



Ukrainian Journal of Natural Sciences
Issue 2
Український журнал природничих наук
Випуск 2

ISSN: 2786-6335 print
ISSN: 2786-6343 online

УДК 549.4: 535.3

DOI 10.35433/naturaljournal.2.2023.156-166

НАНОДИСПЕРСНІ ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ СТРУКТУРИ ДЛЯ ОПТОФАРМАКОЛОГІЇ ТА ФОТОДИНАМІЧНОЇ ТЕРАПІЇ: СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ

А.П. Кусяк¹

Синтезовано нанокристалічний фторид лантану гексагональної сингонії та фтори лантану активований тербієм. Структурні характеристики синтезованих зразки досліджені методами XRD, TEM, FTIR, PCS. В середовищі фізіологічного розчину оцінено колоїдну стабільність суспензій та кислотно-основні характеристики поверхні. Заміщення іонів La на іони Tb в зразках LaF₃:Tb не призводить до значного спотворення кристалічної структури, але суттєво впливає на розмірні характеристики, величину питомої поверхні, зарядні та кислотно-основні характеристики.

Отримані результати свідчать про перспективність подальших досліджень нанодисперсних люмінофорів на основі фториду лантану для використання в оптофармакології та фотодинамічній терапії пухлинних захворювань, локалізованих в органах черепа та кісткових тканинах. Крім того, результати досліджень можуть бути корисними для технічних застосувань, зокрема, при створенні люмінесцентних детекторів високоенергетичного електромагнітного випромінювання, розробках фото- та оптоелектронних приладів тощо.

Ключові слова: лантану фторид, люмінофори, оптофармакологія, фотодинамічна терапія

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NANODISPERSED LUMINESCENT STRUCTURES BASED ON LANTHANUM FLUORIDE FOR OPTOPHARMACOLOGY AND PHOTODYNAMIC THERAPY

A. P. Kusiak

Nanocrystalline lanthanum fluoride of hexagonal syngonium and terbium-activated lanthanum fluoride were synthesized. The structural characteristics of the synthesized samples were investigated by XRD, TEM, FTIR, PCS methods. The colloidal stability of the suspensions and the acid-base characteristics of the surface were evaluated in the environment of physiological solution.

Substitution of La ions by Tb ions in LaF₃:Tb samples does not lead to a significant distortion of the crystal structure, but it significantly affects the dimensional characteristics, specific surface area, charge and acid-base characteristics.

¹ кандидат хімічних наук,
старший науковий співробітник відділу наноматеріалів
(Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України)
e-mail: a_kusyak@ukr.net
ORCID: 0000-0003-1005-5497

The given data indicate the perspective of research of nanodispersed phosphors based on lanthanum fluoride for use in optopharmacology and photodynamic therapy of tumor diseases localized in the organs of the skull and bone tissues. In addition, research results can be useful for technical applications, in particular, in the creation of fluorescent detectors of high-energy electromagnetic radiation, development of photo- and optoelectronic devices, etc.

Keywords: lanthanum fluoride, phosphors, optopharmacology, photodynamic therapy

Вступ

Створення ефективних багатофункціональних лікарських засобів для адресної доставки та локальної терапії з пролонгованим вивільненням біоактивних складових є актуальною проблемою в багатьох галузях сучасної медицини (Roco et al., 2002; Gorobets' et al., 2018). Так, для онкології пріоритетного розвитку набула концепція хімічного конструювання магніточутливих нанокомпозитів (НК) типу ядро-оболонка (Abramov et al., 2018a, 2018b) з багаторівневою ієрархічною шаруватою наноархітектурою оболонки, здатних для виконання функцій медико-біологічних нанороботів (Gorbyk et al., 2016; Abramov et al., 2017): розпізнавання специфічних клітин, вірусів та біомакромолекул у біологічних середовищах; адресної доставки і депонування лікарських препаратів у клітинах- та органах-мішенях; комплексної локальної хіміо-, імуно-, нейтронзахоплювальної-, гіпертермічної-, фотодинамічної терапії (ФДТ) та магнітно-резонансної томографічної діагностики в режимі реального часу; детоксикації організму шляхом адсорбції решток деградації клітин, вірусних частинок, іонів важких металів, тощо та їх видалення за допомогою магнітного поля.

Оптимальним способом практичного застосування магніточутливих поліфункціональних НК у медицині може бути створення магнітних рідин на їх основі та фізіологічного розчину (Abramov et al., 2018a, 2018b). Зокрема, у складі магнітних рідин такі НК можуть бути використані для лікування пухлинних захворювань, локалізованих у органах

черепа, наприклад, методом ФДТ, модифікованим для роботи з фотосенсибілізаторами, збудження яких здійснюється високопроникним «м'яким» рентгенівським випромінюванням, безпечним для організму пацієнтів (Min-Hua et al., 2017). Зокрема, в останні роки зусилля дослідників у вказаній галузі спрямовані на впровадження методу ФДТ, за використання якого можна здійснити малоінвазивне лікування злоякісних пухлинних утворень, локалізованих як у м'яких тканинах, так і у кісткових структурах, при використанні рентгенолюмінесцентних біосумісних матеріалів та ефективних фотосенсибілізаторів (Liu et al., 2008; Hsiu-Wen et al., 2020).

Таким чином, перспективним підходом, що може забезпечити лікування, зокрема малоінвазивне, злоякісних пухлинних утворень, локалізованих у органах черепа, кісткових тканинах тощо, є створення новітньої оптофармакологічної бази для фотодинамічної терапії, заснованої на використанні магніточутливих носіїв для адресної доставки лікарських засобів (Mangaiyarkarasi et al., 2016; Zhang et al., 2011; DiMaio et al., 2008) вискоефективних біосумісних нанорозмірних люмінофорів, чутливих до біологічно-безпечного високопроникного «м'якого» рентгенівського випромінювання, та фотосенсибілізаторів із заданими спектральними характеристиками люмінесценції та поглинання, відповідно (Jing et al., 2015; Patro et al., 2014; Tang et al., 2015; Kasturi et al., 2018).

