

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
імені В.Н. КАРАЗІНА

**ГРИГОРОВА ГАННА ВОЛОДИМИРІВНА**

[544.77.032.12:546.88'21 – 022.532]:667.28

**ВЛАСТИВОСТІ ГІДРОЗОЛІВ НА ОСНОВІ НАНОКРИСТАЛІВ  
ОРТОВАНАДАТІВ ТА ЇХ ВЗАЄМОДІЯ З БАРВНИКАМИ**

02.00.04 – фізична хімія

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Харків – 2015

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті сцинтиляційних матеріалів НАН України (м. Харків)

**Науковий керівник:** доктор фізико-математичних наук, професор,  
член-кореспондент НАН України  
**Малюкін Юрій Вікторович**  
Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України,  
заступник директора з наукової роботи, головний  
науковий співробітник відділу нанокристалічних  
матеріалів

**Офіційні опоненти:** доктор хімічних наук, професор  
**Водолазька Наталія Олександрівна**  
Харківський національний університет  
імені В.Н. Каразіна Міністерства освіти і науки  
України, професор кафедри фізичної хімії

кандидат хімічних наук, професор НТУ «ХПІ»  
**Булавін Віктор Іванович**  
Національний технічний університет «Харківський  
політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки  
України, завідувач кафедри загальної та неорганічної  
хімії

Захист відбудеться «14» січня 2016 р. о 12.00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.051.14 Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна (Україна, 61022, м. Харків, майдан Свободи, 4, ауд. 7-79).

З дисертацією можна ознайомитись у Центральній науковій бібліотеці Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна за адресою: Україна, 61022, м. Харків, майдан Свободи, 4.

Автореферат розісланий «8» грудня 2015 року.

Учений секретар  
спеціалізованої вченої ради,  
кандидат хімічних наук

О.В. Кириченко

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** В останні роки нанорозмірні люмінесцентні частинки різної структури та хімічного складу привертають багато уваги як перспективні матеріали для створення люмінесцентних міток та наноконтейнерів, що можуть бути використані в біологічних дослідженнях. Серед найбільш перспективних об'єктів для отримання неорганічних люмінесцентних зондів розглядаються матеріали на основі напівпровідникових нанокристалів (квантові точки), а також широкозонних напівпровідників і діелектриків, активованих рідкісноземельними елементами. Останні мають унікальні люмінесцентні властивості, такі як вузькі спектральні лінії з великим стоксовим зсувом, високий квантовий вихід, відсутність ефекту мерехтіння, високу фотостабільність. Це обумовлює їх використання як люмінесцентних зондів в біологічних дослідженнях для мічення, а високий ступінь біосумісності наноматеріалів дозволяє застосовувати їх для тривалого моніторингу стану біологічних об'єктів *in vivo*. Крім цього, зростає перспективність використання таких наночастинок як нанорозмірної платформи при створенні нового типу наноліків, наприклад протиракових агентів, зокрема й у фотодинамічній терапії. Тому вивчення особливостей їх взаємодії з можливими транспортувальними речовинами (переважно органічними) є своєчасним завданням. Зробити це можна з використанням методів оптичної спектроскопії, застосовуючи органічні молекули барвників як модельні системи органічної активної речовини.

При застосуванні наноматеріалів в біології та медицині, необхідно враховувати їх вплив на біологічні процеси. Біологічна активність наночастинок значною мірою залежить не тільки від фізико-хімічних характеристик, включаючи розмір, форму й оточення поверхні наночастинок, але і від присутності в досліджуваній системі іонів електролітів, що сприяють зниженню  $\zeta$ -потенціалу та агрегації наночастинок. Часто при дослідженні біологічних ефектів наночастинок, що мають близькі фізико-хімічні характеристики, різні автори отримують незбіжні, а часом і протилежні за значенням результати. Однією з причин подібних протиріч можуть бути умови проведення експерименту. Як правило, в біологічному експерименті з використанням наночастинок недостатня увага приділяється впливу сольового складу середовища на агрегацію і коагуляцію частинок. Тому для правильного планування біологічного експерименту необхідне системне дослідження колоїдних властивостей розчинів наночастинок, і зокрема, впливу складу електролітів і присутніх в системі органічних молекул на їх агрегативну стійкість.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконувалась відповідно до тематичних планів науково-дослідних робіт Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України в рамках держбюджетних тем «Розробка нових люмінесцентних матеріалів для застосування в нанобіотехнологіях» (2011-2012 рр. № Держреєстрації: 0111U008840) Державної цільової науково-технічної та соціальної програми «Наука в університетах»; «Розробка методів отримання і дослідження механізмів модифікації поверхні наноструктурованих гібридних матеріалів «неорганічний нанокристал-органічна

молекула» (2012-2013 рр. № Держреєстрації: 0113U001841); «Розробка технологій отримання гібридних органіко-неорганічних наноструктурованих люмінесцентних матеріалів» (2012-2016 рр. № Держреєстрації: 0112U001897).

**Мета й задачі дослідження.** Метою дисертаційної роботи є визначення впливу різних факторів на агрегативну стійкість гідрозолів  $Gd_{0.7}Y_{0.2}Eu_{0.1}VO_4$ ,  $Gd_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$  та  $La_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$  та встановлення характеру взаємодії їх дисперсної фази з органічними барвниками різної структури.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі основні задачі:

1) Синтезувати об'єкти дослідження - гідрозолі на основі нанокристалів  $Gd_{0.7}Y_{0.2}Eu_{0.1}VO_4$ ,  $Gd_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$  та  $La_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$  з різними геометричними параметрами твердої фази.

2) Визначити загальні фізико-хімічні та спектральні характеристики гідрозолів  $Re_{1-x}Eu_xVO_4$  ( $Re = Y, La, Gd$ ): розмір та морфологію частинок твердої фази, густину, питому площу поверхні,  $\zeta$ - потенціал, коефіцієнти екстинкції.

3) Визначити закономірності та пороги коагуляції гідрозолів  $Re_{1-x}Eu_xVO_4$  ( $Re = Y, La, Gd$ ) в присутності неорганічних солей, поверхнево-активних речовин та барвників.

4) Дослідити агрегацію наночастинок отриманих гідрозолів в фізіологічних середовищах.

5) Дослідити характер взаємодії органічних барвників різної структури з наночастинками гідрозолів  $Re_{1-x}Eu_xVO_4$  ( $Re = Y, La, Gd$ ) з різним форм-фактором.

6) Продемонструвати можливість біологічного застосування досліджуваних об'єктів.

*Об'єкт дослідження* – гідрозолі на основі нанокристалів  $Gd_{0.7}Y_{0.2}Eu_{0.1}VO_4$ ,  $Gd_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$  та  $La_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$  з різними геометричними параметрами твердої фази.

*Предмет дослідження* – фізико-хімічні та спектральні характеристики, агрегативна стійкість та характер взаємодії наночастинок гідрозолів  $Gd_{0.7}Y_{0.2}Eu_{0.1}VO_4$ ,  $Gd_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$  та  $La_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$  з барвниками різної будови.

*Методи дослідження* – просвічуюча електронна мікроскопія, метод динамічного розсіювання світла, рентгенфазовий аналіз, ІЧ- та УФ-Вид спектроскопія, люмінесцентна спектроскопія та мікроскопія.

**Наукова новизна отриманих результатів** полягає в таких вперше встановлених положеннях:

- На основі комплексного використання фізико-хімічних методів аналізу охарактеризовано гідрозолі  $Gd_{0.7}Y_{0.2}Eu_{0.1}VO_4$ ,  $Gd_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$  та  $La_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$ , тверда фаза яких представлена наночастинками з різними геометричними параметрами. Визначено коефіцієнти екстинкції отриманих гідрозолів.

- Визначено інтервали рН агрегативної стійкості та пороги коагуляції гідрозолів ортованадатів  $Re_{1-x}Eu_xVO_4$  ( $Re = Y, La, Gd$ ) неорганічними солями і органічними сполуками, в тому числі поверхнево-активними речовинами та барвниками.

- Встановлено, що в фізіологічних середовищах, які містять сироватку крові, коагуляція наночастинок гідрозолів не відбувається завдяки утворенню

стабілізуючого шару з компонентів сироватки на поверхні частинок. Результати таких досліджень вказують на можливість застосування гідрозолів для ін'єкцій без побічних ефектів агрегації і коагуляції частинок в біологічних рідинах.

- Показано, що в водних розчинах наночастинок  $\text{Re}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$  ( $\text{Re} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$ ) при додаванні катіонних барвників, завдяки електростатичній взаємодії, відбувається адсорбція молекул барвників на поверхні наночастинок, а в деяких випадках - їх впорядкована агрегація. Ступенем упорядкованості молекул в агрегаті можна керувати за допомогою форм-фактора наночастинок.

- В експериментах *in vitro* продемонстровано можливість застосування нанокристалів  $\text{Gd}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.1}\text{VO}_4$  як біологічні зонди та виявлено їх здатність проникати в клітини печінки і акумулюватися в області ядер.

