совсем, как в образце CIN/por-Si № 3.

При сравнении полученных образцов с эталонным спектром циннаризина установлено, что после осаждения циннаризина в пористый кремний на спектрах гибридных наноструктур CIN/por-Si наряду с модами por-Si появляются моды колебаний, соответствующие молекулярным связям циннаризина (в первом столбце табл. 3 выделены жирным шрифтом): моды валентных колебаний C–H связи в алициклических соединениях 2959 $см^{-1}$ и 2936 $см^{-1}$; мода валентных колебаний C=C связи в ароматическом кольце1597 $см^{-1}$; мода валентных колебаний C–N связи1134 $см^{-1}$; моды валентных колебаний связи =CH 999 $см^{-1}$ и 962 $см^{-1}$ [34].

Анализ ИК-спектров образцов позволяет сделать вывод о наибольшей эффективности осаждения циннаризина на пористый кремний по методике химического осаждения с подогревом раствора до 50 °C (образец 3), при которой в ги-

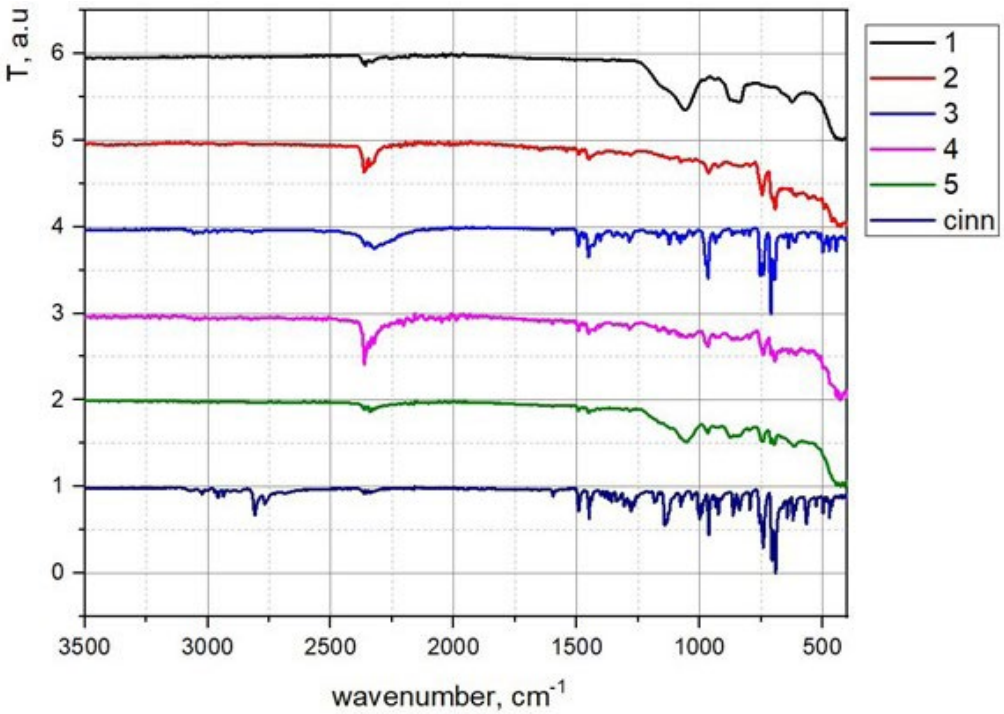

Рис. 4. ИК спектры пропускания образцов (сверху-вниз): *1* – исходный por-Si/c-Si(100) (эталон сравнения); образец *2* – CIN/por-Si: химическое осаждение циннаризина на por-Si в 0.1 М водном растворе соляной кислоты в течение 30 минут при комнатной температуре; образец *3* –CIN/por-Si – аналог образца *2* с нагревом раствора до 50 °C; образец *4* – CIN/por-Si: осаждение раствора циннаризина на por-Si методом spin-coating в течении 1 минуты и скорости вращения 1000 об./мин; образец *5* – CIN/por-Si – аналог образца *4* с нагревом до 50 °C во время вращения образца; образец *6* – исходный коммерческий порошок циннаризина CIN/ (эталон сравнения)

Таблица 2. Наличие мод колебаний циннаризина и пористого кремния в ИК-спектрах пропускания гибридных наноструктур CIN/por-Si при двух способах его осаждения на поверхности por-Si