Виходячи з спрямованості роботи на синтез та вивчення властивостей нанодисперсних люмінофорів для

фотодинамічної терапії пухлинних захворювань органів черепа та кісткових тканин, перспективними для досліджень можуть бути рентгенолюмінесцентні нанорозмірні частинки (НЧ) LaF_3 , активовані іонами рідкісноземельних елементів, отримані за технологією осадження з водних розчинів (Liu et al., 2008; Hsiu-Wen et al., 2020). Їх дослідження та оптимізацію технології синтезу наноструктур, порівняння результатів і встановлення властивостей люмінесценції, доцільно провадити з використанням ультрафіолетового (УФ) випромінювання, робота з яким є значно простішою, ніж з рентгеновським випромінюванням.

Тому за мету цієї роботи обрано синтез нанодисперсних люмінофорів на основі фториду лантану, активованих тербієм ($\text{LaF}_3:\text{Tb}^{3+}$), перспективних для використання в фотодинамічній терапії та оптофармакології в якості джерела люмінесцентного випромінювання, вивчення їх структурних властивостей і спектрів люмінесценції при збудженні ультрафіолетовим (УФ) та рентгеновським випромінюванням.

Матеріал і методи

Синтез нанодисперсних кристалів LaF_3 та $\text{LaF}_3:\text{Tb}^{3+}$ здійснено за методикою співосадження компонентів із спиртового (метанол) розчину. Як прекурсор використано: $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, TbCl_3 , NH_4F . Всі використані реактиви кваліфікувались «хч». Як відомо, LaF_3 не розчиняється у воді та може утворювати кристалогідрати складу $\text{LaF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

Для синтезу $\text{LaF}_3:\text{Tb}^{3+}$ взято: 18,4735 г $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (42,664 ммоль), 5,708 г TbCl_3 (10,769 ммоль), 4,773 г NH_4F (127,992 ммоль). Взятє завантаження реактивів забезпечувало склад синтезованих зразків, що відповідає формулі $\text{La}_x\text{Tb}_{1-x}\text{F}_3$, $x = 0,8$.

З метою отримання зразків $\text{LaF}_3:\text{Tb}^{3+}$ відпрацьовано такий варіант синтезу.

Солі La^{3+} та Tb^{3+} в мольних співвідношеннях 4:1 послідовно

розчиняли в мінімальному об'ємі метанолу. При постійному перемішуванні по краплях додавали розчин, у якому вміст іонів F^- у співвідношенні (La,Tb) : F як 1 : 3. Реакційний розчин перемішували при кімнатній температурі протягом 2 год. Продукт центрифугували, тричі промивали деіонізованою водою і сушили при кімнатній температурі.

Рентгенофазний аналіз одержаних зразків проводили на дифрактометрі ДРОН-УМ1 з використанням фокусування рентгеновських променів за Бреггом-Брентано, в кутовому інтервалі 10-80 град з кроком 0,05 град та експозицією у точці 1 с, випромінювання $\text{Cu K}\alpha$, Fe-фільтр, у відбитих променях. Ідентифікацію фаз проводили на основі бази даних PDF-2. Середній розмір кристалів визначали за шириною відповідної найбільш інтенсивної лінії згідно рівняння Шеррера.

Розподіли частинок за розмірами у водній суспензії були побудовані з використанням методів фотонної кореляційної спектроскопії (PCS) за допомогою аналізатора Nanophox (Symptec, Німеччина).

Питому площу поверхні та розподіл пор за розміром нанодисперсних зразків визначали методом низькотемпературної термодесорбції азоту за допомогою приладу NOVA 1200e (Quantachrome, США). $S_{\text{ВЕТ}}$ – значення питомої площі поверхні, розрахованої за теорією полімолекулярної адсорбції Брунауера, Еммета і Теллера (БЕТ). Значення $S_{\text{ВЕТ}}$ оцінювали за вимірюваннями ізотерм фізичної адсорбції-десорбції азоту при -196°C в діапазоні відносних тисків $P/P_0 = 0,05 - 0,20$.

Дослідження інфрачервоних спектрів поглинання виконували за допомогою спектрометра Tensor 27 (Bruker Optik GmbH, Німеччина) з перетворенням Фур'є в діапазоні $4000 - 400\text{ см}^{-1}$ з використанням гранул KBr (роздільна здатність 2 см^{-1}).

Визначення стабільності суспензій частинок та вимірювання значень рН ізоіонної точки (pH_{IP}) і дзета-потенціалу виконували за допомогою приладу для лазерного доплерівського електрофорезу (LDE) (Nano Series, Malvern Instrument Ltd., UK), концентрація зразка становила 2 г/л в 0,15 моль/л NaCl (фізіологічний розчин, NSS). Значення потенціалу вимірювали тричі, розраховували середні значення та стандартні відхилення.

Дослідження кислотно-основних поверхневих характеристик та потенціометричні вимірювання суспензій LaF_3 та $LaF_3:Tb^{3+}$ виконували за допомогою приладу I-160M. Кислотно-основні властивості поверхні зразків досліджували методом рН-метрії окремих зразків, що дозволяє оцінити інтегральну кислотність поверхні при дослідженні зміни рН водної суспензії зразків (Kusyak et al., 2021).

За результатами розрахунків будували діаграму залежності концентрації активних центрів поверхні частинок від рН середовища. Результати трьох паралельних вимірювань обробляли методами математичної статистики, розрахункова похибка точності прямого вимірювання не перевищує 2,5%. Оцінка похибки результатів

вимірювань виконувалась з урахуванням значень точності вимірювальних приладів.