**Практичне значення одержаних результатів.** Застосована методика синтезу колоїдних систем, яка дозволяє одержувати агрегативно стійкі гідрозолі на основі нанокристалів  $\text{Re}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$  ( $\text{Re} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$ ) з контрольованими геометричними параметрами твердої фази. Відсутність в отриманих гідрозолях токсичних домішок, поверхнево-активних речовин та полімерів, які здатні взаємодіяти з біологічними об'єктами, робить їх придатними до біологічного застосування. Одержані дані дослідження впливу електролітного складу та органічних молекул на агрегативну стійкість гідрозолів дозволяють правильно спланувати біологічний експеримент, а саме, можуть застосовуватися для вибору компонентів інкубаційних середовищ в експериментах *in vitro*. Результати досліджень поведінки наночастинок гідрозолів в сироватці крові вказують на можливість введення їх через ін'єкції в експериментах *in vivo* без ефектів їх агрегації. Продемонстровано можливість застосування нанокристалів  $\text{Gd}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.1}\text{VO}_4$  як біологічних зондів. Дані щодо взаємодії в системі «неорганічна наночастинка-органічна молекула» припускають можливість застосування таких нанокристалів як нанорозмірних носіїв для транспортування органічних молекул у живу клітину.

**Особистий внесок здобувача в одержанні наукових результатів полягає в такому:** автор дисертації безпосередньо брав участь у формулюванні мети та постановці задач дослідження разом з науковим керівником д.фіз.-мат.н. Ю.В. Малюкіним за участю к.х.н. В.К. Клочкова, проведенні аналізу та систематизації наявних літературних даних за темою роботи, проведенні експериментальних досліджень, обробці та інтерпретації отриманих результатів і написанні наукових статей. Автор висловлює подяку к.ф.-м.н. О.П. Кришталю (ХНУ ім. В.Н. Каразіна) за проведення досліджень методом електронної мікроскопії та к.х.н. Д.С. Сафронову (ДНУ НТК «Інститут Монокристалів» НАН України) за вимірювання ІЧ-спектрів.

**Апробація результатів дисертації.** Матеріали дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на міжнародних та вітчизняних наукових конференціях: 2-я Научно-техническая конференция молодых ученых “LUMCOS 2011” (Харьков, 2011); The International Summer School “NANOTECHNOLOGY: from fundamental research to innovations” (Bukovel, 2012); 2nd International conference “Nanomaterials: Application & Properties” (Alushta, Crimea, 2012); Всеукраинская конференция с международным участием “Химия, физика и

технология поверхности” (Київ, 2013); 4th International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials (Gdansk, Poland, 2013); 15th International Conference-School “Advanced Materials and Technologies” (Palanga, Lithuania, 2013).

**Публікації.** Основні результати дисертації опубліковані у 13 наукових працях, з них 7 статей в міжнародних і вітчизняних фахових журналах та 6 тез доповідей на конференціях.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, шести розділів, висновків, переліку використаних літературних джерел (217 найменувань). Дисертація викладена на 151 сторінці друкованого тексту, містить 46 рисунків та 6 таблиць.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

**У вступі** дисертаційної роботи обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету і визначено основні задачі щодо її досягнення, наведено основні наукові й практичні результати роботи.

**У першому розділі** «Агрегативна стійкість дисперсних систем. Нанодисперсні системи на основі ортованадатів РЗЕ: синтез, властивості та застосування» подано огляд літератури за темою дисертації, в якому обговорено методи синтезу, фізико-хімічні властивості нанокристалів на основі ортованадатів рідкісноземельних елементів та можливості їх застосування в біології та медицині. Розглянуто основні аспекти стійкості ліюфобних золь в рамках теорії Дерягіна–Ландау–Фервея–Овербека (ДЛФО).

**У другому розділі** «Матеріали, методика та методи досліджень» наведено загальну характеристику методів, методик і матеріалів, які застосовуються для проведення експериментальних досліджень.

Зразки гідрозолів на основі нанокристалів ортованадатів  $Gd_{0.7}Y_{0.2}Eu_{0.1}VO_4$ ,  $Gd_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$  та  $La_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$  отримано методом колоїдного синтезу із застосуванням як прекурсора та стабілізатора натрієвої солі ЕДТА або цитрату натрію. Параметри реакційної суміші підібрано емпіричним шляхом до одержання відтворюваних розмірних і геометричних параметрів твердої фази гідрозолів. Експериментальним шляхом встановлено, що з усієї присутності отриманих колоїдно-хімічним методом водних розчинів нанокристалів на основі ортованадатів РЗЕ, активованих європієм, люмінесценція спостерігається тільки за умови окремої або спільної присутності Y, La, Gd як регулярних іонів.

Розміри та морфологію наночастинок твердої фази гідрозолів оцінювали за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії на електронному мікроскопі ПЕМ 125К (Selmi, Україна), прискорююча напруга 100 кВ. Розподіл нанокристалів за розмірами та значення  $\zeta$ -потенціалу визначали за методом динамічного розсіювання світла на аналізаторі ZetaPALS (Brookhaven Instruments Corp., США) при куті розсіювання  $90^\circ$ . Визначення складу та чистоти твердої фази гідрозолів проводили за допомогою ІЧ Фур'є спектрофотометру SPECTRUM ONE (Perkin-Elmer, США). Для дослідження спектрально-люмінесцентних властивостей гідрозолів та комплексів наночастинок з катіонними барвниками застосовували спектрофлуориметр Lumina (Thermo Scientific, США).

Вимірювання спектрів поглинання проводили за допомогою двопробного спектрофотометра SPECORD 200 (Analytik Jena, Німеччина), обладнаного кюветою, що термостатується. Флуоресцентні зображення та реєстрацію спектрів флуоресценції з окремих клітин отримували, використовуючи флуоресцентний мікроскоп Olympus IX71, обладнаний цифровою камерою Olympus C-5060 та волоконно-оптичним детектором USB 4000 (Ocean Optics, США).

Методична частина розділу містить також методику визначення порогів швидкої коагуляції при вивченні агрегативної стійкості досліджуваних гідрозолів, методику визначення густини твердої фази пікнометричним методом та методику визначення питомої поверхні дисперсної фази гідрозолів.

**У третьому розділі** «Фізико-хімічні та оптичні властивості гідрозолів на основі нанокристалів  $Re_{1-x}Eu_xVO_4$  ( $Re = Y, La, Gd$ )» наведено дані експериментальних досліджень, результати яких визначають загальну характеристику та оптичні властивості отриманих гідрозолів на основі нанокристалів  $Gd_{0.7}Y_{0.2}Eu_{0.1}VO_4$ ,  $Gd_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$  та  $La_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$ .

Досліджувані гідрозолі прозорі в прохідному світлі і опалесцюють в бічному (конус Тиндаля). Колоїдні частинки легко проходять через нітроцелюлозні ультрафільтри з діаметром пор 100 нм. Значення рН гідрозолів знаходиться в діапазоні 7.4-7.8. Концентрація твердої фази синтезованих гідрозолів становить 1 г/л. Практична концентрація твердої фази, яка може бути досягнута при частковому видаленні води при зменшеному тиску із застосуванням роторного випаровувача становить 10 г/л. Гідрозолі ( $c = 1$  г/л) зберігаються понад 2 місяці в нормальних умовах без зміни властивостей.

Методом просвічуючої електронної мікроскопії показано, що в залежності від умов синтезу можна керувати геометричними параметрами твердої фази гідрозолів  $Gd_{0.7}Y_{0.2}Eu_{0.1}VO_4$ ,  $Gd_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$  та  $La_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$ , яка може бути представлена наночастинками сферичної форми з середнім розміром 2 нм, веретеноподібної форми  $10 \times 50$  нм та стрижнеподібної форми  $8 \times 80$  нм, відповідно (рис.1). Структурні дослідження за методом мікродифракції свідчать про кристалоподібний характер наночастинок (рис.1, вставка).