Моды колебаний ($см^{-1}$)		образцы					
Межатомные связи		1(por-Si)	2	3	4	5	cinn
Si-O-Si связи колебаний	480	+	+	+	+	+	
Si-Si растянутые связи	616	+	+	+	+	+	
$SiH(SiO_2)$ изогнутые связи O_3–SiH изогнутые связи	830–880	+	+	+	+	+	
Валентная связь=CH	**962, 999**	–	+	+	+	+	+
Si-O-Si ассиметричные растянутые связи	1060-1200	–	–	+	+	+	
C-N валентная растянутая связь	**1134**	–	–	+	–	–	+
C–H, изогнутая связь	**1350**	–	–	+	–	–	+
C=C, растянутая связь	1462	–	+	+	+	+	+
Валентные C=C связи в ароматическом кольце	**1597**	–	–	+	–	–	+
CO_2	2350	+	+	+	+	+	+
C–H, растянутая связь	**2850–3000**	–	–	–	–	–	+

бридной наноструктуре образца CIN/por-Si № 3 наиболее полно сохраняются все внутримолекулярные связи циннаризина.

Кроме того, визуальный осмотр выявлял появление на всех образцах CIN/por-Si полупрозрачной белой пленки, соответствующей цвету раствора циннаризина.

3.4. Оптические исследования наноструктуры CIN/por-Si методом УФ-спектроскопии

Оптические исследования в видимой и ближней УФ области являются существенным дополнением рентгенофазовых методов анализа, поскольку спектры поглощения в этой области позволяют получать информацию о ширине запрещенной зоны, примесных уровнях, типах зоназонных переходов и др.

На рис. 5. представлены УФ-спектры поглощения в координатах зависимости $(D{\cdot}h\nu)^2$ от энергии квантов для образца por-Si (рис. 5a), а также образца № 2 пористого кремния с осажденным циннаризином CIN/por-Si (рис. 5b), которые были рассчитаны из оптических УФ-спектров отражения с использованием соотношений Крамерса–Кронига [40]. Графический анализ по-

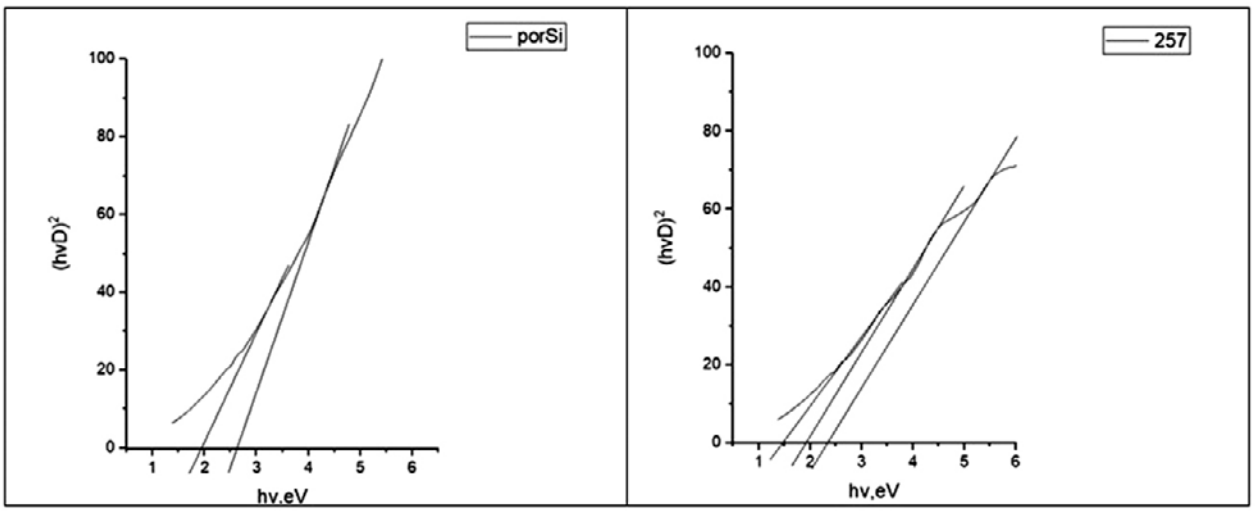

Рис. 5. УФ-спектры поглощения в координатах зависимости $(D{\cdot}h\nu)^2$ от энергии квантов для a) исходного пористого кремния por-Si и b) пористого кремния с осажденным циннаризином CIN/por-Si(образец № 2)

зволяет выявить отдельные участки с линейной зависимостью $(D{\cdot}h\nu)^2$ от энергии квантов, что может указывать на наличие в этой спектральной области прямых разрешенных зона-зонных переходов. Линейная экстраполяция к нулевому значению величины $(D{\cdot}h\nu)^2$ позволяет определить энергию прямых переходов, характерных для образцов.

