НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. В.И. ВЕРНАДСКОГО
КИЕВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. ТАРАСА ШЕВЧЕНКО

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 4

Том 84
апрель
2018

Научный журнал | Основан в январе 1925 года | Выходит 6 раз в год

Зміст

Органічна хімія

СЛІСЕНКО О.В. Органо-неорганічні гідрогелі: синтез, властивості, перспективи використання 71

ОРЕЛ Л.А., СІНЕЛЬНІКОВ С.І., КОБРІНА Л.В., РАДЧЕНКО О.А., БОЙКО В.В., РЯБОВ С.В. Вплив β-циклодекстринів в альгінатній матриці на кінетику вивільнення кверцетину 86

БУГЕРА О.І., ЮЩЕНКО Д.А., ПИВОВАРЕНКО В.Г. Флуориметрія агрегатів 4'-диметиламінофлавонолу з аденозин-5'-трифосфатом при зміні іонної сили, pH розчину та концентрації органічного буфера 94

Фізична хімія

ЧИВИРЕВА Н.О., СТОЯНОВА І.В., АНТОНОВИЧ В.П., ЗІНЧЕНКО В.Ф., ЄРЬОМІН О.Г., ПШЕНИЧНИЙ Р.М. Вплив заміщення аніонів флуору аніонами оксигену на електронні спектри дифузного відбиття трифториду диспрозію у ближньому ІЧ-діапазоні . . 101

СМІЛИК В.О., ФОМАНЮК С.С., РУСЕЦЬКИЙ І.А., КОЛБАСОВ Г.Я. Оптичні та фотоелектрохімічні властивості плівок на основі нанотрубок TiO_2 та $BiVO_4$ . . . 109

МАЛЬОВАНИЙ С.М., ГАЛАГУЗ В.А., ПАНОВ Е.В., ГЕНКІНА О.О. Рідкофазний синтез нанокристалів MoO_2 та властивості анодного матеріалу на їх основі 114

ПОНОМАРЕНКО О.М., САМЧУК А.І., ВОЗНЯК Д.К., ВОВК К.В., БЕЛЬСЬКИЙ В.М. Особливості визначення рідкісноземельних елементів методом мас-спектрометрії у флюоритах і гірських породах 118

СМИРНОВА-ЗАМКОВА М.Ю., РЕДЬКО В.П., РУБАН О.К., ДУДНІК О.В. Фізико-хімічні закономірності зміни властивостей нанокристалічного ZTA-порошку складу 70 % мас. Al_2O_3—30 % мас .ZrO_2 (Y_2O_3 ,CeO_2) 123

Содержание

Органическая химия

СЛИСЕНКО О.В. Органо-неорганические гидрогели: синтез, свойства, перспективы применения 71

ОРЕЛ Л.А., СИНЕЛЬНИКОВ С.И., КОБРИНА Л.В., РАДЧЕНКО Е.А., БОЙКО В.В., РЯБОВ С.В. Влияние β-циклодекстринов в альгинатной матрице на кинетику высвобождения кверцетина 86

© Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, 2018

БУГЕРА О.И., ЮЩЕНКО Д.А., ПИВОВАРЕНКО В.Г. Флуориметрия агрегатов 4'-диметиламинофлавонола с аденозин-5'-трифосфатом при изменении ионной силы, pH раствора и концентрации органического буфера 94

Физическая химия

ЧИВИРЕВА Н.А., СТОЯНОВА И.В., АНТОНОВИЧ В.П., ЗИНЧЕНКО В.Ф., ЕРЕМИН О.Г., ПШЕНИЧНЫЙ Р.Н. Влияние замещения анионов фтора анионами кислорода на электронные спектры диффузного отражения трифторида диспрозия в ближнем ИК-диапазоне 101

СМИЛЫК В.О., ФОМАНЮК С.С., РУСЕЦКИЙ И.А., КОЛБАСОВ Г.Я. Оптические и фотоэлектрохимические свойства пленок на основе нанотрубок TiO_2 и $BiVO_4$ . . . 109

МАЛЕВАНЫЙ С.М., ГАЛАГУЗ В.А., ПАНОВ Э.В., ГЕНКИНА Е.А. Жидкофазный синтез нанокристаллов MoO_2 и свойства анодного материала на их основе 114

ПОНОМАРЕНКО А.Н., САМЧУК А.И., ВОЗНЯК Д.К., ВОВК Е.В., БЕЛЬСКИЙ В.М. Особенности определения редкоземельных элементов методом масс-спектрометрии в флюоритах и горных породах 118

СМИРНОВА-ЗАМКОВА М.Ю., РЕДЬКО В.П., РУБАН А.К., ДУДНИК Е.В. Физико-химические закономерности изменения свойств нанокристаллического ZTA-порошка состава 70 % мас. Al_2O_3—30 % мас.ZrO_2 (Y_2O_3,CeO_2) 123

Contents

Organic Chemistry

SLISENKO O.V. Organic/inorganic hydrogels: synthesis, properties and future perspective 71

OREL L.A., SINELNIKOV S.I., KOBRINA L.V., RADCHENKO O.A., BOYKO V.V., RIABOV S.V. β-cyclodextrins influence in alginate matrices on the release kinetics of quercetin . . 86

BUGERA O.I., YUSHCHENKO D.A., PIVOVARENKO V.G. Fluorometric study of 4'-dimethylaminoflavonol aggregates with adenosine-5'-triphosphate at the variation of ionic strength, pH value and organic buffer concentration 94

Physical Chemistry

CHIVIREVA N.A., STOIANOVA I.V., ANTONOVICH V.P., ZINCHENKO V.F., ERIOMIN O.G., PSHENYCHNYI R.M. The effect of substitution of fluoride anions for oxide anions on electronic spectra of diffuse reflectance of dysprosium trifluoride in a near IR range . 101

SMILYK V.O., FOMANYUK S.S., RUSETSKY I.A., KOLBASOV G.Ya. Optical and photoelectrochemical properties of the films based on TiO_2 nanotubes and $BiVO_4$ 109

MALOVANYI S.M., GALAGUZ V.A., PANOV E.V., GENKINA O.O. Liquidphased synthesize of nanocrystallines MoO_2 and properties of the anode materials on its base . . . 114

PONOMARENKO O.M., SAMCHUK A.I., VOZNYAK D.K., VOVK K.V., BELSKYI V.M. Features of the rare-earth elements determination by mass spectrometry in fluorites and rocks 118

SMYRNOVA-ZAMKOVA M.Yu., REDKO V.P., RUBAN O.K., DUDNIK O.V. Physicochemical regularities of the nanocrystalline 70 % wt. Al_2O_3—30 % wt. ZrO_2 (Y_2O_3, CeO_2) ZTA-powder properties changes 123

УДК 544.773.432

О.В.Слісенко*

ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНІ ГІДРОГЕЛІ: СИНТЕЗ, ВЛАСТИВОСТІ, ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе, 48, Київ, 02160, Україна
** e-mail: olgaslisenko@ukr.net*

Розглянуто сучасні досягнення в області створення та дослідження властивостей органо-неорганічних гідрогелів з сітчастою структурою органічного та неорганічного компонентів, включаючи основні принципи їх синтезу й аналіз та роз'яснення екстремально високих механічних показників гідрогелів з подвійною сітчастою структурою. Ці гідрогелі є окремим класом у групі гідрогелів зі структурою взаємопроникних полімерних сіток (ВПС), які за вмісту води близько 80 % мас. демонструють високі механічні характеристики, що у 10—20 разів перевищують аналогічні показники традиційних органічних гідрогелів.

К л ю ч о в і с л о в а: гідрогель, органо-неорганічні композити, взаємопроникні полімерні сітки, гідрогелі з подвійною сітчастою структурою, сорбція, механічні характеристики, термочутливі гідрогелі, pH-чутливі гідрогелі.

ВСТУП. Історія створення і розвитку полімерних гідрогелів налічує вже понад 50 років. У 1960 році вперше синтезовано [1] гідрогелі на основі зшитого 2-гідроксиетилметакрилату (ГЕМА), які завдяки своїй біосумісності і високій гідрофільності дотепер залишаються об'єктом досліджень [2]. Величезний вплив на розвиток науки в області гідрогелів на основі природних матеріалів мала робота, що вийшла 1980 року [3]. В ній автори продемонстрували успішне застосування високогідрофільних мікрокапсул альгінату кальцію як контейнерів для інкапсуляції живих клітин. Грунтуючись на сучасних уявленнях в області ліофільних систем, до гідрогелів відносять просторово зшиті, гідрофільні полімери з абсорбційною здатністю до 10 г сорбата на 1 г сорбенту. Найчастіше для поліпшення механічних, термічних, оптичних, електричних властивостей гідрогелів на основі індивідуальних полімерів їх замінюють на аналоги, що складаються з суміші полімерів (композити) або містять нанонаповнювачі (нанокомпозити) [4, 5]. Просторова цілісність гідрогелю в набряклому стані забезпечується наявністю фізичних або хімічних зшивок між макромолекулами (ланцюгами) полімерної матриці. Фізичні зшивки, на відміну від хімічних, виникають у результаті переплетень полімерних ланцюгів або за рахунок слабких фізичних взаємодій. Для отримання фізично і хімічно зшитих гідрогелів існує багато різних макромолекулярних структур, таких як зшиті або заплутані сітки на основі лінійних гомополімерів, лінійних кополімерів, блок-кополімерів або прищеплених кополімерів, комплексів типу полійон-мультивалентний іон, полійон-полійонні комплекси, зв'язані водневими (Н-) зв'язками, гідрофільні полімерні сітки, стабілізовані гідрофобними нанорозмірними доменами, а також ВПС або фізичні суміші.

Розміри і форми виробів із синтезованих гідрогелів варіюються в широких межах залежно від їхнього можливого застосування [6]: вироби, одержані формуванням (м'які контактні лінзи); пресовані порошки (пігулки або капсули для перорального прийому); мікрочастинки; покриття на імплантатах, катетерах, таблетках і капсулах; листові матеріали і мембрани (плас-

© О.В.Слісенко , 2018

тирі для трансдермального введення лікарських засобів або для 2D-електрофорезу); інкапсульовані тверді речовини (осмотичні насоси); рідини (що утворюють гелі при нагріванні або охолодженні).

Гідрогелі можуть бути розділені на дві групи за походженням — природним або синтетичним [7]. Природні полімери, що здатні до утворення гідрогелів, включають поліпептиди (білки), такі як колаген і желатин, полісахариди (альгінат, агароза). Ці гідрогелі мають багато переваг, характеризуються низькою токсичністю і високою біосумісністю, оскільки їхня хімічна структура подібна до хімічної структури різних біологічно активних молекул. Гідрогелі на основі синтетичних полімерів традиційно отримують полімеризацією. Останнім часом з'явилися повідомлення про використання методів генної інженерії і біосинтезу для створення унікальних гідрогелевих матеріалів на основі синтетичних реагентів [8, 9]. Зокрема, подібні гідрогелі широко використовуються при розробці систем доставки ліків, оскільки вони можуть не тільки захищати ліки від деструктуючого впливу зовнішніх факторів, але й контролювати процес вивільнення лікарського засобу шляхом зміни структури гелю (відповідь матеріалу на вплив біологічного середовища). Гідрогелі, що мають властивості "сенсорів", можуть відчувати зворотні об'ємні фазові переходи або фазові переходи типу гель–золь за незначних змін умов зовнішнього середовища. Для активації "відгуку" різних гідрогелевих систем застосовували фізичні (температура [10], електричні [11] і магнітні поля [12], світло [13], тиск [14], ультразвук [15]) і хімічні впливи (pH [16], іонна сила [17] або склад розчину [18]). Такі гідрогелі, що зворотно чутливі до впливу зовнішніх факторів, називають ще "розумними" або "smart" гідрогелями [19].

Всі відомі на цей час дані про природу мономерів і полімерів, використаних для синтезу гідрогелів, а також характер зміни властивостей (переважно сорбційних) гідрогелевих матеріалів залежно від типу зовнішнього впливу систематизовано в роботах [20, 21]. Унікальна особливість гідрогелевих матеріалів сорбувати великі обсяги розчинника обумовлює їхнє широке застосування в різних галузях медицини [22–27]; у промисловому виробництві — високотехнологічному синтезі [28], при виготовленні сорбентів для очищення стічних вод [29]; у сільському господарстві — для контрольованого вивільнення добрив та пестицидів [30], у фільтруючих матеріалах [31], каталізаторах [32], оптичних матеріалах [33].

Незважаючи на значні успіхи в розробці і впровадженні smart-гідрогелів у різні сфери нашого життя, дані матеріали, як і їхні аналоги з більш простою структурою, мають певні обмеження в сферах застосування, пов'язані з труднощами регулювання кінетики сорбції / десорбції, що залежить від дифузії води в полімерних сітках в результаті розмірних залежностей [34]. Для збільшення швидкості "відгуку" гелю було запропоновано кілька стратегій, серед яких зменшення розміру виробів з матеріалу гелю, створення гетерогенного гелю або мікропористого гелю з великою площею контактної поверхні між полімером і розчинником [35], а також створення гідрогелів різних геометричних форм [36]. Ще одним напрямком у галузі розробки гідрогелевих матеріалів, яка активно розвивається, є створення органо-неорганічних композитних гідрогелів, що може допомогти вирішити проблему регулювання кінетики сорбції / десорбції. Таким чином, грунтуючись на характеристиках і природі компонентів, можна запропонувати наступну класифікацію гідрогелів.

Органічні**:** гідрогелі на основі гомополімерів [37]; кополімерів [38]; мультиполімерні гідрогелі зі структурою ВПС [39]. Органо-неорганічні**:** наповнені полімерні нанокомпозитні гідрогелі, що утворюються при введенні за певних умов нанорозмірних мінералів [40, 41], полімерних наночастинок [42] і карбонових нанотрубок [43] у полімер або мономер з його наступною полімеризацією; зі структурою (напів-)ВПС [44, 45]; з подвійною сітчастою структурою (ПСС) [46, 47].

Проаналізовано величезний обсяг літератури та узагальнено наукові дані в оглядах, які містять питання синтезу, дослідження та можливого практичного застосування матеріалів на основі гідрогелів [48–50]. У даній роботі основну увагу приділено синтезу і властивостям гі-

бридних органо-неорганічних гідрогелів зі структурою ВПС або напів-ВПС, а також ПСС. Такий вибір пояснюється стрімким розвитком напрямку створення гідрогелів з екстремально високими механічними характеристиками і широкими можливостями їхнього біомедичного застосування. Для порівняння, більшість гідрогелів гомополімерного типу не можна віднести до еластичних матеріалів. Так, гідрогель на основі альгінату натрію руйнується вже при деформації, що не перевищує 20 %, тоді як композитні гідрогелі на основі синтетичних полімерів здатні до 10–20-кратної деформації. Наведені значення характерні для зразків, що характеризуються високою однорідністю і можуть значно знижуватися за наявності в структурі гідрогелю навіть мінімальних дефектів (тріщин, зубців, зачіпок). Порівняння значень енергії руйнування для поширених типів матеріалів показало, що для більшості гідрогелів дана величина становить 10 Дж/м^2, для хрящів — 1000, для натуральної гуми — 10000, для гідрогелів зі структурою ВПС або ПСС — 100–1000 Дж/м^2 [51].

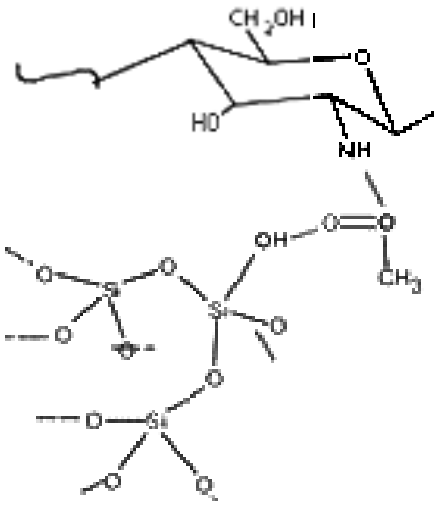
Гідрофільні органо-неорганічні композити зі структурою напів-ВПС і ВПС. В якості компонентів для синтезу гідрогелів на основі ВПС і напів-ВПС традиційно використовують різні комбінації нейтральних і іоногенних полімерів. Такі композити характеризуються високою сорбційною ємністю по відношенню до води, яка перевищує 3000 %, що обумовлено утворенням так званих полімерних комплексів у результаті водневого об'єднання сітчастих структур кожної полімерної складової композитної системи [52]. Крім того, відзначено істотний вплив ступеня зшивки, температури і pH середовища на процеси сорбції гідрогелевими системами зі структурою ВПС.

Термочутливі органо-неорганічні гідрогелі зі структурою напів-ВПС на основі полівінілкапролактама (ПВКЛ) з поліпшеними механічними властивостями отримані введенням неорганічної зшитої фази (кремнезему) в органічну матрицю ПВКЛ [53]. Підвищення міцності таких систем пояснюється наявністю фізичних зачіпок і взаємодій (H-зв'язки) між функціональними групами ПВКЛ і поверхнею наночастинок кремнезему. Ступінь набухання отриманих гібридних гідрогелів варіюється від 560 до 3000 %. Також експериментально встановлено, що термочутливість одержаних гідрогелів не залежить від вмісту неорганічної фази, однак наявність наночастинок кремнезему в структурі гідрогелю веде до значного зниження швидкості відгуку матеріалу на зміну температури навколишнього середовища.

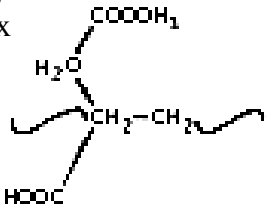
Іонні органосилоксанові сітки, що містять четвертинні амонієві солі як вузли зшивки, отримані взаємодією оліго(N,N-диметиламіноетилметакрилату) (ОДМАЕМ) з низькомолекулярним силоксаном з хлоралкільними групами (наприклад, 1,3-біс-(хлорметил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан, 1,3-біс-(хлорпропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан або α,ω-біс-(хлорметил)-олігодиметилсилоксан) [54]. Синтез здійснювали з використанням реакції Меншуткіна шляхом взаємодії третинних аміногруп бічних ланцюгів ОДМАЕМ з хлоралкільними функціональними групами силоксанів. Таким чином було синтезовано гібридні системи з силоксановим компонентом як гідрофобною складовою і органічним компонентом, що містить іонні або здатні до іонізації функціональні групи, в ролі гідрофільної частини системи. Ступінь набухання зразків вивчали залежно від pH і природи протиіону. Проведені дослідження показали, що на ступінь набухання головним чином впливає ступінь зшивки і щільність розподілу заряду по ланцюгу (питома щільність іоногенних груп), причому дані фактори впливають протилежно на гібридні гідрогелі з іономерним компонентом. Так, для найбільш гідрофобного зразка на основі ОДМАЕМ і 1,3-біс-(хлорпропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксану за мольного співвідношення –Cl / =N– = 2:1, ступінь набухання у воді при pH 5.5 склала 178 %, а при pH 2 становила 166 %. Зворотна ситуація спостерігається для самого гідрофільного гідрогелю на основі ОДМАЕМ і 1,3-біс-(хлорметил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксану за мольного співвідношення –Cl / =N– = 2:1. Ступінь набухання для даного гідрогелю становить 9190 % при pH 5.5 і 12220 % при pH 2.

Значне покращення міцності гелів (у 700 разів) спостерігається при утворенні ВПС у процесі формування сітчастого поліакриламіду (ПААМ) у просторово зшитій структурі полі-

(2-акриламід-2-метилпропансульфонової) кислоти (ПАМПС) [55]. Підвищення сорбційної здатності композитних гідрогелів можна досягти за допомогою утворення так званих інтерполімерних комплексів (ІПК), що формуються при взаємодії хімічно і структурно комплементарних макромолекул полімерів. ІПК можуть бути стабілізовані системою диполь-дипольних (іон-дипольних) взаємодій (у тому числі Н-зв'язків) або системою іонних зв'язків, у результаті чого утворюються поліионні або поліелектролітні комплекси (ПЕК). До інтерполімерних комплексів відносять комплекси полікарбонових (поліакрилової (ПАК) або поліметакрилової (ПМАК) кислот з неіоногенними водорозчинними полімерами (поліетиленгліколем (ПЕГ), полі-N-вінілпіролідоном (ПВП), полівініловим спиртом (ПВС), ПААМ та іншими полімерами), стабілізація яких відбувається за рахунок системи Н-зв'язків. Новаторською в цьому напрямку є робота [56], в якій був виявлений взаємозв'язок ступеня набухання від pH для систем ПЕГ/ПМАК і ПЕГ/ПАК. Показана гарна проникність ПМАК мемран стосовно гемоглобіну і альбуміну при введенні ПЕГ як співкомпоненту.



Органо-неорганічні гідрофільні композити, отримані на основі ІПК, описані в літературі, проте їхня частка незрівнянно менша, ніж кількість досліджень, присвячених гідрогелям на основі ІПК, отриманих при використанні виключно органічних складових. Так, у роботі [57] описано синтез нових полімерних трикомпонентних органо-неорганічних гібридних композитів на основі кремнезему (2.6–33.4 % мас.) і поліелектролітного комплексу хітозан / полі(монометилітаконат) (ПММІ). Неорганічна сітка була сформована золь–гель методом з тетраетоксисилану (ТЕОС). Для всіх отриманих зразків відзначено відсутність помітного фазового поділу, що свідчить про досить активні взаємодії між компонентами системи. Нижче наведена схема взаємодій у системі SiO_2/ хітозан/ПММІ у гібридних гідрогелях [57]:



Дослідження кінетики сорбції композитами показало, що при pH 4 рівноважний стан набухання досягається за короткий проміжок часу, а при pH 9 зразки з високим вмістом ПММІ демонструють чітку тимчасову залежність процесу дифузії адсорбату в об'єм полімерної матриці.

Відзначається, що рівноважний стан процесу адсорбції композитами при pH 4 для зразків з високим вмістом хітозану досягається за 4 год, а сорбція має двоступеневий характер. На кривих сорбції спостерігається наявність двох плато. Появу першого плато пояснюють швидким протонуванням аміногруп хітозану з подальшою взаємодією NH_4^+-груп з карбоксильними групами ПММІ і утворенням комплексу специфічної структури, здатного утримувати і транспортувати велику кількість розчинника, що прискорює досягнення рівноваги. Подібну поведінку виявлено і для інших хітозанвмісних композитних гідрогелів [58].

Нові органо-неорганічні гідрогелі зі структурою ВПС були отримані зшивкою оксиду графену (ГО) димеркаптометилетиленгліколем (ДМЕ), зшитого в матриці ПВС (рис. 1) [59]. Матеріали характеризуються високими механічними властивостями і адгезійною здатністю до різних типів клітин. Подібна взаємопроникна структура і висока енергія Н-зв'язків забезпечують високий ступінь структурування гідрогелів, що не спостерігається для гідрогелів, наповнених незшитим ГО.

Межі міцності і відносної деформації при стисканні зразків з вмістом ДМЕ–ГО в межах

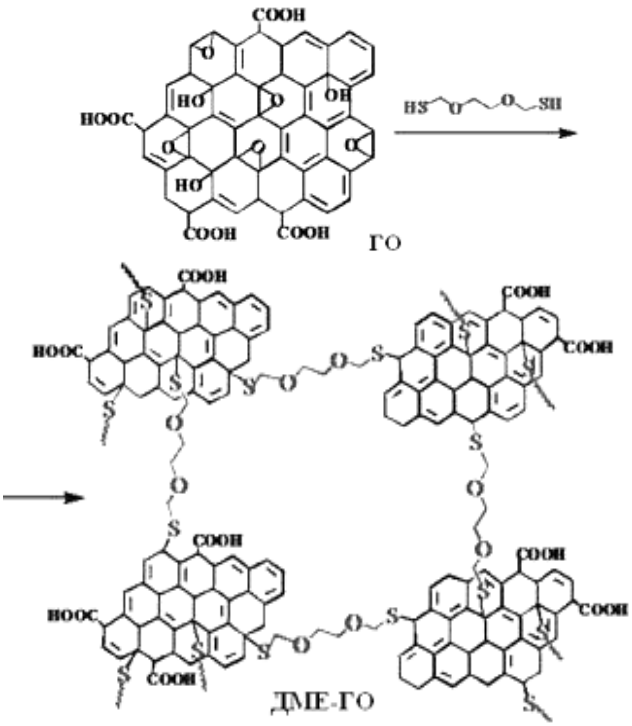


Рис. 1. Процес формування сітки ДМЕ–ГО [59].

0.5–3 % мас. визначали після 1–4 циклів охолодження-нагрівання гідрогелів. Для зразка ДМЕ–ГО (1 %) / ПВС модуль пружності при стисканні становить 60 ± 5.6 кПа, міцність — 17.1 ± 1.4 МПа, тоді як для гідрогелю на основі чистого ПВС аналогічні показники дорівнюють 42.3 ± 2.7 кПа і 12.8 ± 0.1 МПа відповідно. Гідрогелі ДМЕ–ГО / ПВС також демонструють гарну біосумісність, що робить дані матеріали перспективними для біологічного застосування.

В останні десятиріччя увагу дослідників привертають гідрогелі на основі функціоналізованих органосиланів, які дозволяють надати кінцевому продукту низку специфічних корисних властивостей і розширити галузі їхнього застосування. Так, зменшення проникності гідрогелей зі структурою ВПС на основі поліфункціонального полісилоксану та полі(2-метакрілоїлоксиетилфосфорилхоліну) по відношенню до O_2 можна досягти, варіюючи хімічний склад композитного матеріалу [60]. На думку авторів, даний ефект пов'язаний зі зміною транспортних характеристик гібридної сітки гідрогелю, оскільки дифузія молекул O_2 відбувається переважно через сітчасту структуру полісилоксану.

Залежно від вибору вихідних складових можна отримати і гідрогелі більш унікальної структури. Зокрема, синтез гібридних органо-неорганічних гелів зі структурою напів-ВПС можна здійснити реакцією гідросилилювання з використанням платинового каталізатора та реагентів: 1,3,5,7-тетраметилциклотетрасилоксану (ТМ- ЦТС), 1,5-гексадієну (ГД), 1,9-декадієну і полістиролу (рис. 2) [61].

Гібридні неоргано-органічні ВПС на основі 3-[трис(триметилсилокси)силіл]пропилметакрилату (ТРІС) і N,N-диметилакриламіду, що отримані послідовною полімеризацією суміші ТРІС : ДМА = 50:50 % об. і містять бензопорфірин паладію — індикатор O_2, запропоновано використовувати в якості біосенсорів кисню і глюкози [62]. Кінетика дифузії O_2, розрахована за рівнянням Стерна–Вольмера, яке дозволяє визначити кінетику фотофізичних міжмолекулярних процесів (тривалість люмінесценції), показала 3-кратне зростання проникності кисню через отримані ВПС порівняно з гідрогелем на основі полі(2-гідроксиетилметакрилату) (ПГЕМА), який нині використовується з цією метою. Введення в систему глюкозоксидази приводить до поя-

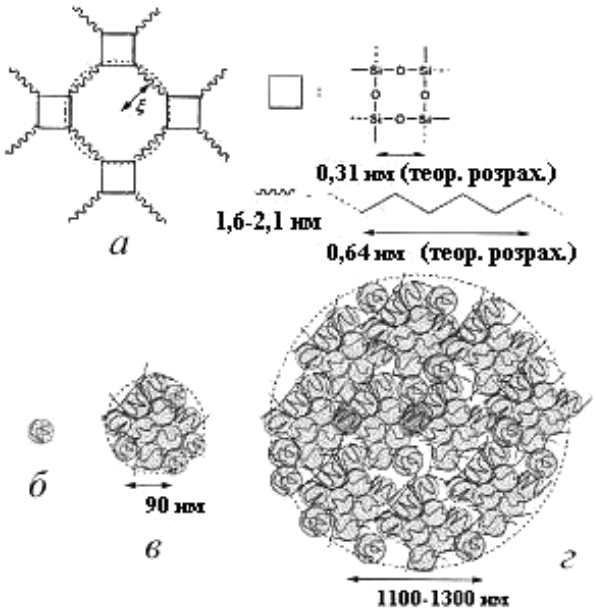


Рис. 2. Модель структури гідрогелю з фрагментами ТМЦТС/ГД (*а*), ланцюгами ПС (*б*), фрагментами ВПС (*в*) і кластером (*г*) [61].

ви оптичного відгуку при наявності глюкози, що дозволяє використовувати гелі як багатофункціональні біосенсори.

У роботі [63] розглянуто можливість одержання міцних термочутливих гідрогелів з ультрашвидким відгуком на зовнішній вплив. Особливість їхнього синтезу полягає в формуванні другої полісилоксанової сітки в синтезованому композитному гелі полі(N-ізопропіламід) (ПІАМ) / лапоніт шляхом гідролітичної поліконденсації тетраметоксисилану (ТМОС), як це показано на рис. 3. Результати свідчать про існування пря-

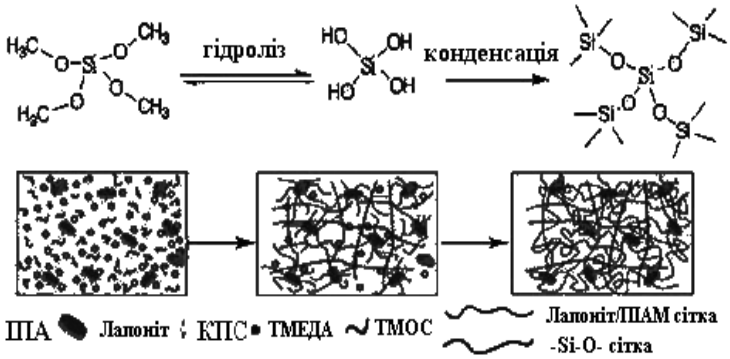


Рис. 3. Схема формування структури гібридних гідрогелів на основі ПІАМ/лапоніт/ТМОС (ІПА — ізопропіламід, КПС — калію персульфат, ТМЕДА — тетраметилетилендіамін) [63].

мої залежності механічних, сорбційних властивостей і гідрофільності від вмісту ТМОС у системі за незмінної термочутливості композиту. З підвищенням вмісту ТМОС формується більш міцний скелет силоксанової сітки, що підвищує механічні характеристики (міцність / модуль еластичності при розтязі і стисканні) композитного гелю внаслідок рівномірного розподілу механічного навантаження в неорганічній –Si–O- сітці. Зменшення ступеня набухання при зростанні вмісту ТМОС викликано конкуренцією процесів, які відбуваються при дифузії сорбату під впливом високої гідрофільності органічної фази, підвищення щільності гібридної сітки і збільшення її гідрофобності. Цікавою властивістю, завдяки якій дані системи можуть знайти широке застосування в медицині як замінники тканин, є збереження форми і розмірів матеріалу в результаті десорбції.

Розробка стабільних і біосумісних матеріалів з високим показником заломлення для виготовлення штучних імплантатів рогівки — один із пріоритетних напрямків у галузі дослідження органо-неорганічних гідрогелів. Так, зокрема, було отримано гідрогелі зі структурою ВПС, що містять наночастинки ZnS розміром 3 нм, ковалентно зв'язані з полімерною матрицею [64]. Органічна частина є композитом на основі ПГЕМА і ПАК. Синтезовані ПГЕМА / ПАК / ZnS ВПС мають високу прозорість з показником заломлення 1.65 і 1.49 у сухому і гідратованому станах відповідно. Вміст води в гідрогелі нанокомпозиту в рівноважному стані досягає 60 %, що досить близько до аналогічних показників для рогової оболонки ока.

Гідрогелі з подвійною сітчастою структурою ("double-network" hydrogels). Серед розмаїття ліофільних систем зі структурою ВПС особливий інтерес викликають гідрогелі з подвійною сітчастою структурою (ПСС), які демонструють екстремально високі значення міцності і ударної в'язкості [46]. Для отримання гідрогелів з високими характеристиками міцності використовують ряд стратегій — підвищення ступеня зшивки, введення армуючих волокон або наповнювачів, застосування кополімеризації тощо. Однак найчастіше перед дослідниками стоїть завдання комплексного поліпшення характеристик — гідрофільності, оптичної прозорості, газової проникності тощо. Рішення даної проблеми було знайдено завдяки створенню принципово нового класу матеріалів — гідрогелів з подвійною сітчастою структурою ("double-network" hydrogels).

Гідрогелі з ПСС вперше синтезовано в 2003 році і виділено в окремий клас гідрогелевих матеріалів завдяки гарним механічними показникам, які гідрогелі набувають за помірної кількості поглиненого сорбату (60—90 % по масі) [65]. Механічні характеристики таких гідрогелів відповідають аналогічним показникам для біологічних тканин (штучних хрящів). Матеріали на їхній основі мають високу зносостійкість, яка в 10—17 разів перевищує аналогічний показник для гомополімерного гідрогелю, а також високу міцність при вигині. Завдяки

перерахованим вище властивостям і високій біосумісності гідрогелі даного типу широко застосовуються як біоматеріали в медицині і біотехнології [66].

Зазвичай для синтезу гідрогелів з ПСС [65, 67–69] використовують послідовний метод, що полягає у формуванні першої сітки шляхом радикальної полімеризації мономера з добавкою зшиваючого агента в концентрованому водному розчині (до 80 % мас.). Для синтезу першої густозшитої і жорсткої сітки часто використовують іоногенні мономери. Отриманий густозшитий полімер набухає у розчині другого мономера в присутності невеликої кількості зшиваючого агента (II стадія полімеризації). Таким чином отримують гідрогелі з ПСС, в яких вміст другої сітки з меншою щільністю зшивання зазвичай не перевищує 10 % мас.

Міцність гелів з ПСС пояснюють за допомогою простої моделі [70]. При навантаженні до 0.3 МПа в першій сітці формуються тріщини, які разом з фрагментами другої сітки утворюють зону пошкоджень, яка проходить через весь матеріал. Енергія, розсіяна з зони пошкоджень в об'єм композиту, збільшує міцність другої сітки приблизно в 40 разів. Відзначено, що за високої молекулярної маси другого компонента він може бути незшитим, а ймовірності його зшивання сприяє можливість утворення радикалів, що з'являються в результаті накладення руйнівного навантаження на щільно зшиту першу сітку.

Гідрогелі з ПСС складаються з двох типів компонентів, які протилежні за своєю природою. Перший компонент (основа гідрогелю) — густозшитий поліелектроліт, другий (мінорний) — нейтральний полімер з малим ступенем зшивання. За відповідних умов такі гелі демонструють модуль еластичності в межах 0.1–1 МПа, модуль пружності — 20–60 МПа, напругу руйнування (при стисканні) — 1000–2000 % і енергію руйнування 100–1000 Дж/м^2.