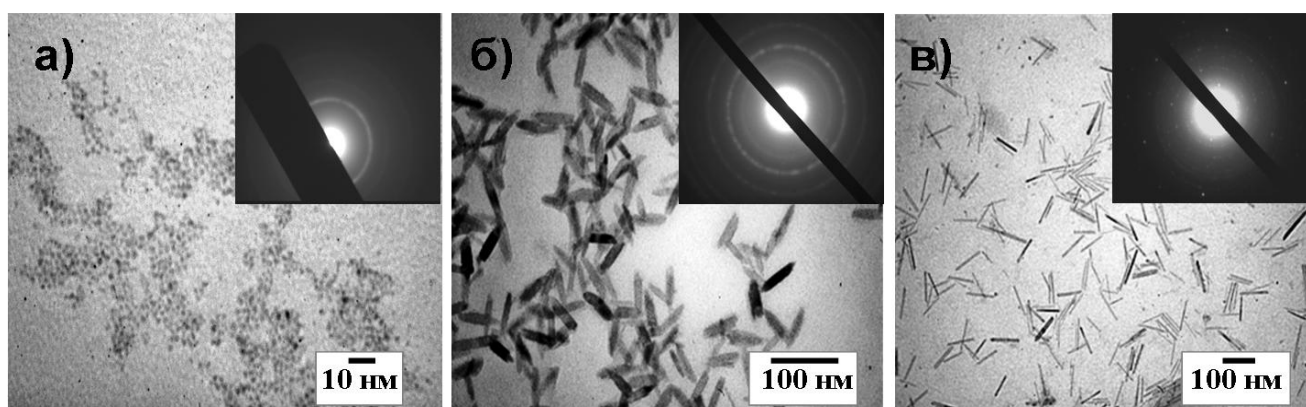


Рис.1. ПЕМ зображення наночастинок твердої фази гідрозолів: а) –  $Gd_{0.7}Y_{0.2}Eu_{0.1}VO_4$  сферичної форми (2 нм); б) –  $Gd_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$  веретеноподібної форми ( $10 \times 50$  нм); в) –  $La_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$  стрижнеподібної форми ( $8 \times 80$  нм). На вставках наведено електронну мікродифракцію.

Кристалічна структура нанокристалів була аналогічна структурі відповідних об'ємних кристалів, що підтверджувалося даними рентгенфазового аналізу.

Пікнометричним методом була оцінена густина частинок  $\text{Re}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$  в гідрозолях, яка склала 2.2-2.3 г/см<sup>3</sup>. Згідно з літературними даними, значення густини для об'ємних кристалів становить 4.22 г/см<sup>3</sup>. Такі відмінності у величинах густин пояснюються наявністю нанокاپілярів в частинках, присутністю гідратованих шарів і залишками органічної фази стабілізуючого шару.

В спектрах поглинання гідрозолів спостерігається широка смуга з максимумом в діапазоні 271 - 287 нм, яка відповідає оптичним переходам з переносом заряду від кисневих лігандів до центрального іона ванадію в  $\text{VO}_4^{3-}$ .

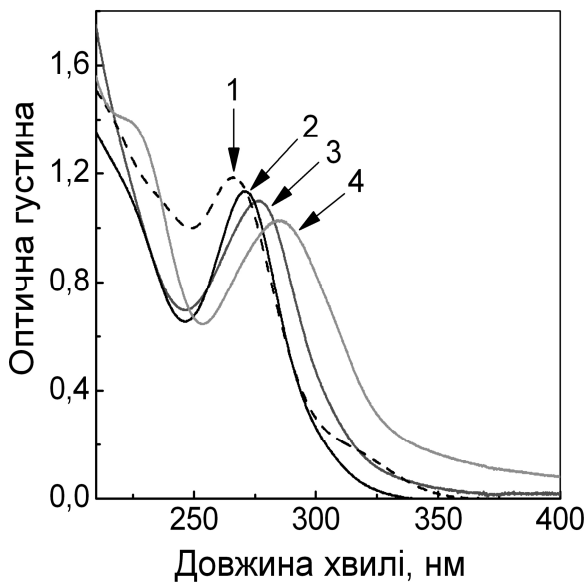


Рис. 2. Спектри поглинання: розчину  $\text{Na}_3\text{VO}_4$  (1) та гідрозолів  $\text{Gd}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.1}\text{VO}_4$  (2),  $\text{Gd}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{VO}_4$  (3),  $\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{VO}_4$  (4).

В діапазоні концентрацій  $5 \cdot 10^{-5}$  -  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л (0.01 - 0.12 г/л) для всіх типів наночастинок залежність оптичної густини від концентрації має лінійний характер, що свідчить про дотримання закону Бугера-Ламберта-Бера для даних систем. Знайдені значення коефіцієнтів екстинкції гідрозолів залежать від розміру наночастинок і становлять 3870, 3130 та 3090 л/(моль·см) для сферичних, веретеноподібних та стрижнеподібних наночастинок, відповідно.

Максимальна інтенсивність люмінесценції для гідрозолів нанокристалів  $\text{Re}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$  (Re = Y, La, Gd) спостерігалася при мольному співвідношенні Re/Eu як 9/1.

В спектрі збудження люмінесценції гідрозолу  $\text{Gd}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{VO}_4$  (спектри  $\text{Gd}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.1}\text{VO}_4$  та  $\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{VO}_4$  є аналогічними) спостерігається інтенсивна смуга, яка співпадає з полозою поглинання, а також декілька малоінтенсивних вузьких ліній в більш довгохвильовій області (395, 465, 536 нм), які відповідають оптичним f-f переходам Європію в ортованадатній матриці (рис. 3). Наявність цих смуг у видимому діапазоні дозволяє реєструвати наночастинок гідрозолів за допомогою люмінесцентної мікроскопії в експериментах *in vitro* та *in vivo*.

Спектр люмінесценції (рис. 4) досліджуваних гідрозолів представлений вузькими смугами переходів  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ , характерних для іона Європію в складі ортованадатної матриці. Слід зазначити, що зсув максимуму спектра люмінесценції відносно максимуму спектра збудження перевищує 300 нм, що

Причому положення максимуму смуги поглинання для кожного типу нанокристалів залежить від типу регулярного катіону основи (рис. 2). Відзначимо, що для іонних розчинів солей, які містять іони  $\text{VO}_4^{3-}$ , максимум поглинання знаходиться в межах  $\lambda_{\text{макс}} = 266$  нм, зсув цієї смуги в довгохвильову область свідчить про те, що іон  $\text{VO}_4^{3-}$  знаходиться в кристалічному полі.

В діапазоні концентрацій  $5 \cdot 10^{-5}$  -  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л (0.01 - 0.12 г/л) для всіх типів наночастинок залежність оптичної густини від концентрації має лінійний характер, що свідчить про дотримання закону Бугера-Ламберта-Бера для даних систем. Знайдені значення коефіцієнтів екстинкції гідрозолів залежать від



забезпечує візуальний контраст та відокремлення люмінесценції наночастинок від автолюмінесценції біологічного матеріалу при тестуванні.

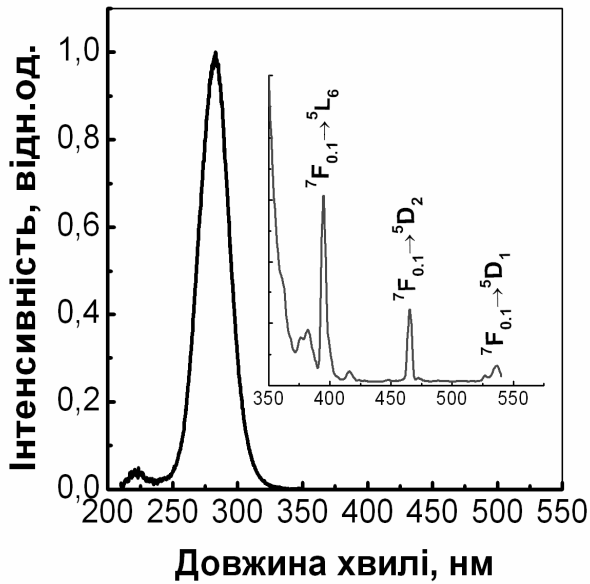


Рис. 3. Спектр збудження люмінесценції ( $\lambda_{\text{рег}} = 619 \text{ нм}$ ) гідрозолу  $\text{Gd}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{VO}_4$ . На вставці: збільшене зображення смуг у видимій області спектру.

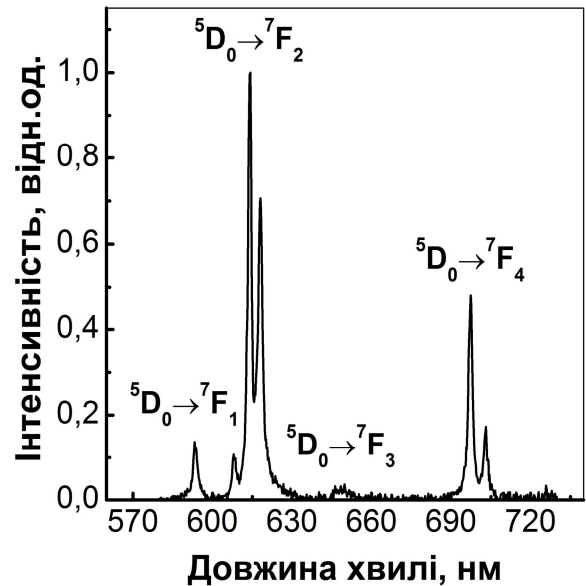


Рис. 4. Спектр люмінесценції ( $\lambda_{\text{збуд}} = 280 \text{ нм}$ ) гідрозолу  $\text{Gd}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{VO}_4$ .

**У четвертому розділі** «Колоїдно-хімічні властивості гідрозолів на основі нанокристалів  $\text{Re}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$  ( $\text{Re} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$ )» наведено та проаналізовано дані агрегативної стійкості отриманих гідрозолів  $\text{Gd}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.1}\text{VO}_4$ ,  $\text{Gd}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{VO}_4$  та  $\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{VO}_4$ .