Результати та обговорення

Відомо, що фторид лантану(III) утворює безбарвні кристали гексагональної сингонії, просторова група $R\bar{3}c1$, параметри елементарної комірки $a = 0,7185$ нм, $c = 0,7351$ нм, $Z = 6$ (ICDD №78-1864). На *рис. 1* наведено дифрактограми синтезованих зразків LaF_3 (крива *a*) і $LaF_3:Tb$ (крива *b*). Попередні значення параметрів a гексагональної елементарної ґратки LaF_3 визначали по лініях (300) і (302) з використанням квадратичної форми для гексагональної сингонії, що зв'язує міжплощинну відстань, індекси Міллера і параметри ґратки. Уточнені методом найменших квадратів значення параметрів наведені в *табл. 1*. Наводяться також величини об'єму елементарної ґратки в кристалічній структурі досліджуваних зразків. Видно, що ведення іонів Tb у процесі синтезу LaF_3 приводить до зменшення параметрів ґратки гексагонального $LaF_3:Tb^{3+}$. Середній розмір кристалів LaF_3 становив ~ 15 нм, а $LaF_3:Tb^{3+} \sim 14$ нм. З урахуванням розмірів іонів La і Tb, можна припускати можливість заміщення іонів La на іони Tb в зразках $LaF_3:Tb^{3+}$.

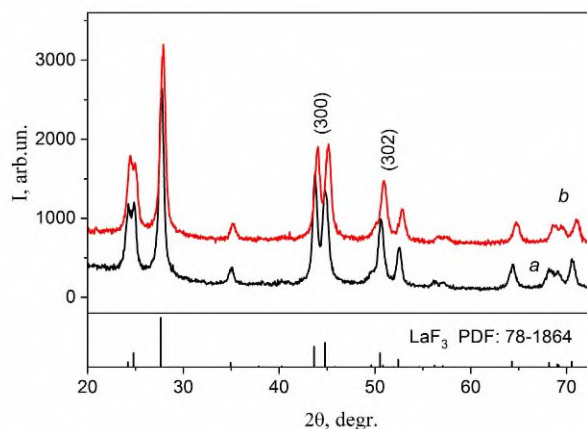


Рис. 1. XRD спектри НЧ LaF_3 (а) та $LaF_3:Tb^{3+}$ (б).

Таблиця 1.

Значення параметрів кристалічної ґратки фториду лантану

Зразок	a , Å	c , Å	Об'єм ґратки, Å ³
LaF ₃ ICDD № 78-1864	7.185	7.351	328.65
LaF ₃	7.186	7.353	328.8
LaF ₃ :Tb ³⁺	7.144	7.318	323.4

На рис. 2, 3 наведено ПЕМ-зображення синтезованих нанокристалів LaF₃ (рис. 2) та LaF₃:Tb³⁺ (рис. 3), а також їх розподіли за розмірами за даними ПЕМ (б) та лазерної кореляційної спектроскопії (в).

Характерно, що середній розмір наночастинок, виміряний незалежними методами, в ансамблі LaF₃:Tb³⁺ є меншим середнього розміру наночастинок в ансамблі LaF₃. Ці дані корелюють з результатами визначення середнього розміру частинок за формулою Шерера.

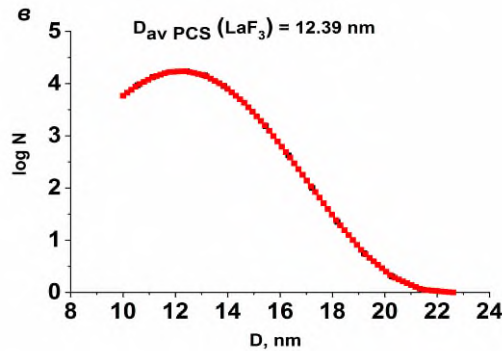
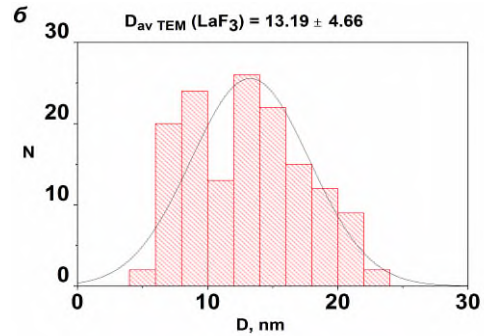
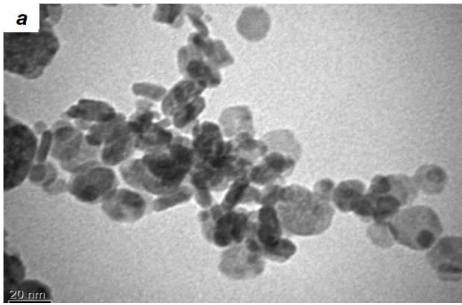


Рис. 2. ПЕМ-зображення НЧ LaF₃: шкала 20 нм (а), їх розподіл за розмірами за даними ПЕМ (б) та лазерної кореляційної спектроскопії (в). Середній розмір частинок, нм: $13,19 \pm 4,66$ (б) та $12,39$ (в) нм.