Високі значення межі міцності на розрив для гідрогелів можуть бути пояснені появою перетяжки при розтягненні зразків [65, 71, 72]. Як видно з рис. 4, на кривій напруга–деформація при появі перетяжки виникає область (плато), в якій матеріал зразка втрачає чутливість

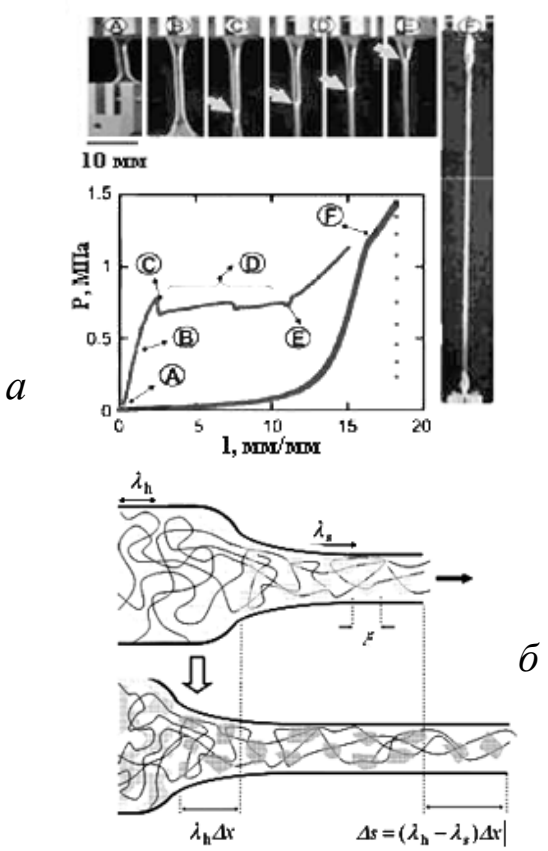


Рис. 4. Криві деформації (міцність P / подовження l) ПАМПС/ПААМ гідрогелів з ПСС, віднесені до фотографій процесу утворення перетяжки [72] (*а*); схема утворення перетяжки з моделлю перетворення сітки в області деформації [71] (*б*).

до швидкості деформації. При утворенні перетяжок матеріал гелю стає дуже м'яким, а модуль пружності — в 10 разів меншим. На прикладі гідрогелю ПАМПС / ПААМ експериментально доведено, що перша сітка ПАМПС при розтягненні розбивається на невеликі ділянки (кластери) навіть за прикладеного мінімального навантаження. Ці кластери відіграють роль вузла фізичної зшивки з гнучкими ланцюгами рідкозшитого ПААМ. При фрагментації матеріалу гідрогелю в результаті деформації відбувається розсіювання енергії, що на графіку проявляється у вигляді гістерезису другої кривої навантаження. Появу перетяжки на зразку можна розглядати як накопичення енергії руйнування першої сітки. У витягнутій області гелі стають дуже м'якими через фрагментацію жорсткої сітки ПАМПС

на кластери і розтягненні гнучких ланцюгів ПААМ, що дозволяє розсіювати енергію, тим самим надаючи гелю в'язкотекучого стану.

Процес зменшення в'язкості гелю в області перетяжки в результаті його деформації з точки зору реології і фізики полімерів має таке пояснення. По-перше, кластери ПАМПС як вузли зшивки хімічно не зв'язані з ПААМ, тому "молекулярна маса" між вузлами зшивки регулюється ковзанням ланцюгів при деформації матеріалу. Більш того, кластери ПАМПС можуть бути знову розділені. Якщо окремі кластери в деформованому зразку піддаються більшому навантаженню за інші, то нерівність напруги може бути перерозподілена шляхом повторного поділу на кластери. Завдяки таким ефектам остаточна структура сітки має менше механічних дефектів і покращені механічні характеристики. Так, гель ПАМПС / ПААМ з ПСС має високі механічні властивості: міцність при розриві й енергія руйнування при вигині становлять 8 МПа і 4000 Дж/м^2 відповідно. Для порівняння, аналогічні значення для ПААМ гідрогелю дорівнюють ~0.1 МПа і ~10 Дж/м^2, що набагато нижче, ніж для гідрогелів з ПСС [65, 73].

Незважаючи на ряд переваг гідрогелі з ПСС мають і свої недоліки. Зокрема, для традиційних (органічних) гідрогелів з ПСС при накладанні навантаження відбувається руйнування ковалентних зв'язків, що є незворотним процесом і веде до поступового зниження механічних показників гідрогелів. Для вирішення даної проблеми було запропоновано за першу основну сітку брати просторово зшитий полімер з можливістю зворотного утворення / руйнування сітчастої структури (зшивання за рахунок Н- або іонних зв'язків), а за другу — хімічно зшитий полімер. Наприклад, у гідрогеля на основі альгінату натрію сітка формується за рахунок іонних і Н-зв'язків і ковалентно зшитого ПААМ [74]. Показано, що за вмісту води близько 90 % мас. дані гідрогелі здатні до деформації, яка в 20 разів перевищує початкову довжину зразка, а енергія руйнування досягає 9000 Дж/м^2. Міцність гелів автори пояснюють синергізмом процесів розриву місткових зшивок (ковалентних зв'язків) і гістерезису, що виникає при розтягненні фрагментів з іонними зшивками. Завдяки тому, що ковалентно зв'язана сітка полімеру здатна до збереження пам'яті форми початкового стану, зняття навантаження веде до повернення зразка у початковий стан. Деформація розтягу руйнує іонні та Н-зв'язки, які знову утворюються при знятті зовнішнього навантаження. Сукупність зазначених характеристик гідрогелів з ПСС дозволяє використовувати їх як моделі для дослідження механізму деформації і розсіювання енергії.

Останнім часом значну увагу приділяють кремнезем-посиленим гідрогелям. Гідрогелі ПААМ / альгінат натрію (АН) з вмістом кремнезему від 0 до 9.92 % мас. синтезовані та досліджені в роботі [75]. Введення неорганічної складової дозволило підвищити значення напруги при розриві в 3 рази і модуля Юнга в 7 разів (вміст кремнезему 8.68 %) порівняно з аналогічними властивостями індивідуальної ВПС ПААМ/АН (8:1). Значне збільшення в'язкості гідрогелю пояснюють, головним чином, спільною дією слабкої взаємодії кремній–полімер і рівномірним розподілом гнучких ланцюгів полімерів. Кремнезем і кремнезем-полімерні взаємодії здатні розсіювати енергію руйнування для захисту іонних і ковалентних зв'язків. Підхід передбачає простий новий спосіб полегшення практичного застосування і крупнотонажного виробництва міцних "double network" гідрогелів.

Органо-неорганічні гідрогелі, що містять іони, характеризуються високими сорбційними показниками (12000–15000 %), що розширює можливість їхнього застосування як гігієнічних товарів, систем контрольованої доставки лікарських препаратів, у промислових системах очищення і знесолення води. До характеристик органо-неорганічних гідрогелів, що впливають на величину сорбційної ємності, можна віднести співвідношення гідрофільної / гідрофобної складових, лінійний розмір гідрофобних фрагментів сітки, наявність у полімерних сегментах іонних або здатних до іонізації груп [76]. Також помітний вплив чинять характеристики зовнішнього середовища: хімічний склад сорбату, діелектрична постійна розчинника та інші параметри [77, 78].

У роботі [79] ліофільні органо-неорганічні ПААМ / SiO_2 композити одержували суміш-

щенням процесів вільно-радикальної полімеризації ААМ і каталітичної конденсації кремнезему (SiO_2). Методами ДСК та ІЧ-спектроскопії підтверджені особливості формування сітчастої структури гібридних систем, а також зменшення кількості водневих зв'язків у ПААМ зі зростанням вмісту SiO_2 за рахунок утворення змішаної органо-неорганічної фази. Результатом структурування гібридних композитів на молекулярному і нанорівні та міжкомпонентної взаємодії за допомогою водневих зв'язків є покращена гідрофільність гібридних зразків. Ступінь водопоглинання одержаних гідрогелей залежить від складу і досягає 2700 %.

ВИСНОВКИ. У даній роботі представлено сучасні досягнення в області синтезу, дослідження сорбційних та фізико-механічних характеристик органічних і органо-неорганічних гідрогелів зі структурою напів-ВПС, ВПС, а також гідрогелів з ПСС, що мають цілий спектр унікальних характеристик. Проаналізована література демонструє значний прогрес у розробці надміцних гідрогелів, фізико-механічні показники яких можуть досягати наступних значень: межі міцності при розриві 8 МПа і більше, міцності при вигині — 4000 Дж/м^2, а деформація може досягати 2000 %. Поліпшення цих властивостей дозволяє значно розширити діапазон застосування гідрофільних матеріалів. Введенням неорганічної складової в гідрогелі вирішується проблема регулювання кінетики сорбції / десорбції, що є критичною характеристикою при використанні матеріалів як замінників біологічних тканин.

ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ГИДРОГЕЛИ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ

О.В.Слисенко*

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Харьковское шоссе, 48, Киев, 02160, Украина
** e-mail: olgaslisenko@ukr.net*

Рассмотрены современные достижения в области создания и исследования свойств органо-неорганических гидрогелей сетчатой структуры органического и неорганического компонентов, включая основные принципы их синтеза и изучения феномена экстремально высоких механических показателей гидрогелей с двойной сетчатой структурой. Такие гидрогели выделены отдельной группой в классе гидрогелей со структурой взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС), которые, при содержании воды около 80 % мас., демонстрируют высокие механические характеристики, в 10—20 раз превышают аналогичные показатели традиционных органических гидрогелей.

К л ю ч е в ы е с л о в а: гидрогель, органо-неорганические композиты, взаимопроникающие полимерные сетки, гидрогели с двойной сетчатой структурой, сорбция, механические характеристики, термочуствительные гидрогели, pH-чуствительные гидрогели.

ORGANIC/INORGANIC HYDROGELS: SYNTHESIS, PROPERTIES AND FUTURE PERSPECTIVE

O.V. Slisenko*

Institute of Macromolecular Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 48 Kharkivske shausse, 02160, Kyiv, Ukraine
** e-mail: olgaslisenko@ukr.net*

In this review recent literature (2008—2016) are surveyed on the synthesis and properties of organic/inorganic polymer hydrogels, including the main principle of DN gels structure, their preparation methods, mechanical behavior and toughening mechanism is overviewed. This field has been studied worldwide as one of the nanotechnologies, and is now of current interest for both organic and inorganic chemistry. Double-network hydrogels (DN gels) are special class of interpenetrating polymer network (IPN) hydrogels which show extremely high mechanical strength and fracture toughness by an internal fracture mechanism at a moderate (~80 % wt.) water content. For example, DN gels at suitable conditions exhibit elastic modulus of 0.1—1 MPa, compression fracture stress of 20—60 MPa, tensile strain of 1.00—2.00 % and fracture energy of 100—1.00 J/m^2. Presented values are 10—20 times higher than that of other conventional hydrogels. The possibilities and applications of organic–inorganic polymer hybrid materials are also described in this review.

Polymer hydrogels attract great attention as perspective and innovative soft materials with excellent water sorption ability and variety of application in biological and medicinal areas, like drug delivery systems, multipurpose biomaterials, bio-tissues and contact lenses. Generally, hydrogels produced from individual polymers (cross-linked homopolymers) are mechanically too soft and brittle. To overcome these shortcomings the composite and hybrid network hydrogels were recently developed.

K e y w o r d s: hydrogels, organic-inorganic composites, interpenetrating polymer network, double network structure, sorption, mechanical features, thermally sensitive hydrogels, pH-responsive hydrogels.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Wichterle O., Lim D.* Hydrophilic gels in biologic use // Nature. -1960. -**185**. -P. 117–118.
2. *Harris J.M., Zalipsky S*. Poly(ethylene glycol) chemistry and biological applications // ACS Symposium, American Chemical Society, Washington, 1997.
3. *Lim F., Sun A.M.* Microencapsulated islets as bioartificial pancreas // Science. -1980. -**210**. -P. 908–910.
4. *Sheeney-Haj-Ichia L., Sharabi G., Willner I.* Control of the electronic properties of thermosensitive poly(N-isopropylacrylamide) and Au-nano-particle/poly(N-isopropylacrylamide) composite hydrogels upon phase transition // Adv. Func. Mater. -2002. -**12**, № 1. -P. 27–32.
5. *Zhao X., Ding X., Deng Z et al*. Thermoswitchable electronic properties of a gold nanoparticle/hydrogel composite // Macromol. Rapid. Commun. -2005. -**26**. -P. 1784–1787.
6. *Hoffman A.S.* Hydrogels for biomedical applications // Adv. Drug. Del. Rev. -2002. -**54**. -P. 3–12.
7. *Lee K.Y, Mooney D.J.* Hydrogels for tissue engineering // Chem. Rev. -2001. -**101**. -P. 1869–1880.
8. *Petka W.A., Harden J.L., McGrath K.P. et al.* Reversible hydrogels from self-assembling artificial proteins // Science. -1998. -**281**. -P. 389–392.
9. *Wang C., Stewart R.J., Kopecek J*. Hybrid hydrogels assembled from synthetic polymers and coiled-coil protein domains // Nature. -1999. -**397**. -P. 417–420.
10. *Liang L., Feng X., Peurrung L. et al.* Temperature-sensitive membranes prepared by UV photopolymerization of *N*-isopropylacrylamide on a surface of porous hydrophilic polypropylene membranes // J. Membr. Sci. -1999. -**162**. -P. 235–246.
11. *Tanaka T., Nishio I., Sun S.-T. et al*. Collapse of gels in an electric field // Science -1982. -**218**. -P. 467–469.
12. *Narayana Reddy N., Murali Mohan Y., Varaprasad K. et al*. Magnetic and electric responsive hydrogel–magnetic nanocomposites for drug-delivery application // J. Appl. Polym. Sci. -2011. -**122**, № 2. -P. 1364–1375.
13. *Schiphorst J., Coleman S., Stumpel J.E. et al.* Molecular design of light-responsive hydrogels, for in situ generation of fast and reversible valves for microfluidic applications // Chem. Mater. -2015. -**27**, № 17. -P. 5925–5931.
14. *Lin G., Chang S., Hao H. et al.* Osmotic swelling pressure response of smart hydrogels suitable for chronically-implantable glucose sensors // Sens. Actuat. B Chem. -2010. -**144**, № 1. -P. 332–336.
15. *Soppimath K.S., Aminabhavi T.M., Dave A.M. et al*. Stimulus-responsive "smart" hydrogels as novel drug delivery systems // Drug Dev. Ind. Pharm. -2002. -**28**, № 8. -P. 957–974.
16. *Gupta P., Vermani K., Gard S.* Hydrogels: from controlled release to pH-responsive drug delivery // Drug Discov. Today. -2002. -**7**. -P. 569–579.
17. *Li H., Lai F*. Multiphysics modeling of responsive characteristics of ionic-strength-sensitive hydrogel // Bionmed. Microdevices. -2010. -**12**, № 3. -P. 419–434.
18. *Briscoe B., Luckham P., Zhu S.* On the effects of water solvency towards non–ionic polymers // Proc. Math. Phys. Eng. Sci. -1999. -**455**. -P. 737–756.
19. *Hoffman A.S*. Applications of thermally reversible polymers and hydrogels in therapeutics and diagnostics // J. Control. Release -1987. -**6**. -P. 297–305.
20. *Ebara M., Kotsuchibashi Y., Narain R. et al.* Smart biomaterials // National Institute for Materials Science, Japan. -2014.
21. *Ahmed E.M*. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications // J. Adv. Res. -2015. -**6**. -P. 105–121.
22. *Haraguchi K*. Nanocomposite gels: new advanced functional soft materials // Macromol. Symp. -2007. -**256**. -P. 120–130.
23. *Liu Y., Zhu M., Liu X. et al*. High clay content nanocomposite hydrogels with surprising mechanical strength and interesting deswelling kinetics // Polymer. -2006. -**47**, № 1. -P. 1–5.
24. *Kokabi M., Sirousazar M., Muhammad Hassan Z.* PVA–clay nanocomposite hydrogels for wound dressing // Eur. Polym. J. -2007. -**43**, № 3. -P. 773–781.
25. *Haraguchi K., Li H.J.* Control of the coil-to-globule transition and ultrahigh mechanical properties of PNIPA in nanocomposite hydrogels // Angew. Chem. -2005. -**117**. -P. 6658–6662.
26. *Yoshida R., Sakai K., Okano T. et al*. Modulating the phase transition temperature and thermosensitivity in *N*-isopropylacrylamide copolymer gels // J. Biomater. Sci. Polym. Ed. -1995. -**6**. -P. 585–598.
27. *Ravi N., Aliyar H.A., Hamilton P.D*. Hydrogel nanocomposite as a synthetic intra-ocular lens capable of accommodation // Macromol. Symp. -2005. -**227**. -P. 191–202.
28. *Murthy P.S.K., Murali Mohan Y., Varaprasad K. et al*. First successful design of semi-IPN hydrogel silver nanocomposites: A facile approach for antibacterial application // J. Coll. Interface. Sci. -2008. -**318**, № 2. -P. 217–224.
29. *Jeon Y.S., Lei J., Kim J.-H*. Dye adsorption characteristics of alginate/polyaspartate hydrogels // J. Indust. Eng. Chem. -2008. -**14**, № 6. -P. 726–731.
30. *Sun Y., Ma Y., Fang G. et al*. Controlled pesticide release from porous composite hydrogels based on

lignine and polyacrylic acid // BioResources. -2016. -**11**, № 1. -P. 2361–2371.

31. *Haraguchi K., Matsuda K*. Spontaneous formation of characteristic layered morphologies in porous nanocomposites prepared from nanocomposite hydrogels // Chem. Mater. -2005. -**17**. -P. 931–934.
32. *Patwadkar M.V., Gopinath C.S., Badiger M.V.* An efficient Ag-nanoparticle embedded semi-IPN hydrogel for catalytic applications // RSC Adv. -2015. -**5**. -P. 7567–7574.
33. *Haraguchi K., Takada T.* Characteristic sliding frictional behavior on the surface of nanocomposite hydrogels consisting of organic-inorganic network structure // Macromol. Chem. Phys. -2005. -**206**. -P. 1530–1540.
34. *Zhang X.-Z.* Reflexive polymers and hydrogels // Macromol. Chem. Phys. -2005. -**206**. -P. 1691.
35. *Wu X.S., Hoffman A.S., Yager P.* Synthesis and characterization of thermally reversible macroporous poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels // J. Polym. Sci., Pt A: Polym Chem. -1992. -**30**. -P. 2121–2129.
36. *Chen G., Hoffman A.S.* Graft copolymers that exhibit temperature-induced phase transitions over a wide range of pH // Nature. -1995. -**373**. -P. 49–52.
37. *Takashi L., Hatsumi T., Makoto M. et al.* Synthesis of porous poly(N-isopropylacrylamide) gel beads by sedimentation polymerization and their morphology // J. Appl. Polym. Sci. -2007. -**104**, № 2. -P. 842–850.
38. *Yang L., Chu J.S., Fix J.A.* Colon-specific drug delivery: new approaches and in vitro/in vivo evaluation // Int. J. Pharm. -2002. -**235**. -P. 1–15.
39. *Maolin Z., Jun L., Min Y. et al*. The swelling behaviour of radiation prepared semi-interpenetrating polymer networks composed of polyNIPAAm and hydrophilic polymers // Radiat. Phys. Chem. -2000. -**58**. -P. 397–400.
40. *Fei X., Lin J., Wang J. et al*. Synthesis and mechanical strength of a novel double network nanocomposite hydrogel with core–shell structure // Polym. for Adv. Technol. -2011. -**18**, № 5. -P. 1131–1136.
41. *Stefanescu A., Stefanescu C., Daly W.H. et al.* Hybrid polymer–clay nanocomposites: a mechanical study on gels and multilayered films // Polymer. -2008. -**49**. -P. 3785–3794.
42. *Zhang J.T., Huang S.W., Xue Y.N. et al.* Poly(*N*-isopropylacrylamide) nanoparticle-incorporated PNIPAAm hydrogels with fast shrinking kinetics // Macromol. Rapid Commun. -2005. -**26**. -P. 1346–1350.
43. *Tong X., Zheng J.G., Lu Y.C. et al.* Swelling and mechanical behaviors of carbon nanotube/poly (vinyl alcohol) hybrid hydrogels // Mater. Lett. -2007. -**61**. -P. 1704–1706.
44. *Sun D., Zhou J.* Effect of water content on microstructures and oxygen permeation in PSiMA–IPN–PMPC hydrogel: a molecular simulation study // Chem. Eng. Sci. -2012. -**78**. -P. 236–245.
45. *Dinu M.V., Cazacu M., Dragan E.S.* Mechanical, thermal and surface properties of polyacrylamide/dextran semi-interpenetrating network hydrogels tuned by the synthesis temperature // Cent. Eur. J. Chem. -2013. -**11**, № 2. -P. 248–258.
46. *Gong J.P.* Why are double network hydrogels so tough? // Soft Matter. -2010. -**6**. -P. 2583–2590.
47. *Tanaka Y., Kuwabara R., Na Y.H. et al.* Determination of fracture energy of high strength double network hydrogels // J. Phys. Chem. B. -2005. -**109**. -P. 11559–11562.
48. *Ganji F., Vasheghani-Farahani S., Vasheghani-Farahani E.* Theoretical description of hydrogel swelling: A review // Iran. Polym.J. -2010. -**19**, № 5. -P. 2010, 375–398.
49. *Kabiri K., Omidian H., Zohuriaan-Mehr M.J. et al*. Superabsorbent hydrogel composites and nanocomposites: A review // Polym. Comp. -2011. -P. 277–289.
50. *Peak C.W., Wilker J.J., Schmidt G.* A review on tough and sticky hydrogels // Coll. Polym. Sci. -2013. -**291**. -P. 2031–2047.
51. *Sun J.-Y., Zhao X., Illeperuma W.R.K. et al*. Highly stretchable and tough hydrogels // Nature. -2012. -**489**. -P. 133–136.
52. *Ilmain F., Tanaka T., Kokufuta E.* Volume transition in a gel driven by hydrogen bonding // Nature. -1991. -**349**. -P. 400–401.
53. *Loos W., Verbrugghe S., Goethals E.J. et al.* Thermo-responsive organic/inorganic hybrid hydrogels based on poly(*N*-vinylcaprolactam) // Macromol. Chem. Phys. -2003. -**204**, № 1. -P. 98–103.
54. *Dragan E.S., Cazacu M., Nistor A.* Ionic organic-/inorganic materials. III. Stimuli responsive hybrid hydrogels based on oligo(*N,N*-dimethylaminoethylmethacrylate) and chloroalkyl-functionalized siloxanes // J. Polym. Sci. Pt A: Polym. Chem. -2009. -**47**. -P. 6801–6813.
55. *Gong J.P., Katsuyama Y., Kurokawa T. et al.* Double-network hydrogels with extremely high mechanical strength // Adv. Mater. -2003. -**15**, № 14. -P. 1155–1158.
56. *Osada Y., Takeuchi Y.* Water and protein permeation through polymeric membrane having mechanochemically expanding and contracting pores. Function of chemical valve // J. Polym. Sci. Pt C: Polym. Lett. -1981. -**19**, № 6. -P. 303–308.
57. *Martinez Y., Retuert J., Yazdani-Pedram M. et al*. Hybrid ternary organic–inorganic films based on interpolymer complexes and silica // Polymer. -2004. -**45**, № 10. -P. 3257–3265.
58. *Yazdani-Pedram M, Quijada R.* Hydrogels based on modified chitosan, 1 Synthesis and swelling behavior of poly(acrylic acid) grafted chitosan // J.

Macrom. Chem. Phys. -2000. -**201**. -P. 923–930.

59. *Du G., Nie L., Gao G. et al*. Tough and biocompatible hydrogels based on in situ interpenetrating networks of dithiol-connected graphene oxide and poly(vinyl alcohol) // ACS Appl. Mater. Interf. -2015. -**7**, № 5. -P. 3003–3008.
60. *Sun D., Zhou J*. Effect of water content on microstructures and oxygen permeation in PSiMA–IPN–PMPC hydrogel: a molecular simulation study // Chem. Eng. Sci. -2012. -**78**. -P. 236–245.
61. *Naga N., Uchiyama Y., Takahashi Y. et al*. Synthesis and structure of organic-inorganic hybrid semi-interpenetrating polymer network gels // Int. J. Chem. -2016. -**8**, № 1. -P. 165–177.
62. *Unruh R., McShane M.* Hybrid inorganic-organic interpenetrating network hydrogels as optical biosensors // Biomed. Eng. Conf. (SBEC), 32nd Southern , 11–13 March 2016. -P. 66.
63. *Chen Y., Xu W., Zeng G*. The preparation and characteristic of robust inorganic/organic IPN nanocomposite hydrogels with fast response rate // J. Mater Sci. -2014. -**49**. -P. 7360–7370.
64. *Zhang Q., Fang Z., Cao Y. et al*. High refractive index inorganic-organic interpenetrating polymer network (IPN) hydrogel nanocomposite toward Artificial Cornea implants // ACS Macro Lett. -2012. -**1**. -P. 876–881.
65. *Gong J.P., Katsuyama Y., Kurokawa T. et al.* Double-network hydrogels with extremely high mechanical strength // Adv. Mater. -2003. -**15**, № 14. -P. 1155–1158.
66. *Nonoyama T., Gong J.P.* Double-network hydrogel and its potential biomedical application: A review // J. Eng. in Medicine. -2015. -**229**, № 12. -P. 853–863.
67. *Tanaka Y., Gong J.P., Osada Y.* Novel hydrogels with excellent mechanical performance // Prog. Polym. Sci. -2005. -**30**. -P. 1–9.
68. *Tanaka Y., Kuwabara R., Na Y.H. et al*. Determination of fracture energy of high strength double network hydrogels // J. Phys. Chem. B. -2005. -**109**. -P. 11559–11562.
69. *Tsukeshiba H., Huang M., Na Y.H. et al*. Effect of polymer entanglement on the toughening of double network hydrogels // Ibid. -2005. -**109**. -P. 16304–16309.
70. *Brown H.R.* A Model of the fracture of double network gels // Macromolecules. -2007. -**40**. -P. 3815–3818.
71. *Na Y.H., Tanaka Y., Kawauchi Y. et al*. Necking phenomenon of double-network gels // Ibid. -2006. -**39**. -P. 4641–4645.
72. *Na Y.H.* Double network hydrogels with extremely high toughness and their applications // Korea-Australia Rheol. J. -2013. -**25**, № 4. –P. 185–196.
73. *Haque M.A., Kurokawa T., Gong J.P*. Super tough double network hydrogels and their application as biomaterials // Polymer. -2012. -**53**. -P. 1805–1822.
74. *Sun J.-Y., Zhao X., Illeperuma W.R.K. et al.* Hybrid DN highly stretchable and tough hydrogels // Nature. -2012. -**489**. -P. 133–136.
75. *Xu X., Lu S., Gao C. et al.* One-pot facile synthesis of silica reinforced double network hydrogels based on triple interactions // Chem. Eng. J. -2014. -**240**. -P. 331–337.
76. *Sauvet G., Fortuniak W., Kazmierski K. et al.* Amphiphilic block and statistical siloxane copolymers with antimicrobial activity // J. Polym. Sci. Pt A: Polym. Chem. -2003. -**41**. -P. 2939–2948.
77. *Philippova O.E., Pieper T.G., Sitnikova N.L. et al.* Conformational transitions in polyelectrolyte networks in binary solvents: microheterogeneities in the collapsed state // Macromolecules. -1995. -**28**. -P. 3925–3929.
78. *Kawaguchi D., Satoh M.* Conformational transitions in polyelectrolyte networks in binary solvents: microheterogeneities in the collapsed state // Ibid. -1999. -**2**. -P. 7828–7835.
79. *Slisenko O.V., Bei I.M., Budzinska V.L., Levchenko V.V., Mamunya Ye.P.* Sorption / diffusion behavior of nanostructured polyacrylamide/siloxane hydrogels // Proc.the 3rd CEEPN workshop on polymer science, 23–26 September 2015, Iasi, Romania. -P. 204–206.

REFERENCES

1. Wichterle O., Lim D. Hydrophilic gels in biologic use. *Nature*. 1960. **185**: 117.
2. Harris J.M., Zalipsky S. Poly(ethylene glycol) chemistry and biological applications. ACS Symposium. (Washington, 1997). P. 1.
3. Lim F., Sun A.M. Microencapsulated islets as bioartificial pancreas. *Science*. 1980. **210**: 908.
4. Sheeney-Haj-Ichia L., Sharabi G., Willner I. Control of the electronic properties of thermosensitive poly(*N*-isopropylacrylamide) and Au-nano-particle/poly(N-isopropylacrylamide) composite hydrogels upon phase transition. *Adv. Func. Mater*. 2002. **12** (1): 27.
5. Zhao X., Ding X., Deng Z., Zheng Z., Peng Y., Long X. Thermoswitchable electronic properties of a gold nanoparticle/hydrogel composite. *Macromol. Rapid. Commun*. 2005. **26**: 1784.
6. Hoffman A.S. Hydrogels for biomedical applications. *Adv. Drug. Del. Rev*. 2002. **54**: 3.
7. Lee K.Y., Mooney D.J. Hydrogels for tissue engineering. *Chem. Rev*. 2001. **101**: 1869.
8. Petka W.A., Harden J.L., McGrath K.P., Wirtz D., Tirrell D.A. Reversible hydrogels from self-assembling artificial proteins. *Science*. 1998. **281**: 389.

9. Wang C., Stewart R.J., Kopecek J. Hybrid hydrogels assembled from synthetic polymers and coiled-coil protein domains. *Nature.* 1999. **397**: 417.
10. Liang L., Feng X., Peurrung L., Viswanathan V. Temperature-sensitive membranes prepared by UV photopolymerization of N-isopropylacrylamide on a surface of porous hydrophilic polypropylene membranes. *J. Membr. Sci.* 1999. **162**: 235.
11. Tanaka T., Nishio I., Sun S.-T., Ueno-Nishio S. Collapse of gels in an electric field. *Science.* 1982. **218**: 467.
12. Narayana Reddy N., Murali Mohan Y., Varaprasad K., Ravindra S., Joy P.A., Mohana Raju K. Magnetic and electric responsive hydrogel–magnetic nanocomposites for drug-delivery application. *J. Appl. Polym. Sci.* 2011. **122** (2): 1364.
13. Schiphorst J., Coleman S., Stumpel J.E., Azouz A.B., Diamond D., Schenning A.P.H.J. Molecular design of light-responsive hydrogels, for in situ generation of fast and reversible valves for microfluidic applications. *Chem. Mater*. 2015. **27** (17): 5925.
14. Lin G., Chang S., Hao H., Tathireddy P., Orthner M., Magda J., Solzbachera F. Osmotic swelling pressure response of smart hydrogels suitable for chronically-implantable glucose sensors. *Sens. Actuat. B Chem.* 2010. **144** (1): 332.
15. Soppimath K.S., Aminabhavi T.M., Dave A.M., Kumbar S.G., Rudzinski W.E. Stimulus-responsive "smart" hydrogels as novel drug delivery systems. *Drug Dev. Ind. Pharm.* 2002. **28** (8): 957.
16. Gupta P., Vermani K., Garg S. Hydrogels: from controlled release to pH-responsive drug delivery. *Drug Discov. Today.* 2002. **7** (10): 569.
17. Li H., Lai F. Multiphysics modeling of responsive characteristics of ionic-strength-sensitive hydrogel. *Biomed. Microdevices*. 2010. **12** (3): 419.
18. Briscoe B.; Luckham P.; Zhu S. On the effects of water solvency towards non–ionic polymers. *Proc. Math. Phys. Eng. Sci.* 1999. **455**: 737.
19. Hoffman A.S. Applications of thermally reversible polymers and hydrogels in therapeutics and diagnostics. *J. Control. Release*. 1987. **6**: 297.
20. Ebara M., Kotsuchibashi Y., Narain R., Idota N., Kim Y.-J., Hoffman J.M., Uto K., Aoyagi T. Smart biomaterials. *National Inst. for Materials Sci., Japan*. 2014.
21. Ahmed E.M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications. *J. Adv. Res.* 2015. **6**: 105.
22. Haraguchi K. Nanocomposite gels: new advanced functional soft materials. *Macromol. Symp*. 2007. **256**: 120.
23. Liu Y., Zhu M., Liu X., Zhang W., Sun B., Chen Y., Adler H.J.P. High clay content nanocomposite hydrogels with surprising mechanical strength and interesting deswelling kinetics. *Polymer*. 2006. **47** (1): 1.
24. Kokabi M., Sirousazar M., Muhammad Hassan Z. PVA–clay nanocomposite hydrogels for wound dressing. *Eur. Polym. J.* 2007. **43** (3): 773.
25. Haraguchi K., Li H.J. Control of the coil-to-globule transition and ultrahigh mechanical properties of PNIPA in nanocomposite hydrogels. *Angew. Chem*. 2005. **117**: 6658.
26. Yoshida R., Sakai K., Okano T., Sakurai Y. Modulating the phase transition temperature and thermosensitivity in N-isopropylacrylamide copolymer gels. *J. Biomater. Sci.* 1995. **6**: 585.
27. Ravi N., Aliyar H.A., Hamilton P.D. Hydrogel nanocomposite as a synthetic intra-ocular lens capable of accommodation. *Macromol. Symp*. 2005. **227**: 191.
28. Murthy P.S.K., Murali Mohan Y., Varaprasad K., Sreedhar B., Mohana Raju K. First successful design of semi-IPN hydrogel–silver nanocomposites: A facile approach for antibacterial application. *J. Coll. Interface. Sci*. 2008. **318** (2): 217.
29. Jeon Y.S., Lei J., Kim J.-H. Dye adsorption characteristics of alginate/polyaspartate hydrogels. *J. Indust. Eng. Chem.* 2008. **14** (6): 726.
30. Sun Y., Ma Y., Fang G., Ren S., Fu Y. Controlled pesticide release from porous composite hydrogels based on lignine and polyacrylic acid. *BioResources*. 2016. **11** (1): 2361.
31. Haraguchi K., Matsuda K. Spontaneous formation of characteristic layered morphologies in porous nanocomposites prepared from nanocomposite hydrogels. *Chem. Mater.* 2005. **17**: 931.
32. Patwadkar M.V., Gopinath C.S., Badiger M.V. An efficient Ag-nanoparticle embedded semi-IPN hydrogel for catalytic applications. *RSC Adv*. 2015. **5**: 7567.
33. Haraguchi K., Takada T. Characteristic sliding frictional behavior on the surface of nanocomposite hydrogels consisting of organic-inorganic network structure. *Macromol. Chem. Phys.* 2005. **206**: 1530.
34. Zhang X.-Z. Reflexive polymers and hydrogels. *Macromol.Chem.Phys*. 2005. **206**: 1691.
35. Wu X.S., Hoffman A.S., Yager P. Synthesis and characterization of thermally reversible macroporous poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels. *J. Polym. Sci., Part A: Polym Chem.* 1992. **30**: 2121.
36. Chen G., Hoffman A.S. Graft copolymers that exhibit temperature-induced phase transitions over a wide range of pH. *Nature*. 1995. **373**: 49.
37. Takashi L., Hatsumi T., Makoto M., Takashi I., Takehiko G., Shuji S. Synthesis of porous poly(*N*-isopropylacrylamide) gel beads by sedimentation polymerization and their morphology. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. **104** (2): 842.
38. Yang L., Chu J.S., Fix J.A. Colon-specific drug delivery: new approaches and in vitro/in vivo evaluation. *Int. J. Pharm*. 2002. **235**: 1.