Було визначено пороги швидкої коагуляції ( $Y$ ) для гідрозолів деякими неорганічними та органічними електролітами (табл. 1). Як видно з табл. 1, зворотні пороги коагуляції ( $Y^{-1}$ ), які пропорційні коагулюючій дії, для одно-, двох- та трьохзарядних неорганічних катіонів  $\text{Cat}^+:\text{Cat}^{2+}:\text{Cat}^{3+}$  відносяться як 1:43:436 для 2 нм, 1:51:1263 для  $10 \times 50$  нм та 1:99:1939 для  $8 \times 80$  нм наночастинок гідрозолів. Такі співвідношення значень  $Y$  для неорганічних солей відповідають емпіричному правилу Шульце–Гарді і орієнтовно узгоджуються з висновками теорії ДЛФО для ліофобних «негативних» золів. При визначенні порогів коагуляції гідрозолу  $\text{Gd}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.1}\text{VO}_4$  з хлоридом натрію виявлено наступне: з розведенням гідрозолу спостерігається підвищення значень  $Y$ , що узгоджується із положенням теорії Муллера. Також слід зазначити залежність параметра  $Y$  від періоду часу, який пройшов з моменту розведення гідрозолу, що пов'язано з розукрупненням агрегатів частинок в системі.

Значне зниження значень  $Y$  для поверхнево-активних органічних катіонів підтверджує суттєву роль адсорбції при їх взаємодії з частинками гідрозолу. Як видно з табл. 1, для трьох амонієвих катіонів спостерігається зниження значень  $Y$  зі збільшенням довжини вуглеводневого радикала, що відповідає класичному правилу Дюкло-Траубе.

Таблиця 1

Пороги швидкої коагуляції гідрозолів ( $c = 0.5$  г/л) деякими неорганічними та органічними електролітами

Коагулянт	$Gd_{0.7}Y_{0.2}Eu_{0.1}VO_4$ Y, ммоль/л ( $\pm 5-15\%$ )	$Y(NaCl)$ Y(електроліт)	$Gd_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$ Y, ммоль/л ( $\pm 5-15\%$ )	$Y(NaCl)$ Y(електроліт)	$L_{20.9}Eu_{0.1}VO_4$ Y, ммоль/л ( $\pm 5-15\%$ )	$Y(NaCl)$ Y(електроліт)
NaCl	60	1	120	1	320	1
KCl	90	0.67	169	0.71	515	0.62
NH <sub>4</sub> Cl	110	0.55	135	0.89	460	0.70
CsCl	140	0.43	145	0.83	640	0.50
MgCl <sub>2</sub>	4.25	14.12	6.60	18.18	7.65	41.83
CaCl <sub>2</sub>	2.7	22.22	4.10	29.27	5.0	64.0
SrCl <sub>2</sub>	1.75	34.29	2.45	48.98	3.0	106.67
BaCl <sub>2</sub>	0.6	100.0	1.13	106.67	1.75	182.86
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.375	43.64	2.85	42.11	3.0	106.67
LaCl <sub>3</sub>	0.14	436.36	0.095	1263.16	0.17	1939.39
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Br	0.50	120	0.39	309.68	2.15	148.84
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Br	0.29	205.13	0.23	533.33	1.4	228.57
C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Br	0.01	4800	0.07	17455	0.02	16000
C <sub>21</sub> H <sub>38</sub> BrN	0.02	3000	0.01	16000	0.006	51200
{CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> N}OH	–	–	–	–	–	–
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>4</sub> Na	–	–	–	–	–	–
Метиленовий блакитний	0.125	480	0.045	2666.67	0.08	3878.79
Нільський блакитний	0.09	648.65	0.03	4800	0.08	4129
Пінаціанол	0.14	428.57	0.07	1655.17	0.08	3878.79
Суап-βTh	0.10	600.00	0.05	2400	0.07	4444.44
Бенгальський рожевий	–	–	–	–	–	–

“–” коагуляцію не виявлено

Значення  $\Upsilon$  при коагуляції з барвниками так саме, як і у випадку з катіонними ПАР, є на три - чотири порядки нижчими у порівнянні з однойменно зарядженими неорганічними катіонами, а це також вказує на адсорбційну природу явищ, що спостерігаються.

Дані дослідження електрофоретичної рухливості показали наступне: у гідрозолях наночастинки  $Gd_{0.7}Y_{0.2}Eu_{0.1}VO_4$ ,  $Gd_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$  та  $La_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$  мають негативний заряд, обумовлений стабілізаційним шаром, який складає -18 мВ, -20 мВ, -23 мВ, відповідно. Невисокі значення  $\zeta$ -потенціалу свідчать про те, що агрегативна стійкість золів визначається не тільки електростатичним фактором.

Виходячи з результатів дослідження залежності середнього гідродинамічного діаметра частинок від величини рН дисперсійного середовища встановлено, що область агрегативної стійкості досліджуваних гідрозолів досить широка і лежить в діапазоні значень рН=5.0-11.0.

Нами не було виявлено захисної дії полівінілпіролідону (10 % розчин) та альбуміну (10 % розчин) по відношенню до гідрозолів. Ймовірно це пов'язане з тим, що оболонка стабілізатора ЕДТА- або цитрат-іона навколо наночастинки не дозволяє незарядженим високомолекулярним сполукам адсорбовуватися на їх поверхні.

Для оцінки стабільності наночастинок гідрозолу в фізіологічних середовищах застосовували: 5 % розчин глюкози (поживне середовище для культур), 0.9 % розчин NaCl та ембріональну бичачу сироватку (ЕБС, зазвичай додається в буфер для інкубації клітин). Розподіл частинок за розміром проводили за методом ДРС одразу після змішування гідрозолу  $Gd_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$  з фізіологічним середовищем (табл. 2).

Таблиця 2

**Розподіл наночастинок  $Gd_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$  за розміром в фізіологічних середовищах**

<b>Гідрозоль (0.5 г/л <math>Gd_{0.9}Eu_{0.1}VO_4</math>)</b>	<b>Середній гідродинамічний діаметр, нм</b>
$Gd_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$ в дистильованій воді	56
$Gd_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$ в 5 % глюкозі	56
$Gd_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$ в 0.9 % NaCl	1954
$Gd_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$ в 5 % глюкозі та 0.9 % NaCl	1620
$Gd_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$ в ЕБС (50 об%)	105
$Gd_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$ та ЕБС (50 об%) в 0.9 % NaCl	116

Як видно з Табл. 2, гідрозоль  $Gd_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$  залишається стабільним в ізотонічному 5 % розчині глюкози, а в 0.9 % розчині NaCl втрачає агрегативну стабільність, про що свідчить значне збільшення гідродинамічного діаметру частинок (коагуляція системи). Додавання ембріональної бичачої сироватки до золю призводить до певного збільшення гідродинамічного діаметру наночастинок, але при подальшому додаванні 0.9 % NaCl діаметр частинок

залишається майже незмінним, що вказує на утворення стабілізуючого шару на поверхні частинки, спричиненого адсорбцією компонентів сироватки. Отже, індивідуальні протеїни сироватки можуть грати роль стабілізаторів. Тому можна припустити можливість застосування гідрозолу  $Gd_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$  у біологічних дослідженнях для парентеральної ін'єкції без небезпеки агрегації наночастинок.

**У п'ятому розділі** «Взаємодія катіонних барвників з наночастинками  $Re_{1-x}Eu_xVO_4$  ( $Re = Y, La, Gd$ ) з різними геометричними параметрами» наведено результати дослідження взаємодії катіонних барвників різної будови (рис.5) з наночастинками  $Gd_{0.7}Y_{0.2}Eu_{0.1}VO_4$ ,  $Gd_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$  та  $La_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$  різних геометричних параметрів. Як відомо, оптичні властивості даних барвників у воді значно залежать від їх власної концентрації, оскільки вони схильні до вираженої гомоасоціації. Тому для експериментів використовували розчини барвників з досить низькою концентрацією, при якій переважає частка мономерів.

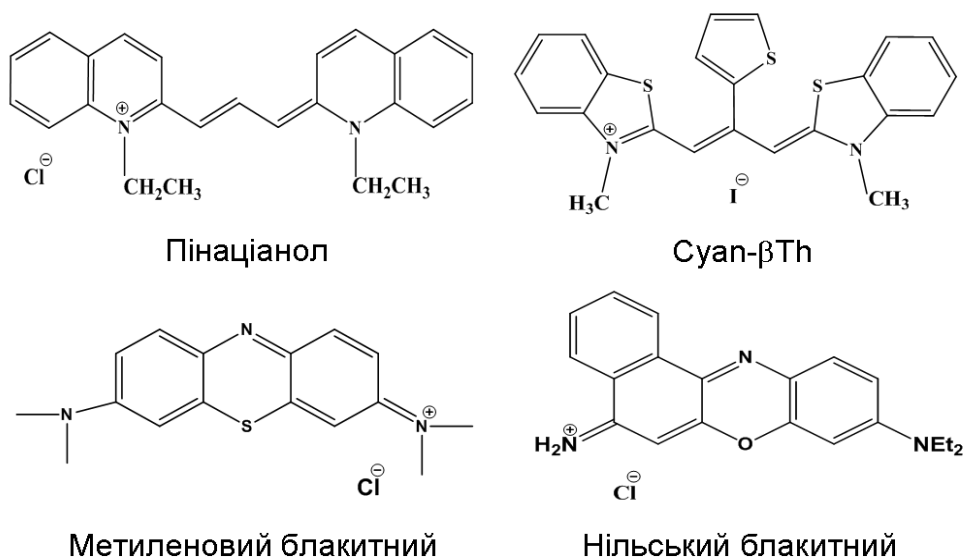


Рис.5. Структурні формули барвників.