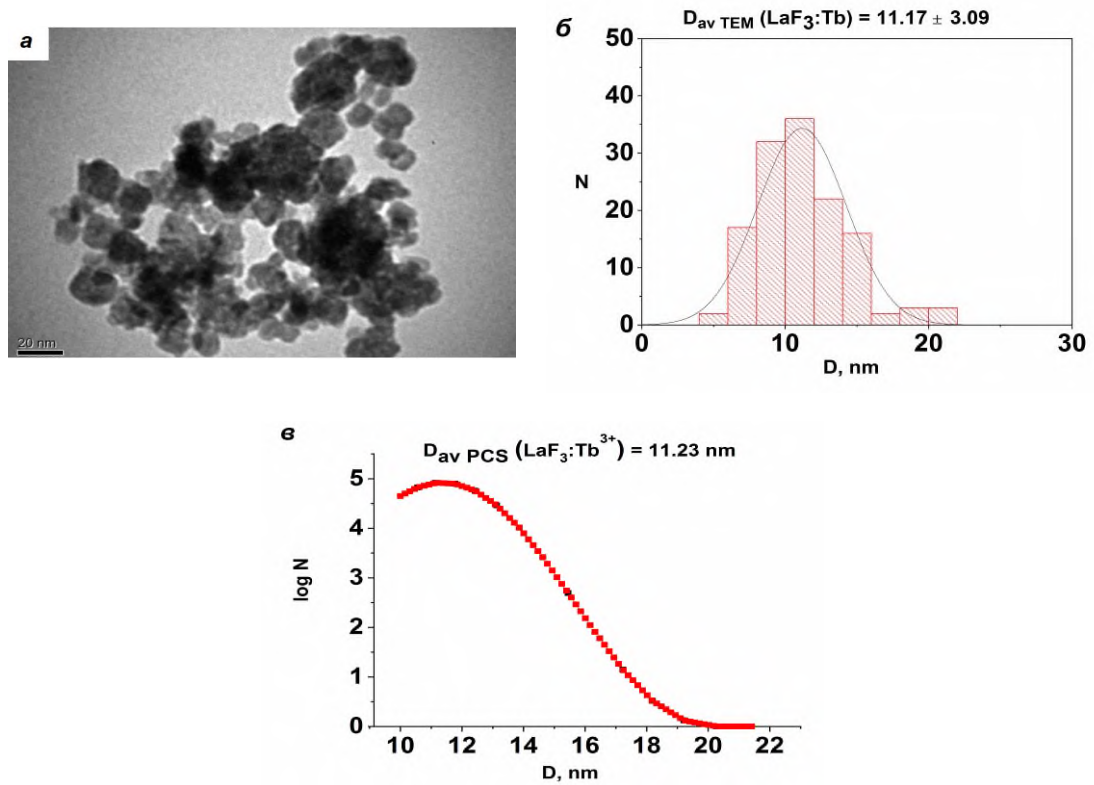


Рис. 3. ПЕМ-зображення НЧ $\text{LaF}_3:\text{Tb}^{3+}$: шкала 20 нм (а), їх розподіл за розмірами за даними ПЕМ (б) та лазерної кореляційної спектроскопії (в). Середній розмір частинок, нм: $11,17 \pm 3,09$ нм (б) та $11,23$ (в) нм.

На рис. 4 наведені низькотемпературні ізотерми адсорбції/десорбції азоту (1) і криві розподілу пор за розміром (2) нанодисперсних LaF_3 (а) і $\text{LaF}_3:\text{Tb}^{3+}$ (б),

відповідно. За даними досліджень спостерігаються замітні відмінності вказаних характеристик синтезованих зразків.

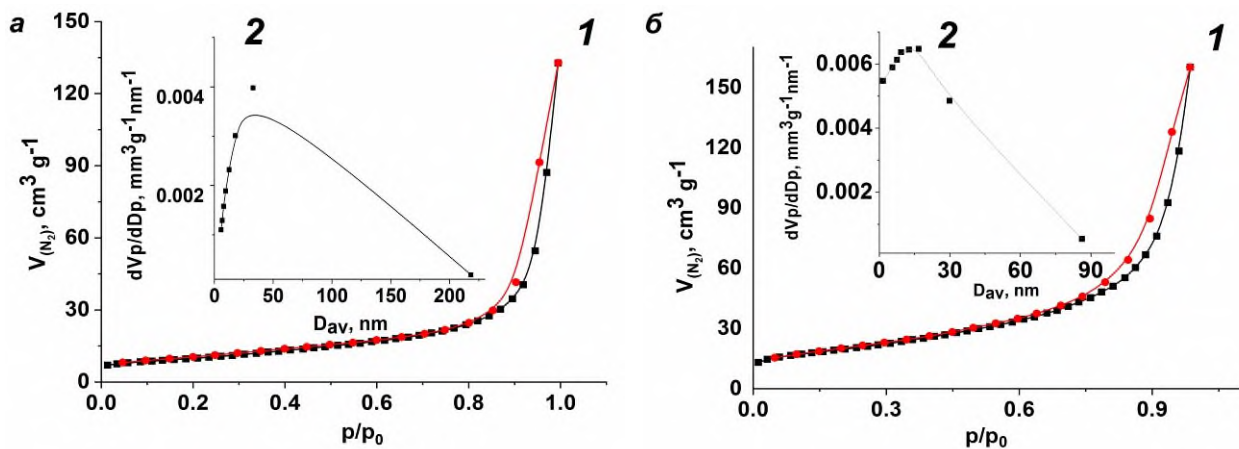


Рис. 4. Низькотемпературні ізотерми адсорбції / десорбції азоту (1) і криві розподілу пор за розміром (2) для зразків LaF_3 (а), і $\text{LaF}_3:\text{Tb}^{3+}$ (б).

Так, зразки LaF_3 характеризуються площею поверхні BET $34,73 \text{ м}^2/\text{г}$, а $\text{LaF}_3:\text{Tb}^{3+}$ – $68,59 \text{ м}^2/\text{г}$, при цьому збільшується загальний об'єм пор з $0,205$ до $0,248 \text{ см}^3/\text{г}$, а середній розмір пор зменшується від $32,88 \text{ нм}$ до $16,75 \text{ нм}$. Збільшення значень питомої поверхні зразків свідчить про зменшення середнього розміру частинок, а характер ізотерм та наявність петлі гістерезису – про

наявність пор, обумовлених, вірогідно, наявністю міжчастинкового простору.

В ІЧ-спектрах поглинання (рис. 5) спостерігаються смуги деформаційних коливань (3420 та 1630 см^{-1}) ОН-зв'язків молекул води (асиметричні (*vas*) і симетричні (*vs*), відповідно), що утворюють кристалогідрат з фторидом лантану, а також адсорбованих на поверхні частинок.

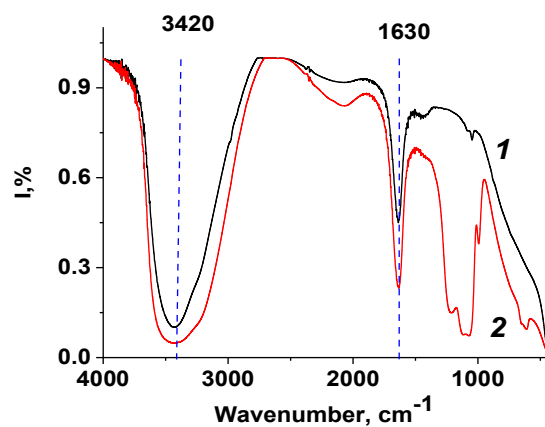


Рис. 5. ІЧ-спектри LaF_3 (1), $\text{LaF}_3:\text{Tb}^{3+}$ (2).