Пересечение касательных прямых к линейным участкам с координатой энергий на рис. 5a определяет значения возможных прямых переходов в por-Si с энергией ~ 2.4 эВ, соответствующей согласно [39] нанокристаллам мезопористого кремния с размерами ~ 2 нм, и с энергией ~ 1.9 эВ, соответствующей нанокристаллам ~ 3 нм мезопористого кремния.

На рис. 5b для образца CIN/por-Si № 2 с осажденным циннаризином та же самая процедура выявляет кроме двух перечисленных выше переходов дополнительный прямой переход с энергией ~ 1.5 эВ, природа которого может быть связана с особенностями оптического поглощения циннаризина в составе наноструктуры, обусловленными образованием его связей с пористым кремнием.

Определение механизма возникновения этого прямого перехода в гибридной наноструктуре CIN/por-Si требует от нас продолжения дополнительных тщательных исследований в этом направлении.

4. Заключение

В результате достижения поставленных в работе целей были сформированы образцы гибридных наноструктур пористый кремний-циннаризин CIN/por-Si двумя модифицированными способами: химическим методом осаждения циннаризина на por-Si в растворе соляной кислоты и механическим методом spin-coating нанесения на por-Si раствора с циннаризином как при комнатной температуре, так и с подогревом до 50 °C.

Сформированные образцы исследовались методами рентгенофазового анализа РФА и оптической ИК- и УФ-спектроскопии.

На основе анализа новых результатов исследований гибридных наноструктур CIN/por-Si можно сформулировать следующие выводы:

– В результате физико-химического взаимодействия при химическом осаждении в por-Si кристаллический циннаризин аморфизируется с небольшим содержанием кристаллической фазы или становится полностью аморфным при использовании механического способа spin-coating осаждения раствора с циннаризином на por-Si.

– Во всех исследованных образцах гибридных наноструктур CIN/por-Si, независимо от способа осаждения циннаризина, обнаружена ромбоэдрическая фаза $SiO_{2,}$ которая не появлялась на исходном образце por-Si, в отличие от кубической и тетрагональной фаз SiO_2, присутствующих и в por-Si, и во всех образцах CIN/por-Si.

– Методом ИК-спектроскопии получены данные о сохранении основных компонент молекулярной структуры как осажденного циннаризина, так и матрицы пористого кремния в гибридных наноструктурах CIN/por-Si, независимо от способа химического осаждения циннаризина. При этом наиболее полно молекулярная структура сохраняется при химическом способе осаждения циннаризина с подогревом до 50 °C в процессе осаждения.

– Методом УФ-спектроскопии в спектрах поглощения гибридной наноструктуры CIN/por-Si обнаружен дополнительный прямой зона-зонный переход, не принадлежащий por-Si, с энергией ~ 1.5 эВ, природа которого может быть связана с особенностями оптического поглощения циннаризина в составе наноструктуры, обусловленными образованием его связей с пористым кремнием.

Таким образом, полученные результаты исследований гибридных наноструктур por-Si показывают, что контроль конденсированной фазы, аморфной или кристаллической, как и молекулярной структуры осажденного циннаризина на пористом кремнии, может оказаться полезной информацией при разработках его различных лекарственных форм для увеличения общего количества усвоения лекарственного средства.