Електростатична взаємодія катіонних барвників з негативно зарядженими наночастинками (НЧ) супроводжується адсорбцією молекул барвника (Б) на поверхні частинок



причому, адсорбовані молекули барвників на колоїдних частинках можуть розташовуватися хаотично, а це не призводить до принципових змін у спектрах поглинання та люмінесценції барвників. Разом із цим, при взаємодії  $\pi$  систем адсорбованих молекул барвників на поверхні частинок можуть утворюватися впорядковані агрегати молекул



про що можуть свідчити характерні смуги в електронних спектрах поглинання та люмінесценції барвників. Останній випадок найбільш цікавий, тому що дозволяє простежити тонкі ефекти взаємодії барвника з наночастинками.

Нами було досліджено процеси формування агрегатів поліметинового барвника пінаціанолу (ПНЦ) у водному розчині за присутності наночастинок з різним форм-фактором.

Як показано на рис. 6, додавання наночастинок до водного розчину пінаціанолу призводить до значних змін у його спектрах поглинання. Інтенсивність максимумів мономера при 600 нм і 551 нм поступово зменшується зі збільшенням концентрації наночастинок та спостерігається поява нової короткохвильової смуги з  $\lambda_{\max} = 492$  нм, що може бути пов'язано з агрегацією Н-типу. Інтенсивність цієї смуги зростає із збільшенням концентрації наночастинок всіх трьох типів (рис.6 а,б,в).

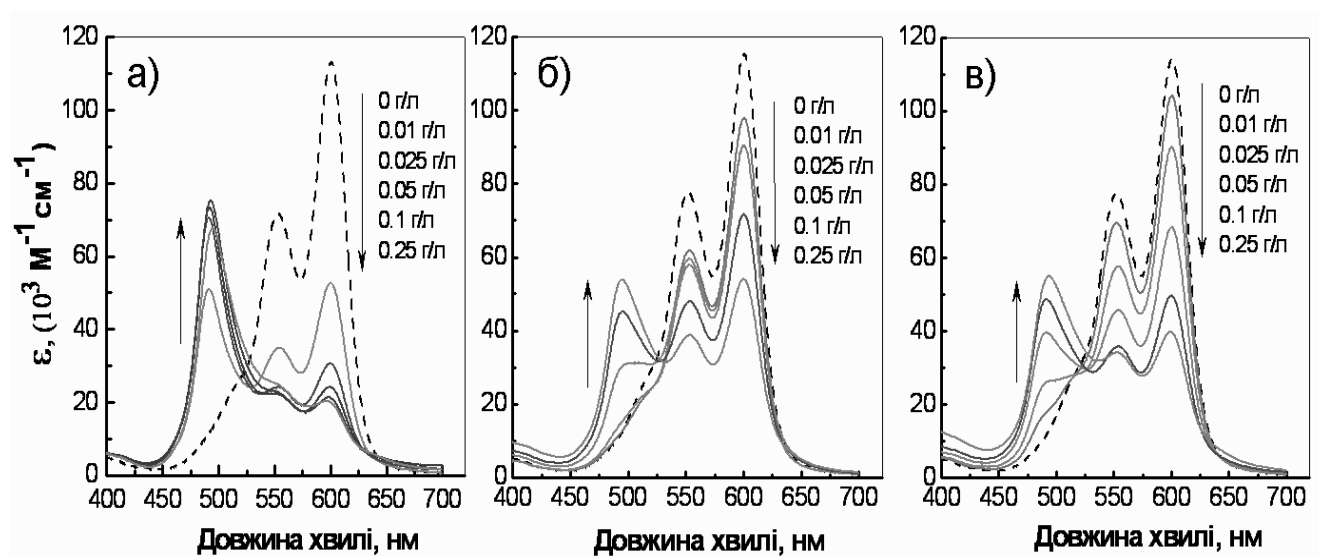


Рис. 6. Спектри поглинання водного розчину пінаціанолу в присутності: а) – сферичних; б) – веретеноподібних; в) – стрижнеподібних наночастинок. [ПНЦ] =  $2.5 \times 10^{-6}$  моль/л.

Слід зазначити, що, не дивлячись на загальну для всіх типів наночастинок властивість призводити до агрегації пінаціанолу, кількість агрегованих форм відрізняється для розчинів, які містять сферичні, веретеноподібні та стрижнеподібні наночастинок (рис.6). В роботі оцінено долю агрегатів у розчинах барвника з найвищою концентрацією (0.25 г/л) наночастинок, використовуючи області відповідних смуг поглинання (Н-агрегати і мономери). Спектр поглинання Н-агрегатів отримували відніманням нормалізованої смуги мономерів від повного спектру. Розрахункові доли агрегованих форм складають 73%, 51% і 35% для сферичних, веретеноподібних та стрижнеподібних наночастинок, відповідно.

Отже, чим менший розмір наночастинок в гібридних комплексах (рівняння 2), тим більша вірогідність формування впорядкованих стопочних структур молекул пінаціанолу шляхом вертикального стекінгу ароматичних хромофорів молекул барвника в агрегатах.

У дисертаційній роботі було досліджено особливості формування J-агрегатів поліметинового барвника Суан- $\beta$ Th у водному розчині за присутності наночастинок з різним форм-фактором. Подібно пінаціанолу додавання наночастинок до розчину барвника Суан- $\beta$ Th призводить до суттєвої

трансформації спектрів поглинання і люмінесценції, яка вказує на взаємодію між наночастинками та молекулами барвника, що приводить до його агрегації. Крім того, спектральні зміни залежать від типу та концентрації наночастинок у розчині (рис.7 а,б,в). Однак, на відміну від пінаціанолу, спостерігається поява двох нових смуг: короткохвильової Н-смуги і довгохвильової J-смуги. Відомо, що присутність в спектрах одночасно двох смуг свідчить про утворення агрегатів J-типу з двома нееквівалентними молекулами в елементарній комірці (структура «риб'яча кістка»).

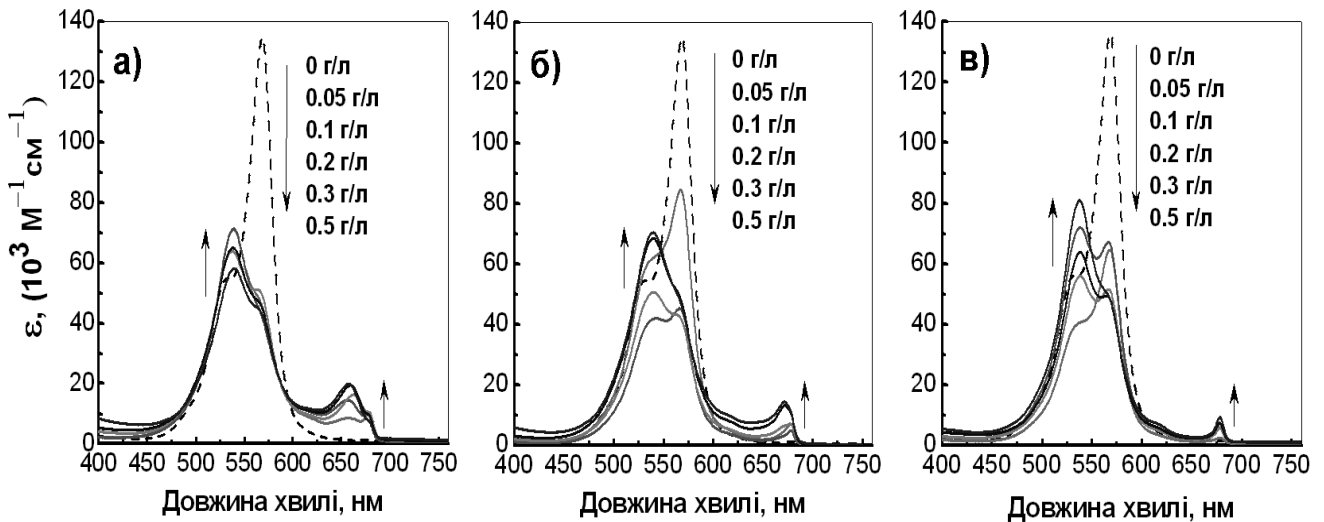


Рис. 7. Спектри поглинання водного розчину Суан-βTh в присутності: а) – сферичних; б) – веретеноподібних; в) – стрижнеподібних наночастинок.  $[Суан-βTh] = 5 \times 10^{-6}$  моль/л.