Результати вимірювань ζ -потенціалів нанодисперсних зразків LaF_3 і $\text{LaF}_3:\text{Tb}^{3+}$ в середовищі NSS, як функції значень рН, представлені на рис. 6, а, б. Для колоїдних систем LaF_3 (рис. 6, а) значення дзета-потенціалу в діапазоні $40,32 \pm 3,32 - 30,87 \pm 4,56 \text{ мВ}$ вказують на достатню стабільність дисперсій в діапазоні рН $\sim 2-6$. Висока поверхнева щільність заряду і досить високе електростатичне відштовхування між наночастинками в колоїдних системах забезпечують їх стабільність. При рН ~ 7 наночастинки

характеризуються нульовим зарядом, що відповідає їх ізоелектричній точці. При рН $\sim 7-8$ стабільність втрачається, і наночастинки в колоїдних системах здатні до агрегації. Дослідженнями колоїдних систем $\text{LaF}_3:\text{Tb}^{3+}$ в експериментальному діапазоні рН $2-6$ (рис. 6, б) встановлено дещо нижчі значення дзета-потенціалу (від $28,67 \pm 1,53$ до $20,8 \pm 0,7 \text{ мВ}$), що пояснює їх нижчу стабільність у середовищі NSS. Крім того, слід зазначити зміщення їх ізоїонної точки до значення рН $\sim 8,5$.

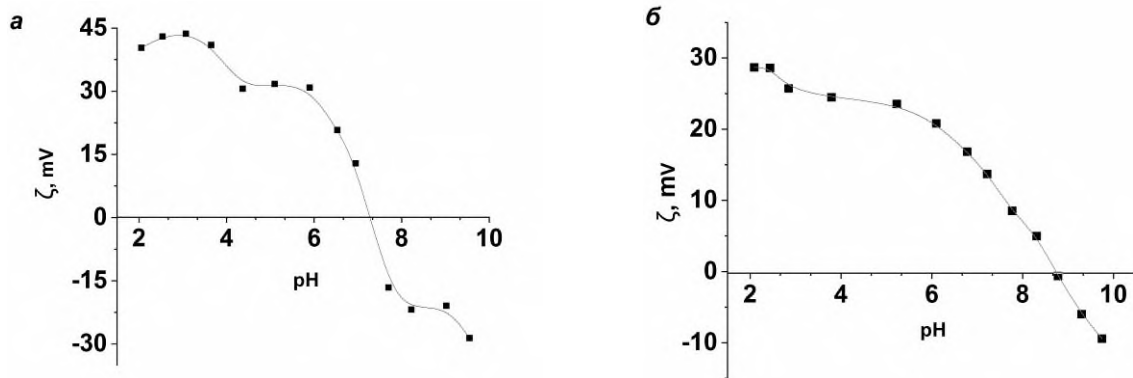


Рис. 6. Залежність ζ-потенціалів суспензій наночастинок LaF₃ (a) і LaF₃:Tb³⁺ (b) від рН в середовищі NSS.

Для середовища NSS були використані експериментально отримані значення $[H^+]_0$ та $[H^+]_{eq}$, за якими розраховані зміни активності Δa_H і концентрації іонів гідрогену $\Delta[H^+]$ та

знайдено концентрації протонуваних та депротонуваних активних центрів поверхні LaF₃ і LaF₃:Tb³⁺ при різних рН, а також значення сумарної концентрації активних центрів (наведено в табл. 2, 3).

Таблиця 2.

Залежність концентрації протонуваних $-E_{(s)} \cdots H^+$ і депротонуваних $-E_{(s)} \cdots OH^-$ активних центрів поверхні LaF₃ від рН.

pH	$[-E_{(s)} \cdots H^+] \cdot 10^{-3} \pm X \cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$	pH	$[-E_{(s)} \cdots OH^-] \cdot 10^{-4} \pm X \cdot 10^{-7} \text{ mol g}^{-1}$
2.43	87.50 ± 43.01	5.82	3.805 ± 183.92
3.43	12.05 ± 4.05	8.06	1.285 ± 47.35
4.3	3.31 ± 1.41	9.45	0.578 ± 25.31
5.24	0.027 ± 0.023	10.96	0.0037 ± 0.0031
		11.96	$2.98 \cdot 10^{-7} \pm 1.32 \cdot 10^{-5}$
		12.78	$2.131 \cdot 10^{-8} \pm 8.44 \cdot 10^{-7}$
$\Sigma [-E_{(s)} \cdots H^+] \cdot 10^{-3} \pm X \cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$		$\Sigma [-E_{(s)} \cdots OH^-] \cdot 10^{-4} \pm X \cdot 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$	
102.9 ± 12.128		5.66 ± 4.27	

Таблиця 3.

Залежність концентрації протонуваних $-E_{(s)} \cdots H^+$ і депротонуваних $-E_{(s)} \cdots OH^-$ активних центрів поверхні LaF₃:Tb³⁺ від рН.

pH	$[-E_{(s)} \cdots H^+] \cdot 10^{-3} \pm X \cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$	pH	$[-E_{(s)} \cdots OH^-] \cdot 10^{-4} \pm X \cdot 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$
2.43	58.21 ± 22.6	6.01	2.71 ± 27.66
3.51	9.5 ± 3.11	7.5	1.79 ± 6.19
4.24	3.35 ± 5.36	9.2	2.14 ± 45.61
$\Sigma [-E_{(s)} \cdots H^+] \cdot 10^{-3} \pm X \cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$		10.94	0.043 ± 0.45
71.07 ± 0.01		11.96	$1.37 \cdot 10^{-6} \pm 0.38$
		12.73	$1.40 \cdot 10^{-8} \pm 4.51 \cdot 10^{-5}$
$[-E_{(s)} \cdots OH^-] \cdot 10^{-5} \pm X \cdot 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$		$\Sigma [-E_{(s)} \cdots OH^-] \cdot 10^{-4} \pm X \cdot 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$	
5.41	8.283 ± 1.23	7.52 ± 13.51	

Також розраховано значення констант іонізації поверхневих центрів K_1 та K_2 та відповідні їм значення pK_1

та pK_2 активних центрів поверхні наноструктур LaF_3 і $LaF_3:Tb^{3+}$ для різних рН у середовищі NSS (табл. 4).
Таблиця 4.