39. Maolin Z., Jun L., Min Y., Hongfei H. The swelling behaviour of radiation prepared semi-interpenetrating polymer networks composed of polyNIPAAm and hydrophilic polymers. *Radiat. Phys. Chem*. 2000. **58**: 397.
40. Fei X., Lin J., Wang J., Lin J., Shi X., Xu S. Synthesis and mechanical strength of a novel double network nanocomposite hydrogel with core–shell structure. *Polym. for Adv. Technol.* 2011. **18** (5): 1131.
41. Stefanescu A., Stefanescu C., Daly W.H., Schmidt G., Negulescu L.I. Hybrid polymer–clay nanocomposites: a mechanical study on gels and multilayered films. *Polymer*. 2008. **49**: 3785.
42. Zhang J.T., Huang S.W., Xue Y.N., Zhuo R.X. Poly-(*N*-isopropylacrylamide) nanoparticle-incorporated PNIPAAm hydrogels with fast shrinking kinetics. *Macromol. Rapid Commun*. 2005. **26**: 1346.
43. Tong X., Zheng J.G., Lu Y.C., Zhang Z.F., Cheng H.M. Swelling and mechanical behaviors of carbon nanotube/poly (vinyl alcohol) hybrid hydrogels. *Mater. Lett*. 2007. **61**: 1704.
44. Sun D., Zhou J. Effect of water content on microstructures and oxygen permeation in PSiMA–IPN–PMPC hydrogel: a molecular simulation study. *Chem. Eng. Sci*. 2012. **78**: 236.
45. Dinu M.V., Cazacu M., Dragan E.S. Mechanical, thermal and surface properties of polyacrylamide/dextran semi-interpenetrating network hydrogels tuned by the synthesis temperature. *Cent. Eur. J. Chem*. 2013. **11** (2): 248.
46. Gong J.P. Why are double network hydrogels so tough? *Soft Matter*. 2010. **6**: 2583.
47. Tanaka Y., Kuwabara R., Na Y.H., Kurokawa T., Gong J.P., Osada Y. Determination of fracture energy of high strength double network hydrogels. *J.Phys.Chem. B*. 2005. **109**: 11559.
48. Ganji F., Vasheghani-Farahani S., Vasheghani-Farahani E. Theoretical description of hydrogel swelling: A review. *Iran. Polym.J.* 2010. **19** (5): 375.
49. Kabiri K., Omidian H., Zohuriaan-Mehr M.J., Doroudiani S. Superabsorbent hydrogel composites and nanocomposites: A review. *Polym. Comp*. 2011. 277.
50. Peak C.W., Wilker J.J., Schmidt G. A review on tough and sticky hydrogels. *Coll. Polym. Sci.* 2013. **291**: 2031.
51. Sun J.-Y., Zhao X., Illeperuma W.R.K., Chaudhuri O., Oh K.H., Mooney D.J., Vlassak J.J., Suo Z. Highly stretchable and tough hydrogels. *Nature.* 2012. **489**: 133.
52. Ilmain F., Tanaka T., Kokufuta E. Volume transition in a gel driven by hydrogen bonding. *Nature.* 1991. **349**: 400.
53. Loos W., Verbrugghe S., Goethals E.J., Du Prez F.E., Bakeeva I.V., Zubov V.P. Thermo-responsive organic/inorganic hybrid hydrogels based on poly-(*N*-vinylcaprolactam). *Macromol. Chem. Phys.* 2003. **204** (1): 98.
54. Dragan E.S., Cazacu M., Nistor A. Ionic organic/inorganic materials. III. Stimuli responsive hybrid hydrogels based on oligo(N,N-dimethylaminoethylmethacrylate) and chloroalkyl-functionalized siloxanes. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2009. **47**: 6801.
55. Gong J.P., Katsuyama Y., Kurokawa T., Osada Y. Double-network hydrogels with extremely high mechanical strength. *Adv. Mater*. 2003. **15** (14): 1155.
56. Osada Y, Takeuchi Y. Water and protein permeation through polymeric membrane having mechanochemically expanding and contracting pores. Function of chemical valve. *J. Polym. Sci. Part C: Polym. Lett.* 1981. **19** (6): 303.
57. Martinez Y., Retuert J., Yazdani-Pedram M., Colfen H. Hybrid ternary organic–inorganic films based on interpolymer complexes and silica. *Polymer*. 2004. **45** (10): 3257.
58. Yazdani-Pedram M, Quijada R. Hydrogels based on modified chitosan, 1 Synthesis and swelling behavior of poly(acrylic acid) grafted chitosan. *J. Macrom. Chem. Phys.* 2000. **201**: 923.
59. Du G., Nie L., Gao G., Sun Y., Hou R., Zhang H., Chen T., Fu J. Tough and biocompatible hydrogels based on in situ interpenetrating networks of dithiol-connected graphene oxide and poly(vinyl alcohol). *ACS Appl. Mater. Interf.* 2015. **7** (5): 3003.
60. Sun D., Zhou J. Effect of water content on microstructures and oxygen permeation in PSiMA–IPN–PMPC hydrogel: a molecular simulation study. *Chem. Eng. Sci.* 2012. **78**: 236.
61. Naga N., Uchiyama Y., Takahashi Y., Furukawa H. Synthesis and structure of organic-inorganic hybrid semi-interpenetrating polymer network gels. *Int. J. Chem*. 2016. **8** (1): 165.
62. Unruh R., McShane M. Hybrid inorganic-organic interpenetrating network hydrogels as optical biosensors. In: Biomed. Eng. Conf. (SBEC). (Shreveport, USA, 2016). -P. 66.
63. Chen Y., Xu W., Zeng G. The preparation and characteristic of robust inorganic/organic IPN nanocomposite hydrogels with fast response rate. *J. Mater Sci*. 2014. **49**: 7360.
64. Zhang Q., Fang Z., Cao Y., Du H., Wu H., Beuerman R., Chan-Park M.B., Duan H., Xu R. High refractive index inorganic-organic interpenetrating polymer network (IPN) hydrogel nanocomposite toward Artificial Cornea implants. *ACS Macro Lett*. 2012. **1**: 876.
65. Gong J.P., Katsuyama Y., Kurokawa T., Osada Y. Double-network hydrogels with extremely high mechanical strength. *Adv. Mater*. 2003. **15** (14): 1155.
66. Nonoyama T., Gong J.P. Double-network hydrogel

and its potential biomedical application: A review. *J. Eng. in Medicine*. 2015. **229** (12): 853.

67. Tanaka Y., Gong J.P., Osada Y. Novel hydrogels with excellent mechanical performance. *Prog. Polym. Sci.* 2005. **30**: 1.
68. Tanaka Y., Kuwabara R., Na Y.H., Kurokawa T., Gong J.P., Osada Y. Determination of fracture energy of high strength double network hydrogels. *J. Phys. Chem. B.* 2005. **109**: 11559.
69. Tsukeshiba H., Huang M., Na Y.H., Kurokawa T., Kuwabara R., Tanaka Y., Furukawa H., Osada Y., Gong J. Effect of polymer entanglement on the toughening of double network hydrogels. *J. Phys. Chem. B.* 2005. **109**: 16304.
70. Brown H.R. A Model of the fracture of double network gels. *Macromolecules.* 2007. **40**: 3815.
71. Na Y.H., Tanaka Y., Kawauchi Y., Furukawa H., Sumiyoshi T., Gong J.P., Osada Y. Necking phenomenon of double-network gels. *Macromolecules.* 2006. **39**: 4641.
72. Na Y.H. Double network hydrogels with extremely high toughness and their applications. *Korea-Australia Rheol. J.* 2013. **25** (4): 185.
73. Haque M.A., Kurokawa T., Gong J.P. Super tough double network hydrogels and their application as biomaterials. *Polymer.* 2012. **53**: 1805.
74. Sun J.-Y., Zhao X., Illeperuma W.R.K., Chaudhuri O., Oh K.H., Mooney D.J., Vlassak J.J., Suo Z. Hybrid DN highly stretchable and tough hydrogels. *Nature*. 2012. **489**: 133.
75. Xu X., Lu S., Gao C., Wang X., Bai X., Gao N., Liu M. One-pot facile synthesis of silica reinforced double network hydrogels based on triple interactions. *Chem.Eng.J.* 2014. **240**: 331.
76. Sauvet G., Fortuniak W., Kazmierski K., Chojnowski J. Amphiphilic block and statistical siloxane copolymers with antimicrobial activity. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2003. **41**: 2939.
77. Philippova O.E., Pieper T.G., Sitnikova N.L., Starodoubtsev S.G., Khokhlov A.R., Kilian H.G. Conformational transitions in polyelectrolyte networks in binary solvents: microheterogeneities in the collapsed state. *Macromolecules*. 1995. **28**: 3925.
78. Kawaguchi D., Satoh M. Conformational transitions in polyelectrolyte networks in binary solvents: microheterogeneities in the collapsed state. *Macromolecules*. 1999. **2**: 7828.
79. Slisenko O.V., Bei I.M., Budzinska V.L., Levchenko V.V., Mamunya Ye.P. Sorption / diffusion behavior of nanostructured polyacrylamide/siloxane hydrogels. In: The 3rd CEEPN workshop on polymer science. (Iasi, Romania, 2015). 204.

Надійшла 18.10.2017

УДК 547.458:577.1:544.77

Л.А.Орел*, С.І.Сінельніков, Л.В.Кобріна, О.А.Радченко, В.В.Бойко, С.В.Рябов

ВПЛИВ β-ЦИКЛОДЕКСТРИНІВ В АЛЬГІНАТНІЙ МАТРИЦІ НА КІНЕТИКУ ВИВІЛЬНЕННЯ КВЕРЦЕТИНУ

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе, 48, Київ, 02160, Україна
** e-mail: ludmila.orel1991@gmail.com*

Одержано полімерні матриці на основі альгінату натрію, β-циклодекстрину та 2-гідроксипропіл-β-циклодекстрину з інкапсульованим кверцетином з метою забезпечення його пролонгованого вивільнення і вивчення кінетичних параметрів процесу. Методами ІЧ-спектроскопії та піролітичної мас-спектрометрії підтверджено склад і структуру створених полімерних матриць. Встановлено, що при додаванні β-циклодекстрину до альгінату натрію десорбція відбувається повільніше відносно самого альгінату натрію в 2 рази, в той же час при додаванні 2-гідроксипропіл-β-циклодекстрину спостерігається інтенсивне вивільнення кверцетину з полімерної матриці з подальшим його уповільненням.

К л ю ч о в і с л о в а: β-циклодекстрин, альгінат натрію, полімерні матриці, кінетика вивільнення, кверцетин.

ВСТУП. Використання природних полімерів у лікарських препаратах, косметичних засобах та в харчових продуктах — актуальна тема сьогодення. У цьому аспекті цікавими є альгінатні полімери. Альгінові кислоти — це поліуроніди, тобто полісахариди, що складаються із залишків уронових кислот. Молекули альгінових кислот лінійні та побудовані із залишків α-L-гулуронової (Г) та β-D-мануронової (М) кислот, які з'єднані між собою 1,4-глікозидними зв'язками (рис. 1). Залишки цих кислот мають протилежну конформацію піранозного циклу (відповідно $^1C_4$ та $^4C_1$), у результаті чого утворюються полімерні молекули зовсім різної форми у ділянках полі-М та полі-Г [1—4]. Розмір та взаємне розміщення окремих блоків впливають на властивості альгінових кислот та їх солей — альгінатів. У Г-блоках створюються просторові умови для міцного зв'язування двовалентних катіонів металів.

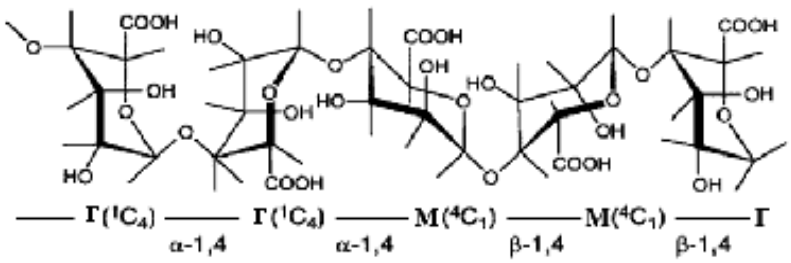


Рис. 1. Хімічна структура альгінової кислоти.

При координації з такими катіонами відбувається зв'язування одна з одною різних молекул полімеру [5], внаслідок чого утворюються іонотропні гелі (рис. 2). Загальний вміст залишків α-L-гулуронової кислоти, а точніше довжина Г-блоків, є критерієм здатності альгінатів до гелеутворення [6—8].

Зазвичай альгінові кислоти отримують з бурих морських водоростей (Phaeophyceae), ламінарії японської (Laminaria japonica Aresch) та інших водоростей шляхом обробки водними розчинами лугу, як правило, NaOH [9]. За допомогою часткового гідролізу і фракціонування олігомерних продуктів було встановлено, що в молекулах альгінових кислот є ланки, які побудовані практично тільки із залишків якоїсь однієї уронової кислоти (М-блоки та Г-блоки) [10, 11].

© Л.А.Орел, С.І.Сінельніков, Л.В.Кобріна, О.А.Радченко, В.В.Бойко, С.В. Рябов , 2018

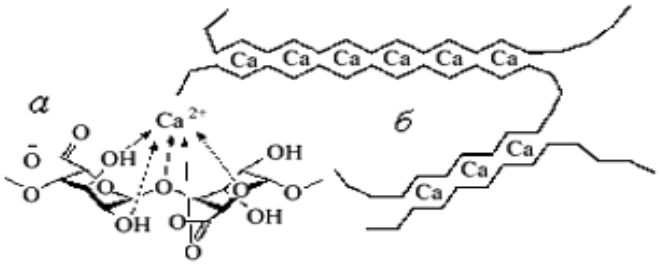


Рис. 2. Координація іонів кальцію залишками β-L-гулуронової кислоти в молекулі альгінату (*а*), роль цих іонів у забезпеченні міжмолекулярних взаємодій при гелеутворенні (*б*).

Альгінат натрію завдяки своїй водорозчинності, нетоксичності, високій загущуючій здатності має широке застосування в харчовій, медичній, косметичній, текстильній та інших галузях промисловості [12]. Інтерес дослідників до альгінату натрію пов'язаний з його здатністю формувати гідрогелі у водних розчинах при додаванні солей двовалентних металів. Висока водоутримуюча здатність, відсутність токсичності та біодеградабельність альгінатних гідрогелей дають змогу розробляти на їх основі нові матеріали біотехнологічного, фармакологічного та медичного призначення [13–15]. Актуальною областю досліджень і розробок є також використання альгінатних гідрогелів для контрольованої доставки лікарських препаратів [16–18].

У свою чергу, перспективними компонентами при створенні полімерних матриць для доставки ліків є β-циклодекстрин та його похідні, біосумісні та біодеградабельні сполуки, які утворюють комплекси включення з різними органічними субстратами, що дозволяє значно підвищити розчинність лікарських препаратів, їх стабільність та біодоступність.

Мета нашої роботи — створення полімерних матриць на основі альгінату натрію з β-циклодекстрином та його похідним — 2-гідроксипропіл-β-циклодекстрином та дослідження процесу десорбції з них кверцетину. Кверцетин, або 3,3',4', 5,7-пентагідроксилфлавон, є флавоноїдом рослинного походження, що має протинабрякову, антигістамінну, спазмолітичну, антиоксидантну та протизапальну властивості [19–21] (рис. 3). Ця речовина має жовтий із зеленуватим відтінком колір, практично нерозчинна у воді, розчинна в етанолі та оцтовій кислоті.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для проведення експериментальної роботи використовували: β-циклодекстрин (β-ЦД) молекулярної маси (ММ) 1135 фірми Cyclolab Ltd. (Угорщина); альгінат натрію (Алг.-Na), ММ мономерного фрагменту $C_6H_7O_6{\cdot}Na$ 198; $CaCl_2{\cdot}2H_2O$ ММ 147; 2-гідроксипропіл-β-циклодекстрин (ГП-β-ЦД)-ММ 1251 — всі реактиви фірми Aldrich; кверцетин (КВЦ) виробництва Biochemica, ММ 302, температура плавлення 316 °С.

УФ-спектри записували на UV-Vis-спектрофотометрі UV-2401 PC фірми Shimadzu (Японія) з діапазоном частот 190–800 нм, ІЧ-спектри — на приладі з Фур'є-перетворенням BrukerTensor-37 (Німеччина) з діапазоном частот 400–4000 $см^{-1}$ з роздільною здатністю 4 $см^{-1}$.

Мас-спектрометричні дослідження проводили на мас-спектрометрі МХ-1321 у відповідності з методикою, описаною у роботі [22]. Обробку мас-спектрів летких продуктів термодеструкції об'єктів виконували за допомогою комп'ютерної програми, яка дозволяє реєструвати інтенсивність кожного газоподібного продукту по інтегральній площі під відповідним піком. Вивчали температурну залежність зміни інтенсивності (*I*) виділення летких продуктів термодеструкції досліджуваних об'єктів (загальний іонний струм (*J*)), склад іонних фрагментів (ІФ), що утворюються при терморозкладанні зразків. Інтенсивність виділення летких продуктів (іонних фрагментів), які реєструються в мас-спектрах, відображали у відносних одиницях. Одержані мас-спектри продуктів деструкції порівнювали з мас-спектрами каталогів [23, 24].

Синтез полімерних матриць на основі Алг.-Na з β-ЦД та його похідним. Було одержано

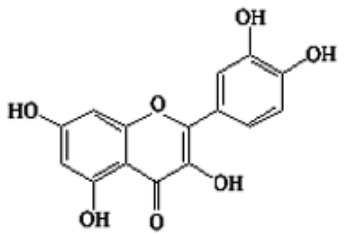


Рис. 3. Структурна формула кверцетину.

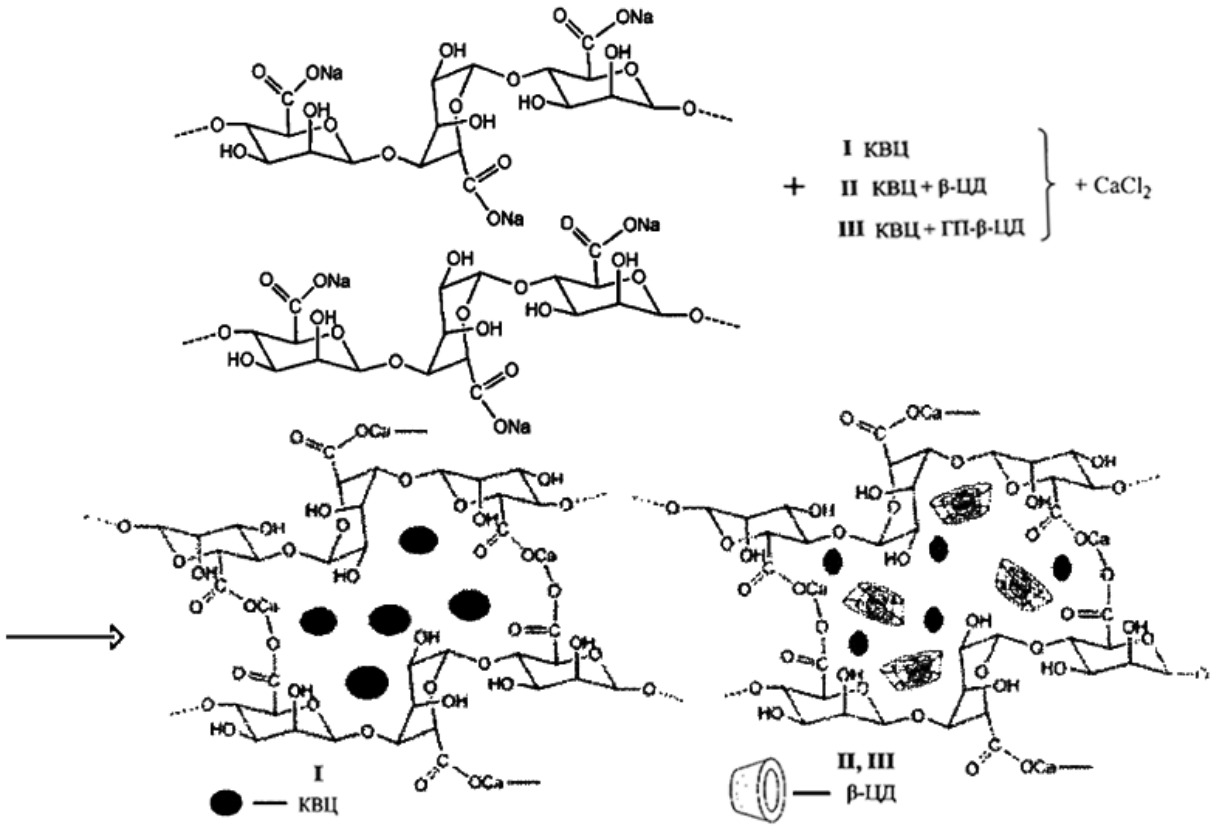


Рис. 4. Уявна схема формування полімерних матриць на основі Алг.-Na.

полімерні матриці з КВЦ при додаванні β-ЦД та ГП-β-ЦД до Алг.-Na. Зважували наважку КВЦ 0.025 ммоль (0.0075 г). Потім її додавали до розчину, утвореного з 0.75 ммоль (0.15 г) Алг.-Na та 0.12 ммоль (0.14 г) β-ЦД. Отриманий розчин доливали до 15 мл водного розчину $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ і ставили на магнітну мішалку. Розчин Алг.-Na–β-ЦД–КВЦ по краплях зі шприца додавали до розчину $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ протягом 20 хв. Одержаний продукт відфільтровували та висушували до сталої ваги при 70 °С. Вихід — 77 %.

За такою ж методикою отримували й інші матриці на основі Алг.-Na (схему синтезу наведено на рис. 4).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Дослідження хімічної будови полімерних матриць методом ІЧ-спектроскопії. У спектрах зшитого Алг.-Na з $CaCl_2$ та КВЦ, окрім смуг поглинання альгінату ν(O–H-) у діапазоні 3000–3600 $см^{-1}$, ν (C –H) 2920–2850 $см^{-1}$; 1614, 1417 $см^{-1}$, які відносяться до ν_{as}(COO–) та ν_{sym}(COO–) карбоксил-іонів, а також смуги в області 1107–935 $см^{-1}$, що пов'язана з коливаннями піранозного циклу альгінату, спостерігаються й смуги поглинання КВЦ (ν(C=C) — 1524 $см^{-1}$ бензольного кільця) у порівнянні з вихідним Алг.-Na. Також слід зазначити, що у спектрі зшитого Алг.-Na з $CaCl_2$ та КВЦ смуга ν(O–H-) стає вужчою і зсувається у низькочастотну область внаслідок участі гідроксильних та карбоксильних груп альгінату в утворенні хелатної структури з іонами кальцію і, як наслідок, послабленням водневого зв'язку між функціональними ОН-групами. При додаванні β-ЦД та ГП-β-ЦД при зшиванні Алг.-Na з $CaCl_2$ та КВЦ у спектрах в області 1000–1200 $см^{-1}$ відбуваються зміни у розподілі інтенсивності смуг поглинання, які пов'язані з коливанням глюкозидного містка і глюкозидного кільця макроциклу β-ЦД (рис. 5, 6).

Дослідження будови полімерних матриць методом піролітичної мас-спектрометрії. На рис. 7 приведені термограми Алг.-Na (крива *1*),

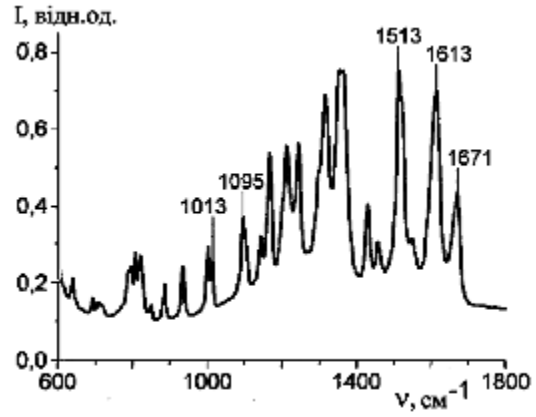


Рис. 5. ІЧ-спектр КВЦ.

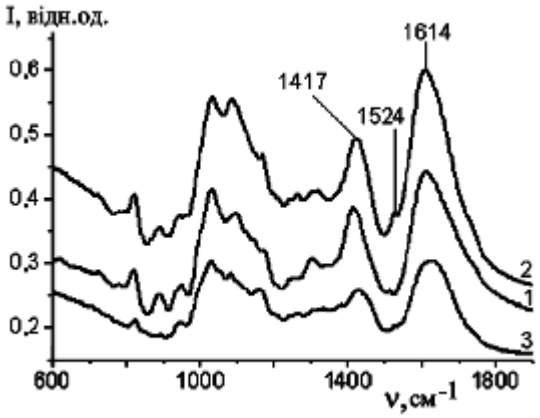


Рис. 6. ІЧ-спектри: Алг.-Na (*1*), Алг.-Na + $CaCl_2$ + + КВЦ (*2*), Алг-Na + $CaCl_2$ + КВЦ + ГП-β-ЦД (*3*).

β-ЦД (крива *2*) та ГП-β-ЦД (крива *3*), які характеризуються наявністю одного піку виділення летких продуктів термодеструкції з максимумом при температурах, відповідно, 216 °С (*J* = 192 відн.од., *n* = 28), 280 °С (*J* =67 відн.од., *n* = 64) та 294 °С (*J* = 171 відн.од., *n* = 55). Мас-спектри цих об'єктів дослідження складаються з майже однакових іонних фрагментів, а саме летких продуктів з *m*/*z* 17, 18, 27, 29, 41, 42, 43, 44, 45, 55, 57, 60, 73, 85 (*m*/*z* — масове число або молекулярна маса ІФ). Відмінністю є те, що в мас-спектрі β-ЦД та ГП-β-ЦД реєструються леткі компоненти з *m*/*z* 126 та 144, які є фрагментами глюкопіранозного кільця при відніманні двох або однієї молекули води.

КВЦ є дуже стійкою речовиною. Протягом усього процесу піролізу в мас-спектрі даної речовини реєструються всього три іонні фрагменти з *m*/*z* 17, 18 та 44, причому в основному фіксується вода (*m*/*z* 18), а питома інтенсивність летких продуктів з *m*/*z* 17 та 44 становить лише 0.03 та 0.02 відн.од. відповідно.

За характером термограми всіх альгінатних матриць з КВЦ дуже подібні (рис. 8). В інтервалі температур від 175 до 275 °С спостерігаються два невиразних максимуми виділення летких компонентів при 200 та 260 °С із загальним іонним струмом іонних фрагментів у 1.5─2.0 рази меншим, ніж для вихідних компонентів. У таблиці показано, що в мас-спектрах досліджуваних матриць реєструється від 5 до 7 од. летких продуктів, і, як у мас-спектрі КВЦ, найбільш інтенсивними є піки з *m*/*z* 17, 18 та 44. Всі піки, що характерні для зразка Алг.-Na + $CaCl_2$, β-ЦД та ГП-β-ЦД, у мас-спектрах матриць відсутні. Отже, введення КВЦ в альгінатні матриці приводить до одержання структури, стійкої до високих температур, що, вірогідно, обумовлено утворенням міцних воднe-

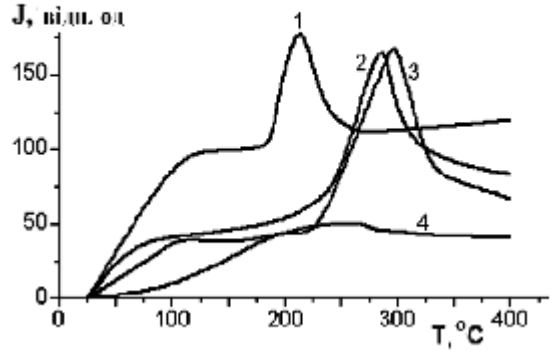


Рис. 7. Температурна залежність загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції: Алг.-Na (*1*), β-ЦД (*2*), ГП-β-ЦД (*3*), КВЦ (*4*).

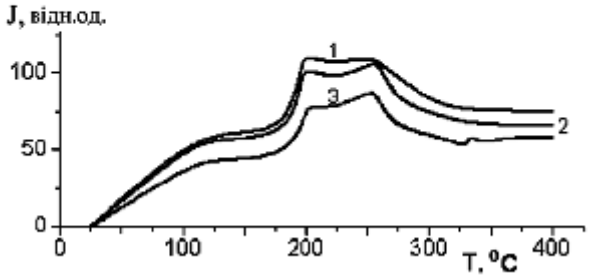


Рис. 8. Температурна залежність загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції: Алг.-Na + $CaCl_2$ + КВЦ (*1*); Алг.-Na + $CaCl_2$ + КВЦ + β-ЦД (*2*); Алг.-Na + $CaCl_2$ + КВЦ + ГП-β-ЦД (*3*).

Вірогідний склад іонних фрагментів та інтенсивність їх виділення (*I*) в мас-спектрах при піролізі

m/*z*	Іонний фрагмент	*I*·10^4, відн.од.					
		Алг.-Na + + $CaCl_2$ + КВЦ		Алг.-Na + $CaCl_2$ + + КВЦ + β-ЦД		Алг.-Na + $CaCl_2$ + + КВЦ + ГП-β-ЦД	
		200 °С, *J**=110	260 °С, *J*=107	200 °С, *J*=100	260 °С, *J*=106	200 °С, *J*=75	260 °С, *J*=73
16	CH_4	0.06	0.03	—	0.05	—	—
17	OH^-	0.40	0.17	0.34	0.12	0.19	0.06
18	H_2O	2.13	0.79	1.78	0.89	0.92	0.50
28	CO, C_2H_4	0.08	0.13	0.03	0.11	0.02	0.05
43	C_3H_7, CH_2CHO	0.01	0.04	0.06	0.01	0.02	—
44	CO_2, CH_3CHO, CH_2CHOH	1.73	1.46	1.18	1.52	0.62	0.91
45	CH_3CHOH	0.03	—	0.04	—	—	—

* *J*, відн.од. — загальний іонний струм.

вих зв'язків між гідроксилами КВЦ з відповідними групами в альгінатних матрицях. Цікаво відмітити, що найбільш стійкою в умовах проведення піролітичної мас-спектрометрії (підвищена температура, електронний удар) є матриця з додаванням ГП-β-ЦД і найменш стійкою — матриця без β-ЦД або ГП-β-ЦД.

Таким чином, і в більш м'яких умовах зберігання при кімнатній температурі матриця Алг.-Na з КВЦ та β-циклодекстринами буде більш стійкою, це дозволить збільшити термін використання препарату.

Дослідження кінетики вивільнення КВЦ. Кверцетин вводили в полімерні матриці шляхом інкапсуляції (тобто безпосередньо при синтезі матриці). 30 мг кополімеру з КВЦ заливали 4 мл дистильованої води. Після чого відбирали (відразу та через певні проміжки часу) проби по 3 мл, вимірювали концентрацію КВЦ і повертали пробу до розчину. Відбір проб здійснювали протягом 24 год. Концентрацію КВЦ встановлювали за допомогою УФ-спектроскопії, розраховуючи кількість препарату в розчині з використанням калібрувального графіка. Оптичну густину для обчислення концентрації вимірювали в максимумах поглинання в більш довгохвильовій області (КВЦ — 376 нм).

Встановлено, що десорбція КВЦ при додаванні β-ЦД до Алг.-Na відбувається повільніше відносно самого Алг.-Na в 2 рази, в той же час при додаванні ГП-β-ЦД спостерігається інтенсивне вивільнення КВЦ з полімеру з подальшим його уповільненням (рис. 9).

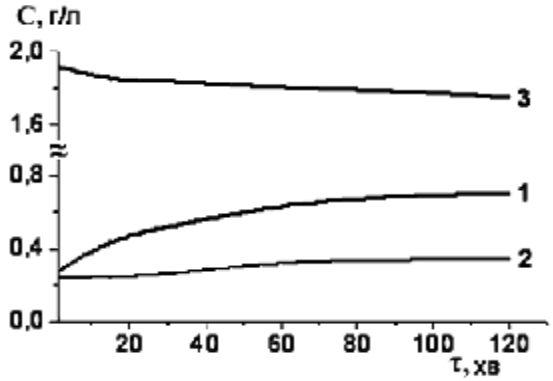


Рис. 9. Десорбція КВЦ: Алг.-Na + $CaCl_2$ (*1*); Алг.-Na + $CaCl_2$ + β-ЦД (*2*); Алг.-$NaCaCl_2$ + ГП-β-ЦД (*3*).

Такий ефект може бути пояснений процесами утворення сітки Алг.-Na. Введення нативного та модифікованого β-ЦД в матрицю Алг.-Na по-різному впливає на її структуру. Так, при введенні β-ЦД, вірогідно, формується більш щільна матриця завдяки виникненню сильних міжмолекулярних взаємодій. Стосовно ГП-β-ЦД можна зробити припущення, що за рахунок наявності в його складі гідроксипропільного ланцюга відбувається вже інший вплив на структуру альгінатної матриці (тобто при фор-

муванні гелю) і вона стає менш впорядкованою. З літературних даних також відомо, що кращий солюбілізаційний ефект при комплексоутворенні нерозчинних або погано розчинних у воді лікарських засобів проявляє саме ГП-β-ЦД у порівнянні з β-ЦД [25].