Утворення в розчині J-агрегатів підтверджують спектри люмінесценції (рис.8), які виявляють виникнення в спектрі вузької інтенсивної смуги, зміщеної батохромно відносно смуги мономера. Однак видно, що взаємна орієнтація молекул в утворюваних агрегатах залежить від геометричних параметрів наночастинок. Це проявляється в різній інтенсивності Н- і J-смуг (рис.7). У випадку ж сферичних наночастинок збільшення їх концентрації призводить до появи та поступового зростання інтенсивності ще однієї смуги з  $\lambda_{max} = 658$  нм. Поява такої смуги в спектрі поглинання приписується J-димерам, які є «будівельним блоком» J-агрегатів. Отже, сферичні наночастинки полегшують утворення гібридних комплексів з J-димерами. У розчинах, які містять веретеноподібні наночастинки (рис.7б) J-смуга ширша, збільшення концентрації наночастинок призводить до її поступового зміщення у короткохвильовому напрямі, відображаючи утворення менш протяжних J-агрегатів з меншим ступенем впорядкованості. Проте частка утворених J-димерів менша, ніж у випадку сферичних наночастинок. Рис.7в демонструє, що збільшення концентрації стрижнеподібних наночастинок викликає відчутне збільшення інтенсивності Н-смуги та звуження J-смуги, що вказує на утворення протяжних J-агрегатів з більшим ступенем впорядкованості. Тому ми вважаємо, що

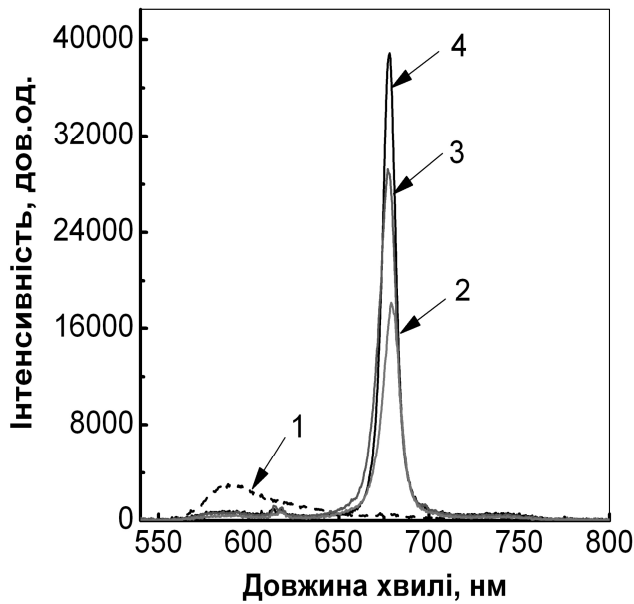


Рис. 8. Спектри люмінесценції ( $\lambda_{\text{збуд}} = 530$  нм) водного розчину Суан- $\beta$ Th: без НЧ – 1; в присутності сферичних – 2; веретеноподібних – 3; стрижнеподібних – 4 наночастинок. [НЧ] = 0.5 г/л. [Суан- $\beta$ Th] =  $5 \times 10^{-6}$  моль/л.

НБ, так саме, як і у випадку з МБ, залежить від лінійних розмірів наночастинок і знижується в ряду сферичні – веретеноподібні – стрижнеподібні наночастинок.

Таким чином, неорганічні наночастинок виступають у ролі своєрідних «темплатів» для утворення агрегатів барвника, а ступенем упорядкованості молекул в агрегаті можна керувати за допомогою форм-фактора наночастинок.

**У шостому розділі** «Деякі застосування гідрозолів на основі нанокристалів  $Re_{1-x}Eu_xVO_4$  ( $Re = Y, La, Gd$ ) в біологічних дослідженнях» наведено результати досліджень, які вказують на можливість застосування отриманих гідрозолів у біології та медицині.

Методами люмінесцентної мікроскопії та спектроскопії показано, що синтезовані нанолюмінофори на основі ортованадатів рідкісноземельних елементів, активованих європієм, дозволяють проводити тривалий моніторинг наноматеріалів в біологічних об'єктах і можуть застосовуватися як біологічні зонди. Досліджувані об'єкти тестувались на клітинах гепатоцитів щурів. В експериментах *in vitro* при спостереженні клітин, інкубованих в буферному розчині, який містить наночастки, виявляється червона люмінесценція наночастинок в порівнянні з контролем (без НЧ), в якому спостерігається тільки зелена автофлуоресценція цитоплазми клітини. Особливо інтенсивна люмінесценція наночастинок спостерігається в області ядер гепатоцитів.

За допомогою люмінесцентної спектроскопії при позиціонуванні ділянок ізольованої клітини в зоні реєстрації спектра виявлено, що на тлі широкої спадаючої смуги автофлуоресценції клітини спостерігається характерна вузька смуга з максимумом 619 нм з найбільшою інтенсивністю в області ядра (рис. 9). Таким чином, візуальне спостереження і спектри люмінесценції локальних

агрегативною поведінкою барвника Суан- $\beta$ Th в гібридних комплексах барвник-наночастинка керує розмір та геометрія наночастинок.

В роботі також досліджувалися взаємодія наночастинок всіх трьох типів з барвниками метиленовим блакитним (МБ) та нільським блакитним (НБ). Встановлено, що характер спектральних змін барвників також залежить від типу та концентрації наночастинок в розчині. Загальний характер згасання люмінесценції барвників для наночастинок різної геометрії відповідає змінам в спектрах поглинання. Як показав експеримент, ефект Н-агрегації

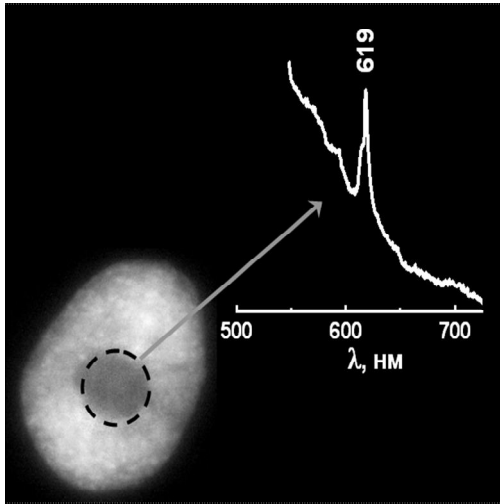


Рис. 9. Флуоресценція гепатоцитів, інкубованих наночастинками  $Gd_{0.7}Y_{0.2}Eu_{0.1}VO_4$  ( $\times 1000$ ); вставка – спектр люмінесценції, записаний з обраної області клітини  $\lambda_{збуд} = 465$  нм.

ділянок клітин гепатоцитів підтверджують факт концентрування наночастинок в зоні ядра клітини.

При вивченні впливу розмірів і форми наночастинок на їх проникнення всередину клітини встановлено, що найбільш ефективно транспортуються сферичні наночастинки із середнім діаметром 2 нм. Акумуляцію веретеноподібних та стрижнеподібних наночастинок в клітинах та ізольованих ядрах не виявлено. Ймовірно, що здатність малих частинок проникати в клітини реалізується завдяки механізму неспецифічного трансмембранного транспорту, що сприяє їх проникненню в цитозоль і через ядерні мембрани без участі ендоцитозних механізмів. Отримані частинки здатні накопичуватися в ядрі живої клітини без

додаткової функціоналізації їх поверхні і, таким чином, можуть бути використані, наприклад, для потреб фотодинамічної терапії.

## ВИСНОВКИ

На основі комплексного використання фізико-хімічних методів аналізу досліджено властивості гідрозолів нанокристалів  $Gd_{0.7}Y_{0.2}Eu_{0.1}VO_4$ ,  $Gd_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$  та  $La_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$  та характер взаємодії їх дисперсної фази з деякими катіонними барвниками. Отримано наступні результати:

1. Визначено основні фізико-хімічні та оптичні характеристики синтезованих гідрозолів на основі нанокристалів  $Gd_{0.7}Y_{0.2}Eu_{0.1}VO_4$ ,  $Gd_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$  та  $La_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$ . Знайдені значення коефіцієнтів екстинкції гідрозолів залежать від розміру наночастинок і становлять 3870, 3130 та 3090 л/(моль·см) для сферичних, веретеноподібних та стрижнеподібних наночастинок, відповідно.

2. Колоїдні розчини проявляють властивості гідрозолів з негативно зарядженою поверхнею частинок. Характер коагуляції під дією неорганічних солей відповідає класичному правилу Шульце-Гарді і основним висновкам теорії ДЛФО. При взаємодії наночастинок з органічними катіонами значний внесок робить адсорбційна складова розклинюючого тиску.

