

Міністерство освіти і науки України
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна
Фізичний факультет
Кафедра фізики кристалів

«Допущено до захисту»

Оцінка « _____ »

В.о. зав. кафедри фізики кристалів:
академік НАН України,
д-р т. наук, проф.
Гриньов Б. В. _____
_____ 2024 р.

Голова ЕК:
член-кореспондент НАН України,
д-р фіз.-мат. наук,
Сорокін О. В. _____
_____ 2024 р.

Ясенкова Аліса Андріївна

Дослідження структурних та антиоксидантних властивостей комплексів β -CD@CeO_{2-x}.

Кваліфікаційна робота на здобуття
освітнього ступеня «Бакалавр»
спеціальність 104 – «Фізика та астрономія»,
освітньо-наукова програма «Фізика»

Науковий керівник – доцент кафедри
фізики кристалів, старший науковий
співробітник, кандидат фіз.-мат. наук
Коршак В. Ф.

Консультант – д-р фіз.-мат. наук, завідувач
лабораторії наноструктурних органічних
матеріалів Інституту сцинтиляційних
матеріалів НАН України Семінко В. В.

Рецензент – чл.-кор. НАН України,
заступник директора Інституту
сцинтиляційних матеріалів НАН України,
д-р фіз.-мат. наук Сорокін О. В.

Харків 2024

АНОТАЦІЯ

Ясенкова А.А. Дослідження структурних та антиоксидантних властивостей комплексів β -CD@CeO_{2-x}. - Рукопис.

Дипломна робота на здобуття освітньо-кваліфікаційного рівня «Бакалавр» за спеціальністю 104 – «фізика та астрономія». - Харків: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2024.- 38 с. - Іл. 10. - Табл. 6.

Метою цього дослідження є вивчення механізмів формування антиоксидантної активності органіко-неорганічних комплексів β -CD@CeO_{2-x}, а також аналіз потенційного впливу цих матеріалів на здоров'я людини та навколишнє середовище. Предметом дослідження є структурні та антиоксидантні властивості комплексів β -CD@CeO_{2-x}. Використані методи дослідження - аналіз та узагальнення експериментальних результатів щодо структурних характеристик (отриманих методами просвічуючої електронної мікроскопії, рентгенофазового аналізу, ІЧ спектроскопії, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії) та редокс-властивостей (отриманих методами оптичної спектроскопії) комплексів β -CD@CeO_{2-x}. В результаті роботи було встановлено антиоксидантну активність комплексів β -CD@CeO_{2-x} при взаємодії з гідроксил-радикалами та супероксиданіонами, та показано, що ця активність обумовлена одночасною наявністю іонів Ce³⁺ та Ce⁴⁺ в нанокристалах. Також були систематизовані існуючі знання та визначені перспективні напрямки застосування комплексів β -CD@CeO_{2-x}.

Ключові слова: Наноматеріали, органіко-неорганічні комплекси, оксид церію, β -циклодекстрин, антиоксиданти.

ABSTRACT

Yasenkova A. A. Investigation of structural and antioxidant properties of β -CD@CeO_{2-x} complexes. - Manuscript.

Dissertation for the Bachelor's degree in Physics and Astronomy, specialty 104. - Kharkiv: V. N. Karazin Kharkiv National University, 2024.- 38 p. - Ill. 10. - Table 6.

This study aims to investigate the mechanisms of formation of the antioxidant activity of organic-inorganic complexes β -CD@CeO_{2-x}, as well as to analyze the potential impact of these materials on human health and the environment. The subject of the study is the structural and antioxidant properties of β -CD@CeO_{2-x} complexes. The research methods used are the analysis and generalization of experimental results on the structural characteristics (obtained by transmission electron microscopy, X-ray diffraction analysis, infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy) and redox properties (obtained by optical spectroscopy) of β -CD@CeO_{2-x} complexes. As a result of the work, the antioxidant activity of β -CD@CeO_{2-x} complexes in the interaction with hydroxyl radicals and superoxide ions was established, and it was shown that this activity is due to the simultaneous presence of Ce³⁺ and Ce⁴⁺ ions in nanocrystals. The existing knowledge was also systematised and promising applications of β -CD@CeO_{2-x} complexes were identified.