Заявленный вклад авторов

Домашевская Э. П. – развитие методологии, описание результатов, написание и редактирование текста, итоговые выводы. Леньшин А. С. – разработка методик, получение образцов, расшифровка результатов, написание текста, итоговые выводы. Полковникова Ю. А. – выполнение токсикологических исследований и описание результатов. Фролова В. Е. – проведение исследований, оформление результатов. Черноусова О. В. – проведение исследований, оформление результатов. Занин И. Е. – проведение рентгенофазового анализа образцов

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Список литературы

1. Santos H. A., Mäkilä E., Airaksinen A. J., Bimbo L. M., Hirvonen J. Porous silicon nanoparticles for nanomedicine: preparation and biomedical applications. *Nanomedicine*. 2014;9(4): 535–54. https://doi.org/10.2217/nnm.13.223

2. Eremina A. S., Kargina Y. V., Kharin A. Y., Timoshenko V. Y., Petukhov D. I. Mesoporous silicon nanoparticles covered with peg molecules by mechanical grinding in aqueous suspensions. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2022;331: 111641. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111641

3. Canham L. T. Bioactive silicon structure fabrication through nanoetching techniques. *Advanced Materials*. 1995;7(12): 1033–1037. https://doi.org/10.1002/adma.19950071215

4. Park J.-H., Gu L., von Maltzahn G., Ruoslahti E., Bhatia S. N.; Sailor M. J. Biodegradable luminescent porous silicon nanoparticles for in vivo applications. *Nature Materials*. 2009;8(4): 331–336. https://doi.org/10.1038/nmat2398

5.Qi S., Zhang P., Ma M., ... Zhang H. Cellular internalization–induced aggregation of porous silicon nanoparticles for ultrasound imaging and protein-mediated protection of stem cells. *Small*. 2019;5(1): 1804332. https://doi.org/10.1002/smll.201804332

6.Yan J., Siwakoti P., Shaw S., Bose S., Kokil G., Kumeria T. Porous silicon and silica carriers for delivery of peptide therapeutics. *Drug Delivery and Translational Research*. 2024;14(12): 3549–3567. https://doi.org/10.1007/s13346-024-01609-7

7. Maximchik P. V., Tamarov K., Sheval E. V., ... Osminkina L. A. Biodegradable porous silicon nanocontainers as an effective drug carrier for regulation of the tumor cell death pathways. *ACS Biomaterials Science & Engineering*. 2019;5: 6063–6071. https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.9b01292

8. Wang F., Hui H., Barnes T. J., Barnett C., Prestidge C. A. Oxidized mesoporous silicon microparticles for improved oral delivery of poorly soluble drugs. *Molecular Pharmaceutics*. 2010;7: 227–236. https://doi.org/10.1021/mp900221e

9. Chew T. L., Ahmad A. L., Bhatia S. Ordered mesoporous silica (OMS) as an adsorbent and membrane for separation of carbon dioxide (CO_2). *Advances in Colloid and Interface Science*. 2010;153(1–2): 43–57. https://doi.org/10.1016/j.cis.2009.12.001

10. Li W., Liu Z., Fontana F., ... Santos H. A. Tailoring porous silicon for biomedical applications: from drug delivery to cancer immunotherapy. *Advanced Materials*. 2018;30: 1703740. https://doi.org/10.1002/adma.201703740

11. Peng F., Cao Z., Ji X., Chu B, Su Y., He Y. Silicon nanostructures for cancer diagnosis and therapy. *Nanomedicine (Lond)*. 2015;10: 2109–2123. https://doi.org/10.2217/nnm.15.53

12. Bakshi S., Pandey P., Mohammed Y., ... Kumeria T. Porous silicon embedded in a thermoresponsive hydrogel for intranasal delivery of lipophilic drugs to treat rhinosinusitis. *Journal of Controlled Release*. 2023;363: 452–463. https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2023.09.045

13. Kilpelainen M., Riikonen J., Vlasova M. A., ... Jarvinen K. In vivo delivery of a peptide, ghrelin antagonist, with mesoporous silicon microparticles. *Journal of Controlled Release*. 2009;137: 166–170. https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2009.03.017

14. Low S. P., Williams K. A., Canham L. T., Voelcker N. H. Evaluation of mammalian cell adhesion on surface-modified porous silicon. *Biomaterials*. 2006;27: 4538–4546. https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.04.015

15. Korhoen E., Rönkkö S., Hillebrand S., ... Kauppinen A. Cytotoxicity assessment of porous silicon microparticles for ocular drug delivery. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 2016;100: 1–8. https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2015.11.020