3. В середовищах, які містять сироватку крові, коагуляція неорганічних частинок не відбувається. Ймовірною причиною є взаємодія компонентів сироватки з наночастинками з утворенням стабілізуючого шару на поверхні частинок. Результати таких досліджень припускають можливість введення



розчинів наночастинок у вигляді ін'єкцій в живий організм без побічних ефектів агрегації і коагуляції частинок в біологічних рідинах.

4. Барвник Суан- $\beta$ Th в присутності наночастинок утворює J-агрегати з різним ступенем впорядкованості та / або числом молекул в агрегаті. Ступенем упорядкованості молекул в агрегаті можна керувати за допомогою форм-фактора наночастинок, які виступають у ролі своєрідних «темплатів» для утворення агрегатів барвника.

5. Молекули барвників нільського блакитного та метиленового блакитного, та пінаціанолу в інтегральних гібридних системах барвник-НЧ утворюють впорядковані стопочні структури H-типу за допомогою вертикального стекінгу ароматичних хромофорів молекул барвника в агрегатах. Взаємний вплив та орієнтація ароматичних хромофорів залежить від форми наночастинок і знижується зі збільшенням їх лінійних розмірів.

6. Продемонстровано можливість застосування нанокристалів  $Gd_{0.7}Y_{0.2}Eu_{0.1}VO_4$  як біологічних зондів. Виявлено здатність нанокристалів  $Gd_{0.7}Y_{0.2}Eu_{0.1}VO_4$  розміром  $\sim 2$  нм проникати в клітини печінки і акумулюватися в області ядер.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Характеристики зольей  $nReVO_4:Eu^{3+}$  (Re = La, Gd, Y, Sm) с наночастицами разной формы и размеров / В.К. Клочков, **А.В. Григорова**, О.О. Седых, Ю.В. Малюкин // Журнал прикладной спектроскопии. – 2012. – Т. 79, №5. – С. 738-742. *Дисертант експериментально визначив характеристики зольей (густину та титиму поверхню твердої фази) та коефіцієнти екстинкції зольей, приймав участь в інтерпретації результатів.*
2. The influence of agglomeration of nanoparticles on their superoxide dismutase-mimetic activity / V.K. Klochkov, **A.V. Grigороva**, O.O. Sedyh, Y.V. Malyukin, // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2012. – V. 409. – P. 176-182. *Дисертант виконав експериментальне дослідження агрегативної стійкості отриманих гідрозолів в присутності деяких неорганічних електролітів та дослідив вплив агрегації наночастинок на антиоксидантні властивості гідрозолів шляхом реакції автоокислення адреналіну, прийняв участь у написанні статті.*
3. Size and shape influence of luminescent orthovanadate nanoparticles on their accumulation in nuclear compartments of rat hepatocytes / V. Klochkov, N. Kavok, **G. Grygorova**, O. Sedyh, Yu. Malyukin // Materials Science and Engineering C. – 2013. – V. 33. – P. 2708-2012. *Дисертант прийняв участь у дослідженні впливу геометричних параметрів твердої фази гідрозолів на їх здатність проникати і накопичуватися в клітинах печінки щурів, прийняв участь у написанні статті.*
4. Коагуляция коллоидных растворов люминесцентных стержнеподобных наночастиц  $nLaVO_4:Eu^{3+}$  / **А.В. Григорова**, В.К. Клочков, О.О. Седых, Ю.В. Малюкин // Химия, физика и технология поверхности. – 2013. – Т. 4, № 2. – С. 202-210. *Дисертант виконав експериментальне дослідження впливу деяких*

*неорганічних та органічних електролітів на агрегативну поведінку наночастинок гідрозолу  $LaVO_4:Eu^{3+}$ , приймав участь в інтерпретації результатів.*

5. Агрегация метиленового голубого и нильского голубого в присутствии наночастиц  $ReEuVO_4$  ( $Re = Gd, Y, La$ ) с различным форм-фактором / В.К. Клочков, **А.В. Григорова**, О.О. Седых, С.Л. Ефимова // Вопросы химии и химической технологии. – 2014. – № 1. – С. 102-109. *Дисертант експериментально дослідив агрегацію барвників метиленового блакитного та нільського блакитного в присутності наночастинок  $Re_{1-x}Eu_xVO_4$  ( $Re = Y, La, Gd$ ), прийняв участь у написанні статті.*

6. Aggregative stability of colloidal  $ReVO_4:Eu^{3+}$  ( $Re = La, Gd, Y$ ) nanoparticles with different particle sizes / **G. Grygorova**, V. Klochkov, O. Sedyh, Yu. Malyukin // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2014. – V. 457. – P. 495–501. *Дисертант виконав експериментальне дослідження впливу деяких неорганічних та органічних електролітів на агрегативну стабільність наночастинок гідрозолів  $Re_{1-x}Eu_xVO_4$  ( $Re = Y, La, Gd$ ), дослідив агрегативну поведінку наночастинок гідрозолів у фізіологічних середовищах, приймав участь в інтерпретації результатів, написанні статті.*

7. Effects of orthovanadate-based nanoparticles of various sizes on the aggregation behavior of polymethine dyes in aqueous solutions / **G. Grygorova**, V. Klochkov, S. Yefimova, Yu. Malyukin // Chemical Physics Letters. – 2015. – V. 621. – P. 46–51. *Дисертант експериментально дослідив агрегацію барвників пінаціанолу та Суан-βTh в присутності наночастинок  $Re_{1-x}Eu_xVO_4$  ( $Re = Y, La, Gd$ ), прийняв участь у написанні статті.*

8. Григорова А.В. Синтез и спектральные характеристики коллоидных нанокристаллических люминофоров, активированных ионами РЗЭ, с различным форм-фактором / **А.В. Григорова**, В.К. Клочков, О.О. Седых // 2-я Научно-техническая конференция молодых ученых «LUMCOS», 14-18 ноября 2011 г.: тезисы докладов. – Харьков, 2011. – С. 106. *Дисертант виконав експериментальну частину роботи, приймав участь в узагальненні результатів.*

9. Optical properties of colloidal  $ReVO_4:Eu^{3+}$  ( $Re = La, Gd, Y$ ) nanophosphors / **A.V. Grigorova**, V.K. Klochkov, O.O. Sedyh, Yu.V. Malyukin // The International Summer School "NANOTECHNOLOGY: from fundamental research to innovations", 26 August – 2 September 2012: book of abstracts. – Bukovel, 2012. – P. 4. *Дисертант виконав експериментальну частину роботи, отримав дані про оптичні властивості гідрозолів  $Re_{1-x}Eu_xVO_4$  ( $Re = Y, La, Gd$ ) приймав участь в узагальненні даних та формулюванні висновків.*

10. Colloidal Nanocrystalline Luminophors Doped by Rare-Earth Ions for Biological Testing / **A. Grigorova**, V. Klochkov, N. Kavok, O. Sedyh // Proceedings of the 2nd International conference "Nanomaterials: Application & Properties" 17-22 September 2012. – Alushta, 2012. – P. 02NNBM11-1 - 02NNBM11-3. *Дисертант виконав експериментальну частину роботи, приймав участь в узагальненні результатів та формулюванні висновків.*

11. Effects of colloidal  $LnVO_4:Eu^{3+}$  ( $Ln = Y, Gd, La$ ) on the aggregation of cationic dyes in aqueous solutions / **G. Grygorova**, V. Klochkov, O. Sedyh, Yu. Malyukin // Всеукраїнська конференція з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія

поверхні», 15-17 травня 2013: автореферати доповідей. – Київ, 2013. – С.33-34. *Дисертант дослідив агрегацію барвників метиленового блакитного та нільського блакитного в присутності наночастинок  $\text{LnVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{La}$ ) з різним форм-фактором, приймав участь в узагальненні результатів та формулюванні основних положень та висновків.*

12. A spectroscopic study of cationic dyes aggregation on colloidal lanthanide orthovanadate nanoparticles / **G. Grygorova**, V. Klochkov, S. Yefimova, Yu. Malyukin // The Fourth International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials, 14-19 July 2013: book of abstracts. – Gdańsk, Poland, 2013. – P.70. *Дисертант дослідив агрегацію барвників метиленового блакитного та пінаціанолу в присутності наночастинок ортованадатів РЗЕ, приймав участь в узагальненні результатів та формулюванні висновків*

13. Colloidal  $\text{ReVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Re} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Y}, \text{Sm}$ ) Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications / **G. Grygorova**, V. Klochkov, O. Sedyh, Yu. Malyukin // 15th International Conference-School "Advanced Materials and Technologies", 27-31 August 2013: book of abstracts. – Palanga, Lithuania, 2013. – P. 48. *Дисертант виконав експериментальну частину роботи, приймав участь в узагальненні експериментальних даних та формулюванні висновків.*

#### АНОТАЦІЯ

**Григорова Г.В. Властивості гідрозолів на основі нанокристалів ортованадатів та їх взаємодія з барвниками. – Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. – Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, Харків 2015.