ВИСНОВКИ. Методом ІЧ-спектроскопії було показано наявність смуг поглинання КВЦ, а також відповідних смуг для β-ЦД та ГП-β-ЦД, що може свідчити про їх інкорпорування у досліджувані альгінатні матриці. З допомогою мас-спектрометрії було встановлено, що введення КВЦ в альгінатні матриці приводить до одержання структури, стійкої до високих температур, що, ймовірно, обумовлено утворенням міцних водневих зв'язків між гідроксилами КВЦ та відповідними групами в альгінатних матрицях. Найбільш стійкою в умовах піролізу є матриця з додаванням ГП-β-ЦД, а найменш — матриця без β-ЦД або ГП-β-ЦД.

При дослідженні кінетики вивільнення КВЦ було встановлено, що при додаванні β-ЦД утворюється більш щільна матриця, за рахунок чого десорбція КВЦ з неї уповільнюється. В свою чергу, при інкорпоруванні ГП-β-ЦД завдяки наявності гідроксипропільного ланцюга в його складі утворюється менш впорядкована структура матриці і вивільнення з неї, навпаки, прискорюється.

ВЛИЯНИЕ β-ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ В АЛЬГИНАТНОЙ МАТРИЦЕ НА КИНЕТИКУ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ КВЕРЦЕТИНА

Л.А.Орел*, С.И.Синельников, Л.В.Кобрина, Е.А.Радченко, В.В.Бойко, С.В.Рябов

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Харьковское шоссе, 48, Киев, 02160, Украина
** e-mail: ludmila.orel1991@gmail.com*

Получены полимерные матрицы на основе альгината натрия, β-циклодекстрина и 2-гидроксипропил-β-циклодекстрина с инкапсулированным лекарственным кверцетином с целью обеспечения его пролонгированного высвобождения и изучения кинетических параметров процесса. Методами ИК-спектроскопии и пиролитической масс-спектрометрии подтверждены состав и структура созданных полимерных матриц. Установлено, что при добавлении β-циклодекстрина к альгинату натрия десорбция происходит медленнее относительно самого альгината натрия в 2 раза, в то же время при добавлении 2-гидроксипропил-β-циклодекстрина наблюдается интенсивное высвобождение кверцетина из полимерной матрицы с последующим его замедлением.

К л ю ч е в ы е с л о в а: β-циклодекстрин, альгинат натрия, полимерные матрицы, кинетика высвобождения, кверцетин.

β-CYCLODEXTRINS INFLUENCE IN ALGINATE MATRICES ON THE RELEASE KINETICS OF QUERCETIN

L.A.Orel*, S.I.Sinelnikov, L.V.Kobrina, O.A.Radchenko, V.V.Boyko, S.V.Riabov

Institute of Macromolecular Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 48 Kharkivske shausse, Kyiv, 02160, Ukraine
** e-mail: ludmila.orel1991@gmail.com*

Among the water-soluble polymers of natural origin, sodium alginate takes the leading positions due to the complex of its valuable properties. We obtained polymeric matrices based on sodium alginate, β-cyclodextrin and 2-hydroxypropyl–β-cyclodextrin with encapsulated quercetin to ensure its release prolongation and to study the kinetic parameters of this process. The composition and structure of the polymer matrices developed have been confirmed by FT-IR spectroscopy and pyrolysis mass spectrometry. By mass spectrometry, it were found that the application of quercetin in alginate matrices leads to obtain a structure resistant to high temperatures, which is likely due to the formation of strong hydrogen bonds between hydroxyls of quercetin and the appropriate groups in alginate matrices. The most stable in the conditions of pyrolysis is a matrix with the addition of 2-hydroxypropyl-β-cyclodextrin, and the least — matrix without β-cyclodextrin or 2-hydroxypropyl-β-cyclodextrin.

The obtained results of the quercetin's kinetics release showed while incorporating β-cyclodextrin to sodium alginate, desorption is getting slower in comparison to pure sodium alginate in 2 times, but, at the same time, addition of 2-hydroxypropyl-β-cyclodextrin results in intensive release of quercetin from the alginate polymer matrices at the first stage, followed by the subsequent deceleration of this process.

Such an effect may be explained by the processes of forming a grid of sodium alginate. The adding of native and modified β-cyclodextrin into the matrice of sodium alginate has a different effect on its structure. Thus, in the case of β-cyclodextrin, a mo-

re dense matrice is likely to form due to the emergence of strong intermolecular interactions. In the case of 2-hydroxypropyl-β-cyclodextrin one can as sume that, due to the presence of hydroxypropylene chain in its composition, there is already a different effect on the structure of the alginate matrices (in the formation of the gel) and it becomes less ordered.

K e y w o r d s: β-cyclodextrin, sodium alginate, polymer matrices, kinetics, quercetin.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Tonnesen H., Karlsen J.* Alginate in drug delivery systems // Drug Development and Industrial Pharmacy. -2002. -**28**. -P. 621–630.
2. *George M., Abraham T.* Polyionic hydrocolloids for the intestinal delivery of protein drugs // J. Control. Release. -2006. -**114**. -P. 1–14.
3. *Blandino A., Macias M., Cantero D*. Formation of calcium alginate gel capsules influence of sodium alginate and $CaC1_2$ concentration on gelation kinetics // J. Bioscience and bioengineering. -1999. -**88**. -P. 686–689.
4. *Усов А.И.* Альгиновые кислоты и альгинаты: методы анализа, определения состава и установления строения // Успехи химии. -1999. -**68**, № 11. -С. 1051–1061.
5. *Rees D., Welsh E.* Secondary and tertiary structure of polysaccharides in solutions and gels // Angewandte Chem. Int. Ed. -1977. -**16**. -P. 214–224.
6. *Stokke B., Smidsrod O., Bruheim P. et al*. Distribution of uronate residues in alginate chains in relation to alginate gelling properties // Macromolecules. -1991. -**24**. -P. 4637–4645.
7. *Stokke B., Smidsrod O., Zanetti F. et al*. Distribution of uronate residues in alginate chains in relation to alginate gelling properties. 2. Enrichment of β-D-mannuronic acid and depletion of α-L-guluronic acid in sol fraction // Carbohydrate Polymers. -1993. -**21**. -P. 39–46.
8. *Draget K., Skjak-Braek G., Smidsrod O.* Alginic acid gels: the effect of alginate chemical composition and molecular weight // Ibid. -1994. -**25**. -P. 31–38.
9. *Smidsrod O., Skjak G*. Alginate as immobilization matrix for cells // Trends in Biotechnology. -1990. -**8**. -P. 71–78.
10. *Haug A., Larsen B., Smidsrod O.* A study of the constitution of alginic acid by partial acid hydrolysis // Acta Chem. Scandinavica. -1966. -**20**. -P. 183–190.
11. *Haug A., Larsen B., Smidsrod O*. Studies on the sequence of uronic acid residues in alginic acid // Ibid. -1967. -**21**. -P. 691–704.
12. *Хотимченко Ю.С., Ковалев В.В., Савченко О.В., Зиганшина О.А*. Физико-химические свойства, физиологическая активность и применение альгинатов – полисахаридов бурых водорослей // Биология моря. -2001. -**27**, № 3. -С. 151–162.
13. *Skjak-Braek G., Espevik T.* Application of alginate gels in biotechnology and biomedicine // Carbohydr. Eur. -1996. -**14**, № 19. -P. 237–242.
14. *Kshirsagar N.* Drug delivery systems // Indian J. Pharm. -2000. -№ 32. -P. 54–61.
15. *Pandey R., Khuller G*. Chemotherapeutic potential of alginate–chitosan microspheres as anti-tubercular drug carriers // J. Antimicrobial. Chemotherapy. -2004. -**53**, № 4. -P. 635–640.
16. *Nikhil K., Seema P., Antesh J. et al.* Sodium alginate: the wonder polymer for controlled drug delivery // J. Pharm. Res. -2009. -**2**. -P. 1191–1199.
17. *Sadhna S., Khuller G., Garg S.* Alginate based oral drug delivery system for tuberculosis: pharmacokinetics and therapeutic effects // J. Antimicrobial Chemotherapy. -2003. -**51**. -P. 931–938.
18. *Leea K., Mooneya D*. Alginate: properties and biomedical applications // Progress in Polymer Science. -2012. -**37**. -P. 106–126.
19. *Boots A., Haenen G., Bast A.* Health effects of quercetin: From antioxidant to nutraceutical // Europ. J. Pharm. -2008. -**585**, № 2–3. -P. 325–337.
20. *Zheng Y., Haworth I., Zuo Z. et al.* Physicochemical and Structural Characterization of Quercetin-β-Cyclodextrin Complexes // J. Pharm. Sciences. -2005. -**94**, № 5. -P. 1079–1089.
21. *Harborne J., Williams C.* Advances in flavonoid research since 1992 // Phytochemistry. -2000. -**55**, № 6. -P. 481–504.
22. *Бойко В.В., Рябов С.В., Кобріна Л.В. та ін*. Процеси біодеградації сегментованих поліуретанів // Укр. хим. журн. -2007. -**73**, № 7. -С. 51–60.
23. *Бейнон Дж.* Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии / Пер.с англ. -М.: Мир, 1964. -С. 701.
24. *Каталог* сокращенных масс-спектров. -Новосибирск: Наука,1981. -С. 187.
25. *Jullian C., Moyano L., Yanez C. et al*. Complexation of quercetin with three kinds of cyclodextrins: An antioxidant study // Spectrochim. Acta. Pt A. -2007. -**67**, № 1. -P. 230–234.

REFERENCES

1. Tonnesen H., Karlsen J. Alginate in drug delivery systems. *Drug Development and Industrial Pharmacy*. 2002. **28**: 621.
2. George M., Abraham T. Polyionic hydrocolloids for the intestinal delivery of protein drugs. *Journal Controlled Release*. 2006. **114**: 1.
3. Blandino A., Macias M., Cantero D. Formation of calcium alginate gel capsules influence of sodium

alginate and $CaC1_2$ concentration on gelation kinetics. *Journal of bioscience and bioengineering.* 1999. **88**: 686.

4. Usov A.I. Alginic acids and alginates: methods of analysis, determination of composition and establishment of structure. *Uspekhi Khimii.*1999. **68**(11): 1051. [in Russian].
5. Rees D., Welsh E. Secondary and tertiary structure of polysaccharides in solutions and gels. *Angewandte Chemie International Edition.* 1977. **16**: 214.
6. Stokke B., Smidsrod O., Bruheim P., Skjak-Braek G. Distribution of uronate residues in alginate chains in relation to alginate gelling properties. *Macromolecules.* 1991. **24**: 4637.
7. Stokke B., Smidsrod O., Zanetti F., Strand W., Skjak-Braek G. Distribution of uronate residues in alginate chains in relation to alginate gelling properties. 2. Enrichment of β-D-mannuronic acid and depletion of α-L-guluronic acid in sol fraction. *Carbohydrate Polymers.* 1993. **21**: 39.
8. Draget K., Skjak-Braek G., Smidsrod O. Alginic acid gels: the effect of alginate chemical composition and molecular weight. *Carbohydrate Polymers.* 1994. **25**: 31.
9. Smidsrod O., Skjak G. Alginate as immobilization matrix for cells. *Trends in Biotechnology.* 1990. **8**: 71.
10. Haug A., Larsen B., Smidsrod O. A study of the constitution of alginic acid by partial acid hydrolysis. *Acta Chemica Scandinavica.* 1966. **20**: 183.
11. Haug A., Larsen B., Smidsrod O. Studies on the sequence of uronic acid residues in alginic acid. *Acta Chemica Scandinavica.* 1967. **21**: 691.
12. Khotimchenko Y.S., Kovalev V.V., Savchenko O.V., Ziganshina O.A. Physico-chemical properties, physiological activity and application of alginates – polysaccharides of brownalgae. *Biologiya morya.* 2001. **27**(3): 151. [in Russian].
13. Skjak-Braek G., Espevik T. Application of alginate gels in biotechnology and biomedicine. *Carbohydr. Eur.* 1996. **14**(19): 237.
14. Kshirsagar N. Drug delivery systems. *Indian Journal of Pharmacology.* 2000. **32**: 54.
15. Pandey R., Khuller G. Chemotherapeutic potential of alginate–chitosan microspheres as anti-tubercular drug carriers. *Journal Antimicrobial. Chemotherapy.* 2004. **53**(4): 635.
16. Nikhil K., Seema P., Antesh J., Bhattcharya A. Sodium alginate: the wonder polymer for controlled drug delivery. *Journal of Pharmacy Research.* 2009. **2**: 1191.
17. Sadhna S., Khuller G., Garg S. Alginate based oral drug delivery system for tuberculosis: pharmacokinetics and therapeutic effects. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy.* 2003. **51**: 931.
18. Leea K., Mooneya D. Alginate: properties and biomedical applications. *Progress in Polymer Science*. 2012. **37**: 106.
19. Boots A., Haenen G., Bast A. Health effects of quercetin: From antioxidant to nutraceutical. *European Journal of Pharmacology.* 2008. **585** (2–3): 325.
20. Zheng Y., Haworth I., Zuo Z., Chow A., Chow M. Physicochemical and Structural Characterization of Quercetin-β-Cyclodextrin Complexes. *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2005. **94**(5): 1079.
21. Harborne J., Williams C. Advances in flavonoid research since 1992. *Phytochemistry.* 2000. **55**(6): 481.
22. BoykoV.V., Riabov S.V. Kobrina L.V., Dmytriyeva T.V., Shtompel V.I., Hayduk R.L., Kercha Y.Y. Biodegradation processes of segmented polyurethanes. *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal.* 2007. **73**(7): 51. [in Ukrainian].
23. Beinon J. *Mass-spectrometry and its application in organic chemistry.* (Moscow: Mir, 1964). [in Russian].
24. *Catalog of reduced mass-spectra*. (Novosibirsk: Science,1981). [in Russian].
25. Jullian C., Moyano L., Yanez C., Olea-Azar C. Complexation of quercetin with three kinds of cyclodextrins: An antioxidant study. *Spectrochimica Acta. Pt A.* 2007. **67**(1): 230.

Надійшла 24.10.2017

УДК 543.48 + 547.97 + 543.062 + 577.152.27 + 535.343

О.І.Бугера[1]*, Д.А.Ющенко[2], В.Г.Пивоваренко[1]

ФЛУОРИМЕТРІЯ АГРЕГАТІВ 4’-ДИМЕТИЛАМІНОФЛАВОНОЛУ З АДЕНОЗИН-5’-ТРИФОСФАТОМ ПРИ ЗМІНІ ІОННОЇ СИЛИ, pH РОЗЧИНУ ТА КОНЦЕНТРАЦІЇ ОРГАНІЧНОГО БУФЕРА

[1] *Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 01601, Україна*
[2] *Інститут органічної хімії та біохімії АН Чехії, Прага 6, 16610, Республіка Чехія*
** e-mail: golowanowa@gmail.com*

Встановлено, що корисний сигнал агрегації 4’-диметиламінофлавонолу (FME) з АТФ зберігається у широких інтервалах pH (5.7—9), концентрацій органічного буферу *tris* (0—440 мМ) і натрій хлориду (0—180 мМ). Це свідчить про можливості флуориметричного визначення концентрації АТФ у широких межах досліджених умов. Довгохвильову частину спектру збудження, відповідальну за корисний сигнал зв’язування зонду з АТФ, формує аніонна форма FME, що утворюється в агрегаті FME—АТФ шляхом перенесення протону від 3-ОН групи FME до основного центру АТФ. Такий хімічний вплив чотиризарядного аніону АТФ на FME в агрегаті має електростатичну природу. Вказаний вплив зменшується при появі катіонів натрію чи протонів у сольватній сфері агрегату, а також при прямому протонуванні фосфатних груп АТФ.

К л ю ч о в і с л о в а: флавонол, АТФ, агрегація, флуоресцентна спектроскопія.

ВСТУП. Аденозин 5’-трифосфат (АТФ), який *in vivo* існує переважно у вигляді чотиризарядного аніону, відомий як універсальне джерело енергії та медіатор сигналізації у численних біологічних процесах [1]. В організмі його активність проявляється у межах концентрацій від одиниць мікромолів до десятків мілімолів [1, 2]. Серед методів, розроблених для визначення АТФ у клітинах, молекулярні флуоресцентні зонди займають провідні позиції внаслідок високої чутливості, селективності та високої контрастності сигналу у просторі й часі. Ці зонди є синтетичними конструкціями, молекули яких зазвичай мають складну структуру [3], необхідну для досягнення заданого афінітету та високої селективності до АТФ у порівнянні з іншими нуклеотидами, присутніми в біологічних об’єктах.

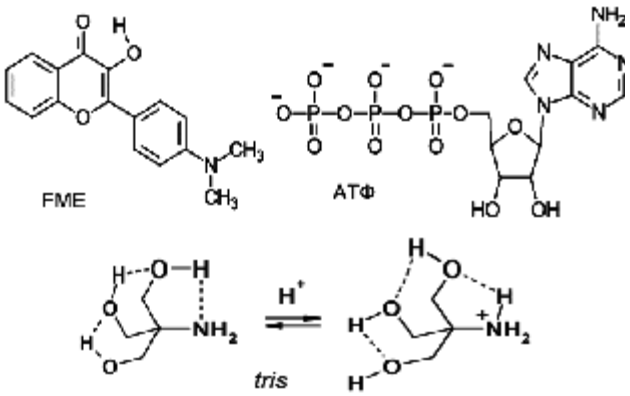
Нещодавно нами було показано, що 2-(4-(диметиламіно)феніл)-3-гідрокси-4Н-хромен-4-он (FME), синтетична похідна природних флавонолів, може застосовуватись як флуоресцентний зонд у селективній детекції аденозин-5’-трифосфату (АТФ) у фізіологічних умовах [4]. Вказаний флавонол утворює з АТФ агрегати, внаслідок чого інтенсивність флуоресценції зростає, а смуга збудження флуоресценції зонду в агрегаті зміщується на рекордні 60 нм у довгохвильову область. Усі найближчі за будовою до АТФ нуклеотиди (аденозин-5’-дифосфат, аденозин-5’-монофосфат, гуанозин-5’-трифосфат, іноозин-5’-трифосфат, урідин-5’-трифосфат, нікотинамід-динуклеотид тощо) не створюють такого специфічного відгуку у спектрі зонду [5], чим і підтверджується висока селективність його флуоресцентної відповіді на зв’язування з АТФ. За допомогою зонду FME було успішно здійснено реєстрацію продукції АТФ мітохондріями у присутності сукцинату [4], що вказує на можливість застосування даного барвника у флуориметрії та флуоресцентній мікроскопії АТФ на рівні клітин.

Як показують останні дослідження, зонд FME та інші флавоноли демонструють розширені на 1—2 порядки межі детекції АТФ у розчинах [6], що пов’язано з поступовим утворенням кількох флуоресцентних агрегатів різної стехіометрії. При цьому амплітуда флуоресцен-

© О.І.Бугера, Д.А.Ющенко, В.Г.Пивоваренко, 2018

тної відповіді зберігається на рівні найкращих з відомих на сьогодні зондів.

У згаданих публікаціях [4, 5] дослідження агрегації зонду FME з АТФ проводилося в умовах нейтральних значень pH та незначних варіацій концентрації і складу буферу. Оскільки у дослідженнях АТФ-зондів застосовується значно ширший спектр хімічного складу середовища — з варіацією іонної сили, pH та вмісту малих органічних молекул [7—10], це спонукало нас до поглибленого дослідження умов, у яких можливе утворення агрегатів зонду FME з АТФ та їх флуориметрична реєстрація.



Мета даної роботи — вивчення впливу pH, іонної сили розчину та концентрації буферу на флуоресценцію агрегатів FME—АТФ та підтвердження природи впливу аніону АТФ на флуоресценцію зонду FME в агрегатах.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Гідрат динатрієвої солі аденозин 5'-трифосфату (АТФ), ДМСО, NaCl, HCl та трис(гідроксиметил)амінометановий буфер (*tris*), хімічно чисті, придбані у Sigma-Aldrich. 2-[4-(диметиламіно)феніл]-3-гідрокси-4H-хромен-4-он (FME) було синтезовано згідно з опублікованими методиками [11]. Його чистота була перевірена хроматографічно, а спектри ^{1}H-ЯМР та температури плавлення відповідали опублікованим даним. Спектри флуоресценції реєстрували при 25 ^{o}C на спектрофлуориметрі FluoroMax 3.0 (HORIBA Jobin Yvon). Усі наведені спектри є відкоректованими за інтенсивністю джерела світла та чутливістю фотодетектора у шкалі довжин хвиль. Отримані спектри флуоресценції (не наведені) та збудження флуоресценції оброблялися в середовищі програми OriginPro 8. Показник pH розчинів вимірювали з допомогою pH-метру Metrohm 713 у флуориметричній кюветі (1x1 см) двічі: безпосередньо перед записом спектрів збудження флуоресценції та відразу після їх запису.

Вплив концентрації буфера tris на флуоресценцію флавонолу FME та його агрегатів з АТФ. У флуориметричну кювету додавали 1.5 мл деіонізованої води, аліквоту розчину АТФ (кінцева концентрація: 2.8 мМ), аліквоту буферу *tris* (pH 7.4, початкова концентрація: 750 мМ) і 10 мл розчину зонду в ДМСО (кінцева концентрація: 2 мМ). Розчин розбавляли водою до об'єму 3 мл, перемішували і протягом 2—3 хв записували спектри поглинання та збудження флуоресценції. Контрольні досліди проводили у тих же умовах, без додавання АТФ.

Вплив концентрації NaCl на флуоресценцію флавонолу FME та його агрегатів з АТФ. У флуориметричну кювету додавали 1.5 мл деіонізованої води, аліквоту розчину АТФ (кінцева концентрація 2.8 мМ), аліквоту буферу *tris* (pH 7.4, кінцева концентрація 15 мМ), аліквоту розчину натрію хлориду у 15 мМ буфері *tris* (початкова концентрація NaCl 2 М) і 10 мл розчину зонду у ДМСО (кінцева концентрація 2 мМ). Розчин розбавляли водою до об'єму 3 мл, перемішували і протягом 2—3 хв записували спектри поглинання та збудження флуоресценції. Контрольні досліди проводили у тих же умовах, без додавання АТФ.

Вплив рівня pH розчину на флуоресценцію флавонолу FME та його агрегатів з АТФ. У флуориметричну кювету додавали 1.5 мл деіонізованої води, аліквоту розчину АТФ (кінцева концентрація 2.8 мМ), аліквоту буферу *tris* (pH 7.21, кінцева концентрація 15 мМ) і 10 мл розчину зонду у ДМСО (кінцева концентрація: 2 мМ). Розчин розбавляли водою до об'єму 3 мл і додавали кілька порцій 10 М розчину натрію гідроксиду (по 1 мл кожна, при перемішуванні) до встановлення бажаного pH, рівень якого вимірювали безпосередньо в кюветі. Аналогічно, у другій частині досліду у кюветі до розчину агрегатів FME з АТФ у 15 мМ буфері *tris* (pH 7.21) додавали 6 М розчин соляної кислоти.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Зростання концентрації органічного буферу *tris* у розчині FME веде до 1000-кратного зростання інтенси-

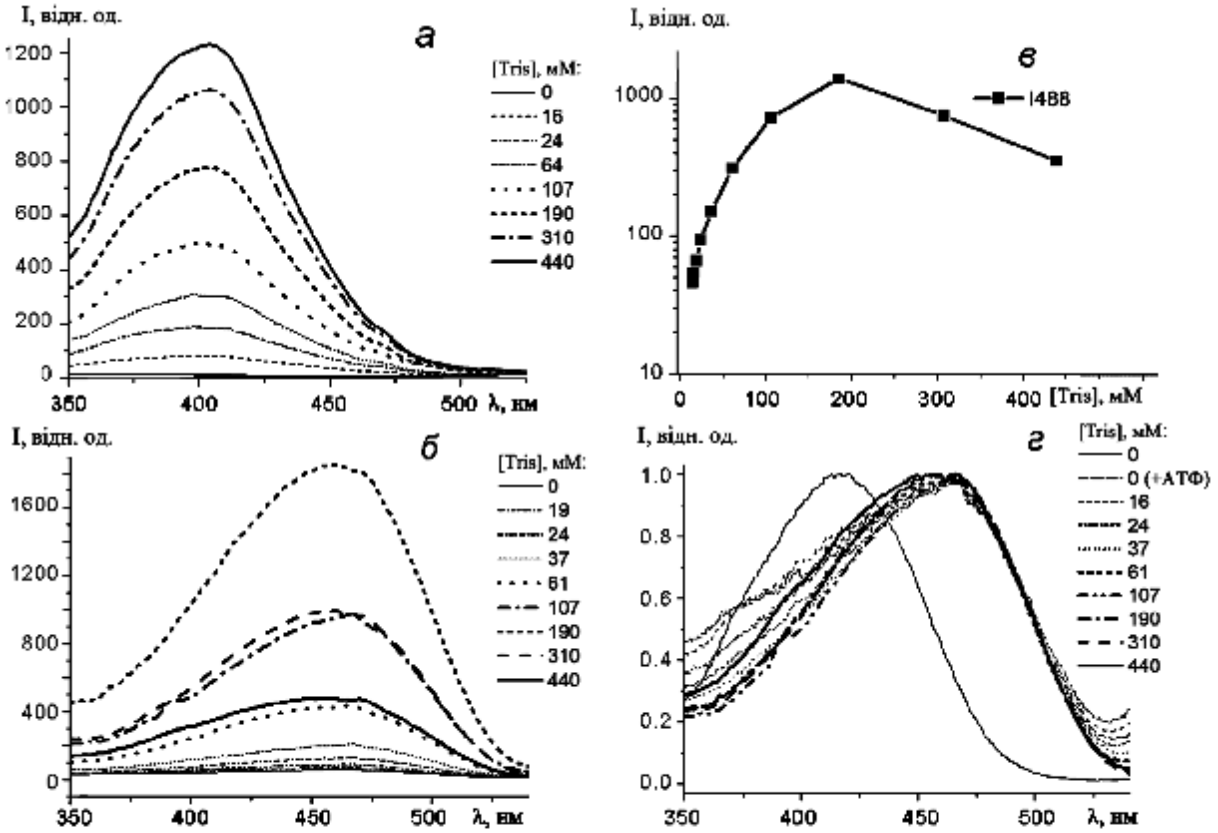


Рис. 1. Зміни у спектрах збудження флуоресценції зонду FME у вільному стані (*а*) та у присутності 2.8 мМ АТФ (*б*) при збільшенні концентрації буферу ***tris*** у розчині (pH 7.4). Крива зміни інтенсивності флуоресценції агрегатів FME–АТФ від концентрації буферу ***tris*** у розчині (*в*) та їх нормовані спектри флуоресценції (*г*). Концентрації FME $2 \cdot 10^{-6}$ М, реєстрація флуоресценції здійснювалась на 550 нм у всіх випадках.

вності його флуоресценції без помітних змін у положенні максимумів та напівширині смуг спектрів збудження флуоресценції (рис. 1, *а*). Такі зміни є характерними для переважної більшості флуоресцентних барвників у водних розчинах. Зростання інтенсивності флуоресценції тут пов'язане зі зменшенням впливу численних механізмів гасіння флуоресценції індивідуальними молекулами води та їх агрегатами [12]. У присутності 2.8 мМ АТФ положення максимуму у спектрі збудження зміщується на 50 нм у довгохвильову область. Початкова інтенсивність флуоресценції є більшою на порядок, ніж у відсутності АТФ і надалі ще збільшується на півтора порядки при зростанні концентрації ***tris*** у розчині (рис. 1, *б*,*в*). Такі зміни є характерними для переважної більшості флавонолів при появі АТФ у розчині [4–6, 13]. Розгорання флуоресценції при зростанні концентрації ***tris*** тут теж можна пов'язати з пригніченням процесів гасіння флуоресценції водою, а значне зменшення напівширини смуги — збільшенням однорідності у просторовій будові агрегатів FME з АТФ [4, 5]. Головним же результатом досліду є спостереження щодо положення спектрів збудження флуоресценції FME без АТФ та у присутності АТФ, які значно різняться між собою при всіх досліджених концентраціях буферу ***tris*** у розчині (рис. 1, *г*). Поряд із отриманими у розчині 0.25 М сахарози [4, 5], ці дані свідчать про можливості флуориметричного визначення концентрації АТФ у присутності високих концентрацій низькомолекулярних органічних сполук у розчині.

Спектри флуоресценції агрегатів зонду FME з АТФ при високих концентраціях ***tris*** у розчині локалізовані при 550 нм. За формою і положенням вони мало відрізнялися від одержаних раніше [4, 5] в умовах розбавлених бу-

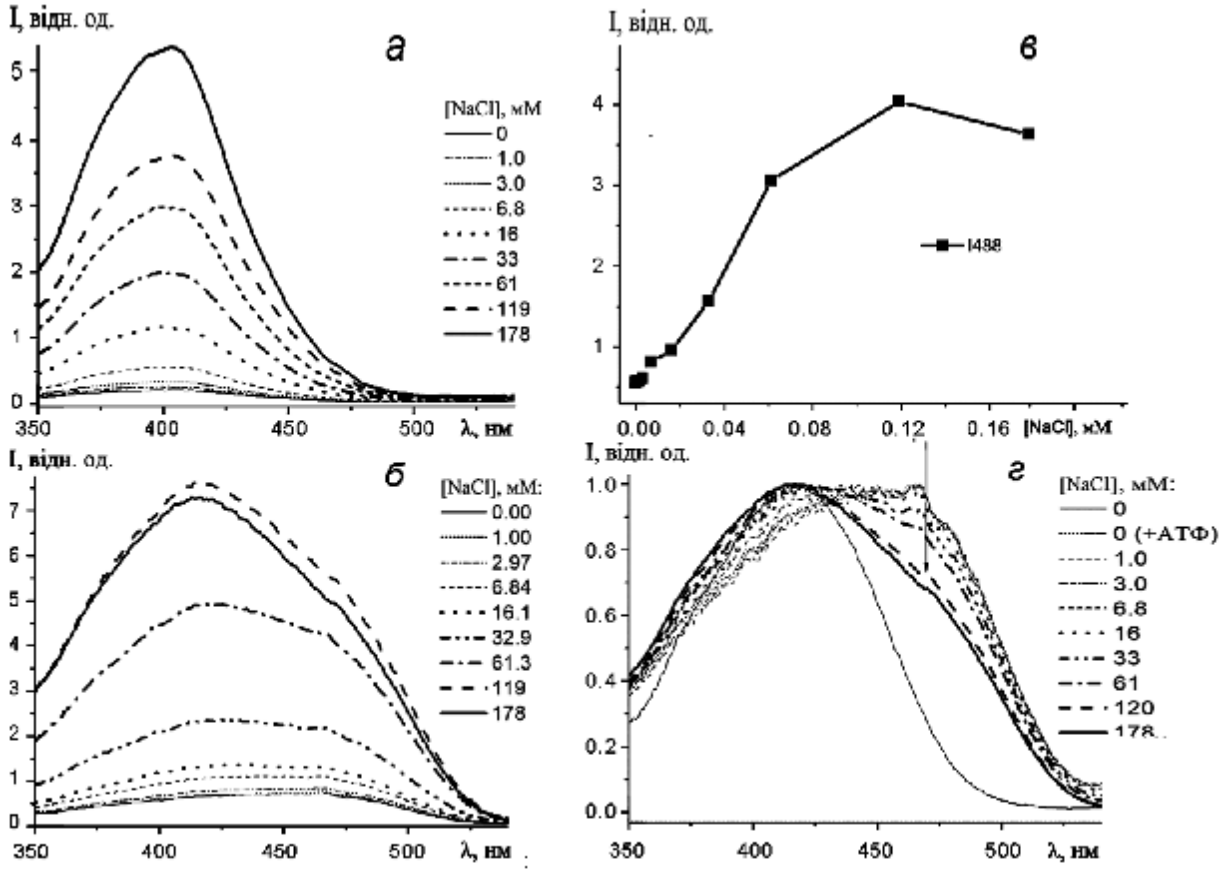


Рис. 2. Зміни у спектрах збудження флуоресценції зонду FME у вільному стані (*а*) та у присутності 2.8 мМ АТФ (*б*) при збільшенні концентрації NaCl у розчині (15 мМ *tris*, pH 7.4). Крива зміни інтенсивності флуоресценції агрегатів FME─АТФ від концентрації NaCl у розчині (*в*) та їх нормовані спектри флуоресценції (*г*). Концентрації FME $2 \cdot 10^{-6}$, реєстрація флуоресценції здійснювалась на 550 нм у всіх випадках.

ферів та у присутності 0.25 М сахарози (спектри не наведені).

Зростання концентрації натрій хлориду у розчині FME веде до 20-кратного росту інтенсивності флуоресценції без помітних змін у положенні максимумів та напівширині смуг спектрів збудження флуоресценції (рис. 2, *а*). Оскільки збільшення іонної сили посилює агрегацію органічних сполук, що присутні у розчині, ці спостереження також можуть бути пов'язані зі зменшенням локальної концентрації води у сольватній оболонці зонду і, як наслідок, — з пригніченням процесів гасіння флуоресценції водою [12]. У випадку агрегатів FME─АТФ теж спостерігається подібний ефект розгорання флуоресценції при збільшенні концентрації NaCl (рис. 2, *б,в*), проте додатково тут зафіксовано зміну форми спектру та зміщення максимуму смуги з 465 до 415 нм (рис. 2, *г*). Цей ефект свідчить про поступове зменшення популяції аніонної форми FME [4] (яка утворює довгохвильову частину спектру збудження) у складі агрегату на користь нейтральної форми флавонолу. Отже, поява катіонів натрію у сольватній оболонці агрегату FME─АТФ зменшує популяцію аніонної форми зонду. Це є додатковим свідченням на користь електростатичної природи ефекту, що спостерігається у спектрах збудження агрегату FME─АТФ [4]. У випадку агрегатів зонду FME з аденозиндифосфатом та аденозинмонофосфатом електростатичний вплив не спостерігається навіть за відсутності хлориду натрію [5], а в агрегаті з гуанозинтрифосфатом він проявляється значно меншою мірою внаслідок нижчої основності гуанінового залишку та/або іншої орієнтації компонентів у агрегаті FME─ГТФ.