Keywords: Nanomaterials, organic-inorganic complexes, cerium oxide, β -cyclodextrin, antioxidants.

ЗМІСТ

ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ФІЗИЧНИХ ТА БІОЛОГІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СТРУКТУРНИХ КОМПОНЕНТІВ КОМПЛЕКСІВ β-CD@CeO_{2-x} (Аналітичний огляд літератури)	8
1.1 Головні відомості про наноккомпозити, та що можна дізнатися про них на базі атомних зв'язків	8
1.2 Комплекс β -CD@CeO _{2-x} та його компоненти	10
1.2.1 Наночастинки оксиду церію (CeO _{2-x})	10
1.2.2 β -циклодекстрин (β -CD)	14
РОЗДІЛ 2. СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТІВ β-CD@CeO_{2-x} ТА МЕТОДИКИ ХАРАКТЕРИЗАЦІЇ ВЛАСТИВОСТЕЙ (Експерименти та дослідження)	18
2.1 Синтез наноккомпозитів	18
2.2 Методики аналізу властивостей отриманих β -CD@CeO _{2-x}	19
РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ СТРУКТУРНИХ ТА АНТИОКСИДАНТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОКОМПОЗИТІВ β-CD@CeO_{2-x} (Узагальнення результатів досліджень)	21
3.1 Дослідження морфології отриманих комплексів β -CD@CeO _{2-x}	21
3.2 Дослідження кристалічної структури отриманих комплексів β -CD@CeO _{2-x}	23
3.3 Дослідження співвідношення вмісту іонів Ce ³⁺ /Ce ⁴⁺ у отриманих комплексах методами рентгенівської фотоелектронної спектроскопії	25
3.4 Характеризація антиоксидантних властивостей отриманих зразків β -CD@CeO _{2-x}	26
3.5 Аналіз потенційних сфер застосувань наночастинок CeO _{2-x} та комплексів β -CD@CeO _{2-x} на основі експериментальних даних та аналізу літератури	29
3.6 Загальні зауваження щодо впровадження нанотехнологій в Україні	32
ВИСНОВОК	34
СПИСОК ПОСИЛАНЬ	35

ВСТУП

Актуальність дослідження. Протягом багатьох тисячоліть людство поліпшує рівень життя шляхом прогресу та розвитку наукових галузей. Одним із прикладів цього є дослідження нанотехнологій та їх активне впровадження на початку ХХ століття. Завдяки таким вченим, як Альберт Ейнштейн, Річард Файнман, Макс Кнол і Ернст Руска був покладений фундамент у розробці методів та інструментів вивчення мініатюрних і нано- об'єктів. Протягом століття нанотехнології швидко увійшли в науковий світ і знайшли застосування практично у всіх сферах завдяки своїм унікальним властивостям.

Вивчення наноматеріалів та їхнього впливу на людину й екологію є актуальною темою, бо це дозволить, по-перше, підтримати соціально-економічний розвиток суспільства, по-друге, винайти нові ефективні методики в сфері охорони здоров'я. Зокрема, редокс-активні наноматеріали, які досліджуються у даній роботі, є одним з перспективних об'єктів наноматеріалознавства для задач біології та медицини.

Об'єкт дослідження: редокс-активні наноматеріали

Предмет дослідження: структурні та антиоксидантні властивості комплексів β -CD@CeO_{2-x}

Мета дослідження: встановити механізми формування редокс-властивостей комплексів β -CD@CeO_{2-x} та їх зв'язок з структурними характеристиками цих матеріалів

Згідно з метою дослідження ставляться такі **завдання:**

- 1) Ознайомитися із компонентами та методами отримання комплексів β -CD@CeO_{2-x}.

2) Дослідити структурні та антиоксидантні властивості комплексів β -CD@CeO_{2-x}.