Значення pK активних центрів поверхні наноструктур LaF_3 і $LaF_3:Tb^{3+}$ в залежності від рН.

$[-E_{(s)} \cdots H^+]$				$-E_{(s)} \cdots OH^-$			
pK_1				pK_2			
pH	LaF_3	pH	$LaF_3:Tb$	pH	LaF_3	pH	$LaF_3:Tb$
2.43	0.44±0.05	2.43	0.38±0.01	5.82	9.7±0.41	6.01	9.85±0.12
3.43	0.63±0.05	3.51	0.76±0.006	8.06	10.79±0.56	7.5	10.33±0.23
4.3	1.21±0.12	4.24	1.23±0.08	9.45	11.49±0.38	9.2	10.19±0.15
5.24	-0.3±0.24			10.96	17.84±0.11	10.94	13.57±0.26
				11.96	23.37±0.15	11.96	22.31±0.17
				12.78	25.39±0.49	12.73	25.38±0.39

Розраховано частки негативно α^- , позитивно заряджених α^+ та нейтральних α^0 активних центрів наноструктур LaF_3 і $LaF_3:Tb^{3+}$ в середовищі фізіологічного розчину в діапазоні рН 2,4 – 12,7 (рис. 7, а, б).

За результатами досліджень в діапазоні рН 2.4 – 5.3 для поверхонь LaF_3 і $LaF_3:Tb^{3+}$ домінуючими є нейтральні (α^0) центри (рис. 7, а, б). Частка α^- сильних основних центрів, здатних до протонування, для яких $pK = 0.44 - 1.23$ (табл. 4) у діапазоні рН 2.4 – 5.3 є дуже малою ($87.5 \cdot 10^{-3} - 0.027 \cdot 10^{-3}$ моль g^{-1} для LaF_3 ; $58.21 \cdot 10^{-3} - 3.35 \cdot 10^{-3}$ моль g^{-1} для $LaF_3:Tb^{3+}$ (табл. 2, 3). В діапазоні рН 6 – 9.5 домінуючими є здатні до депротонування (α^+) центри, що проявляють слабкі кислотні

властивості ($pK 9.7 - 11.49$ (табл. 4), концентрація їх низька ($3.8 - 0.57 \cdot 10^{-4}$ для LaF_3 , $2.71 - 2.14 \cdot 10^{-4}$ моль g^{-1} для $LaF_3:Tb^{3+}$ (табл. 2, 3). Таким чином, у діапазоні рН 2,4 – 12,7 виявлені активні центри поверхні можуть бути представлені як кислотні (La^{3+}) та основні (F^-) центри Льюїса, а також, як основні центри Бренстеда (ОН групи). Слід зазначити, що при значеннях рН вище 10, гідролітична активність поверхневих центрів сильно пригнічена. Отримані дані є корисними для оптимізації умов адсорбційної іммобілізації молекул фоточутливих речовин (сенсibilізаторів) на поверхні люмінофорів на основі фториду лантану.

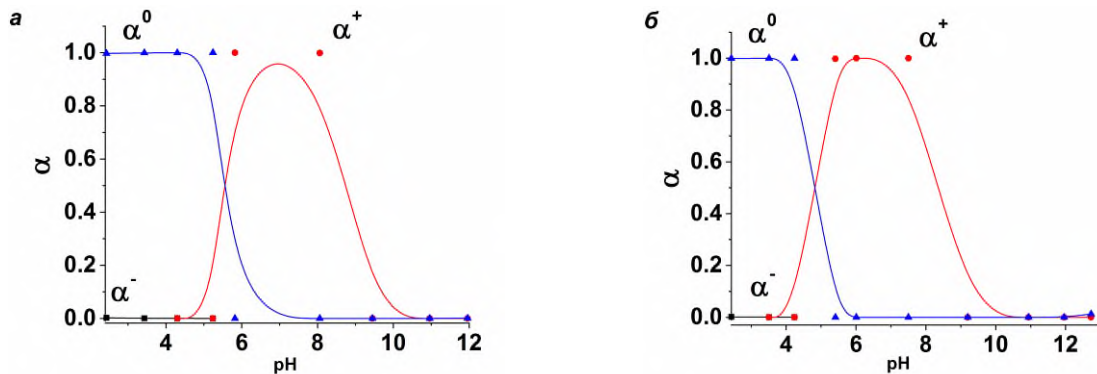


Рис. 7. Залежність частки нейтральних α^0 , негативно α^- та позитивно α^+ заряджених поверхневих активних центрів наноструктур LaF_3 (а) і $LaF_3:Tb^{3+}$ (б) в залежності від рН.

Висновки

Синтезовано нанокристалічні фторид лантану гексагональної сингонії, активовані тербієм. Вивчено структурні властивості, хімічну активність поверхні.

Встановлено кислотно-основну природу поверхневих активних центрів НЧ LaF_3 та $\text{LaF}_3:\text{Tb}^{3+}$. Розраховано частки негативно α^- , позитивно α^+ заряджених та нейтральних α^0 активних центрів у діапазоні рН 2,4 – 12,7. Виявлені активні центри поверхні можуть бути представлені кислотними (La^{3+}) та основними (F^-) центрами Льюїса, а також основними центрами Бренстеда (OH^- групи). Отримані дані є корисними для оптимізації умов адсорбційної іммобілізації з

фізіологічного розчину молекул фоточутливих речовин (сенсibiliзаторів) на поверхні люмінофорів на основі фториду лантану.