16. Mohammadpour R., Cheney D. L., Grunberger J. W., ... Ghandehari H. One-year chronic toxicity evaluation of single dose intravenously administered silica nanoparticles in mice and their ex vivo human hemocompatibility. *Journal of Controlled Release*. 2020;324: 471–481. https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2020.05.027

17. Ferreira M. P., Ranjan S., Correia A. M., ... Santos H. A. In vitro and in vivo assessment of heart-homing porous silicon nanoparticles. *Biomaterials*. 2016;94: 93–104. https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2016.03.046

18. Ivanova L., Nikolov R., Tsikalova P., Nikolova M. Experimental rheoencephalographic studies on the effect of the cinnarizin analogue As_2 on cerebral circulation. *Acta Physiol Pharmacol Bulg*. 1979;5(2): 47–52. PMID: 517141.

19. Asadi P., Zia Ziabari S. M., Majdi A., Vatanparast K., Naseri Alavi S. A. Cinnarizine/betahistine combination vs. the respective monotherapies in acute peripheral vertigo: a randomized tripleblind placebo-controlled trial. *European Journal of Clinical Pharmacology*. 2019; 75(11): 1513–1519. https://doi.org/10.1007/s00228-019-02741-x

20. Shakeel F., Kazi M., Alanazi F. K., Alam P. Solubility of cinnarizine in (transcutol + water) mixtures: determination, hansen solubility parameters, correlation, and thermodynamics. *Molecules*. 2021;26(22): 7052. https://doi.org/10.3390/molecules26227052

21. Raghuvanshi S., Pathak K. Recent advances in delivery systems and therapeutics of cinnarizine: a poorly water soluble drug with absorption window in stomach. *Journal of Drug Delivery*. 2014;2014: 479–246. https://doi.org/10.1155/2014/479246

22.Polkovnikova Yu. A., Chistyakova V. M. Physicochemical and biopharmaceutical studies of solid dispersions of cinnarizine *Pharmaceutical Chemistry Journal*. 2023;57(3): 424–429. https://doi.org/10.1007/s11094-023-02900-6

23. Shahba A. A., Ahmed A. R., Alanazi F. K., Mohsin K., Abdel-Rahman S. I. Multi-layer self-nanoemulsifying pellets: an innovative drug Ddelivery system for the poorly water-soluble drug cinnarizine. *AAPS PharmSciTech*. 2018;19(5): 2087–2102. https://doi.org/10.1208/s12249-018-0990-7

24. Shahba A. A., Ahmed A. R., Mohsin K., Abdel-Rahman S. I., Alanazi F. K. Solidification of cinnarizine self-nanoemulsifying drug delivery systems by fluid bed coating: optimization of the process and formulation variables. *Die Pharmazie*. 2017;72(3): 143–151. https://doi.org/10.31083/ph.2017.6089

25. Sassene P. J., Mosgaard M. D., Löbmann K., ... Müllertz A. Elucidating the molecular interactions occurring during drug precipitation of weak bases from lipid-based formulations: a case study with cinnarizine and a long chain self-nanoemulsifying drug deliverys. *Molecular Pharmaceutics*. 2015;12(11): 4067–4076. https://doi.org/10.1021/acs.molpharmaceut.5b00498

26. Khan J., Rades T., Boyd B. J. Lipid-based formulations can enable the model poorly water-soluble weakly basic drug cinnarizine to precipitate in an amorphous-salt form during in vitro digestion. *Molecular Pharmaceutics*. 2016;13(11): 3783–3793. https://doi.org/10.1021/acs.molpharmaceut.6b00594

27. Бузлама А. В., Николаевский В. А., Чернов Ю Н., Сливкин А. И. *Доклинические исследования лекарственных веществ: учебное пособие*. Москва: ГЭОТАР-Медиа; 2017. 383 с.