3) Проаналізувати отримані результати з точки зору подальшого впровадження в Україні нанотехнологій у сфері охорони здоров'я та довкілля та загального впливу на соціально-економічний розвиток суспільства.

Для вирішення поставлених завдань було використано такі методи дослідження:

Теоретичні: аналіз та систематизація, класифікація, конкретизація результатів експериментів та літературних даних, що поглиблюють розуміння електронної структури та антиоксидантних властивостей комплексів β -CD@CeO_{2-x}, а також їхнє потенційне застосування у біомедичній галузі.

Емпіричні: дослідження структурних характеристик (отриманих методами просвічуючої електронної мікроскопії, рентгенофазового аналізу, ІЧ спектроскопії, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії) та редокс-властивостей (отриманих методами оптичної спектроскопії) комплексів β -CD@CeO_{2-x}

Наукова новизна дослідження полягає у встановленні ролі компонентів комплексів β -CD@CeO_{2-x} у формуванні антиоксидантних характеристик отриманих матеріалів.

Практична цінність обумовлена потенційним застосуванням отриманих комплексів у біомедичній галузі.

Структура та обсяг є наступними:

- Вступ
- 3 розділи

- Загальні висновки
- Список використаних джерел, який включає 32 найменування

Основний зміст дипломної роботи викладено на 30 сторінках і містить 7 таблиць та 10 рисунків. Загальний обсяг дипломної роботи становить 38 сторінок.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ФІЗИЧНИХ ТА БІОЛОГІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СТРУКТУРНИХ КОМПОНЕНТІВ КОМПЛЕКСІВ β -CD@CeO_{2-x} (Аналітичний огляд літератури)

1.1 Головні відомості про нанокompозити, та що можна дізнатися про них на базі атомних зв'язків

Нанокompозити – це матеріали, які поєднують наночастинки з об'ємною матрицею, в результаті чого отримують унікальні властивості, які часто перевершують властивості окремих компонентів. Ці матеріали можуть складатися з різноманітних наночастинок, вбудованих у матриці, такі як полімери, метали або кераміка.

Визначення кристалічних структур та їх властивостей у нанокompозитах є складним процесом, який вимагає використання цілого ряду складних методів [1]. До них відносяться:

- рентгенівська дифракція, яка надає інформацію про кристалічні фази і структуру;
- просвічуюча електронна мікроскопія, яка пропонує зображення з високою роздільною здатністю для спостереження за наноструктурами і їх розподілом в матриці;
- скануюча електронна мікроскопія, яка використовується для вивчення морфології поверхні;
- атомно-силова мікроскопія, яка вимірює шорсткість і топографію поверхні на нанорівні;
- інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є використовується для ідентифікації хімічних зв'язків і функціональних груп;

- метод диференційної скануючої калориметрії (ДСК) використовується для вимірювання термічних переходів і стабільності;
- інші теоретичні та емпіричні методи досліджень.

Провівши детальний аналітичний огляд літератури [2,3,4,5,6], можна вже зараз зробити прогнози про перспективні напрямки застосування нанокompatитів лише дослідивши їхні атомно-силові зв'язки, тим самим теоретично визначити їхні головні особливості як матеріала.

Підсумуємо, які властивості потенційно матимуть нанокompatити, що мають іонні зв'язки, а потім на прикладі нанокристалів CeO_{2-x} та нанокompatитів $\beta\text{-CD@CeO}_{2-x}$ порівняємо результати прогнозувань із експериментальними даними.