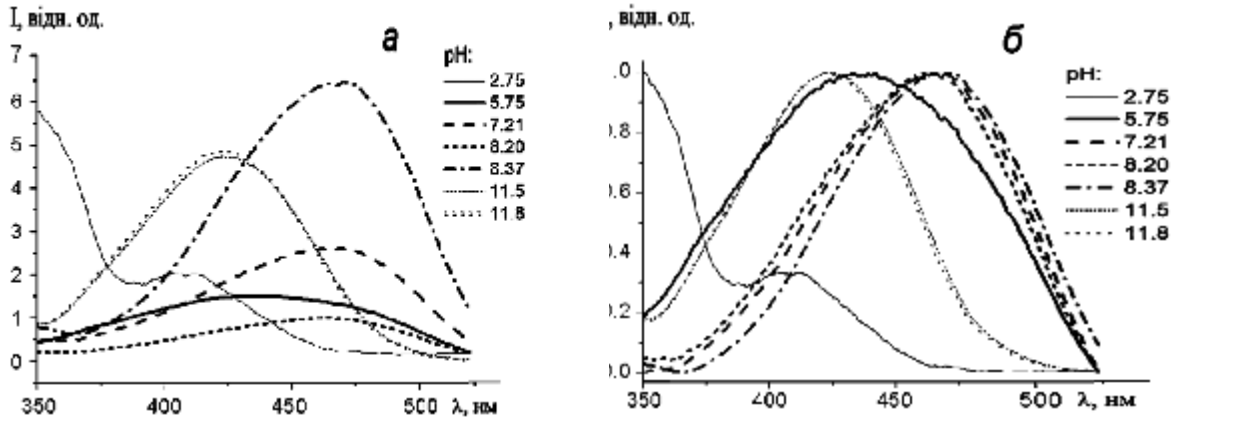
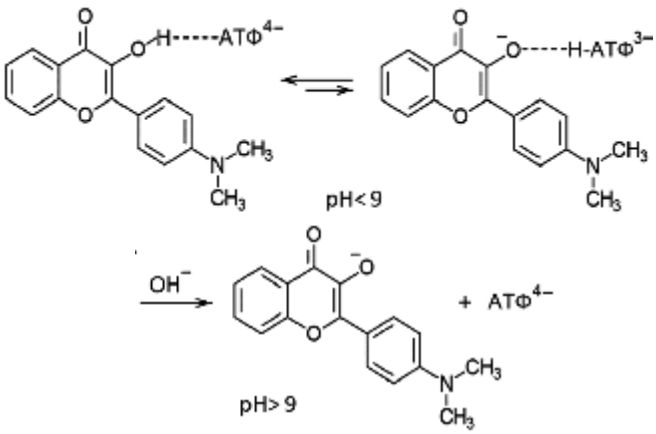


Рис. 3. Спектри збудження флуоресценції зонду FME у присутності 2.8 мМ АТФ за різних значень pH розчину (*а*) та їх нормований варіант (*б*). Концентрація FME: $2 \cdot 10^{-6}$ М (15 мМ *tris*). Реєстрація флуоресценції здійснювалась на 550 нм у всіх випадках.

Спектри збудження флуоресценції агрегату FME─АТФ сильно різняться за інтенсивністю і положенням максимуму при різних значеннях pH розчину, що свідчить про високу pH-чутливість його флуоресценції. У даному досліді було важливим визначити межі pH, в яких спектр збудження агрегату найбільше відрізняється за положенням від спектру збудження вільного зонду. Саме така різниця уможливлює ратіометричне визначення АТФ у розчині при сталих pH. Згідно з отриманими даними, смуга збудження флуоресценції з максимумом при 468 нм або її компонента присутня у спектрах, одержаних у межах pH 5.75─9.5, що свідчить про можливості визначення АТФ у цих межах. При значеннях pH > 9 максимум смуги зсувається до 425 нм, що відповідає вільній аніонній формі FME [4, 5]. На основі цих даних є логічним зробити припущення, що при pH > 9 агрегат FME─АТФ втрачає протон, який водневим зв'язком скріплює компоненти між собою і агрегат дисоціює [4] (схема).

Тут у рівновазі перебувають дві форми, з яких права відповідальна за флуоресцентну відповідь зв'язування зонду з АТФ.

Ще одним важливим результатом, отриманим у даному досліді, є реєстрація зростання інтенсивності флуоресценції при підвищенні pH у межах від 7.2 до 8.4 (рис. 3, *а*). Воно свідчить про збільшення вмісту аніонної форми у агрегаті з АТФ і є додатковим підтвердженням того, що аніонна форма FME, яка утворюється



в агрегаті FME─АТФ шляхом зміщення протону 3-ОН-групи до основного центру аніону АТФ, саме вона і формує довгохвильову частину спектру збудження, відповідальну за корисний сигнал зв'язування зонду з АТФ (див. схему).

При зниженні pH розчину до 2.75 у спектрі збудження флуоресценції агрегату FME─АТФ зареєстровано дві смуги з максимумами при 340 і 407 нм. Перша смуга за своїм положенням у спектрі відповідає протонованій формі FME [14], тоді як друга — вільній формі зонду. На основі цих даних можна допустити, що за таких умов відбувається дисоціація більшої частини агрегату FME─АТФ.

ВИСНОВКИ. Отже, корисний сигнал зв'язування зонду FME з АТФ — довгохвильова компонента спектру збудження агрегату зберігається у широких інтервалах pH (від 5.7 до 9), концентрацій органічного буферу *tris* (0─440 мМ),

сахарози (0–250 мМ) і натрій хлориду (0–180 мМ). Такі дані свідчать про можливості флуориметричного визначення концентрації АТФ у широких межах pH, у присутності високих концентрацій органічних сполук у розчині та при високій іонній силі розчину. Аніонна форма FME, яка утворюється в агрегаті FME–АТФ шляхом зміщення протону 3-ОН-групи до основного центру аніону АТФ, формує довгохвильову частину спектру збудження, відповідальну за корисний сигнал зв'язування зонду з АТФ. Такий хімічний вплив чотиризарядного аніону АТФ на FME в агрегаті має електростатичну природу. Цей вплив зменшується при появі катіонів натрію чи протонів у сольватній сфері агрегату або ж при прямому протонуванні фосфатних груп АТФ.

ФЛУОРИМЕТРИЯ АГРЕГАТОВ 4'-ДИМЕТИЛАМИНОФЛАВОНОЛА С АДЕНОЗИН-5'-ТРИФОСФАТОМ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ИОННОЙ СИЛЫ, pH РАСТВОРА И КОНЦЕНТРАЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО БУФЕРА

О.И.Бугера[1]*, Д.А.Ющенко[2], В.Г.Пивоваренко[1]

[1] *Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, 01601, Украина*
[2] *Институт органической химии и биохимии АН Чехии, Прага 6, 16610, Республика Чехия*
** e-mail: golowanowa@gmail.com*

Установлено, что полезный сигнал агрегации 4'-диметиламинофлавонола (FME) с АТФ сохраняется в широких интервалах pH (5, 7–9), концентраций органического буфера *tris* (0–440 мм) и хлорида натрия (0–180 ммоль). Это свидетельствует о возможности флуориметрического определения концентрации АТФ в широких пределах исследованных условий. Длинноволновую часть спектра возбуждения, ответственную за полезный сигнал связывания зонда с АТФ, формирует анионная форма FME, которая образуется в агрегате FME–АТФ путем переноса протона от 3-ОН группы FME к основному центру АТФ. Такое химическое воздействие четырехзарядного аниона АТФ на FME в агрегате имеет электростатическую природу. Указанное влияние уменьшается при появлении катионов натрия или протонов в сольватной сфере агрегата, а также в случае прямого протонирования фосфатных групп АТФ.

К л ю ч е в ы е с л о в а: флавонол, АТФ, агрегация, флуоресцентная спектроскопия.

FLUOROMETRIC STUDY OF 4'-DIMETHYLAMINOFLAVONOL AGGREGATES WITH ADENOSINE-5'-TRIPHOSPHATE AT THE VARIATION OF IONIC STRENGTH, pH VALUE AND ORGANIC BUFFER CONCENTRATION

O.I.Bugera[1]*, D.A.Yushchenko[2], V.G.Pivovarenko[1]

[1] *Taras Shevchenko Kyiv National University, 64/13 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine*
[2] *Institute of Organic Chemistry and Biochemistry Academy of Sciences, Prague, 6, 16610, Czech Republic*
** e-mail: golowanowa@gmail.com*

Recently, we have shown that 2-(4-(dimethylamino)phenyl)-3-hydroxy-4H-chromen-4-one (FME), a synthetic derivative of natural flavonols, can be used as a fluorescence probe for selective detection of adenosine-5'-triphosphate (ATP) in physiological conditions. It shows expanded concentration limits of detection of ATP in solutions that is associated with the gradual formation of several fluorescent aggregates of different stoichiometry. Since in published experiments with ATP a wide diversity of compositions of buffer is used — with varying ionic strength, pH, and content of small organic molecules, this promoted us to an in-depth study of conditions in which the formation of aggregates of the FME probe with ATP as well as their fluorimetric registration is possible. It was shown that the reporting signal of 4'-dimethylaminoflavonol (FME) aggregation with ATP takes place in a wide range of pH (5.7–9), organic buffer tris concentrations (0–440 мМ) and sodium chloride content (0–180 мМ). The increase of concentration of buffer or sodium chloride causes the increase of fluorescence intensity by one order, saving the possibility of ratiometric detection of ATP. These results disclose the possibilities of detection of ATP concentration in a wide range of mentioned conditions. The anionic specie of FME is formed in FME–ATP aggregates by the 3-OH proton transfer to basic center of ATP. This specie is responsible for the generation of reporting signal of FME–ATP aggregation, since it forms a reporting long wavelength part of fluorescence excitation spectrum of FME–ATP solutions. Such chemical influence of the tetra-charged anion ATP on FME in the aggregates has electrostatic nature, since it diminishes at the appearance of sodium cations or protons in solvation shell of the aggregate, or at direct protonation of the phosphate groups of ATP.

K e y w o r d s: flavonol, ATP, aggregation, fluorescence spectroscopy.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Kuester E., Traugott G.* Adenosine Triphosphate: Chemical Properties, Biosynthesis and Functions in Cells. -Nova Science Pub. Inc., 2013. -P. 1–231.
2. *Patel A., Malinovska L., Saha S. et al.* ATP as a biological hydrotrope // Science. -2017. -**356**. -P. 753–756.

3. *Zhou Y., Xu Z., Yoon J*. Fluorescent and colorimetric chemosensors for detection of nucleotides, FAD and NADH: highlighted research during 2004–2010 // Chem. Soc. Rev. -2011. -**40**. -P. 2222–2235.
4. *Yushchenko D.A., Vadzyuk O.B., Kosterin* S.O. *et al.* Sensing of adenosine-5'-triphosphate anion in aqueous solutions and mitochondria by a fluorescent 3-hydroxyflavone dye // Analytical Biochemistry. -2007. -**369**. –P. 218–225.
5. *Pivovarenko V.G., Vadzyuk O.B., Kosterin S.O*. Fluorometric detection of adenosine triphosphate with 3-hydroxy-4'-(dimethylamino)flavone in aqueous solutions // J. Fluorescence. -2006. -**16**. -P. 9–15.
6. *Pivovarenko V.G., Bugera O., Humbert N. et al*. A Toolbox of Chromones and Quinolones for Measuring a Wide Range of ATP Concentrations // Chem. Eur. J. -2017. -**49**. -P. 11927–11934.
7. *Butler S.J*. Ratiometric Detection of Adenosine Triphosphate (ATP) in Water and Real-Time Monitoring of Apyrase Activity with a Tripodal Zinc Complex // Chem. Eur. J. -2014. -**20**. -P. 15768–15774.
8. *Kumar A., Prasher P., Singh P.* A fluorescent probe for estimation of adenosine diphosphate and monitoring of glucose metabolism // Org. Biomol. Chem. -2014. -**12**. -P. 3071–3079.
9. *Ojida A., Takashima I., Kohira T. et al.* Turn-On Fluorescence Sensing of Nucleoside Polyphosphates Using a Xanthene-Based Zn(II) Complex Chemosensor Using a Xanthene-Based Zn(II) Complex Chemosensor // J. Amer. Chem. Soc. -2008. -**130**. -P. 12095–12101.
10. *Kurishita Y., Kohira T., Ojida A. et al*. Rational Design of FRET-Based Ratiometric Chemosensors for in Vitro and in Cell Fluorescence Analyses of Nucleoside Polyphosphates // J. Amer. Chem. Soc. -2010. -**132**. -P. 13290–13299.
11. *Ormson S.M., Brown R.G., Vollmer F. et al*. Switching between charge- and proton-transfer emission in the excited state of a substituted 3hydroxyflavone // J. Photochem. Photobiol. A. -1994. -**81**. -P. 65–72.
12. *Dobretsov G.E., Syrejschikova T.I., Smolina N.V*. On mechanisms of fluorescence quenching by water // Biophysics. -2014. -**59**. -P. 183–188.
13. *Бугера О.І., Пивоваренко В.Г.* Утворення агрегатів метоксифлавонолів з АТФ // Укр. хим. журн. -2017. -**83**. -С. 121–128.
14. *Poteau X., Saroja G., Spies C. et al*. The photophysics of some 3-hydroxyflavone derivatives in the presence of protons, alkali metal and alkaline earth cations // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. -2004. -**162**. -P. 431–439.

REFERENCES

1. Kuester E., Traugott G. *Adenosine Triphosphate: Chemical Properties, Biosynthesis and Functions in Cells*. (Nova Science Pub. Inc., 2013).
2. Patel A., Malinovska L., Saha S. Wang J., Alberti S., Krishnan Y., Hyman A. ATP as a biological hydrotrope. *Science*. 2017. **356**: 753.
3. Zhou Y., Xu Z., Yoon J. Fluorescent and colorimetric chemosensors for detection of nucleotides, FAD and NADH: highlighted research during 2004-2010. *Chem. Soc. Rev*. 2011. **40**: 2222.
4. Yushchenko D.A., Vadzyuk O.B., Kosterin S.O., Duportail G., Mely Y., Pivovarenko V.G. Sensing of adenosine-5'-triphosphate anion in aqueous solutions and mitochondria by a fluorescent 3-hydroxyflavone dye. *Analytical Biochemistry.* 2007. **369**: 218.
5. Pivovarenko V.G., Vadzyuk O.B., Kosterin S.O. Fluorometric detection of adenosine triphosphate with 3-hydroxy-4'-(dimethylamino)flavone in aqueous solutions. *J. Fluorescence*. 2006. **16**: 9.
6. Pivovarenko V.G., Bugera O., Humbert N., Klymchenko A., Mely Y. A Toolbox of Chromones and Quinolones for Measuring a Wide Range of ATP Concentrations. *Chem. Eur. J.* 2017. **49**: 11927.
7. Butler S.J. Ratiometric Detection of Adenosine Triphosphate (ATP) in Water and Real-Time Monitoring of Apyrase Activity with a Tripodal Zinc Complex. *Chem. Eur. J.* 2014. **20**: 15768.
8. Kumar A., Prasher P., Singh P. A fluorescent probe for estimation of adenosine diphosphate and monitoring of glucose metabolism. *Org. Biomol. Chem*. 2014. **12**: 3071.
9. Ojida A., Takashima I., Kohira T., Nonaka H., Hamachi I. Turn-On Fluorescence Sensing of Nucleoside Polyphosphates Using a Xanthene-Based Zn(II) Complex Chemosensor Using a Xanthene-Based Zn(II) Complex Chemosensor. *J. Amer. Chem. Soc*. 2008. **130**: 12095.
10. Kurishita Y., Kohira T., Ojida A., Hamachi I. Rational Design of FRET-Based Ratiometric Chemosensors for in Vitro and in Cell Fluorescence Analyses of Nucleoside Polyphosphates. *J. Amer. Chem. Soc*. 2010. **132**: 13290.
11. Ormson, S.M., Brown R.G., Vollmer F., Rettig W. Switching between charge- and proton-transfer emission in the excited state of a substituted 3hydroxyflavone. *J. Photochem. Photobiol. A.* 1994. **81**: 65.
12. Dobretsov G.E., Syrejschikova T.I., Smolina N.V. On mechanisms of fluorescence quenching by water. *Biophysics*. 2014. **59**: 183.
13. Bugera O., Pivovarenko V.G. Aggregate formation of methoxyflavonols with ATP. *Ukr. Chem. J.* 2017. **83**: 121.
14. Poteau X., Saroja G., Spies C., Brown R.G. The photophysics of some 3-hydroxyflavone derivatives in the presence of protons, alkali metal and alkaline earth cations. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*. 2004. **162**: 431.

Надійшла 15.12.2017

УДК 544.6/621.039.542.4

Н.А.Чивирева, И.В.Стоянова, В.П.Антонович*, В.Ф.Зинченко, О.Г.Еремин, Р.Н.Пшеничный

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ АНИОНОВ ФТОРА АНИОНАМИ КИСЛОРОДА НА ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ДИФФУЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ ТРИФТОРИДА ДИСПРОЗИЯ В БЛИЖНЕМ ИК-ДИАПАЗОНЕ

Физико-химический институт им. А.В.Богатского НАН Украины,
Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина
** e-mail: antonovichvp@ukr.net*

Обнаружено влияние замещения фторид-ионов на кислород-ионы во фториде диспрозия на положение, интенсивность и расщепленность полос отражения, относящихся к внутрицентровым 4*f*–4*f*-электронным переходам в ионах Dy^{3+}. По характерным особенностям спектров диффузного отражения (СДО) возможны обнаружение и полуколичественная оценка содержания кислородных примесей в образцах фторидов диспрозия.

К л ю ч е в ы е с л о в а: фториды, оксофториды диспрозия, анионное окружение, спектры диффузного отражения, электронные переходы.

ВВЕДЕНИЕ. Соединения лантанидов находят в последнее время широкое применение в различных областях техники: в оптике, оптоэлектронике [1], твердотельных преобразователях энергии [2]. Для соединений большинства лантанидов в электронных спектрах в широком диапазоне, от ультрафиолетового до ближнего инфракрасного, проявляются характерные полосы, обусловленные 4*f*–4*f*-электронными переходами в ионах Ln^{3+} (Ln – Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Ho, Dy, Er, Tm, Yb). Принято считать, что из-за "заглубленности" 4*f*-подуровней анионное окружение слабо влияет на положение и интенсивность соответствующих пиков в полосах, а также степень расщепленности последних.

Однако установлено [3], что анионный состав и кристаллическая структура соединений лантанидов оказывает определенное влияние на их спектральные характеристики. Нами собран массив данных по спектроскопии диффузного отражения фторидов, оксидов, сульфидов, сульфофторидов лантанидов [4]. Обнаружено, что замещение на менее жесткий анион, образующий связь с лантанидом с меньшей ионностью (например F → S), приводит, как правило, к батохромному сдвигу полос отражения, а также к уменьшению их интенсивности. При этом изменяется и форма полос, и, в том числе, степень их расщепления.

В этом плане представляет интерес изучение влияния на характер спектров 4*f*-4*f*-переходов замещения на ион, слабо отличающийся по своей жесткости (F → O). Поскольку аналогичная проблема нами достаточно подробно рассмотрена в системе Dy_2O_3–Dy_2S_3 [5], в качестве "испытуемого" лантанида был взят ион диспрозия.

Предполагалось, что выявленные особенности спектров ДО могут быть использованы в аналитических целях. Ранее установлено, что по характеристикам спектров ДО (положению, интенсивности, расщепленности полос отражения, соответствующих различным электронным переходам) можно провести идентификацию и дифференциацию оксидов и фторидов; сульфидов, сульфофторидов и оксосульфидов лантанидов; обнаружение разновалентных форм лантанидов Eu(II)/Eu(III), Yb(II)/Yb(III) в различных материалах и Ce(III)/Ce(IV) во фторидных системах [4–6]. Метод СДО позволяет также судить о наличии кислородсодержащих примесей в материалах на основе сульфида цинка, допиро-

© Н.А.Чивирева, И.В.Стоянова, В.П.Антонович, В.Ф.Зинченко, О.Г.Еремин, Р.Н.Пшеничный , 2018

ванных сульфидом диспрозия, и фторида свинца, синтезированных различными методами [5, 7].

Для целей идентификации и обнаружения могут оказаться полезными расчетные количественные параметры спектров ДО. Так, по величине приведенной электронной поляризуемости α (которая зависит от лигандного окружения и коррелирует со смещением определенных полос отражения в спектрах ДО соединений лантанидов) идентифицированы соединения $NdS_{0.5}Cl_2$ и $NdSF_{0.5}Cl_{0.5}$, состав которых подтвержден методами химического анализа [8]. Величина соотношения интенсивностей полос отражения, соответствующих электронным переходам $^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$, $^6F_{11/2}$ и $^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ (параметр $F(R)_{max}/F(R)_{IV}$) в ионе Dy^{3+} менее 4.0–4.2, достоверно указывает на наличие Dy_2O_2S в образцах сульфида цинка, легированных Dy_2S_3 [5].

Показано также, что СДО позволяет полуколичественно оценивать содержание кислородных примесей (в пересчете на Pb_2OF_2) во фториде свинца, форм Eu(II)/Eu(III) в образцах EuF_{3-x} и EuF_{2+x}, Dy(III) и Er(III) в материалах на основе сложных оксидов [7, 9].

Таким образом, очевидна необходимость подбора параметров спектров ДО, которые могут быть использованы для анализа каждой конкретной рассматриваемой системы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Исходным оксидом был торговый препарат Dy_2O_3 марки ДиО-Ж, квалификации ос.ч., прокаленный в воздушной среде при температуре 900 °С в муфельной печи в течение 2 ч. В дальнейшем этот материал использовали при синтезе фторида DyF_3 и оксофторида DyOF.

DyF_3 получен двукратной термообработкой Dy_2O_3 в реакторе из графита спектральной чистоты с помощью NH_4F по схеме:

$$Dy_2O_3 + 6NH_4F \rightarrow 2DyF_3 + 3H_2O\uparrow + 6NH_3\uparrow . \quad (1)$$

Полученный продукт переплавляли в реакторе из спектрально чистого графита в высокочастотной индукционной печи. В дальнейшем часть плавленого образца DyF_3 подвергалась дополнительной термообработке различной продолжительности в муфельной печи на открытом воздухе при 950 °С. Другую часть образца DyF_3 использовали для получения оксофторида состава DyOF. Синтез проводили путем длительного спекания соответствующих количеств Dy_2O_3 и DyF_3 при 1000 °С в шахтной печи в среде инертного газа (He). Перед спеканием исходные компоненты тщательно измельчали в агатовой ступке и прессовали в таблетку.

Также синтезирована серия образцов, полученных прокаливанием различной продолжительности при 950 °С на воздухе тщательно растертых смесей Dy_2O_3 и DyF_3 с различным массовым соотношением компонентов.

Рентгеновский фазовый анализ прокаленных образцов системы Dy_2O_3–DyF_3 выполняли на автоматизированной установке ДРОН-3М с CuK_α-излучением (λ = 0.15418 нм) порошковым методом.

Дифрактограммы регистрировали по схеме Θ-2Θ сканирования с фокусировкой по Брэггу–Брентано в интервале углов от 10 до 90 град с шагом сканирования 0.04–0.05 град и экспозицией в каждой точке 3–5 с. Для расшифровки и идентифицирования дифрактограмм использовали базу данных JCPDS и компьютерные программы X-ray и Match, дополнительно — данные из Crystallography Open Database (COD) (COD inorganic compounds only) [http://www.cristalimpact.com/match/download.htm].

Все образцы — как необработанные, так и прошедшие термообработку — исследованы методом электронной спектроскопии диффузного отражения. Спектры диффузного отражения записывали в координатах $F(R) = f(\lambda)$, $F(R)$ — функция Кубелки–Мунка:

$$F(R) = (1 - R)^2/2R = k/s, \quad (2)$$

где R — относительное отражение образца; k — коэффициент поглощения; s — коэффициент рассеяния.

Использовали спектрофотометр Lambda 9 (Perkin Elmer) со специальной приставкой в кюветах с толщиной слоя исследуемого порошкообразного материала 3 мм относительно образца сравнения (MgO) в интервале длин волн 200–2200 нм. Все материалы растирали в агатовой ступке непосредственно перед записью спектров ДО. Точность калибровки оси длин волн составляла ± 0.2 нм для УФ- и видимого диапа-

Таблица 1

Характеристики спектров диффузного отражения оксида, фторида и оксофторида (DyOF) **диспрозия (III) в ближней ИК-области спектра**

Образец	Электронные переходы											
	$^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ (I)			$^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$; $^6F_{9/2}$ (II)			$^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$; $^6F_{11/2}$ (III)			$^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ (IV)		
	λ^*_{max}, нм	$F(R)$	Z**	λ^*_{max}, нм	$F(R)$	Z	λ^*_{max}, нм	$F(R)$	Z	λ^*_{max}, нм	$F(R)$	Z
Dy_2O_3	885.4	0.059	18.05	1099.0	0.080	12.83	1261.8	1.065	1.00	1678.9	0.087	12.24
DyF_3	907.9	0.804	1.20	1100.1	0.962	1.00	1265.6	0.925	1.04	1711.3	0.713	1.35
DyOF	—	—	—	1082.9	0.31	15.03	1297.1	0.466	1.00	1683.3	0.097	4.80

* В случае расщепленных полос приводятся значения λ_{max} и $F(R)$ для наиболее интенсивного пика; ** Z — параметр $F(R)_{max}/F(R)$.

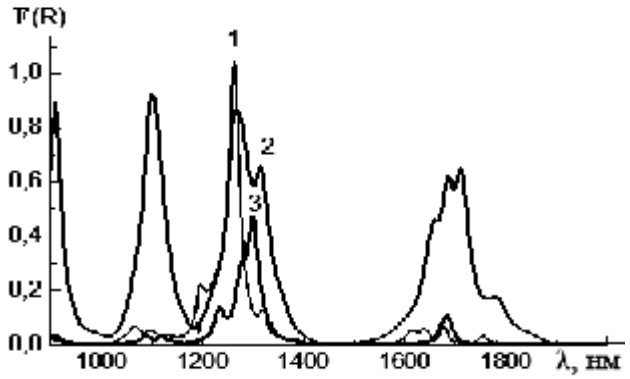


Рис. 1. Спектры диффузного отражения образцов: *1* — Dy_2O_3; *2* — DyF_3; *3* — DyOF.

зона, ± 0.8 нм — для ближнего ИК-диапазона. Воспроизводимость измерений значений длин волн: ± 0.05 нм для УФ- и видимого диапазонов, ± 0.2 нм — для ближнего ИК-диапазона.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В электронных спектрах соединений диспрозия в ближнем ИК-диапазоне наблюдаются 4 полосы, соответствующие 4*f*–4*f*-переходам в ионе Dy^{3+}: $^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ (I); $^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$, $^6F_{9/2}$ (II); $^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$, $^6F_{11/2}$ (III) и $^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ (IV) [10], положение, интенсивность и расщепленность которых зависят от лигандного окружения. В спектрах "реперных" соединений DyF_3, Dy_2O_3 и DyOF (рис. 1) можно отметить некоторые характерные особенности. В спектре оксида диспрозия доминирует полоса III, а все полосы спектра сильно расщеплены; в спектре фторида диспрозия наибольшей интенсивностью обладает полоса II, причем различие в интенсивностях спектральных линий и их расщепленность существенно меньше, чем в случае Dy_2O_3. В спектре DyOF, как и в спектре оксида диспрозия, наибольшую интенсивность имеет полоса III, однако расщепленность полос отражения и различия в их интенсивностях в этом случае меньше. В табл. 1 приведены некоторые параметры спектров ДО перечисленных образцов, в том числе соотношения интенсивностей полос отражения ($F(R)_{max}/F(R)_x$). Величины взяты за вычетом фоновых значений и рассчитаны по рекомендациям авторов работы [10].

Как видно из приведенных данных, в спектрах кислородсодержащих соединений наиболее интенсивной является полоса, соответствующая электронному переходу $^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$, $^6F_{11/2}$ (III), что может быть использовано для идентификации наличия кислородсодержащих примесей в образцах на основе фторидов диспрозия. Из расчетных параметров наиболее характеристичным является параметр $F(R)_{max}/F(R)_{IV}$, существенно разнящийся по величине для фторида, оксофторида (DyOF) и оксида диспрозия.

Методом рентгенофазового анализа образцы Dy_2O_3 и DyF_3 идентифицированы, соответственно, в кубической (пр.гр. $I\alpha3$) и ромбической (пр.гр. *Pnma*) сингониях. В связи с этим можно ожидать существенного влияния не только анионного окружения, но и структуры на характер электронных спектров соединений Dy(III). Образец оксофторида идентифицирован как фа-

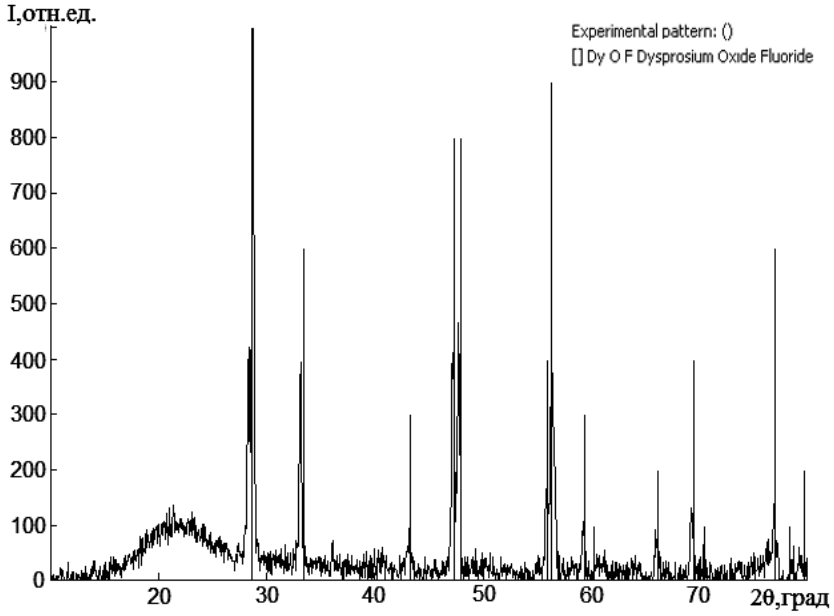


Рис. 2. Фрагмент дифрактограммы образца DyOF.

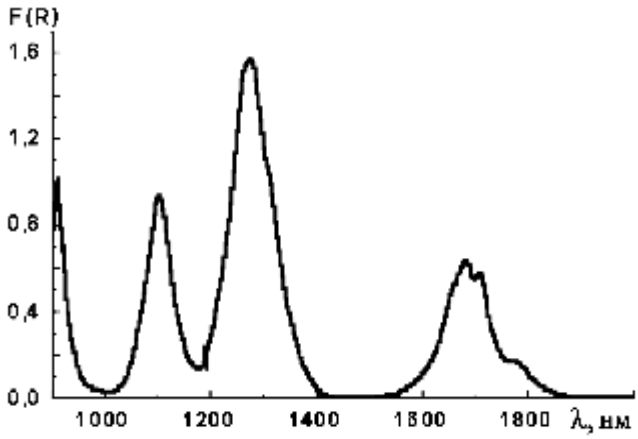


Рис. 3. Спектр диффузного отражения образца DyF_3, прокаленного на воздухе в течение 6 ч.

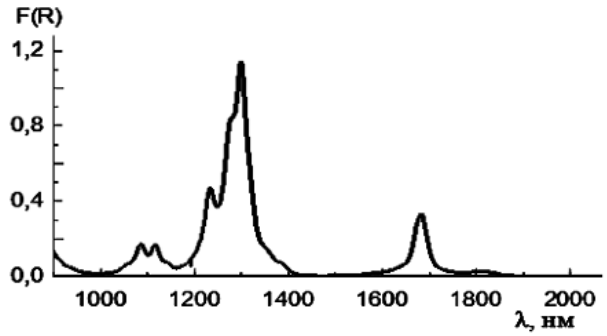


Рис. 4. Спектр диффузного отражения образца $Dy_2O_3 + DyF_3$ (0.2:0.8), прокаленного в течение 6 ч.

за состава DyOF гексагональной сингонии с некоторым искажением параметров решетки (рис. 2). На дифрактограмме фиксируется небольшое "гало", что свидетельствует о наличии некоторого количества рентгеноаморфной компоненты.

При изучении спектров диффузного отражения синтезированных образцов зафиксированы 2 типа спектральных кривых (типичные спектры приведены на рис. 3, 4). У образцов DyF_3, прокаленных на воздухе при 950 °С, и у образцов, полученных прокаливанием смесей Dy_2O_3 и DyF_3 в течение 3 ч, спектральные кривые имеют более "сглаженный" характер по сравнению со спектрами "реперных" веществ. Наиболее интенсивной является полоса III, что свидетельствует о наличии кислородных соединений, а величины $F(R)$ полос I, II, IV по отношению к $F(R)_{III}$ больше, чем у Dy_2O_3 и DyOF. Для образцов, полученных прокаливанием смесей Dy_2O_3 и DyF_3 в течение 6 ч, вид спектра ближе к спектру DyOF с характерным расщеплением наиболее интенсивной полосы III.

Некоторые характеристики спектров ДО синтезированных образцов даны в табл. 2.