Наведені дані свідчать про перспективність досліджень нанодисперсних люмінофорів на основі фториду лантану для використання в оптофармакології та фотодинамічній терапії. Крім того, результати досліджень можуть бути корисними для технічних застосувань, зокрема, при створенні люмінесцентних детекторів високоенергетичного електромагнітного випромінювання, розробках фото- та оптоелектронних приладів тощо.

Список використаних джерел

- Abramov M. V., Kussyak A. P., Kaminskiy O. M., Turanska S. P., Petranovska A. L., Kussyak N. V. and Gorbyk P. P. Magnetosensitive Nanocomposites Based on Cisplatin and Doxorubicin for Application in Oncology. *In Horizons in World Physics*. 2017. V.293. P.1-56.
- Abramov M. V.a, Turanska S. P., Gorbyk P. P. Magnetic properties of nanocomposites of a superparamagnetic core-shell type. *Metallofiz Noveishie Technol*. 2018. V. 40 (4). P.423-500. <https://doi.org/10.15407/mfint.40.04.0423>.
- Abramov M. V.b, Turanska S. P., Gorbyk P. P. Magnetic Properties of Fluids Based on Polyfunctional Nanocomposites of Superparamagnetic Core-Multilevel Shell Type. *Metallofiz Noveishie Technol*. 2018. V. 40 (10). P. 1283-1348. <https://doi.org/10.15407/mfint.40.10.1283>.
- DiMaio J., Kokuoz B., James T. L., Harkey T., Monofsky D., Ballato J. Photoluminescent characterization of atomic diffusion in core-shell nanoparticles. *Opt Exp*. 2008. V. 16 (16). P. 11769-11775. <https://doi.org/10.1364/OE.16.011769>.
- Gorbyk P. P., Lerman L. B., Petranovska A. L., Turanska S. P. and Pylypchuk I. V. Magnetosensitive Nanocomposites with Hierarchical Nanoarchitecture as Biomedical Nanorobots: Synthesis, Properties, and Application. In *Fabrication and Self-Assembly of Nanobiomaterials, Applications of Nanobiomaterials*. Elsevier. 2016. P. 289-334. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-41533-0.00010-6>.
- Gorobets' S. V., Gorobets' O. Y., Gorbyk P. P., Uvarova I. V. *Functional Bio- and Nanomaterials of Medical Destination*. Kyiv: Kondor. 2018.
- Hsiu-Wen C., Chien-Hao H., Chien-Hsin Y., Tzong-Liu W. Synthesis, optical properties, and sensing applications of $\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ upconversion nanoparticles. *Nanomater*. 2020. V. 10 (12). P. 2477-2498. <https://doi.org/10.3390/nano10122477>.
- Jing K., Guo X., Diao X., Wu Q., Jiang Y., Sun Y., Zhu Y. Synthesis and characterization of dipicolinate sensitized $\text{LaF}_3:\text{Tb}^{3+}$ nanoparticles and their interaction with bovine serum albumin. *J Lumin*. 2015. V.157. P.184-192. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.08.061>.
- Kasturi S., Marikumar R., Vaidyanathan S. Trivalent rare-earth activated hexagonal lanthanum fluoride ($\text{LaF}_3:\text{RE}^{3+}$, where $\text{RE}=\text{Tb}$, Sm , Dy and Tm) nanocrystals: Synthesis

and optical properties. *Luminescence*. 2018. V. 33 (5). P. 897-906. <https://doi.org/10.1002/bio.3488>.

Kusyak N. V., Kusyak A. P., Svyrydiuk K. P., Petranovska A. L., Gorbyk P. P. Evaluation of the acid-base surface properties of nanoscale Fe₃O₄ and Fe₃O₄/SiO₂ by potentiometric method. *Mol Cryst Liq Cryst*. 2021. V. 719 (1). 140-152. <https://doi.org/10.1080/15421406.2021.1878744>.

Liu Y., Chen W., Wang S., Joly A. G., Westcott S. and Woo B. K. X-ray luminescence of LaF₃:Tb³⁺ and LaF₃:Ce³⁺, Tb³⁺ water-soluble nanoparticles. *J Appl Phys*. 2008. V. 103 (6). 063105. <https://doi.org/10.1063/1.2890148>.

Mangaiyarkarasi R., Chinnathambi S., Karthikeyan S., Aruna P., Ganesan S. Paclitaxel conjugated Fe₃O₄@LaF₃:Ce³⁺,Tb³⁺ nanoparticles as bifunctional targeting carriers for cancer theranostics application. *J Magn Magn Mater*. 2016. V. 399 (1). P. 207-215. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.09.084>.

Min-Hua C., Yi-Jhen J., Sheng-Kai W., Yo-Shen C., Nobutaka H., Feng-Huei L. Non-invasive photodynamic therapy in brain cancer by use of Tb³⁺-doped LaF₃ nanoparticles in combination with photosensitizer through X-ray irradiation: a proof-of-concept study. *Nanoscale Res Let*. 2017. 12. 62. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1840-3>.

Patro L. N., Kamala Bharathi K., Ravi Chandra Raju N. Microstructural and ionic transport studies of hydrothermally synthesized lanthanum fluoride nanoparticles. *AIP Adv*. 2014. V. 4. 127139. <https://doi.org/10.1063/1.4904949>.

Roco M. C., Williams R. S., Alivisatos P. Vision for Nanotechnology R&D in the Next Decade. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ. 2002.

Tang Y., Hu J., Elmenoufy A. H., Yang X. Highly efficient FRET system capable of deep photodynamic therapy established on X-ray excited mesoporous LaF₃:Tb scintillating nanoparticles. *ACS Appl Mater Int*. 2015. V. 7 (22). P. 12261-12269. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b03067>.

Zhang F., Braun G. B., Pallaoro A., Zhang Y., Shi Y., Cui D., Moskovits M., Zhao D., Mesoporous multifunctional upconversion luminescent and magnetic “nanorattle” materials for targeted chemotherapy. *Nano Let*. 2012. V. 12 (1). P. 61-67. <https://doi.org/10.1021/nl202949y>.