Таблиця 1.1 Прогнозовані властивості нанокompatитів на базі іонних зв'язків та відповідні сфери потенційного застосування

Властивість	Потенційні сфери застосування
Покращені механічні властивості	Аерокосмічна промисловість, будівництво, автомобілебудування
Покращена теплова стійкість	Електроніка, промислове обладнання, аерокосмічна промисловість
Висока іонна провідність	Енергетика, паливні елементи
Покращені бар'єрні властивості	Пакування, захисні покриття, біомедицина
Оптичні властивості	Оптика, дисплеї, сонячні батареї

1.2 Комплекс β -CD@CeO_{2-x} та його компоненти

Розробка наноконпозитів β -CD@CeO_{2-x} передбачає поєднання властивостей оксиду церію (CeO₂) та β -циклодекстрину (β -CD) для створення матеріалів з підвищеною функціональністю. Оксид церію використовується в промисловості вже кілька десятиліть, насамперед у галузі каталізу та полірувальних засобів. За останні два десятиліття ці дослідження зазнали стрімкого розвитку і зосереджуються на оптимізації методів синтезу, з'ясуванні механізмів взаємодії та вивченні різних застосувань, включаючи каталіз і біомедицину. Включення β -циклодекстрину до складу комплексів є нещодавньою інновацією, зумовленою потребою у більш ефективних системах доставки ліків та стратегіях відновлення довкілля [9][15].

Дослідження комплексів β -CD@CeO_{2-x} має мету поєднання антиоксидантних властивостей CeO₂ з властивостями β -CD, що підвищують розчинність та стабілізують наночастинки у водних розчинах. .

1.2.1 Наночастинки оксиду церію (CeO_{2-x})

Церій, відкритий у 1803 році, член групи лантанодів, широко розповсюджений у земній корі і зустрічається в різних мінералах, які переважно використовуються в комерційних цілях. Унікальна електронна структура церію дозволяє відокремити його від інших рідкісноземельних елементів, що підкреслює його унікальні властивості та необхідність ретельного управління його технологічним застосуванням. Нещодавні дослідження [11] висвітлили потенційний викид наночастинок CeO₂ в навколишнє середовище в результаті промислових процесів, що викликає занепокоєння щодо їхнього впливу на звалища, ґрунти, водні та наземні екосистеми. Поведінка цих наночастинок у навколишньому середовищі

залежить від їхніх фізико-хімічних властивостей, і зараз тривають дослідження щодо їхнього виявлення та кількісного визначення в різних середовищах. Незважаючи на їхнє корисне використання, наночастинки CeO_2 мають як антиоксидантні властивості, так і здатність індукувати утворення активних форм кисню, що призводить до суперечливих повідомлень про їхні токсикологічні ефекти [9][11]. Ця складність створює проблеми для регуляторного нагляду та оцінки екологічних ризиків [12].

Церій, найпоширеніший рідкісноземельний метал, широко використовується у фармацевтиці та промисловості [9], особливо наночастинки діоксиду церію (CeO_2), відомі своїми каталітичними та антиоксидантними властивостями [13], а також здатністю накопичувати та вивільняти кисень. «-x» вказує на кисневі вакансії, які підвищують реакційну здатність та іонну провідність матеріалу. Геохімія церію, застосування, а також вплив його сполук, особливо наночастинок CeO_2 , на навколишнє середовище та здоров'я людей потребують подальшого вивчення для повного розуміння їхнього впливу.

Таблиця 1.2 Структурні властивості наночастинок оксиду церію

Властивість	Причина	Прогнозована галузь використання	Посилання
Підвищена стабільність	Висока температура плавлення і стійкість до хімічних впливів забезпечують стабільність у важких умовах.	Промислові каталізatori, антикорозійні покриття	[9]
Антиоксидантні властивості	Вакансії кисню дозволяють наночастинкам ефективно поглинати і знешкоджувати вільні	Біомедицина, косметика	[12]

	радикали.		
Висока реактивність	Вакансії кисню підвищують здатність до обміну електронів і каталізу реакцій.	Каталіз, паливні елементи	[13]
Іонна провідність	Вакансії кисню створюють шляхи для руху іонів, покращуючи іонну провідність.	Твердооксидн і паливні елементи	[14]

Кисневі вакансії в оксиді церію полегшують рух іонів кисню в кристалічній решітці, що значно підвищує іонну провідність, особливо при підвищених температурах [14]. Крім того, ці вакансії сприяють каталітичним властивостям матеріалу, підвищуючи його реакційну здатність для різних промислових застосувань, наприклад, в каталітичних конвертерах і як добавка до палива [13].