Методом РФА (рис. 5) в образце DyF_3 после термообработки обнаружена в заметных количествах дополнительная фаза оксофторида диспрозия неопределенного состава. Скорее всего, она представляет собой смесь твердых растворов оксофторидов: описанного выше DyOF гексагональной и $Dy_4O_3F_6$ тетрагональной сингоний. Следует отметить наличие выраженного "гало", что свидетельствует о наличии значительного количества рентгеноаморфной компоненты (примерно на порядок больше, чем в случае DyOF, если судить по соотношению площадей под "гало" соответствующих дифрактограмм). Возможно, рентгеноаморфная компонента образовалась как раз в результате распада твердых растворов на основе указанных выше оксофторидов, хотя могут быть и другие варианты объяс-

Таблица 2

Характеристики спектров диффузного отражения прокаленного DyF_3 и образцов $Dy_2O_3 + DyF_3$, прокаленных на воздухе в течение 3 и 6 ч

Образец*	Электронные переходы											
	$^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ (I)			$^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$; $^6F_{9/2}$ (II)			$^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$; $^6F_{11/2}$ (III)			$^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ (IV)		
	λ_{max}, нм	$F(R)$	Z**	λ_{max}, нм	$F(R)$	Z	λ_{max}, нм	$F(R)$	Z	λ_{max}, нм	$F(R)$	Z
DyF_3 (3+3 ч)	905.2	0.756	2.32	1098.8	0.990	1.77	1273.8	1.751	1.00	1683.2	0.634	276
Для образцов, прокаленных в течение 3 ч												
Dy_2O_3+DyF_3 (0.2:0.8)	903.4	0.240	3.25	1097.0	0.272	2.89	1277.2	0.782	1.00	1677.2	0.270	2.89
Dy_2O_3+DyF_3 (0.3:0.7)	900.0	0.186	4.23	1095.2	0.198	3.45	1276.8	0.693	1.00	1675.4	0.225	3.07
Dy_2O_3+DyF_3 (0.5:0.5)	896.2	0.138	5.18	1091.4	0.145	4.80	1279.8	0.722	1.00	1676.6	0.233	3.15
Для образцов, прокаленных в течение 6 ч												
Dy_2O_3+DyF_3 (0.2:0.8)	~895	0.154	7.45	1118.8	0.168	6.83	1300	1.148	1.00	1681.3	0.336	3.41
Dy_2O_3+DyF_3 (0.3:0.7)	895	0.084	10.5	1118.8	0.98	9.00	1300	0.882	1.00	1681.3	0.224	3.91
Dy_2O_3+DyF_3 (0.5:0.5)	895	0.056	12.5	1118.8	0.070	10.0	1300	0.700	1.00	1681.3	0.175	4.00

* Приведены массовые соотношения компонентов; ** Z — параметр $F(R)_{max}/F(R)$.

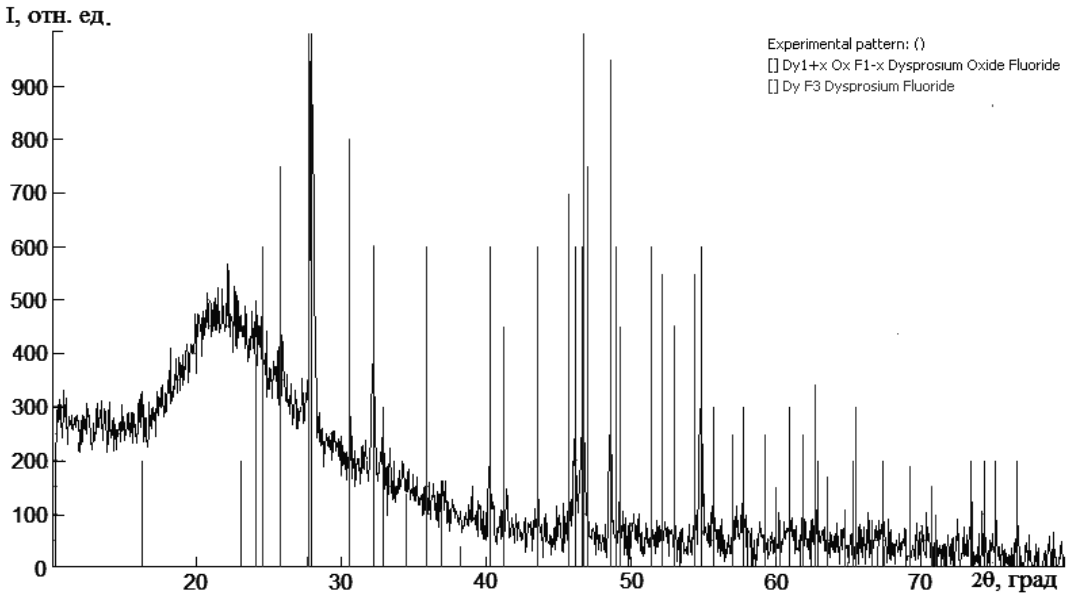


Рис. 5. Фрагмент дифрактограммы образца DyF_3, прокаленного в течение 6 ч.

нения наблюдаемого явления.

Конечно, возникает вопрос об источнике оксофторидов в DyF_3. Небольшие количества их могут присутствовать в DyF_3 как остаточные следы после фторирования. Однако главным источником, видимо, является пирогидролиз DyF_3 под действием влаги, всегда присутствующей в атмосферном воздухе, при термообработке:

$$4DyF_3 + 3H_2O \rightarrow Dy_4O_3F_6 + 3H_2F_2\uparrow; \quad (3)$$

$$Dy_4O_3F_6 + H_2O \rightarrow 4DyOF + H_2F_2\uparrow. \quad (4)$$

Как указывают авторы работы [11], при 950 °С пирогидролиз DyF_3 в воздушной среде про-

хот преимущественно до стадии образования оксофторидов (в основном DyOF). Поэтому оксофторид состава DyOF при данной температуре оказывается весьма устойчивым, хотя в определенной степени возможен дальнейший процесс пирогидролиза:

$$2DyOF + H_2O \longrightarrow Dy_2O_3 + H_2F_2\uparrow. \quad (5)$$

Действительно, по данным тех же авторов, при более высоких температурах пирогидролиз протекает до конечного продукта, то есть Dy_2O_3.

Интересно отметить, что электронные спектры, аналогичные спектрам рассматриваемых образцов, характерны для объектов, представляющих собой сложные оксиды, допированные Dy^{3+}. Так, спектры поглощения свинцово-боратных ($PbO–B_2O_3$) и висмутборатных ($Bi_2O_3–B_2O_3$) стекол, допированных Dy_2O_3, в интервале длин волн 800–1800 нм близки по характеристикам к "сглаженным" спектрам описанных выше образцов [12]. "Сглаженность" спектральных линий может быть обусловлена большей симметрией лигандного (в сложнооксидных системах разного типа преимущественно кислородного) окружения иона Dy^{3+} по сравнению с соединениями Dy_2O_3, DyF_3 и DyOF. Данные о спектрах ДО образцов $Dy_2O_3–DyF_3$ (6 ч), приведенные в табл. 2 и на рис. 4, свидетельствуют о том, что характер спектров обусловлен наличием в образцах оксофторида DyOF, что подтверждается данными РФА.

В образцах системы $Dy_2O_3–DyF_3$ (3 ч) также обнаружены фазы DyF_3 и оксофторида диспрозия неопределенного состава. По-видимому, при выбранных условиях синтеза на первом этапе (3 ч) образуется смесь оксофторидов диспрозия, а при дальнейшем прокаливании все формы $Dy_xO_yF_z$ переходят в DyOF согласно суммарной реакции:

$$Dy_2O_3 + DyF_3 \longrightarrow 3DyOF. \quad (6)$$

Представлял интерес поиск параметров спектров ДО, позволяющих количественно оценивать содержания кислородных примесей в образцах на основе простых и сложных фторидов диспрозия. Анализ полученных данных показал, что для образцов с разным характером спектральных кривых нужно использовать различные параметры. В спектрах, имеющих тот же характер, что и спектр DyOF, с содержанием оксофторида диспрозия коррелирует величина $F(R)$ полосы III. Уравнение градуировочного графика имеет вид:

$$y = –0.0092x + 1.3945 \quad (R^2 = 0.9641), \quad (7)$$

где y — $F(R)_{III}$, а x — C_{DyOF}, % мас., рассчитанное по исходным содержаниям Dy_2O_3 и DyF_3.

Для "сглаженных" спектров более подходящим оказался параметр $F(R)_{max}/F(R)_{II}$. Уравнение градуировочной кривой:

$$y = 0.0474x + 1.1544 \quad (R^2 = 0.9876), \quad (8)$$

где y — $F(R)_{max}/F(R)_{II}$ для образцов с различным содержанием оксофторида диспрозия, а x — содержание оксофторида, % мас. в пересчете на DyOF.

По уравнению (8) рассчитывали содержание DyOF в образце DyF_3, прокаленном на воздухе при температуре 950 °С (табл.2), которое составило 14.86 % мас.

Для проверки правильности определения проводили химический анализ данного образца. После жесткого кислотного вскрытия комплексонометрически было установлено содержание общего диспрозия, которое составило (75.20 ± 0.35) % мас. ($S_r = 0.003$) — больше расчетного для DyF_3, что подтверждает наличие в образце оксофторида. Путем простых расчетов было выведено уравнение, устанавливающее зависимость между содержанием DyOF и общим содержанием диспрозия:

$$y = 12.121x – 897.33, \quad (9)$$

где y — C_{DyOF}, % мас., а x — $C_{Dyобщ}$, % мас.

По экспериментально найденному значению $C_{Dy\ общ}$ рассчитано содержание DyOF в образце — 14.15 % мас., что указывает на возможность использования спектров ДО для экспрессной неразрушающей оценки содержания оксофторидов (в пересчете на DyOF) в системах $DyF_3(Dy_xO_yF_z)$.

ВЫВОДЫ. Установлено, что замещение ионов F^- на O^{2-} во фториде диспрозия оказывает существенное влияние на характер, положение и интенсивность полос диффузного отражения, а также на их соотношения в ближнем ИК-диапазоне спектра, что позволяет проводить качественную идентификацию образцов соедине-

ний и экспрессную оценку содержания оксофторидов диспрозия в образцах.

ВПЛИВ ЗАМІЩЕННЯ АНІОНІВ ФЛУОРУ АНІОНАМИ ОКСИГЕНУ НА ЕЛЕКТРОННІ СПЕКТРИ ДИФУЗНОГО ВІДБИТТЯ ТРИФТОРИДУ ДИСПРОЗІЮ У БЛИЖНЬОМУ ІЧ-ДІПАЗОНІ

Н.О.Чивирева, І.В.Стоянова, В.П.Антонович*, В.Ф.Зінченко, О.Г.Єрьомін, Р.М.Пшеничний

Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського НАН України, Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна
** e-mail: antonovichvp@ukr.net*

Виявлено вплив заміщення фторид-іонів на оксиген у фториді диспрозію на положення, інтенсивність та розщепленість смуг поглинання, що відносяться до внутрішньоцентрових *4f–4f*-електронних переходів у іонах Dy^{3+}. Найбільше зміна аніонного оточення позначається на інтенсивності піків, що дозволяє застосовувати електронну спектроскопію дифузного відбиття у ближньому ІЧ-діапазоні спектру для визначення вмісту оксигену у сполуці.

К л ю ч о в і с л о в а: фториди, оксофториди диспрозію, аніонне оточення, спектри дифузного відбиття, електронні переходи.

THE EFFECT OF SUBSTITUTION OF FLUORIDE ANIONS FOR OXIDE ANIONS ON ELECTRONIC SPECTRA OF DIFFUSE REFLECTANCE OF DYSPROSIUM TRIFLUORIDE IN A NEAR IR RANGE

N.A.Chivireva, I.V.Stoianova, V.P.Antonovich*, V.F.Zinchenko, O.G.Eriomin, R.N.Pshenychnyi

O.V. Bogatsky Physico&Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, 86 Lustdorfska doroga, Odessa, 65080, Ukraine
** e-mail: antonovichvp@ukr.net*

Substitution of fluoride – ions for oxide – ions in Dysprosium tri-fluoride with formation of oxy-fluoride phases of various structures and composition is studied with the methods of x-ray diffraction analysis and of electronic spectroscopy of diffuse reflectance in a near IR range of a spectrum. Influence of the anionic environment change in DyF_3 with transfer to DyOF and, further, to Dy_2O_3 on the position, intensity and depletion of the bands of absorption concerning intra-center 4*f*-4*f* electronic transitions in Dy^{3+} — ions is revealed. The spectra of diffuse reflectance of Dysprosium oxy-fluoride have more smoothed shapes compared to those for initial compounds, DyF_3 and Dy_2O_3, which is caused, presumably, by more tiny sizes of the crystals of oxy-fluoride. The equations of linear dependences for spectral parameters upon the content of Dysprosium oxy-fluoride were proposed, and their correctness was confirmed by the direct chemical analysis. So the greatest influence of anionic substitution in DyF_3 causes on the intensity of some peaks in diffuse reflectance spectra that make possible applying electronic spec- troscopy of diffuse reflectance in a near IR range of a spectrum to definition or estimation of the content of oxygen-containing phases in the systems.

K e y w o r d s: Dysprosium tri-fluoride, oxy-fluorides, electronic spectra of diffuse reflectance, an anionic environment, intensity of the peaks.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Абильсиитов Г.А., Голубев В.С., Гонтарь В.Г. и др.* Технологические лазеры. Справочник / Под общ. ред. Г.А.Абильсиитова. -М.: Машиностроение, 1991. -Т. 2.
2. *Портной К.И., Тимофеева Н.И.* Кислородные соединения редкоземельных элементов. Справочное изд. -М.: Металлургия, 1986.
3. *Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф.* Оптические спектры переходных металлов в кристаллах. -М.: Наука, 1976.
4. *Antonovich V.P., Stoyanova I.V., Chivireva N.A. et al.* Identification and quantitative determination of some inorganic lanthanide compounds by diffuse reflectance spectroscopy // J. Anal. Chem. -2007. -**62**, № 3. -С. 238–244.
5. *Чивирева Н.А., Стоянова И.В., Зинченко В.Ф. и др.* Выбор параметров спектров диффузного отражения для идентификации кислородсодержащих примесей и степени взаимодействия в системах $ZnS(ZnO)–Dy_2S_3$ // Методы и объекты хим. анализа. -2015. -**10**, № 1. -С. 11–17.
6. *Стоянова И.В., Чивирева Н.А., Стоянов А.О. и др.* Некоторые возможности вещественного анализа функциональных материалов на основе фторидов РЗЭ // Методы и объекты хим. анализа. -2011. -**6**, № 3. -С. 149–158.
7. *Стоянова И.В., Чивирева Н.А., Еремин О.Г. и др.* Оценка содержания оксидных примесей во фториде свинца(II) методом спектроскопии диффузного отражения // Укр. хим. журн. -2016. -**82**, № 1. -С. 22–26.
8. *Чивирева Н.А., Антонович В.П., Тимухин Е.В. и др.* Приведенная поляризуемость анионов как фактор, характеризующий смещение полос в 4*f*-спектрах диффузного отражения неорганических соединений лантанидов // Там же. -2007. -**73**, № 6. -С. 67–71.

9. *Стоянова И.В., Чивирева Н.А., Антонович В.П. и др*. Возможности спектроскопии диффузного отражения для количественного определения некоторых лантанидов в оксидных и фторидных материалах // Вісн. Харк. націон. ун-ту. -2008. -№ 820. -Хімія. Вип.16 (39). -С. 131–135.
10. *Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтюкова С.В*. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. -Киев: Наук. думка, 1989.
11. *Yonezawa S., Kim J.-H., Takashima M.* Pyrohydrolysis of rare-earth trifluorides in moist air // Solid State Sciences. -2002. -**4**, № 11–12. -P. 1481–1485.
12. *Stewart K.* Ferrell Effects of metal and semiconducting nanoparticles on the fluorescence and optical band of Dy^{3+} doped lead borate and bismuth borate glasses. Faculty of the Department of Physics Western Illinois University June 2015 for the Degree master of Science. https://w.w.w.researchgate.net/publication/282735230

REFERENSES

1. Abil'siitov G.A., Golubev V.S., Gontar' V.G., Gorokhov Iu.A., Kolpakov A.A., Maiorov V.S., Novitskiy L.A., Rukhman G.I., Safonov A.N., Sumerin V.V., Iakunin V.P. *Technological lasers.* Spravochnik. Ed. G.A.Abil'siitova (Moscow: Mashinostroienie, 1991. T. 2). [in Russian].
2. Portnoi K.I., Timofeeva N.I. *Oxygen compounds of rare earth elements.* Spravochnoe izd. (Moscow: Metallurgiya, 1986). [in Russian].
3. Sviridov D.T., Sviridova R.K., Smirnov Yu.F. *Optical spectra of transition metals in crystals.* (Moscow: Nauka, 1976). [in Russian].
4. Antonovich V.P., Stoyanova I.V., Chivireva N.A., Timukhin Ie.V., Zinchenko V.F., Efryushina N.P. Identification and quantitative determination of some inorganic lanthanide compounds by diffuse reflectance spectroscopy. *J. Anal. Chem.* 2007. **62** (3): 238.
5. Chivireva N.A., Stoyanova I.V., Zinchenko V.F., Stoyanov A.O., Magunov I.R., Mazur O.S., Antonovich V.P. Selecting of the Diffuse Reflectance Spectra Parameters for Identification of Oxygen Containing Admixtures and the Degree of Interaction in ZnS(ZnO)—Dy_2S_3 Systems. *Metody i ob'ekty khim. analiza*. 2015. **10**(1): 11. [in Russian].
6. Stoyanova I.V., Chivireva N.A., Stoyanov A.O., Zinchenko V.F., Timukhin E.V., Antonovich V.P. Some possibilities of the speciation analysis of functional materials on the basis of rare-earth fluorides. *Metody i ob'ekty khim. analiza*. 2011. **6**(3): 149. [in Russian].
7. Stoyanova I.V., Chivireva N.A., Eremin O.G., Zinchenko V.F., Antonovich V.P. Estimation of oxide admixtures contents in lead(II) fluoride by diffuse reflectance spectroscopy method. Ukr. Khim. Zhurn. *(Ukrainian Chemistry Journal).* 2016. **82**(1): 22. [in Russian].
8. Chivireva N.A., Antonovich V.P., Timukhin E.V., Zinchenko V.F., Meshkova S.B., Stoyanova I.V. Reduced polarizability of anions as a factor characterising the shift of bands in 4*f*-diffuse reflectance spectra of lanthanide inorganic compounds. Ukr. Khim. Zhurn. (*Ukrainian Chemistry Journal).* 2007. **73**(6): 67. [in Russian].
9. Stoyanova I.V., Chivireva N.A., Antonovich V.P., Timukhin E.V., Levshov S.M., Stoyanov A.O. Capabilities of diffusereflectance spectroscopy for qualitative determination of some lanthanides in oxide and fluoride materials. *Visn. Khark. nats. un-tu*. 2008. **820**. Khimiya. **16**(39): 131. [in Russian].
10. Poluektov N.S., Kononenko L.I., Efryushina N.P., Bel'tyukova S.V. *Spectrophotometric and luminescent methods for determination of lanthanides*. (Kiev: Naukova dumka, 1989). [in Russian].
11. Yonezawa S., Kim J.-H., Takashima M. Pyrohydrolysis of rare-earth trifluorides in moist air. *Solid State Sciences*. 2002. **4**(11–12): 1481.
12. Stewart K. Ferrell. Effects of metal and semiconducting nanoparticles on the fluorescence and optical band of Dy^{3+} doped lead borate and bismuth borate glasses. Faculty of the Department of Physics Western Illinois University June 2015 for the Degree master of Science. https://w.w.w.researchgate.net/publication/282735230

Поступила 31.01.2018

УДК 544.6:57

В.О.Смілик*, С.С.Фоманюк, І.А.Русецький, Г.Я.Колбасов

ОПТИЧНІ ТА ФОТОЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК НА ОСНОВІ НАНОТРУБОК TiO_2 ТА $BiVO_4$

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна
** e-mail: VitaliySmilyk@i.ua*

Методом іонного нашарування на титановій підкладці з шаром нанотрубок (NT) TiO_2 отримано плівки $BiVO_4$. Аналіз спектральних характеристик фотоелектродів показав, що співвідношення товщин шарів NT—TiO_2 та $BiVO_4$ впливає на величину квантового виходу струму для фотоелектродів. Встановлено, що в плівках з товщиною NT—TiO_2 ~ 600 нм та $BiVO_4$ до 2—3 мкм УФ-складова квантового виходу фотоструму зменшується, а вклад видимого світла збільшується.

К л ю ч о в і с л о в а: плівки NT—TiO_2/$BiVO_4$, фотоелектрохімічні властивості, оптичні спектральні характеристики.

ВСТУП. Для перетворення сонячної енергії в електричну перспективними та простими в отриманні матеріалами є TiO_2 і $BiVO_4$ [1, 2]. На відміну від халькогенідів та деяких оксидів ванадат вісмуту ($BiVO_4$) є більш вигідним матеріалом, оскільки ці сполуки містять кадмій та свинець. Крім того, існує гостра необхідність підвищення стабільності напівпровідникових сенсибілізаторів на основі широко використовуваних сульфіду та селеніду кадмію [3]. Ванадат вісмуту останнім часом привертає все більше уваги дослідників як фоточутливий матеріал завдяки тому, що він є прямозонним напівпровідником з високим поглинанням світла у видимій області сонячного спектру. Для моноклінної фази $BiVO_4$ ширина забороненої зони складає приблизно 2.4—2.5 еВ, що зумовлює перспективність застосування $BiVO_4$ у фотокаталітичному розкладанні органічних забруднюючих речовин і фотоелектричного каталітичного виділення O_2 і H_2 [4]. $BiVO_4$, як сенсибілізатор, нанесений на наночастки TiO_2, дозволяє збільшити в 30 раз густину фотоструму TiO_2 і на 30 % — фотонапругу в комірці з платиновим електродом в полійодидному електроліті [3]. Квантовий вихід таких матеріалів має відносно високі значення, тобто більше ніж 30 % у діапазоні довгих хвиль 350—450 нм, що значно вище в порівнянні з чистим TiO_2.

У даній роботі плівки $BiVO_4$ отримували простим та доступним методом іонного нашарування. Цей метод є перспективним, оскільки дозволяє отримувати напівпровідники заданого хімічного складу шляхом варіювання складу електроліту та умовами синтезу.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Методом електрохімічного анодування титанової фольги (ВТ1-0) при напрузі 35 В протягом 4 та 0.5 год у розчині на основі 95 %-го гліцерину та 5 %-го розчину 0.06 М NH_4F були отримані плівки нанотрубок NT—TiO_2, товщина яких 2 і 0.5 мкм відповідно. Гетероструктуру TiO_2 з $BiVO_4$ формували методом іонного нашарування з розчинів на основі 5 моль/л $Bi(NO_3)_3$, 1 моль/л HNO_3 та 5 моль/л NH_4VO_4. Ці плівки були термічно оброблені при 500 °С в печі SNOL 7,2 (Utenos, Lithuania) на повітрі. Анодування та електрохімічні вимірювання проводили на потенціостаті P-8s (Elins, Russia). Оптичні характеристики визначали за допомогою спектрофотометру Perkin Elmer UV/VIS Lambda 35. Структуру плівок досліджували методом рентгенофазового аналізу на дифрактометрі ДРОН-2. Товщину плівок вимірювали методом

© В.О.Смілик, С.С.Фоманюк, І.А.Русецький, Г.Я.Колбасов , 2018

скануючої електронної мікроскопії з елементним аналізом товщини плівки по кисню на мікроскопі EVO 50 XVP, квантовий вихід фотоелектрохімічного струму (η) — за допомогою монохроматору МДР-2 та ксенонової лампи ДКСШ-500. Установку і методику для вимірювання η описано в роботі [6].

Формування плівки NT–TiO_2/$BiVO_4$ в процесі іонного нашарування на поверхні NT–TiO_2 відбувається за рахунок реакції

$$Bi(NO_3)_3 + NH_4VO_4 = BiVO_4 + NH_4NO_3.$$

Пориста поверхня NT–TiO_2 забезпечує адгезію шару $BiVO_4$ на титані. Порівняння спектрів поглинання (рис. 1, *а*) плівок NT–TiO_2 та $BiVO_4$ зі спектрами квантового виходу фотоструму на рис. 2, *а* показало, що в області поглинання при λ_{max} 420–450 нм спостерігається пік фотоструму, який відповідає фотоструму $BiVO_4$. Залежності квантового виходу та коефіцієнту поглинання від довжини хвилі в координатах

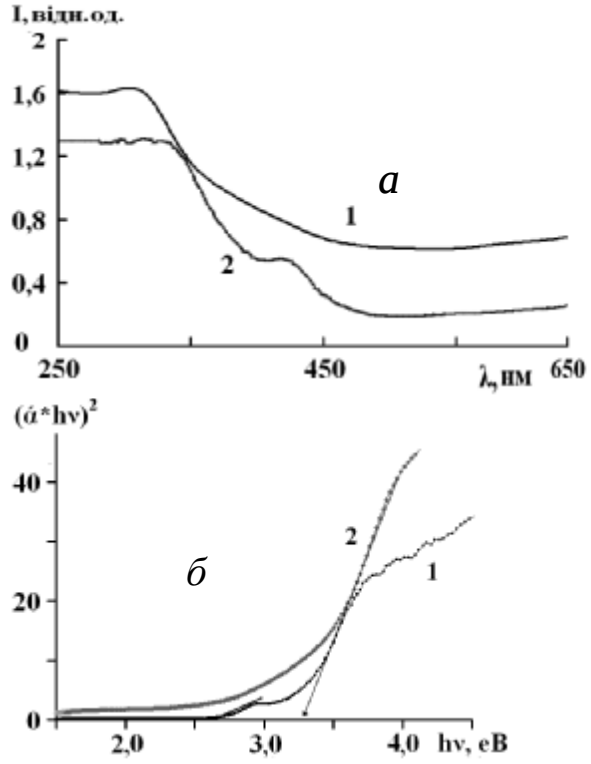


Рис. 1. Оптичні спектральні характеристики плівок TiO_2 (*1*) та TiO_2 (500 нм)/$BiVO_4$ (2 мкм) (*2*): *а* — інтенсивність поглинання світла; *б* — спектри поглинання світла.

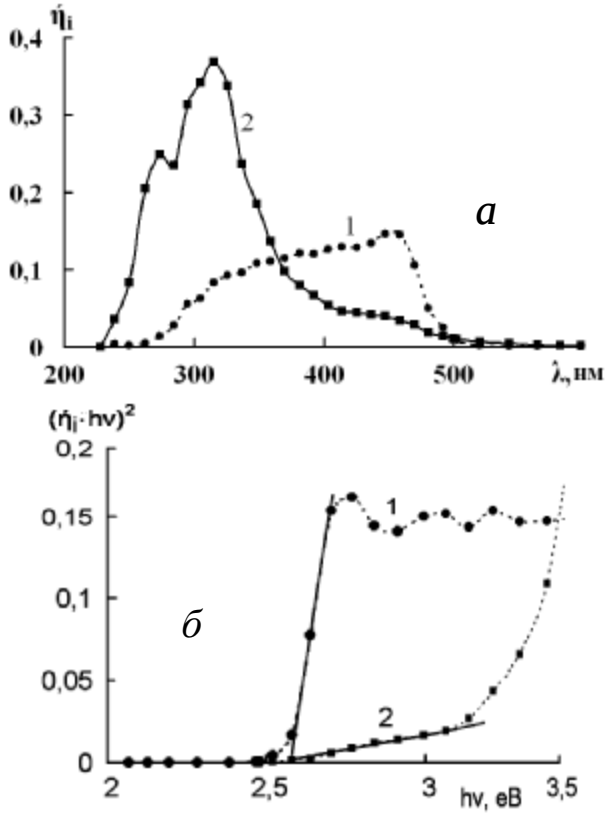


Рис. 2. Спектри квантового виходу фотоструму в координатах $\eta_i(\lambda)$ (*а*) та $((\eta_i \cdot h\nu)^2)/h\nu)$ (*б*) для зразків: *1* — TiO_2 (500 нм)/$BiVO_4$ (2 мкм); *2* — TiO_2 (3 мкм)/$BiVO_4$ (1 мкм).

$(\acute{\eta}_i \cdot h\nu)^2$ та $(\acute{\alpha} \cdot h\nu)^2$ від $h\nu$ для прямих переходів (рис. 2, *б* і 1, *б*) дає змогу оцінити ширину забороненої зони $BiVO_4$ по дотичним до осі абсцис на прямолінійній ділянці [7].

Зі спектрів поглинання (рис. 1) та квантового виходу фотоструму (рис. 2) випливає, що вклад у фотострум отриманих гетероструктур NT–TiO_2/$BiVO_4$ обох компонентів залежить від товщини їх плівок. Методом скануючої мікроскопії з елементним аналізом товщини плівки по кисню (рис. 3, *а*, *б*) для товстої плівки TiO_2 було визначено, що оптимальна товщина плівок TiO_2 не повинна перевищувати ~600 нм. Аналіз рентгенограми порошків, отриманих з плівок ванадату вісмуту після термообробки при 500 °С, показав, що вони складаються переважно з моноклінного $BiVO_4$ (рис. 4).

При товщинах NT–TiO_2 ~3 мкм, а $BiVO_4$ — до 1 мкм (рис. 2, *а*) квантовий вихід фото-

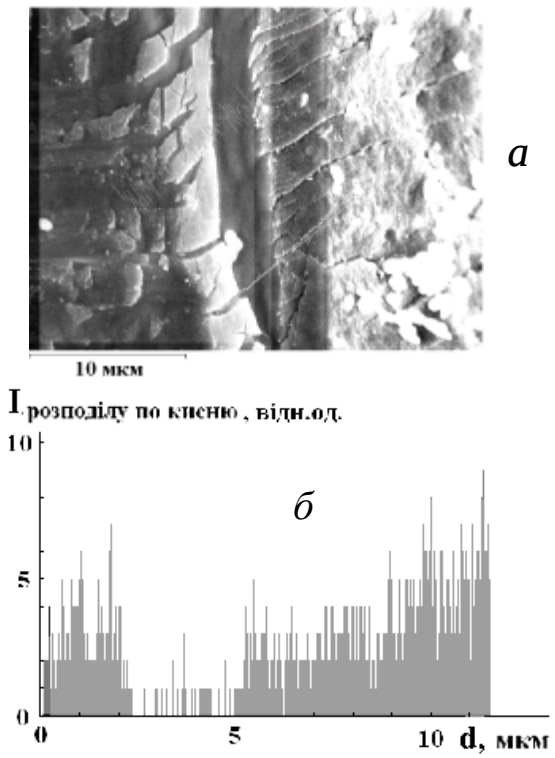


Рис. 3. Скануюча електронна мікроскопія (*а*) з елементним аналізом кисню по товщині сколу зразка плівки NT–TiO_2/$BiVO_4$ на титановій підкладці (*б*).

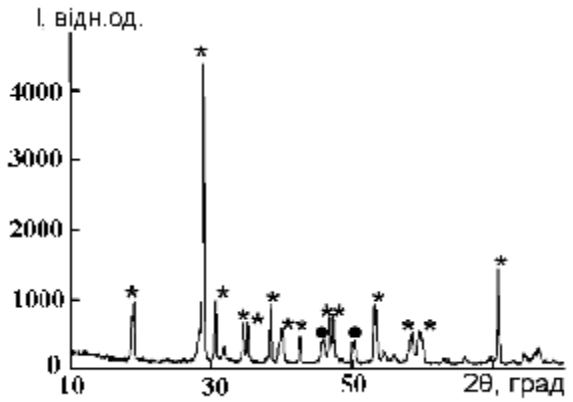


Рис. 4. Рентгенограма порошка з плівок $BiVO_4$, оброблених при температурі 500 °С: * – структура моноклінного $BiVO_4$; ● – тетрагонального $BiVO_4$.

струму $BiVO_4$ у видимій області зменшується, а в NT–TiO_2 в області УФ-світла зростає (рис. 2, *а*, крива 2). На зразках плівок TiO_2/$BiVO_4$ з меншою товщиною шару NT–TiO_2 спостерігається підвищення квантового виходу фотоструму у видимій ділянці спектру (рис. 2, *а*, крива *1*) та зменшення УФ-складової фотоструму. Оптимальною також має бути товщина шару $BiVO_4$ — не перевищувати 3 мкм. При таких товщинах плівка $BiVO_4$ рівномірно тримається на поверхні, не тріскається та не осипається. Таким чином, регулюванням товщини шару нанотрубок TiO_2 та товщини $BiVO_4$ на його поверхні можна підвищити квантовий вихід фотоелектродів у видимій або УФ-ділянці спектру.

Аналіз оптичних спектральних характеристик зразків $BiVO_4$ показав, що для них характерні прямі переходи з шириною забороненої зони приблизно до 2.6 еВ. Як видно з рис. 1, *б*, дотична до осі абсцис свідчить, що ширина забороненої зони $BiVO_4$ становить ~2.6, а NT–TiO_2 — ~3.4 еВ. Гетероструктурам з товстими плівками NT–TiO_2 притаманне підвищення величини квантового виходу фотоструму в УФ-області (рис. 2, *б*, крива *1*), де для TiO_2 вище значення коефіцієнту поглинання (рис. 1, *а*). Для гетероструктур, де на плівки NT–TiO_2 товщиною ~600 нм нанесено шар $BiVO_4$ товщиною до 2 мкм, спостерігається підвищення квантового виходу фотоструму (рис. 2, *б*, крива *2*) у ділянці спектру смуги поглинання $BiVO_4$ (рис. 1, *а*). Таким чином, для отримання оптимальних характеристик фотоструму на основі плівок NT–TiO_2/$BiVO_4$ необхідно регулювати товщини шарів NT–TiO_2 та $BiVO_4$.

ВИСНОВКИ. Фотоелектрохімічні та оптичні дослідження електродів NT–TiO_2/$BiVO_4$ показали, що застосування методики іонного нашарування на NT–TiO_2 шару $BiVO_4$ сприяє фотосенсибілізації TiO_2 до видимої ділянки спектру. Згідно з аналізом спектральних характеристик фотоелектродів, співвідношення товщин шарів NT–TiO_2 та $BiVO_4$ в плівках NT–TiO_2/$BiVO_4$, у залежності від умов синтезу, впливають на величину квантового виходу фотоелектродів. Було встановлено, що при синтезі для отримання оптимальних характеристик фотоанодів на основі плівок NT–TiO_2/$BiVO_4$ потрібно використовувати плівки NT–TiO_2 товщиною до 600 нм та $BiVO_4$ — до 2–3 мкм. При таких умовах УФ-складова квантового виходу фотоструму фотоелектродів зменшується, а вклад видимого світла збільшується.

ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ НАНОТРУБОК TiO_2 И $BiVO_4$

В.О.Смилык, С.С.Фоманюк, И.А.Русецкий, Г.Я.Колбасов

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина
** e-mail: VitaliySmilyk@i.ua*

Методом ионного наслоения на титановой подложке со слоем нанотрубок (NT) TiO_2 получены пленки $BiVO_4$. Анализ спектральных характеристик фотоэлектродов показал, что соотношение толщин слоев NT─TiO_2 и $BiVO_4$ влияет на величину квантового выхода фототока фотоэлектродов. Установлено, что УФ-составляющая квантового выхода фототока уменьшается, а вклад видимого света увеличивается в пленках с толщиной NT─TiO_2 ~600 нм и $BiVO_4$ — до 2─3 мкм.