Дисертацію присвячено дослідженню гідрозолів  $\text{Gd}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.1}\text{VO}_4$ ,  $\text{Gd}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{VO}_4$  та  $\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{VO}_4$  з контрольованими геометричними параметрами твердої фази. Показано, що колоїдні розчини проявляють властивості гідрофобних золів з негативно зарядженою поверхнею наночастинок. Визначено пороги швидкої коагуляції для деяких неорганічних електролітів, ПАР та барвників. Показано, що характер коагуляції досліджуваних гідрозолів під дією неорганічних солей відповідає класичному правилу Шульце–Гарді і основним висновкам теорії ДЛФО. Досліджено поведінку наночастинок гідрозолів у фізіологічних середовищах. Отримані дані про агрегативну стійкість золь можуть застосовуватися для планування умов проведення біологічних експериментів з наночастинками.

Методами оптичної спектроскопії вивчена взаємодія між наночастинками  $\text{Gd}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.1}\text{VO}_4$ ,  $\text{Gd}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{VO}_4$  та  $\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{VO}_4$  з різним форм-фактором та деякими катіонними барвниками різних класів (Суан- $\beta$ Th, пінаціанол, метиленовий блакитний та нільський блакитний). Встановлено, що електростатична взаємодія приводить до збільшення локальної концентрації барвника в приповерхневому шарі з наступною адсорбцією молекул барвника на поверхні наночастинок і утворенням упорядкованих агрегатів завдяки міжмолекулярним взаємодіям  $\pi$ -систем адсорбованих молекул барвника. Показано, що барвник Суан- $\beta$ Th в присутності наночастинок утворює складні J-

агрегати з різним ступенем впорядкованості та / або числом молекул в агрегаті, а молекули барвників нільського блакитного, метиленового блакитного, та пінаціанолу в інтегральних гібридних системах «барвник-наночастинка» утворюють впорядковані стопочні агрегати Н-типу, причому ефект Н-агрегації барвників знижується в ряду сферичні-веретеноподібні-стрижнеподібні наночастинки. Таким чином, неорганічні наночастинки виступають у ролі своєрідних «темплатів» для утворення агрегатів барвника, а ступенем упорядкованості молекул в агрегаті можна керувати за допомогою форм-фактора наночастинок.

Визначено фізіологічні умови інкубації наночастинок з біологічними об'єктами і продемонстрована можливість застосування наночастинок ортованадатів, активованих європієм, як біологічних зондів. Вперше виявлено здатність даних наночастинок розміром  $\sim 2$  нм проникати в клітини печінки і акумулюватися в області ядер.

**Ключові слова:** гідрозолі, наночастинки, ортованадати, коагуляція, агрегативна стійкість, катіонні барвники, спектрофотометрія, люмінесценція.

#### АННОТАЦІЯ

**Григорова А.В. Свойства гидрозолей на основе нанокристаллов ортованадатов и их взаимодействие с красителями. – Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия – Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Харьков 2015.

Диссертация посвящена исследованию гидрозолей  $Gd_{0.7}Y_{0.2}Eu_{0.1}VO_4$ ,  $Gd_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$  та  $La_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$  твердая фаза которых представлена наночастицами сферической, веретенообразной и стержнеподобной формы. На основании комплексного использования физико-химических методов (просвечивающая электронная микроскопия, метод динамического рассеяния света, рентгенфазовый анализ, ИК- и УФ-Вид спектрометрия, люминесцентная спектроскопия) установлены основные характеристики дисперсной фазы полученных гидрозолей.

Показано, что коллоидные растворы проявляют свойства гидрофобных зольей с отрицательно заряженной поверхностью наночастиц (среднее значение  $\zeta$ -потенциала составляет  $-20.5$  мВ). Определены пороги быстрой коагуляции для некоторых неорганических электролитов, ПАВ и красителей. Показано, что характер коагуляции исследуемых гидрозолей под действием неорганических солей соответствует классическому правилу Шульце–Гарди и основным выводам теории ДЛФО. Исследование поведения наночастиц гидрозолей в физиологических средах показало, что в средах содержащих сыворотку крови, коагуляции неорганических частиц не происходит. Вероятной причиной является взаимодействие компонентов сыворотки с наночастицами с образованием стабилизирующего слоя на поверхности частиц. Полученные данные о агрегативную устойчивость зольей могут применяться для определения условий проведения биологических экспериментов с наночастицами.

Методами оптической спектроскопии изучено взаимодействие между наночастицами  $Gd_{0.7}Y_{0.2}Eu_{0.1}VO_4$ ,  $Gd_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$  та  $La_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$  с различным

форм-фактором и некоторыми катионными красителями различной структуры (Суан-Th $\beta$ , пинацианол, метиленовый голубой и нильский голубой). Установлено, что электростатическое взаимодействие приводит к увеличению локальной концентрации красителя в приповерхностном слое наночастиц с последующей адсорбцией молекул красителя на поверхности наночастиц и образованием упорядоченных агрегатов за счет межмолекулярных взаимодействий  $\pi$ -систем адсорбированных молекул красителя. Показано, что краситель Суан-Th $\beta$  в присутствии наночастиц образует сложные J-агрегаты с различной степенью упорядоченности и/или числом молекул в агрегате. Показано, что молекулы красителей пинацианола, нильского голубого и метиленового голубого в интегральных гибридных системах «краситель-наночастица» образуют упорядоченные стопочные структуры H-типа. Эффект H-агрегации молекул данных красителей снижается в ряду сферические – веретенообразные – стержнеподобные наночастицы. Установлено, чем меньше размер наночастиц в гибридных системах «краситель-наночастица», тем больше вероятность формирования упорядоченных стопочных структур путем вертикального стэкинга ароматических хромофоров молекул красителя в агрегатах. Таким образом, неорганические наночастицы выступают в роли своеобразных темплатов для образования агрегатов красителя, а степенью упорядоченности можно управлять с помощью форм-фактора наночастиц.

Установлены физиологические условия инкубации наночастиц с биологическими объектами и продемонстрирована возможность применения наночастиц ортованадатов, активированных европием как биологических зондов. Впервые обнаружена способность наночастиц на основе ортованадатов редкоземельных элементов размером  $\sim 2$  нм проникать в клетки печени и аккумулироваться в области ядер.

**Ключевые слова:** гидрозоль, наночастицы, ортованадаты, коагуляция, агрегативная устойчивость, катионные красители, спектрофотометрия, люминесценция.

## ABSTRACT

### **Grygorova G.V. Properties of hydrosols based on ortovanadate nanocrystals and their interaction with dyes. - Manuscript.**

Thesis for a degree of Candidate of Sciences in chemistry by specialty 02.00.04 – Physical chemistry. – V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv 2015.

The thesis is devoted to investigation of Gd<sub>0.7</sub>Y<sub>0.2</sub>Eu<sub>0.1</sub>VO<sub>4</sub>, Gd<sub>0.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>VO<sub>4</sub> and La<sub>0.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>VO<sub>4</sub> hydrosols with controlled geometrical parameters of solid phase. It has been shown that colloidal solutions exhibit hydrophobic properties of sols with negatively charged surface of the nanoparticles. Critical Coagulation Concentration of some inorganic electrolytes, surfactants and dyes were determined. It was shown that the character of hydrosol coagulation under action of inorganic salts corresponds to the classical Schulze-Hardy rule and to the main conclusions of DLFO theory. The behavior of nanoparticles of hydrosols in physiological environments was investigated. The obtained data on aggregative stability of sols can be used to determine the conditions of biological experiments with nanoparticles. Using the methods of optical spectroscopy

the interaction between  $\text{Gd}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.1}\text{VO}_4$ ,  $\text{Gd}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{VO}_4$  and  $\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{VO}_4$  nanoparticles with different form factor and some cationic dyes of different classes (Cyan- $\beta$ Th, Pinacyanol, Methylene blue and Nile blue) was studied. It was determined that electrostatic interaction leads to increase of the local concentration of the dye in the near-surface layer of nanoparticles followed by adsorption of dye molecules on the surface of nanoparticles and formation of ordered aggregates due to intermolecular interactions of  $\pi$ -systems of the adsorbed dye molecules. It was shown that Cyan -  $\beta$ Th dye in the presence of nanoparticles forms complex J-aggregates with varying degrees of ordering and/or number of molecules in the unit cell, while the molecules of Nile blue, Methylene blue, and Pinacyanol dyes in the integrated hybrid nanoparticle-dye aggregates form ordered H-type sandwich-like structures. So, inorganic nanoparticles can serve as templates for the formation of the dye aggregates which degree of ordering can be controlled by changing of the form-factors of nanoparticles.

By means of luminescence microscopy and luminescence microspectroscopy it has been revealed that spherical nanocrystals with an average diameter 2 nm tend to accumulate mainly in the isolated rat hepatocyte cell nuclei. Spherical  $\text{Gd}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.1}\text{VO}_4$  nanocrystals are efficient inorganic markers and can be used in systems of selective delivery of substances into the cell nucleus.

**Keywords:** hydrosol, nanoparticles, ortovanadate, coagulation, aggregative stability, cationic dyes, spectroscopy, luminescence