References (translated & transliterated)

Abramov, M. V., Kusyak, A. P., Kaminskiy, O. M., Turanska, S. P., Petranovska, A. L., Kusyak, N. V., Gorbyk, P. P. (2017). Magnetosensitive Nanocomposites Based on Cisplatin and Doxorubicin for Application in Oncology. *In Horizons in World Physics*, 293, 1-56 [in English].

Abramov, M. V.a, Turanska, S. P., Gorbyk, P. P. (2018). Magnetic properties of nanocomposites of a superparamagnetic core-shell type. *Metallofiz Noveishie Technol*, 40 (4), 423-500 <https://doi.org/10.15407/mfint.40.04.0423> [in Ukrainian].

Abramov, M. V.b, Turanska, S. P., Gorbyk, P. P. (2018). Magnetic Properties of Fluids Based on Polyfunctional Nanocomposites of Superparamagnetic Core-Multilevel Shell Type. *Metallofiz Noveishie Technol*, 40 (10), 1283-1348. <https://doi.org/10.15407/mfint.40.10.1283> [in Ukrainian].

DiMaio, J., Kokuoz, B., James, T. L., Harkey, T., Monofsky, D., Ballato, J. (2008). Photoluminescent characterization of atomic diffusion in core-shell nanoparticles. *Opt Exp*, 16 (16), 11769-11775. <https://doi.org/10.1364/OE.16.011769> [in English].

Gorbyk, P. P., Lerman, L. B., Petranovska, A. L., Turanska, S. P. and Pylypchuk, I. V. (2016). Magnetosensitive Nanocomposites with Hierarchical Nanoarchitecture as Biomedical Nanorobots: Synthesis, Properties, and Application. *In Fabrication and Self-Assembly of Nanobiomaterials, Applications of Nanobiomaterials*. Elsevier, 289-334. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-41533-0.00010-6> [in English].

- Gorobets', S. V., Gorobets', O. Y., Gorbyk, P. P., Uvarova, I. V. (2018). Functional Bio- and Nanomaterials of Medical Destination. Kyiv: Kondor. [in Ukrainian].
- Hsiu-Wen, C., Chien-Hao, H., Chien-Hsin, Y., Tzong-Liu, W. Synthesis, optical properties, and sensing applications of LaF₃:Yb³⁺/Er³⁺/Ho³⁺/Tm³⁺ upconversion nanoparticles. *Nanomater.* 2020. V. 10 (12). P. 2477-2498. <https://doi.org/10.3390/nano10122477>. [in English].
- Jing, K., Guo, X., Diao, X., Wu, Q., Jiang, Y., Sun, Y., Zhu, Y. (2015). Synthesis and characterization of dipicolinate sensitized LaF₃:Tb³⁺ nanoparticles and their interaction with bovine serum albumin. *J Lumin*, 157, 184-192. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.08.061> [in English].
- Kasturi, S., Marikumar, R., Vaidyanathan, S. (2018). Trivalent rare-earth activated hexagonal lanthanum fluoride (LaF₃:RE³⁺, where RE=Tb, Sm, Dy and Tm) nanocrystals: Synthesis and optical properties. *Luminescence*, 33 (5), 897-906. <https://doi.org/10.1002/bio.3488> [in English].
- Kusyak, N. V., Kusyak, A. P., Svyrydiuk, K. P., Petranovska, A. L., Gorbyk, P. P. (2021). Evaluation of the acid-base surface properties of nanoscale Fe₃O₄ and Fe₃O₄/SiO₂ by potentiometric method. *Mol Cryst Liq Cryst*, 719 (1), 140-152. <https://doi.org/10.1080/15421406.2021.1878744> [in English].
- Liu, Y., Chen, W., Wang, S., Joly, A. G., Westcott, S. Woo, B. K. (2008). X-ray luminescence of LaF₃:Tb³⁺ and LaF₃:Ce³⁺, Tb³⁺ water-soluble nanoparticles. *J Appl Phys*, 103 (6), 063105. <https://doi.org/10.1063/1.2890148> [in English].
- Mangaiyarkarasi, R., Chinnathambi, S., Karthikeyan, S., Aruna, P., Ganesan, S. (2016). Paclitaxel conjugated Fe₃O₄@LaF₃:Ce³⁺,Tb³⁺ nanoparticles as bifunctional targeting carriers for cancer theranostics application. *J Magn Magn Mater*, 399 (1), 207-215. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.09.084> [in English].
- Min-Hua, C., Yi-Jhen, J., Sheng-Kai, W., Yo-Shen, C., Nobutaka, H., Feng-Huei, L. (2017). Non-invasive photodynamic therapy in brain cancer by use of Tb³⁺-doped LaF₃ nanoparticles in combination with photosensitizer through X-ray irradiation: a proof-of-concept study. *Nanoscale Res Let*, 12, 62. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1840-3> [in English].
- Patro, L. N., Kamala Bharathi, K., Ravi Chandra Raju, N. (2014). Microstructural and ionic transport studies of hydrothermally synthesized lanthanum fluoride nanoparticles. *AIP Adv*, 4. 127139. <https://doi.org/10.1063/1.4904949> [in English].
- Roco, M. C., Williams, R. S., Alivisatos, P. (2002). Vision for Nanotechnology R&D in the Next Decade. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ. [in Ukrainian].
- Tang, Y., Hu, J., Elmenoufy, A. H., Yang, X. (2015). Highly efficient FRET system capable of deep photodynamic therapy established on X-ray excited mesoporous LaF₃:Tb scintillating nanoparticles. *ACS Appl Mater Int*, 7 (22), 12261-12269. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b03067> [in English].
- Zhang, F., Braun, G. B., Pallaoro, A., Zhang, Y., Shi, Y., Cui, D., Moskovits, M., Zhao, D. (2012). Mesoporous multifunctional upconversion luminescent and magnetic "nanorattle" materials for targeted chemotherapy. *Nano Let*, 12 (1), 61-67. <https://doi.org/10.1021/nl202949y> [in English].

Отримано: 24 жовтня 2022
Прийнято: 8 листопада 2022