К л ю ч е в ы е с л о в а: пленки NT─TiO_2/$BiVO_4$, фотоэлектрохимические свойства, оптические спектральные характеристики.

OPTICAL AND PHOTOELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF THE FILMS BASED ON TiO_2 NANOTUBES AND $BiVO_4$

V.O.Smilyk*, S.S.Fomanyuk, I.A.Rusetsky, G.Ya.Kolbasov

V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine
** e-mail: VitaliySmilyk@i.ua*

The ionic stratification method on a titanium substrate with a layer of TiO_2 nanotubes (NT) produced $BiVO_4$ films. The porous surface of NT─TiO_2 provides adhesion to the $BiVO_4$ layer on titanium. X-ray analysis of powders, obtained from vanadium bismuth films after heat treatment at 500 °C, showed that they consist mainly of monoclinic $BiVO_4$. For the monoclinic phase of $BiVO_4$, the band gap is approximately 2.4─2.5 eV, making $BiVO_4$ promising for use in photocatalytic decomposition of organic pollutants and photoelectric catalytic evolution of O_2 and H_2. Photoelectrochemical and optical studies of NT─TiO_2/$BiVO_4$ electrodes showed that application of the ion stratification method on the NT─TiO_2 /$BiVO_4$ layer contributes to the TiO_2 photosensitization to the visible portion of spectrum. The comparison of absorption spectra of NT─TiO_2 and $BiVO_4$ films with spectra of the photocurrent quantum yield has shown that in the absorption region at λ_{max} = 420─450 nm, a photocurrent peak corresponding to the photovoltage $BiVO_4$ is observed. From the absorption spectra and the quantum yield of the photocurrent, it is determined that the contribution to the photocurrent obtained from the heterostructures NT─TiO_2/$BiVO_4$ of both components depends on the thickness of their films. An analysis of the NT─TiO_2/ $BiVO_4$ spectral characteristics showed that the ratio of NT─TiO_2 and $BiVO_4$ layers thickness influences the magnitude of the quantum current yield for such photoelectrodes. It was found that when synthesizing NT─TiO_2/$BiVO_4$ films for optimum performance of photoanodes it is necessary to use NT─TiO_2 films up to 600 nm thick and $BiVO_4$ films up to 2─3 microns. Under such conditions, the UV component of the photocurrent quantum yield of photoelectrodes decreases, and the contribution of visible light increases. Thus, by controlling the thickness of the TiO_2 nanotubes layer and the thickness of $BiVO_4$ on its surface, it is possible to increase the quantum yield of photoelectrodes in the visible or UV region of the spectrum.

K e y w o r d s: NT─TiO_2/$BiVO_4$ films, photoelectrochemical properties, optical spectral characteristics.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Resasco J., Zhang H., Kornienko N. et al*. TiO_2/$BiVO_4$ Nanowire Heterostructure Photoanodes Based on Type II Band Alignment // ACS Central Science. -2016. -**2**. -P. 80–88.
2. *Gan J., Lu X., Tong Y.* Towards Highly Efficient Photoanodes: Boosting Sunlight-Driven Semiconductor Nanomaterials for Water Oxidation // Nanoscale. -2014. -**16**. -P. 7142–7164.
3. *Yi Li, Jun Zhu, Hui Chu et al*. $BiVO_4$ Semiconductor Sensitized Solar Cells // Science China Chemistry. -2014. -**9**. -P. 1489–1493.
4. *Brack P., Sagu J. S., Peiris T. A. et al*. Aerosol-Assisted CVD of Bismuth Vanadate Thin Films and Their Photoelectrochemical Properties // Chemical Vapor Deposition. -2014. -**20**. -P. 1–5.
5. *Zhang J., Luo W., Li W. et al*. Dye-Free Photoelectrochemical Solar Cell Based on $BiVO_4$ with a Long Lifetime of Photogenerated Carriers // Electrochemistry Communications. -2012. -**22**. -P. 49–52.
6. *Kuzminskii Ye.V., Kolbasov G.Ya*. Electrochemical Systems for Converting Solar Energy // Sol. Energ. Mater. & Sol. cells. -1999. -**56**. –P. 93–115.
7. *Pleskov Yu.V., Gurevich Yu.Ya.* Semiconductor Photoelectrochemistry. -New York; London: Consultants Bureau, 1986.

REFERENCES

1. Resasco J., Zhang H., Kornienko N., Becknell N., Lee H., Guo J., Briseno A. L., and Yang P.. $TiO_2/BiVO_4$ Nanowire Heterostructure Photoanodes Based on Type II Band Alignment. *ACS Central Science*. 2016. **2**: 80.
2. Gan J., Lu X., Tong Y. Towards Highly Efficient Photoanodes: Boosting Sunlight-Driven Semiconductor Nanomaterials for Water Oxidation. *Nanoscale*. 2014. **16**: 7142.
3. Yi Li, Jun Zhu, Hui Chu, Junfeng Wei, Feng Liu, Mei Lv, Junwang Tang, Bing Zhang, Jianxi Yao, Zhipeng Huo, Linhua Hu & Songyuan Dai. $BiVO_4$ Semiconductor Sensitized Solar Cells. *Science China Chemistry*. 2014. **9**: 1489.
4. Brack P., Sagu J. S., Peiris T. A., McInnes A., Senili M., Wijayantha K. G., Marken F., and Selli E. Aerosol-Assisted CVD of Bismuth Vanadate Thin Films and Their Photoelectrochemical Properties. *Chemical Vapor Deposition*. 2014. **20**: 4.
5. Jiyuan Zhang, Wenjun Luo, Wei Li, Xin Zhao, Guogang Xue, Tao Yu, Chunfeng Zhang, Min Xiao, Zhaosheng Li, Zhigang Zou. A Dye-Free Photoelectrochemical Solar Cell Based on $BiVO_4$ with a Long Lifetime of Photogenerated Carriers. *Electrochemistry Communications*. 2012. **22**: 49.
6. Kuzminskii Ye.V., Kolbasov G.Ya. Electrochemical Systems for Converting Solar Energy. *Sol. Energ. Mater. & Sol. cells*. 1999. **56**: 93.
7. Pleskov Yu.V., Gurevich Yu.Ya. *Semiconductor Photoelectrochemistry*. (New York/London: Consultants Bureau, 1986).

Надійшла 20.01.2018

УДК 621.355

С.М.Мальований, В.А.Галагуз, Е.В.Панов*, О.О.Генкіна

РІДКОФАЗНИЙ СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛІВ MoO_2 ТА ВЛАСТИВОСТІ АНОДНОГО МАТЕРІАЛУ НА ЇХ ОСНОВІ

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна
** e-mail: panov@ionc.kiev.ua*

Запропоновано методику синтезу сольвотермальним методом оксиду молібдену MoO_2 при ~220 °С. Синтезовано порошки, які складаються з кристалів MoO_2 із середнім розміром ~4 нм із аморфним вуглецевим покриттям. Електроди на основі отриманого композиту С/MoO_2 демонструють зворотність процесу літіювання/делітіювання та відтворюване циклювання із величиною ємності на першому розряді 950 мА·год/г і з третього до двадцятого циклу — стабільну величину 500 мА·год/г при струмі 0.1 С.

К л ю ч о в і с л о в а: вуглецевий нанокомпозит С/MoO_2, літій-іонна батарея, аморфний вуглець.

ВСТУП. Нині є актуальними літій-іонні батареї (LIB) великої потужності та густини енергії для використання в електротранспорті [1]. Комерційний графітовий анод для таких батарей непридатний через низьку теоретичну ємність (372 мА·год/г) [1], тому необхідний пошук нових анодних матеріалів, які б задовольняли потребам вказаних LIB. Оксид молібдену MoO_2 [2] є перспективним анодним матеріалом для LIB завдяки низькому питомому опору, високій електрохімічній активності та великій ємності (838 мА·год/г), але при його застосуванні відбувається руйнування матеріалу при довготривалому цикліюванні через велику зміну об'єму аноду у процесі заряд/розряд, що призводить до погіршення його провідності, відшаруванню матеріалу аноду від колектора струму та, насамкінець, до швидкого падіння зарядної ємності. Розглядали різні підходи, які спрямовані на усунення цієї вади [2—5], найбільш продуктивними з них виявились два — наноструктурування анодного матеріалу і формування на кристалі MoO_2 вуглецевого покриття, яке збереже його від руйнування під час циклювання. Відомі [3, 5] декілька методів отримання вуглецевих нанокомпозитів С/MoO_2, але всі вони мають недоліки. У даній роботі пропонується нескладний альтернативний метод синтезу вуглецевого нанокристалічного композиту С/MoO_2 при невисокій температурі (220 °С).

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. При синтезі оксидів використовували наступні реактиви аналітичної чистоти: етиленгліколь (ЕГ), диетиленгліколь (ДЕГ), лимонну кислоту, NH_4NO_3, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$. Для отримання С/$MoO_2$ у суміші ЕГ і ДЕГ розчиняли лимонну кислоту, розчин витримували при 85 °С 3 год. Потім у нього додавали NH_4NO_3 і витримували при температурі 140 °С 5 год. У реакційну суміш прибавляли $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$, температуру піднімали до 220 °С і суміш витримували 4 год. Відмитий у дистильованій воді осад сушили та відпалювали при 500 °С у середовищі аргону.

З метою ідентифікації фазового складу і визначення середнього розміру часток порошку використовували рентгенофазовий аналіз (ДРОН-4). Для вимірювання заряд-розрядних гальваностатичних характеристик аноду С/MoO_2 застосовували потенціостат-гальваностат Autolab-30 PGSTAT 302N, із двохелектродною Т-подібною тефлоновою коміркою з сепаратором та другим електродом із металічного літію, який також виконує функції електрода порівняння. Циклювання аноду С/MoO_2

© С.М.Мальований, В.А.Галагуз, Е.В.Панов, О.О.Генкіна , 2018

виконували в області потенціалів 0.01—2.0 В при струмах 0.1 С.

Із порошків С/MoO_2, отриманих після відпалювання, були виготовлені анодні маси наступного складу: С/MoO_2(80 % ваг.), розчин PVDF (полівініліденфторид) у 1-метил-2-піролідоні (10 % ваг.), ацетиленова сажа (10 % ваг.). Із анодної маси на підкладках у вигляді сітки із нержавіючої сталі формували плівкові електроди С/MoO_2 (S = 1 $см^2$). Робочий електрод після сушки у вакуумі тестували у комірці з Li-анодом, електролітом із 0.6 М розчину біс(оксалато)борату літію (LiBOB) в еквімолярній суміші етиленкарбонату (ЕС) і диметилкарбонату (ДМС) із прижимними струмопідводами із нержавіючої сталі. Комірка збиралась у сухому боксі.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Дифрактограма XRD (рис. 1) надає інформацію щодо кристалічного і фазового складу продукту синтезу. Основні дифракційні піки при 2θ 26.04, 37.08, 41.56, 49.69, 53.57, 60.42 і 66.68 град відповідають граням (100), (011), (211), (021), (122), (220), (031), (402) моноклінної фази MoO_2 згідно зі стандартом JCPDS № 00-032-0671. Це підтверджує добру кристалічність синтезованого MoO_2. Відсутність рефлексів вуглецю вказує на те, що частка MoO_2, ймовірно, покрита шаром аморфного вуглецю.

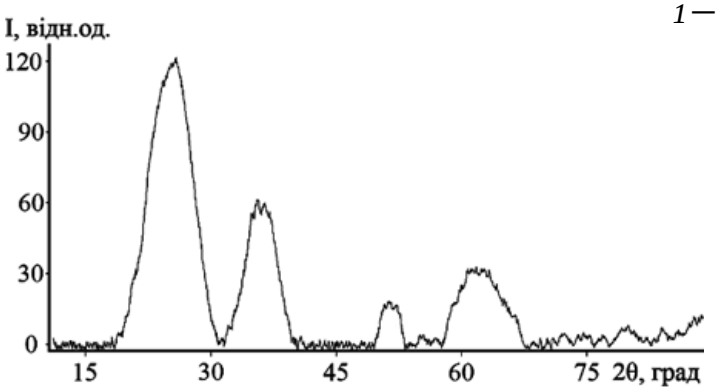


Рис. 1. Рентгенівська дифрактограма синтезованого С/MoO_2 (CuK_α-випромінювання).

На рис. 2 показані графіки заряду/розряду для електрода С/MoO_2 при струмі 0.1 С в області потенціалів від 0.01 до 2.00 В. Гальваностатичні криві (рис. 2) після першого заряду

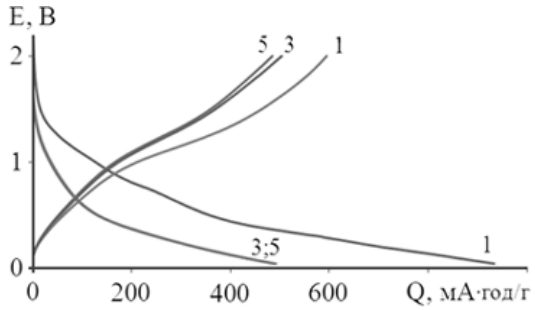


Рис. 2. Стаціонарні заряд-розрядні характеристики (1,3,5 — номери циклів) електрода С/MoO_2 в 0.6 М розчині LiBOB в ЕС:ДМС (1:1) при струмі 0.1 С.

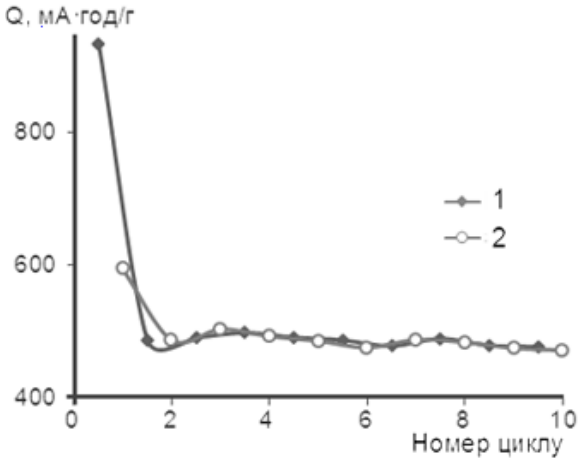


Рис. 3. Зміна заряду електрода С/ MoO_2 впродовж циклювання у межах 10 циклів при струмі 0.1 С: *1* — розряд, *2* — заряд.

практично співпадають, що свідчить про стабільність синтезованого нами нанокомпозиту С/MoO_2 та зворотність на ньому процесу інтеркаляції/деінтеркаляції літію. Помітно (рис. 2), що розрядна ємність електрода на першому циклі досягає 950 мА·год/г, а після другого циклу залишається на рівні 500 мА·год/г та надалі майже не змінюється після 10 циклу (рис. 3). Цей результат підтверджує добру швидкість і стабільність роботи батареї LIB із розробленим електродом С/MoO_2. Таку ефективність електродного матеріалу можна пояснити пригніченням зміни об'єму MoO_2 під час інтеркаляції/деінтеркаляції утвореним на MoO_2 в процесі синтезу покриттям із аморфного вуглецю. Крім того, вуглецеве покриття

зерна MoO_2 покращує провідність матеріалу.

ВИСНОВКИ. Сольвотермальним методом синтезовані нанокомпозити MoO_2 із аморфним вуглецем. Судячи зі стабільності процесу заряду/розряду на рівні 500 мА·год/г, можна стверджувати, що після другого циклу частки MoO_2 закапсульовані аморфним вуглецем. Така форма композиту перешкоджає зміні об'єму MoO_2 та забезпечує стабільне циклювання батарей із розрядною ємністю 500 мА·год/г струмом 0.1 С.

ЖИДКОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛОВ MoO_2 И СВОЙСТВА АНОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ИХ ОСНОВЕ

С.М.Малеваный, В.А.Галагуз, Э.В.Панов*, Е.А.Генкина

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина
** e-mail: panov@ionc.kiev.ua*

Предложена методика синтеза сольвотермальным методом оксида молибдена MoO_2 при ~220 ^oC. Синтезированы порошки, которые состоят из кристаллов MoO_2 со средним размером ~4 нм с аморфным углеродным покрытием. Электроды на основе полученного композита C/MoO_2 демонстрируют обратимость процесса литирования/делитирования и воспроизводимое циклирование с величиной емкости на первом разряде 950 мА·ч/г и с третьего до двадцатого цикла — стабильную величину 500 мА·ч/г при токе 0.1 С.

К л ю ч е в ы е с л о в а: углеродный нанокомпозит C/MoO_2, литий-ионная батарея, аморфный углерод.

LIQUIDPHASED SYNTHESIZE OF NANOCRYSTALLINES MoO_2 AND PROPERTIES OF THE ANODE MATERIALS ON ITS BASE

S.M.Malovanyi, V.A.Galaguz, E.V.Panov*, O.O.Genkina

V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Akademic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine
** e-mail: panov@ionc.kiev.ua*

At the present time, high power and energy density lithium ion batteries (Li-ion) are vital for electric vehicles. Commercial graphite anode is unsuitable for such Li-ion because of its low theoretical capacity (372 mAh/g); therefore, the search for new ano- dic materials that meet the requirements to the above Li-ion is important. MoO_2 shows promise as anodic material for Li-ion thanks to its low resistivity, high electrochemical activity and high capacity (838 mAh/g). A disadvantage of MoO_2 is material breakdown during long-duration cycling because of a large change in anode volume during charging/ discharging. Various approaches to the elimination of this disadvantage were considered; two of them proved to be most efficient: nanostructuring of the anodic material and formation of a carbon coating on the MoO_2 crystal, which protects it from destruction during cycling. Method of synthesize of MoO_2 at the ~220 ^oC has been proposed. Powders, which contain from MoO_2 crystallines with average size ~4 nm with carbon coverage have been synthesize. Electrodes on the base of C/MoO_2 composite obtained have been demonstrated the reversibility of processes of intercalation/deintercalation and stable cycling with capacity value is 950 mAh/g on the first charge process and the stable value 500 mAh/g after third to twentieth cycle at the 0.1 C current. This result confirms the good speed and operation stability of the two-electrode cell with the developed C/MoO_2 electrode. This efficiency of the electrode material can be attributed to the suppression of change in MoO_2 volume during intercalation/deintercalation by the amorphous carbon coating formed on MoO_2 during synthesis. Besides, the carbon coating of the MoO_2 grain improves the conductivity of the material.

K e y w o r d s: carbon nanocomposite C/MoO_2, lithium-ionic battery, amorphous carbon.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Armand M., Tarascon J.M.* Building better batteries // Nature. -2008. -**451**. -P. 652–656.
2. *Shi Y.F., Guo B.K., Corr S.A. et al.* Ordered Mesoporous Metallic MoO_2 Materials with Highly Reversible Lithium Storage Capacity // Nano Lett. -2009. -**9**. -P. 4215–4220.
3. *Scanlon D.O., Watson G.W., Payne D.J*. Theoretical and Experimental Study of the Electronic Structures of MoO_3 and MoO_2 // J. Phys. Chem. C. -2010. -**114**. -P. 4636–4645.
4. *Hu B., Mai L., Chen W., Yang F*. From MoO_3 Nanobelts to MoO_2 Nanorods: Structure Transformation and Electrical Transport // ACS Nano. -2009. -**3.** -P. 478–482.
5. *Liu Y.L., Zhang H., Yang P.O., Li Z.C.* One-pot hydrothermal synthesized MoO_2 with high reversible

capacity for anode application in lithium ion battery // Electrochim. Acta. -2013. -**102**. -P. 429–435.

REFERENCES

1. Armand M., Tarascon J.M. Building better batteries. *Nature.* 2008. **451**: 652.
2. Shi Y.F., Guo B.K., Corr S.A., Shi Q.H., Hu Y.S., Heier K.R., Chen L.Q., Seshadri R., Stucky G. D. Ordered Mesoporous Metallic MoO_2 Materials with Highly Reversible Lithium Storage Capacity. *Nano Lett.* 2009. **9**: 4215.
3. Scanlon D.O., Watson G.W., Payne D.J. Atkinson G.R., Egdell R.G., Law D.S.L. Theoretical and Experimental Study of the Electronic Structures of MoO_3 and MoO_2. *J. Phys. Chem. C.* 2010. **114**: 4636.
4. Hu B., Mai L., Chen W., Yang F. From MoO_3 Nanobelts to MoO_2 Nanorods: Structure Transformation and Electrical Transport. *ACS Nano*. 2009. **3**: 478.
5. Liu Y.L., Zhang H., Yang P.O., Li Z.C. One-pot hydrothermal synthesized MoO_2 with high reversible capacity for anode application in lithium ion battery. *Electrochim. Acta.* 2013. **102**: 429.

Надійшла 03.10.2017

УДК 543.06

О.М.Пономаренко*, А.І.Самчук, Д.К.Возняк, К.В.Вовк, В.М.Бельський

ОСОБЛИВОСТІ ВИЗНАЧЕННЯ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ МЕТОДОМ МАС-СПЕКТРОМЕТРІЇ У ФЛЮОРИТАХ І ГІРСЬКИХ ПОРОДАХ

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П.Семененка НАН України, просп. Академіка Палладіна, 34, Київ, 03680, Україна
** e-mail: kaslush@rambler.ru*

Розроблено аналітичні схеми пробопідготовки гірських порід і флюоритів для визначення в них вмісту рідкісноземельних елементів (РЗЕ) методом мас-спектрометрії з індукційно зв'язаною плазмою (ICP-MS) з використанням мікрохвильового поля. Знайдено суміші кислот для розкладу флюоритів та гірських порід. Найбільш ефективною є суміш азотної, фтористоводневої і сірчаної кислот (3:6:1). Розроблена методика визначення РЗЕ у флюоритах та гірських породах від 0.01 до 1000 ppm з відносним стандартним відхиленням 0.01—0.10.

К л ю ч о в і с л о в а: ICP-MS, рідкісноземельні елементи, флюорит, гірські породи.

ВСТУП. Незважаючи на потужний ресурсний потенціал мінеральної сировини, Україна досі не розробляє руд рідкісноземельних елементів (РЗЕ). Тому є потреба в економічно вигідному видобуванні власних руд РЗЕ, що вимагатиме, в свою чергу, відповідного розвитку вітчизняної мінерально-сировинної бази.

Донині визначення РЗЕ було надзвичайно складним аналітичним завданням. Використання рентгенофлуоресцентного аналізу (РФА), атомно-емісійної спектроскопії (АЕС), нейтронного активаційного аналізу (НАА) має суттєві обмеження, зумовлені недостатньою чутливістю, селективністю.

На сьогодні особливо перспективним є гармонійне поєднання методу розкладу гірських порід у мікрохвильовому полі й визначення РЗЕ методом мас-спектрометрії з індукційно зв'язаною плазмою (ICP-MS). У сучасному ICP-MS-аналізі проби вводять у плазму, як зазвичай, у вигляді розчинів, тому й досі залишається актуальною проблема розкладу мінеральної сировини за допомогою кислот для одержання розчинів для ICP-MS [1, 2].

Мета роботи — розробка методики ICP-MS визначення РЗЕ у флюоритах і гірських породах; створення ефективних аналітичних схем пробопідготовки з використанням мікрохвильового поля для ICP-MS-аналізу. Об'єктом дослідження були флюорит і гірські породи Пержанського рудного району, а також стандартні зразки гірських порід.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Вміст РЗЕ у флюоритах визначали ICP-MS-аналізом. У роботі використовували концентровані кислоти HF, HCl, HNO_3, H_2SO_4 (ос.ч.), які додатково очищали за допомогою системи SUB-BOILING. Воду з опором 18.2 МОм одержували, застосовуючи систему DIRECT-03 фірми MILLIPORE. Розчинення проб проводили в МХ-печі ETNOS фірми Milistone (Італія). Робоча частота МХ-випромінювання 2450 МГц, максимальна потужність — 1600 Вт. Сенсор з керамічним і тефлоновим покриттям задавав значення температури і часу розкладу природних об'єктів і контролював параметри при проходженні реакцій в автоклавах на терміналі з кольоровим монітором (VCA–640-480). Перебіг реакцій в автоклавах здійснювався автоматично відповідно до заданої програми й відображався графічно на екрані комп'ютера. Еталон — міжнародний стандарт базальту JB-3 (Японія) та стандарт граніту CO3739 (Канада), внутрішній стандарт — індій (^{115}In).

Раціональні схеми підготовки проб гірських порід та мінералів для визначення РЗЕ ме-

© О.М.Пономаренко, А.І.Самчук, Д.К.Возняк, К.В.Вовк, В.М.Бельський , 2018

тодом ISP-MS-аналізу повинні передбачати такі умови: концентрація речовини в розчині не повинна перевищувати 10 мг/мл у зв'язку з тим, що підвищення концентрації, збільшення поверхневого натягу розчину приводить до зростання розміру часточок в аерозолі, зниження ефективності їх транспортування в плазму та виникнення ефекту матричної інтерференції; низький сигнал хімічної проби, що особливо важливо при визначенні нанограмового вмісту РЗЕ; мінімізація ефекту матричного блокування і потім відокремлення деяких агресивних і токсичних речовин (наприклад, фтор-іонів, органічних розчинників); використання стандартних зразків мінералів та гірських порід.

Для аналітичних схем розкладу геологічних об'єктів найчастіше використовують азотну, соляну, сірчану та фтористоводневу кислоти [1, 2]. Пробопідготовку усіх зразків до ICP-MS-аналізу виконували за наступними аналітичними схемами.

Розклад фтористоводневою й азотною кислотами в МХ-печі. Наважку 0.05–0.1 г досліджуваного матеріалу вносили в автоклав з тефлону, приливали 8 мл фтористоводневої та 6 мл азотної кислот (густина 1.4 г/см^3). Ротор поміщали в МХ-піч, яку нагрівали за програмою при 240 °С упродовж 35 хв. Якщо розклад проби був неповним, то обробку повторювали. Після охолодження автоклава для видалення фтору розчин випаровували в платиновій чашці на піщаній бані до сухих солей. Залишок солей розчиняли при нагріванні 10-відсотковою азотною кислотою. Розчин переводили в мірну колбу об'ємом 50 мл і доводили до мітки 5-відсотковим розчином тієї ж кислоти.

Розклад мінералів у суміші сірчаної, фтористоводневої та азотної кислот у МХ-печі. Наважки проб 0.1 г вводили в автоклави, наливали 6 мл фтористоводневої, 1 мл сірчаної та 3 мл азотної кислот. Ротор з автоклавами поміщали в МХ-піч, яку нагрівали за програмою при 240 °С упродовж 30 хв. Якщо розклад проби був неповним, то повторювали обробку. Після охолодження автоклава розчин випаровували на піщаній бані в платиновій чашці до появи густих білих парів сірчаної кислоти. Залишок солей розчиняли при нагріванні в 5-відсотковій азотній кислоті. Розчин переводили в мірну колбу об'ємом 50 мл і доводили до мітки 5-відсотковим розчином азотної кислоти.

Комбінований метод розкладу на основі розчинення в азотній і сірчаній кислотах і подальшого сплавлення нерозчинного залишку з метаборатом літію. В автоклав з наважкою 0.1 г досліджуваного матеріалу приливали 8 мл фтористоводневої, 2 мл сірчаної та 6 мл азотної кислот і проводили розклад у МХ-печі за програмою при 240 °С упродовж 30 хв. Після охолодження автоклава розчин випаровували до появи парів сірчаного ангідриду. Після охолодження стінки чашки обмивали водою і повторювали випаровування до сухого стану. Сухий залишок розчиняли в 10 мл 15-відсоткової азотної кислоти, нерозчинний осад відфільтровували через щільний фільтр, промивали 3-відсотковим розчином азотної кислоти, а потім водою. Фільтр з осадом вносили в платиновий тигель, висушували та озолювали. Залишок сплавляли з 0.4 г метаборату літію при 1000 °С упродовж 20 хв. Сплав розчиняли у 10-відсотковому розчині азотної кислоти і приєднували одержаний розчин до основного, який переводили в мірну колбу об'ємом 50 мл і доливали до мітки 5-відсотковим розчином азотної кислоти.

Встановлено, що перша аналітична схема не забезпечує повного розкладу гірських порід і потребує повторної обробки в більш жорстких умовах. Стійкість силікатних гірських порід та мінералів до дії мінеральних кислот залежить, головним чином, від співвідношення кількості кременевої кислоти і основ. Відомо, чим сильніша основність катіонів і чим менше вказане співвідношення, тим краще силікатні мінерали розкладаються. Швидкість реакції розкладу залежить від властивості даної системи, ваги проби, значення температури, тиску і часу обробки.

Використання третьої аналітичної схеми, комбінованого способу розкладу, виявилося максимально ефективним при розчиненні найбільш стійких силікатних порід. Однак ця схема має суттєві недоліки. Так, вона потребує більше енергозатрат, введення додаткового процесу доплавлення з метаборатом натрія.

Найбільш ефективною, порівняно з іншими аналітичними схемами, виявилась друга

Таблиця 1

Результати ICP-MS-визначення РЗЕ (ppm) **у стандартних зразках базальту JB-3** (Японія) **та граніту CO-3739** (Канада)

Елемент	JB-3		CO-3739		Елемент	JB-3		CO-3739	
	$c \pm \Delta$, ppm					$c \pm \Delta$, ppm			
	Атестовано	Знайдено	Атестовано	Знайдено		Атестовано	Знайдено	Атестовано	Знайдено
La	8.8 ± 0.8	8.5 ± 0.6	38.9 ± 2.1	38.1 ± 2.2	Tb	0.73 ± 0.09	0.8 ± 12	0.44 ± 0.3	0.40 ± 0.08
Ce	22 ± 2	24 ± 3	103.3 ± 8.1	101.1 ± 3.1	Dy	4.5 ± 0.4	4.7 ± 0.03	1.77 ± 0.12	1.70 ± 0.14
Pr	3.4 ± 0.4	3.0 ± 0.5	12.65 ± 0.1	12.1 ± 0.4	Ho	0.8 ± 0.2	0.95 ± 0.15	0.25 ± 0.14	0.24 ± 0.12
Nd	16 ± 2	17 ± 1	48.9 ± 1.9	47.1 ± 1.6	Er	2.5 ± 0.4	2.8 ± 0.6	0.8 ± 0.2	0.8 ± 0.1
Sm	4.3 ± 0.3	5.1 ± 0.8	6.3 ± 0.2	6.1 ± 0.4	Tm	0.42 ± 0.05	0.40 ± 0.04	0.12 ± 0.09	0.11 ± 0.01
Eu	1.3 ± 0.1	1.1 ± 0.2	1.69 ± 0.16	1.68 ± 0.2	Yb	2.6 ± 0.5	2.4 ± 0.2	0.68 ± 0.08	0.67 ± 0.1
Cd	4.7 ± 0.6	4.1 ± 0.7	3.35 ± 0.3	3.39 ± 0.3	Lu	0.39 ± 0.06	0.35 ± 0.04	0.09 ± 0.01	0.09 ± 0.01

Примітка. c — концентрація елемента, Δ — стандартне відхилення.

схема розкладу гранітів та флюоритів (розклад в суміші сірчаної, фтористоводневої та азотної кислот). У табл. 1 наведено результати визначення РЗЕ з використанням розробленої методики мікрохвильового розкладу в різних за складом стандартних зразках: базальт JB-3 (Японія) та граніт CO3739 (Канада).

Результати визначення РЗЕ, які ми одержали, відповідають прийнятим атестованим значенням. Похибка визначення не перевищує 10 %, а відносне стандартне відхилення — 0.08–0.1. За розробленою нами методикою проведено дослідження вмісту рідкісноземельних елементів у флюоритах Сущано-Пержанської рудної зони [3]. Було відібрано середні проби із рудної зони шахти та відвалів шахти (1–3) і проведено аналіз аналітико-метрологічних характеристик (табл. 2), які свідчать про відтворення та правильність одержаних результатів [4, 5].

Таблиця 2

Результати дослідження вмісту рідкісноземельних елементів флюориту Сущано-Пержанської рудної зони та їх хіміко-аналітичні характеристики

Елемент	1		2		3	
	$c \pm \Delta$, ppm	S_r	$c \pm \Delta$, ppm	S_r	$c \pm \Delta$, ppm	S_r
La	573.9 ± 26	0.03	2593.4 ± 68	0.02	67.6 ± 3.2	0.04
Ce	182.6 ± 12	0.04	1889.6 ± 36	0.01	53.9 ± 2.1	0.04
Pr	304.2 ± 18	0.03	1504.4 ± 40	0.02	41.6 ± 1.9	0.05
Na	249.8 ± 14	0.04	1171.9 ± 32	0.01	33.9 ± 0.8	0.02
Sm	199.0 ± 14	0.04	1130.5 ± 2.4	0.01	39.9 ± 0.8	0.03
Eu	14.6 ± 0.6	0.07	31.0 ± 0.9	0.03	4.3 ± 0.4	0.09
Gd	192.6 ± 13	0.04	1177.2 ± 28	0.02	68.7 ± 3.6	0.04
Tb	204.5 ± 12	0.03	1527.6 ± 36	0.01	102.6 ± 8.6	0.08
Dy	203.1 ± 11	0.03	1439.1 ± 40	0.01	112.9 ± 7.1	—
Ho	211.2 ± 14	0.04	1640.4 ± 42	0.02	125.2 ± 6.2	0.05
Er	240.0 ± 16	0.04	1967.2 ± 40	0.01	163.5 ± 9.3	0.06
Tm	259.2 ± 16	0.04	2350.3 ± 36	0.01	174.7 ± 8.2	0.05
Yb	214.2 ± 16	0.04	2059.6 ± 36	0.01	148.912 ± 1.1	0.05
Lu	223.7 ± 18	0.05	2220.0 ± 40	0.01	163.21 ± 4.2	0.06

Примітки. Проби: 1 — свердловина 2493, Перга; 2 — шахта Перга; 3 — відвали шахти Перга. S_r — відносне стандартне відхилення [4, 6].

Як показали отримані дані, вміст РЗЕ змінюється в широкому діапазоні концентрацій від тисяч долей до цілих відсотків від маси. Привертає увагу їх високий вміст, особливо важких. Розподіл лантаноїдів у флюориті регіону характеризується великою різницею в їх концентрації, проте за

особливостями хондритнормованих спектрів вони майже ідентичні. Відзначаються отримані спектри: по-перше, значним європієвим мінімумом (Eu/Eu*=0.3–0.24, переважно 0.03–0.09), по-друге, криві (часто майже прямі лінії) орієнтовно паралельні до осі абсцис (така залежність особливо показова для лантаноїдів, важчих за Eu, (Gd–Lu)). Отже, розподіл елементів, крім Eu, у флюориті близький до його відношень у хондриті, тобто мантійному.