28. Андреев В. А., Андреева Е. Ю., Эрдниев Л. П., ... Апчел В. Я. Использование тест-объекта Paramecium caudatum для определения острой токсичности физиологически активных веществ. *Вестник Российской военно-медицинской академии*. 2019;21(2): 110–113. https://doi.org/10.17816/brmma25929

29. Rao J. V., Gunda V. G., Srikanth K., Arepalli S. K. Acute toxicity bioassay using Paramecium caudatum, a key member to study the effects of monocrotophos on swimming behaviour, morphology and reproduction. *Toxicological & Environmental Chemistry*. 2007;89(2): 307–317. https://doi.org/10.1080/02772240601010071

30. Полковникова Ю. А., Леньшин А. С., Кузнецов А. Ю., Фролова В. Е., Домашевская Э. П. Сорбционные и токсикологические свойства наночастиц пористого кремния с осажденным циннаризином. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2025;25(2): 211–222. https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12960

31. Леньшин А. С., Кашкаров В. М., Середин П. В., ... Домашевская Э. П. Оптические характеристики различных структур пористого кремния. *Журнал технической физики*. 2014;84(2): 70–75. URL: https://elibrary.ru/item.asp?id=21310975

32. Леншин А. С., Кашкаров В. М., Голощапов Д. Л., ... Домашевская Е. П. Состав и реакционная способность пористых кремниевых нанопорошков. *Неорганические материалы.* 2012;48(10): 1091–1096. URL: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17888517

33. Полковникова Ю. А., Леньшин А. С., Середин П. В., Минаков Д. А. Наночастицы с нейротропными лекарственными средствами на основе пористого кремния. *Неорганические материалы.* 2017;53(5): 479–485. https://doi.org/10.7868/S0002337X17050153

34. Spectral Database for Organic Compounds, SDBS. URL: https://sdbs.db.aist.go.jp/

35. Lipinski C. Lombardo A. F., Dominy B. W., Feeney P. J. Experimental and computational approaches to estimate solubility and permeability in drug discovery and development settings *Advanced Drug Delivery Reviews*. 1997;23(1–3): 3–25. https://doi.org/10.1016/s0169-409x(00)00129-0

36. Shabunin S. V., Buzlama V. S., Ermakova T. I., ... Maksimova L. N. Screening of biostimulating and biocidal substances (adaptogens, bactericides and other drugs). Moscow – Voronezh. In: *All-Russian Research Veterinary Institute of Pathology, Pharmacology and Therapy.* 2006. 51 p. (In Russ.)

37. Леншин А. С., Пешков Я. А., Черноусова О. В., ... Агапов Б. Л. Влияние режимов травления на пористость слоев и фотолюминесценцию многослойного пористого кремния. *Оптический журнал*. 2024;91(11): 100–106. https://doi.org/10.17586/1023-5086-2024-91-11-100-106

38. Lenshin A. S., Polkovnikova Y. A., Seredin P. V. Study of the deposition process of vinpocetine on the surface of porous silicon. *Results in Physics*. 2016;6: 337–338https://doi.org/10.1016/j.rinp.2016.06.008

39. Sassene P. J., Knopp M. M., Hesselkilde J. Z., Koradia V., Larsen A., Rades T. Precipitation of a poorly soluble model drug during in vitro lipolysis: characterization and dissolution of the precipitate. *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2010;99(12): 4982–4991https://doi.org/10.1002/jps.22226

40. Уханов Ю. И. *Оптические свойства полупроводников*. М.: Наука; 1977. 366 с.

Информация об авторах

Эвелина Павловна Домашевская, д. ф.-м. н., профессор, профессор кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

https://orcid.org/0000-0002-6354-4799

ftt@phys.vsu.ru

Леньшин Александр Сергеевич, д. ф.-м. н., в. н. с. кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

https://orcid.org/0000-0002-1939-253X

lenshinas@mail.ru

Полковникова Юлия Александровна, д. фарм. н., доцент, доцент кафедры фармацевтической технологии и фармацевтической химии фармацевтического факультета, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

https://orcid.org/0000-0003-0123-9526

juli-polk@mail.ru

Фролова Вера Евгеньевна, к. ф.-м. н., доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

https://orcid.org//0009-0000-2880-8958

ternovaya@phys.vsu.ru

Ольга Валентиновна Черноусова, к. х. н., преподаватель, Воронежский государственный университет инженерных технологий (Воронеж, (Воронеж, Российская Федерация).

byolval@mail.ru

Игорь Евгеньевич Занин, к. ф.-м. н., доцент кафедры общей физики и физического материаловедения, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

iezan@mail.ru

Поступила в редакцию 06.03.2026; одобрена после рецензирования 16.03.2026; принята к публикации 15.04.2026; опубликована онлайн 25.09.2026.