Розроблена методика ICP-MS-визначення РЗЕ у флюоритах характеризуються відносним стандартним відхиленням 0.01–0.09.

ВИСНОВКИ. Розроблено аналітичні схеми пробопідготовки зразків гірських порід для ICP-MS-аналізу з використанням мікрохвильового поля. Для флюоритів найефективнішою є аналітична схема розкладу в суміші сірчаної, фтористоводневої та азотної кислот, яка дала можливість набагато зменшити тривалість і трудомісткість пробопідготовки. Представлено методику визначення РЗЕ у флюоритах без попереднього концентрування в діапазоні від 0.01 до 1000 ppm з відносним стандартним відхиленням 0.01–0.10.

ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ В ФЛЮОРИТАХ И ГОРНЫХ ПОРОДАХ

А.Н.Пономаренко*, А.И.Самчук, Д.К.Возняк, Е.В.Вовк, В.М.Бельский

Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П.Семененко НАН Украины, просп. Академика Палладина, 34, Киев, 03680, Украина
** e-mail: kaslush@rambler.ru*

Разработаны аналитические схемы пробоподготовки горных пород и минералов для определения в них содержания редкоземельных элементов (РЗЭ) методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) с помощью микроволнового поля. Опробованы три аналитические схемы разложения флюорита. Найдена оптимальная смесь кислот для разложения — серной, фторводородной и азотной. Представленная методика имеет относительное стандартное отклонение 0.01–0.10 и эффективна для определения содержания редкоземельных элементов в флюоритах от 0.01 до 1000 ppm.

К л ю ч е в ы е с л о в а: ICP-MS, редкоземельные элементы, флюорит, горные породы.

FEATURES OF THE RARE-EARTH ELEMENTS DETERMINATION BY MASS SPECTROMETRY IN FLUORITES AND ROCKS

O.M.Ponomarenko*, A.I.Samchuk, D.K.Voznyak, K.V.Vovk, V.M.Belskyi

M.P. Semenenko Institute of geochemistry, mineralogy and ore formation of the National Academy of Sciences of Ukraine,
34 Akademic Palladin Avenue, Kyiv, 03680, Ukraine
** e-mail: kaslush@rambler.ru*

In modern conditions for definition of rare-earth elements (REE) harmonious association of methods of decomposition of rocks in microwave the field and a mass spectrometry with inductively connected plasma method (ICP-MS) is perspective. In this work analytical schemes of sample preparation of rocks and minerals for the determination of the content of REE by means of mass spectrometry with inductively coupled plasma with the help of a microwave field are developed. In the work, the concentrated acids HF, HCl, HNO_3, H_2SO_4 further purified using the SUBBOILING system were used. Three analytical schemes of fluorite decomposition are tested: decomposion with hydrofluoric acid and nitric acid; dissolution in a mixture of sulfuric, hydrofluoric and nitric acids; a combined decomposition method based on dissolution in nitric and sulfuric acids and further fusion of the insoluble residue with lithium metaborate. Optimum mix of acids for decomposition is found: sulfuric, hydrofluoric and nitric which has given the chance much more to reduce duration and labor input of sample preparation. Results definitions of REE with use of the developed technique of microwave decomposition in different standard samples are given: JB-3 basalt (Japan) and CO3739 granite (Canada). The developed technique has a relative standard deviation 0.01–0.10. On the basis of our method of conducting research on the content of rare-earth elements in the fluorite of the Suschano-Perga ore zone. It is established that the maintenance of REE in these fluorite changes in the wide range of concentration from thousands of shares to the whole percent from weight. So in work the technique of definition of REE in fluorite without preliminary concoction in the range from 0.01 to 1000 ppm with a relative standard deviation 0.01–0.10 is developed.

K e y w o r d s: ICP-MS, rare-earth elements, fluorite, rocks.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Томсон М.* Руководство по спектрометрическому анализу с индукционно связанной плазмой. -М.: Недра, 1998.
2. *Самчук А.І., Пономаренко О.М., Антоненко О.Г.*

Аналітичні схеми мікрохвильового розкладу гірських порід і мінералів та визначення в них мікроелементів методом мас-спектрометрії з індукційно зв'язаною плазмою // Укр. хим. журн. -2010. -№ 76. -С. 115–120.

3. *Пономаренко О.М., Возняк Д.К., Самчук А.І., Бельський В.М.* До походження флюориту Сущано-Пержанської рудної зони (Український щит) // Доп. НАН України. -2017. -№ 11. -С. 52–58.
4. *Методические* основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов / Под ред. Г.В.Остроумова. -М.: Недра, 1979.
5. *Пономаренко О.М., Самчук А.І., Огар Т.В. та ін.* Визначення рідкісноземельних елементів в гірських породах та мінералах методом мас-спектрометрії з індукційно зв'язаною плазмою (ICP-MS) // Геолог України. -2012. -№ 3. -С. 36–39.

REFERENCES

1. Tomson M. *Manual to spectrometric analysis with induction-bound plasma* (Moscow: Nedra, 1998). [in Russian].
2. Samchuk A.I., Ponomarenko O.M., Antonenko O.G. Analitical scheme of microwave disintegration of rocks and minerals and determination trace elements in them by the method of mass-spectrometry with inductively coupled plasma. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2010. **76**: 115.
3. Ponomarenko O.M., Voznyak D.K., Samchuk A.I., Belskyi V.M. To the origin of the fluorite of the Suschno-Sergey ore zone (Ukrainian shield). *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*. 2017. **11**: 52. [in Ukrainian].
4. Methodical bases of research of chemical rocks, ores and minerals. Ed. by G.V.Ostroumov. (Moscow: Nedra, 1979).
5. Ponomarenko O.M., Samchuk A.I., Ogar T.V., Petrychenko K.V., Popenko E.S., Krasyuk O.P. Determination of rare-earth elements in rocks and minerals by the method of mass-spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS). Geologist of Ukraine. 2012. **3** (39): 36. [in Ukrainian].

Надійшла 07.05.2018

УДК 541.1:621.762

М.Ю.Смирнова-Замкова*, В.П.Редько, О.К.Рубан, О.В.Дуднік

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ЗМІНИ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОКРИСТАЛІЧНОГО ZTA-ПОРОШКУ СКЛАДУ 70 % мас. Al_2O_3—30 % мас. ZrO_2 (Y_2O_3,CeO_2)

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України
вул. Кржижанівського, 3, Київ, 03680, Україна
** e-mail: smirnovazamkova@ukr.net*

Синтезовано нанокристалічний порошок ZTA (оксид алюмінію, підсилений оксидом цирконію) складу 70 % мас.Al_2O_3—30 % мас.ZrO_2 (Y_2O_3, CeO_2) комплексним методом: гідротермального синтезу з наступним механічним змішуванням. Отриманий порошок відпалено в інтервалі температур 400—1450 °С з двохгодинною витримкою. Фізико-хімічні властивості нанокристалічного порошку досліджено методами БЕТ, диференціально-термічного і рентгенофазового аналізів, скануючою електронною мікроскопією. За даними РФА у суміші після механічного змішування зафіксовано α-Al_2O_3 та F-ZrO_2. В інтервалі 850—1000 °С фазовий перехід F-ZrO_2 → T-ZrO_2 завершується. Характер температурної зміни питомої поверхні порошків та їх морфології свідчать про спікання порошку в інтервалі 1000—1450 °С.

К л ю ч о в і с л о в а: ZTA, нанокристалічний порошок, комбінований метод гідротермального синтезу /механічного змішування, фазові перетворення, α-Al_2O_3.

ВСТУП. ZTA-кераміка демонструє покращену міцність і в'язкість у порівнянні зі звичайними оксидами алюмінію і цирконію та є біоінертною. На основі ZTA, завдяки високотемпературній механічній міцності, термостійкості, зносостійкості і стійкості до окиснення, низькій теплопровідності і близькій відповідності між коефіцієнтами термічного розширення ZTA і металів, розроблено високоміцні вироби: пари тертя (підшипники ковзання) для насособудування, деталі запірної арматури, футерування та кулі для розмелювання, ріжучі інструменти, ізолятори для електрохірургічного втручання, бронежилети, кисневі датчики, пресформи, термічні і антикорозійні покриття, керамічну броню тощо. В останні роки приділяється велика увага керамічним композитним матеріалам ZTA для розробки ортопедичних біоматеріалів [1—4].

Один з механізмів зміцнення ZTA-композитів — трансформаційне зміцнення. Метою виробництва трансформаційно-зміцненої кераміки є одержання і збереження метастабільного тетрагонального твердого розчину на основі ZrO_2 (T-ZrO_2), який здатний до фазового перетворення у моноклінний ZrO_2 (M-ZrO_2) під дією прикладеної напруги. Контроль складу і умов виробництва ZTA-композитів дозволяє отримати композити, у яких не відбувається неконтрольований перехід T-ZrO_2 → M-ZrO_2 під час охолодження до кімнатної температури.

Комплексне легування ZrO_2 оксидами ітрію та церію підвищує не тільки характеристики міцності, але і стійкість композитів до процесів старіння, тому введення частинок твердого розчину на основі ZrO_2, комплексно стабілізованого Y_2O_3 і CeO_2, у жорстку матрицю на основі Al_2O_3 дозволить змінювати характеристики в'язкості ZTA-композитів.

Сучасна формула фізико-хімічного аналізу: "склад → структура → дисперсність → властивості" [5] встановлює безпосередній зв'язок між характеристиками вихідних порошків і властивостями матеріалів. При постійному хімічному складі системи варіювання умов обробки нанокристалічних порошків приводить до отримання композитів з різним фазовим складом, мікроструктурою і властивостями.

При створенні трансформаційно-зміцнених ZTA-композитів існує безпосередній зв'язок

© М.Ю.Смирнова-Замкова, В.П.Редько, О.К.Рубан, О.В.Дуднік , 2018

між процесами одержання вихідних порошків і властивостями матеріалів. Тому розробка процесів отримання вихідних порошків для досягнення певних функціональних властивостей є однією з необхідних умов для збереження метастабільності T-ZrO_2 і досягнення максимального ефекту трансформаційного зміцнення ZTA-композитів [6–9].

Аналіз літературних даних показав, що для досягнення необхідного рівня властивостей вихідних порошків необхідно використовувати комплексні методи їх одержання [5, 10]. Серед "вологих" хімічних методів гідротермальний синтез у лужному середовищі поєднує переваги золь–гель технології та сумісного осадження, сприяє керуванню морфологією дисперсного продукту за рахунок варіювання параметрів проведення процесу [5, 11]. Застосування механічного впливу при одержанні нанокристалічних порошків сприяє підвищенню їх активності [5, 11, 12]. Тому для синтезу вихідних порошків ZTA-композитів є доцільним використання комбінованого методу гідротермального синтезу у лужному середовищі порошку твердого розчину на основі ZrO_2, з наступним механічним змішуванням із нанокристалічним порошком α-Al_2O_3. Метод є простим, безпечним, супроводжується мінімальною кількістю стадій підготовки прекурсорів, не потребує складного хімічного обладнання та дорогих реактивів.

Мета роботи — вивчення закономірностей зміни фізико-хімічних властивостей нанокристалічного порошку складу 70 % мас.Al_2O_3 –30 % мас.ZrO_2 (Y_2O_3, CeO_2), одержаного комплексним методом, у процесі термічної обробки. Склад твердого розчину на основі діоксиду цирконію: 90 % мол.ZrO_2–8 % мол.Y_2O_3–2 % мол.CeO_2.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Вихідними речовинами для синтезу були: $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Використовували α-Al_2O_3 марки Baikalox 23810-1 (виробництва Universal Photonics Incorporated, USA) з питомою поверхнею 5.25 $м^2/г$; всі реактиви кваліфікації х.ч.

Сумісне осадження проведено із суміші водних розчинів вихідних солей за допомогою водного розчину NH_4OH. Застосовували метод зворотного осадження, що дозволило досягти високого ступеня гомогенності одержаної суміші, внаслідок уникнення поетапного осадження складових гідроксидів. Процес здійснено при постійному перемішуванні з наступним кип'ятінням протягом 30 хв ("старіння" осаду). Після кип'ятіння утворились напівпрозорі гелеподібні гідроксиди, які багаторазово декантувались у дистильованій воді. Гідротермальна обробка проведена в лабораторному автоклаві при температурі 220 °С протягом 4 год. До готового нанокристалічного порошку твердого розчину на основі діоксиду цирконію додали порошок α-Al_2O_3. Механічне змішування виконано у кульовому млині у середовищі ізопропілового спирту впродовж 8 год.

Для вивчення властивостей складу одержані нанокристалічні порошки, відпалені при температурах 400, 550, 700, 850, 1000, 1150, 1300 і 1450 °С з двохгодинною витримкою при кожній температурі.

Методи дослідження: диференціально-термічний (дериватограф Q-1500 D системи Паулік–Паулік–Ердей, Угорщина; швидкість нагрівання зразків — 10 °С/хв), рентгенофазовий аналіз (дифрактометр ДРОН-1,5; CuK_α-випромінювання, Ni-фільтр, швидкість сканування 1–4 град/хв в інтервалі кутів 2θ від 15 до 90 град), електронна мікроскопія (скануючий електронний мікроскоп з енергодисперсійним мікроаналізатором РЭМ 106И) та метод БЕТ (сорбтометр МРР 2 (Sumperk, Словаччина).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Диференціально-термічний аналіз порошку після механічного змішування показав, що на кривій ДТА спостерігаються два ендотермічні ефекти, один з яких знаходиться в інтервалі температур 20–180 °С, а другий, пологий — при 300–1000 °С (рис. 1). Перший ефект, який супроводжується мінімумом на кривій ДТГ, пов'язано з видаленням кристалічно та координаційно-зв'язаної вологи, другий — з фазовими перетвореннями ZrO_2 в процесі термічної обробки. Пологий характер другого ефекту на кривій ДТА обумовлено тим, що аналізований порошок у платинованому тиглі накрили корундовим тиглем, з метою уникнення потоків повітря. Інтенсивна втрата ваги зразком (близько 6 %) спо-

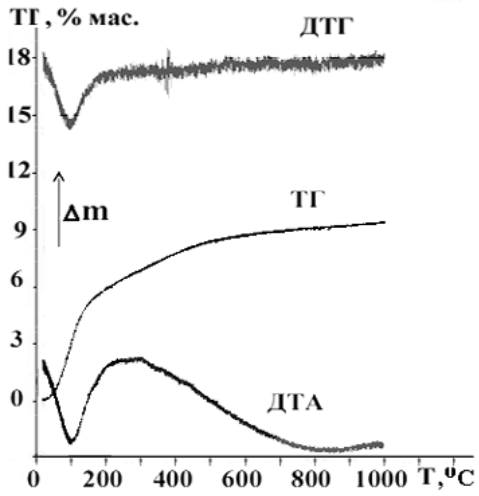


Рис. 1. Дериватограма нанокристалічного порошку після синтезу комбінованим методом.

стерігається до 150 °С. За температур 150–500 °С вона вповільнюється і загальна втрата ваги зразку становить ~9 %. Широкий ендотермічний ефект на кривій ДТА, який починається після 300 °С, мабуть, пов'язано з фазовими переходами твердого розчину на основі ZrO_2.

Після гідротермального синтезу в нанокристалічному порошку ZrO_2 (Y_2O_3, CeO_2) утворився низькотемпературний метастабільний кубічний твердий розчин на основі ZrO_2 (F-ZrO_2). Метастабільна форма F-ZrO_2 формується відповідно до орієнтаційно-розмірного принципу Данкова у результаті найбільшої відповідності кубічної модифікації ZrO_2 структурі комплексів, що містять цирконій, у суміші спільно осаджених гідроксидів [12]. Після механічного змішування у суміші ідентифіковано α-Al_2O_3 та F-ZrO_2. При термічній обробці в інтервалі 400–850 °С поряд з α-Al_2O_3 та F-ZrO_2 з'являються сліди тетрагонального твердого розчину на основі ZrO_2 (T-ZrO_2). Зменшення ширини піків на кутах відбиттів ZrO_2 з максимальною інтенсивністю свідчить про зростання ступеня кристалічності порошку. В інтервалі 850–1000 °С фазовий перехід F-ZrO_2 → T-ZrO_2 завершується. При подальшій термічній обробці до 1450 °С зафіксовано α-Al_2O_3, T-ZrO_2 та сліди моноклінного твердого розчину на основі ZrO_2 (M-ZrO_2).

Морфологія порошку після синтезу і термічної обробки при температурі 400, 1000, 1150, 1450°С представлена на рис. 2. Після синтезу у порошку сформувались агломерати округлої та неправильної форми, які, в свою чергу, складаються з агрегатів первинних частинок (рис. 2, *а*). Розмір агрегатів — до 2 мкм, округлих — досягає 5 мкм, агломератів неправильної форми — 10 мкм.

Після термічної обробки при 400 °С формується більш гомогенна суміш, до складу якої входять агрегати первинних частинок розміром 1–2 мкм та агломерати до 5 мкм (рис. 2, *б*). Після 1000 °С починається спікання порошку, підвищується щільність агломератів і утворюються агломерати розміром до 10 мкм. Між окремими агрегатами і агломератами спостерігаються ланцюгоподібні з'єднання (рис. 2, *в*). Підвищення температури до 1450 °С приводить до подальшого збільшення щільності

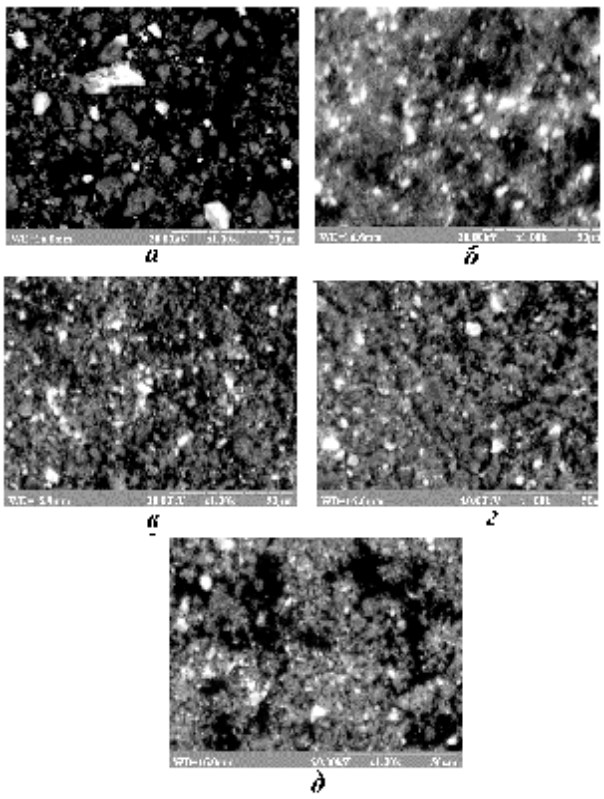


Рис. 2. Морфологія нанокристалічного порошку складу 70 % мас. Al_2O_3 — 30 % мас. ZrO_2 (Y_2O_3, CeO_2) до (*а*) та після відпалу при температурах 400 (*б*), 1000 (*в*), 1150 (*г*), 1450 °С (*д*).

агломератів та зменшення їх розміру до 5–7 мкм, поодинокі агломерати досягають 10 мкм (рис. 2, *д*). Після термічної обробки при 1450 °С у спеченому вільно насипаному порошку утворились з'єднання між агломератами.

Вказані морфологічні особливості одержаного порошку відображаються і на графіку залежності питомої поверхні від температури відпалу вихідного порошку. Умовно можна виділити три ділянки в інтервалі температур: 25–850, 850–1000, 1000–1450 °С (рис. 3). Харак-

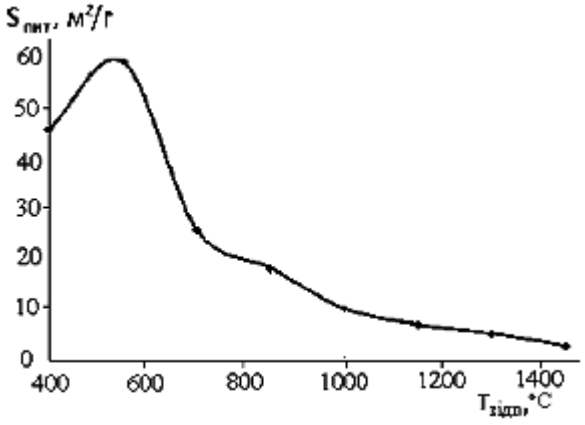


Рис. 3. Залежність питомої поверхні (*S*) порошку від температури (*T*) відпалу вихідного порошку.

тер залежності питомої поверхні порошку від температури відпалу відповідає фазовим перетворенням твердого розчину на основі ZrO_2 та процесам спікання, що відбуваються при підвищенні температури і суттєво змінюється при 550–850 °С, що пов'язано з фазовим перетворенням F-ZrO_2 → T–T-ZrO_2. Перегин при 850–1000 °С обумовлений закінченням вказаного фазового перетворення у порошках та початком спікання вільно насипаних порошків. Відповідно до характеру залежності, цей процес інтенсифікується після термічної обробки при 1150 °С. В інтервалі 1300–1450 °С завершується спікання вільно насипаного порошку.

ВИСНОВКИ. Досліджено закономірності зміни фізико-хімічних властивостей нанокристалічного порошку складу 70 % мас. Al_2O_3–30 % мас. ZrO_2 (Y_2O_3, CeO_2) в залежності від термічної обробки в інтервалі температур 400–1450 °С. Визначено, що фазовий перехід метастабільного F-ZrO_2 → T-ZrO_2 завершується при 1000 °С. Питома поверхня порошку змінюється від 60 до 2.05 м^2/г. Одержаний порошок характеризується високою активністю до спікання. Результати досліджень будуть використані для мікроструктурного проектування високотехнологічних керамічних композитних матеріалів різноманітного призначення.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ZTA-ПОРОШКА СОСТАВА 70 % мас.Al_2O_3–30 % мас.ZrO_2 (Y_2O_3,CeO_2)

М.Ю.Смирнова-Замкова*, В.П.Редько, А.К.Рубан, Е.В.Дудник

Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины, ул. Кржижановского, 3, Киев, 03680, Украина
** e-mail: smirnovazamkova@ukr.net*

Нанокристаллический порошок ZTA (zirconia toughened alumina) состава 70 % мас. Al_2O_3–30 % мас. ZrO_2 (Y_2O_3, CeO_2) синтезирован комплексным методом: гидротермального синтеза с последующим механическим смешиванием. Полученный порошок отожжен в интервале температур 400–1450 °С с двухчасовой выдержкой. Физико-химические свойства нанокристаллического порошка исследованы методами БЭТ, дифференциально-термического и рентгенгофазового анализов, сканирующей электронной микроскопией. По данным РФА в смеси после механического смешивания зафиксированы α-Al_2O_3 и F-ZrO_2. В интервале 850–1000 °С фазовый переход F-ZrO_2→ T-ZrO_2 завершается. Характер изменения удельной поверхности порошков в зависимости от температуры термической обработки и морфология нанокристаллического порошка подтверждают, что в интервале 1000–1450 °С происходит спекание полученного порошка.

К л ю ч е в ы е с л о в а: ZTA, нанокристаллический порошок, комбинированный метод гидротермального синтеза/механического смешивания, фазовые превращения, α-Al_2O_3.

PHYSICOCHEMICAL REGULARITIES OF THE NANOCRYSTALLINE 70 % wt. Al_2O_3—30 % wt. ZrO_2 (Y_2O_3, CeO_2) ZTA-POWDER PROPERTIES CHANGES

M.Yu.Smyrnova-Zamkova*, V.P.Redko, O.K.Ruban, O.V.Dudnik

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of National Academy o f Sciences

of the Ukraine, 3 Krzhizhanovsky Str.,
Kiev, 03680, Ukraine
** e-mail: smirnovazamkova@ukr.net*

In recent years, ZTA (zirconia toughened alumina) has been given great attention to the development of orthopedic bioimplants. Introducting of ZrO_2, co-stabilized with Y_2O_3 and CeO_2, into a rigid matrix of Al_2O_3 provides the way for varying ZTA fracture toughness. There is a direct relation between the producing of the starting powders and the composite properties. The complex method of hydrothermal synthesis of ZrO_2-based solid solution powder in alkaline medium, followed by mechanical mixing with α-Al_2O_3 powder, is simple, safety and does not require expensive reagents.

The nanocrystalline ZTA powder with composition 70 % wt. Al_2O_3—30 % wt. ZrO_2 (Y_2O_3, CeO_2) was synthesized by this complex method. The resulting powder was annealed in 400─1450 °C range during 2 h. The composition 90 ZrO_2─8Y_2O_3─2 CeO_2 (% mol) was taken as ZrO_2-based solid solution. The physico-chemical properties of the nanocrystalline powder were investigated by differential thermal and X-ray phase analysis, scanning electron microscopy and BET.

Low-temperature metastable ZrO_2-based cubic solid solution (F-ZrO_2) was formed after hydrothermal synthesis. The metastable form of F-ZrO_2 was formed according to the orientation-dimensional Dankov's principle. After mechanical mixing, α-Al_2O_3 and F-ZrO_2 were found in the powder. Traces of T-ZrO_2 were identified after thermal treatment at 550 °C. The phase transformation F-ZrO_2 $\rightarrow$ T-ZrO_2 was completed at 850─1000 °C. During the heating the powders specific surface area decreased from 60 to 2.05 m^2/g. The variation both of the specific surface area and powder morphology indicated that the powder was sintered in the temperature range 1000─1450 °C.

K e y w o r d s: ZTA, nanocrystalline powder, combined method of hydrothermal synthesis/mechanical mixing, phase transformation, α-Al_2O_3.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Richard H.J., Hannink H.J, Kelly P.M., Muddle B.C.* Transformation toughening in zirconia-containing ceramics // J. Amer. Ceram. Soc. -2000. -**83**, № 3. -P. 461–487.
2. *Smuk B., Szutkowska M., Walter J.* Alumina ceramics with partially stabilized zirconia for cutting tools // J. Mater. Proces. Technol. -2003. -**133**. -P. 195–198.
3. *Rahaman M.N., Yao A., Sonny B. et al.* Ceramics for prosthetic hip and knee joint replacement // J. Amer. Ceram. Societ. -2007. -**90**. -P. 956–988.
4. *Chevalier J., Gremillard L.* Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years // J. Europ. Ceram. Soc. -2009. -**29**. -P. 1245–1255.
5. *Dudnik O.V., Tsukrenko V.V., Glabay M.S. et al.* Nanocrystalline powders in ZrO_2─Y_2O_3—CeO_2─Al_2O_3─CoO system for microstructural design of ZrO_2-based color composites // Powder Metal. -2017. -**7/8**. -P. 407–415.
6. *Garvie R.S., Hannink R.H.J., Pascoe R.T.* Ceramic Steel // Nature. (London). -1975. -**205**. -P. 703–705.
7. *Hannink R.H.J., Kelly P.M., Muddle B.C.* Transformation toughening in zirconia – containing Ceramics // J. Amer. Ceram. Soc. -2000. -**83**, № 3. -P. 461–487.
8. *Sae Benevides M.C.C., Elias C.N., Filho J.D., Oliveira L.G.* Mechanical Properties of Alumina-Zirconia Composites for Ceramic Abutments // Mat. Res. -2004. -**7**, № 4. -P. 643–649.
9. *Chevalier J., Gremillard L., Virkar A.V., Clarke D.R.* The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends // J. Amer. Ceram. Soc. -2009. -**92**, № 9. -P. 1901–1920.
10. *Steven M., Kurtz S.K., Arnholt Ch. et al.* Advances in zirconia toughened alumina biomaterials for total joint replacement // J. Mech. Behav. Biom. Mater. -2014. -**31**. -P. 107–116.
11. *Смирнова-Замкова М.Ю., Редько В.П., Рубан О.К., Дуднік О.В.* Властивості нанокристалічного порошку складу (мас.%) 90% Al_2O_3–10% ZrO_2, одержаного методом гідротермального синтезу/механічного змішування // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. -2017. -**15**, № 2.- С. 309–317.
12. *Третьяков Ю.Д., Путляев В.И.* Введение в химию твердофазных материалов: учеб. пособие. -М.: Москва: Наука, 2006.

REFERENCES

1. Richard H.J., Hannink H.J, Kelly P.M., Muddle B.C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2000. **83** (3): 461.
2. Smuk B., Szutkowska M., Walter J. Alumina ceramics with partially stabilized zirconia for cutting tools. *J. Mater. Proces. Technol.* 2003. **133**: 195.
3. Rahaman M.N., Yao A., Sonny B., Garino J.P., Ries M.D. Ceramics for prosthetic hip and knee joint replacement. *J. Amer. Ceram. Soc*. 2007. **90**: 956.
4. Chevalier J., Gremillard L. Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years *J. Europ. Ceram. Soc*. 2009. **29**: 1245.
5. Dudnik O.V., Tsukrenko V.V., Glabay M.S., Ruban O.K., Redko V.P., Khomenko O.I. Nanocrystalline powders in ZrO_2–Y_2O_3–CeO_2–Al_2O_3–CoO system for microstructural design of ZrO_2-based color composites. *Powder Metal*. 2017. **7/8**: 407.

6. Garvie R.S., Hannink R.H.J., Pascoe R.T. Ceramic Steel. *Nature. (London)*. 1975. **205**: 703.
7. Hannink R.H.J., Kelly P.M., Muddle B.C. Transformation toughening in zirconia – containing Ceramics. *J. Amer. Ceram. Soc*. 2000. **83** (3): 461.
8. Sae Benevides M.C.C., Elias C.N., Filho J.D., Oliveira L.G. Mechanical Properties of Alumina-Zirconia Composites for Ceramic Abutments *Mat. Res*. 2004. **7** (4): 643.
9. Chevalier J., Gremillard L., Virkar A.V., Clarke D.R. The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends *J. Amer. Ceram. Soc*. 2009. **92** (9): 1901.
10. Steven M., Kurtz S.K., Arnholt Ch., Huet R., Ueno M., Walter W.L. Advances in zirconia toughened alumina biomaterials for total joint replacement *J. Mech. Behav. of Biom. Mater*. 2014. **31**: 107.
11. Smyrnova-Zamkova M.Yu., Redko V.P., Ruban O.K., Dudnik O.V. Properties of the nanocrystalline powder composition (wt.%) 90 % Al_2O_3—10 % ZrO_2, received by hydrothermal method in alkaline mediumfollowed by mechanical mixing. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii.* 2017. **15** (2): 309. [in Ukrainian].
12. Tretyakov Yu.D., Putlyaev V.I. Introduction to chemistry of solid phase materials. (Moscow: Nauka, 2006). [in Russian].

Надійшла 04.04.2018

Индекс 74495

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ, том 84, № 3–4, 2018

ISSN 0041—6045. Укр. хим. журн. 2018. Т. 84. № 3–4. 1–128

Р Е Д А К Ц И О Н Н А Я К О Л Л Е Г И Я

Главный редактор
В. И. ПЕХНЬО

Заместители главного редактора
Р. Е. ГЛАДЫШЕВСКИЙ
Г. Я. КОЛБАСОВ

Ответственный секретарь
Л. Н. КУЛАГИНА

В. П. АНТОНОВИЧ
В. Б. АРИОН
А. Г. БЕЛОУС
Л. А. БЕЛЯКОВА
В. В. БОНЬ
В. В. БРЕЙ
А. А. БРОВКО
А. И. ВОВК
А. В. ГРАФОВ
Ю. С. ДЗЯЗЬКО
В. И. КАЛЬЧЕНКО
Н. Т. КАРТЕЛЬ
В. С. КУБЛАНОВСКИЙ
С. В. МИХАЛОВСКИЙ
Н. О. МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН
В. Н. НЕМЫКИН
В. М. ОГЕНКО
А. А. ОМЕЛЬЧУК
Н. С. СЛОБОДЯНИК
ТАН ДЗЯНГО
И. О. ФРИЦКИЙ
В. Я. ЧЕРНИЙ
В. В. ШЕВЧЕНКО
Ю. Г. ШЕРМОЛОВИЧ

А д р е с р е д а к ц и и :
Украина, 03142 Киев, просп. Академика Палладина, 32/34
Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины
Т е л е ф о н: (044) 225 30 21; ф а к с: (044) 225 15 16; e-mail: journal@ionc.kiev.ua

Свидетельство о государственной регистрации — серия КВ № 1896, выдано 26.03.96

Оригинал-макет для прямого репродуцирования подготовлен в редакции

Научные редакторы: А.И. ВОВК, А.А. ОМЕЛЬЧУК
Редактор П.А. ЕРЕМЕНКО, компьютерная верстка В.П. МАЛИЦКАЯ

Сдано в печать 12.06.2018. Формат 84x108/16. Бумага офсетная. Печать офсетная. Тираж 92 экз.

МПП "Лино". 03179, Киев-179, ул. Котельникова, 95

Замовляйте "Украинский химический журнал" на II півріччя 2018 року!

Шановні читачі !

Передплату можна оформити в будь-якому відділенні зв'язку України. Журнал виходить щодвамісяці.

Ф.СП - 1

Державний комітет зв'язку України

АБОНЕМЕНТ на журнал **74495** індекс видання

Украинский химический журнал

найменування видання | Кількість комплектів

на 2018 рік по місяцях

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Куди — поштовий індекс — адреса

Телефон відділення зв'язку

Кому

прізвище, ініціали

ДОСТАВНА КАРТКА ДОРУЧЕННЯ

ПВ	місце	літер.

на журнал **74495** індекс видання

Украинский химический журнал

найменування видання

Вартість	передпл.	грн.	коп.	Кількість комплектів	
	переадресування	грн.	коп.		

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Куди — поштовий індекс — адреса

Перевірте правильність оформлення передплати!

На абонементі повинен бути проставлений відтиск касового апарата. При оформленні передплати (переадресування) без касового апарата на абонементі проставляється відтиск календарного штемпеля відділення зв'язку. У цьому разі передплатнику видається абонемент з квитанцією про оплату вартості передплати (переадресування).

Передплатник із сплачених ним коштів за передплату доручає Розповсюджувачу сплатити Видавцю суму в розмірі видавничої вартості передплаченого видання на умовах і в строки, визначені Розповсюджувачем.

/підпис передплатника (фізичної особи або керівника юридичної установи, завірений печаткою)/)