На антиоксидантні властивості оксиду церію (CeO_{2-x}) суттєво впливають кисневі вакансії в кристалічній структурі. Ці вакансії підвищують реактивність та іонну провідність наночастинок, що сприяє їх здатності імітувати антиоксидантні ферменти, такі як супероксиддисмутаза та каталаза. Ця міметична активність дозволяє CeO_{2-x} нейтралізувати активні форми кисню, тим самим захищаючи клітини від окислювального пошкодження і зменшуючи запалення. Дослідження показали [13], що наночастинки CeO_{2-x} можуть виконувати подвійну роль, діючи як антиоксиданти та прооксиданти, залежно від хімії їхньої поверхні та умов навколишнього середовища. Ця подвійна природа особливо актуальна для біомедичних застосувань, де вони

використовуються для захисту здорових клітин від окислювального стресу, одночасно вибірково індукуючи окислювальний стрес у ракових клітинах для підвищення ефективності хіміотерапії та радіотерапії [15].

Нижче було сформовано таблицю про потенційні переваги та механізми, за допомогою яких ці наночастинки можуть бути використані, особливо з акцентом на їх здатність зменшувати оксидативний стрес.

Таблиця 1.3 Короткий огляд результатів досліджень антиоксидантних властивостей наночастинок оксиду церію

Сфера застосування	Короткий опис дослідження	Посилання на дослідження
Біомедичні застосування	Наночастинки CeO_{2-x} демонструють антиоксидантні властивості, які можуть зменшувати пошкодження клітин сітківки, викликане оксидативним стресом, що корисно для лікування вікової макулярної дегенерації (ВМД - ураження важливої частини сітківки ока –макули).	[16]
Нейрозахист	Наночастинки CeO_{2-x} захищають нервові клітини від оксидативного пошкодження шляхом нейтралізації активних форм кисню (АФК), що свідчить про потенціал їх використання для лікування нейродегенеративних захворювань (хворобу Альцгеймера, Паркінсона, розсіяний склероз і тощо).	[17]
Терапія раку	Антиоксидантні властивості наночастинок CeO_{2-x} можуть захищати здорові клітини під час лікування раку, а їх прооксидантні властивості можуть індукувати апоптоз (сукупність клітинних процесів, що призводять до загибелі клітини) у ракових клітинах.	[15][18]

Заживлення ран	Наночастинки CeO_{2-x} сприяють заживленню ран шляхом зниження оксидативного стресу та запалення, покращуючи регенерацію та відновлення тканин.	[19]
Кардіозахист та лікування недостатності	Наночастинки забезпечують кардіопротекторний ефект, знижуючи оксидативний стрес у серцевих тканинах, що може бути корисним при лікуванні ішемічних захворювань.	[20]

Стратегії лікування на основі CeNP (наночастинок оксиду церію) мають унікальну перевагу, яка полягає в тому, що вони мають здатність до самовідновлення антиоксидантних властивостей [21]. Крім того, дослідження продемонстрували ефективність функціоналізованих наночастинок церію із поверхневими групами і стабілізаторами для точної доставки в організм

[огляд Walkey 22]. Процес функціоналізації повинен бути ретельно підібраний і узгоджений відповідно до цілі доставки і дозволити CeNP самостійно регенерувати свою поверхню. Крім того, розробка ефективних підходів до лікування на основі CeNP вимагає всебічного розгляду механізмів виведення з організму.

1.2.2 β -циклодекстрин (β -CD)

β -циклодекстрин (β -CD) був вперше ідентифікований у 1891 році Антуаном Віллером під час його досліджень ферментативної деградації картопляного крохмалю. Спочатку названі «целюлозинами», вони були згодом названі «декстринами» Францем Шардінгером, який вважається батьком-засновником хімії циклодекстринів. Значний прогрес у вивченні та застосуванні β -CD відбувся з середини 20-го століття, що призвело до ширшого розуміння та використання його властивостей.

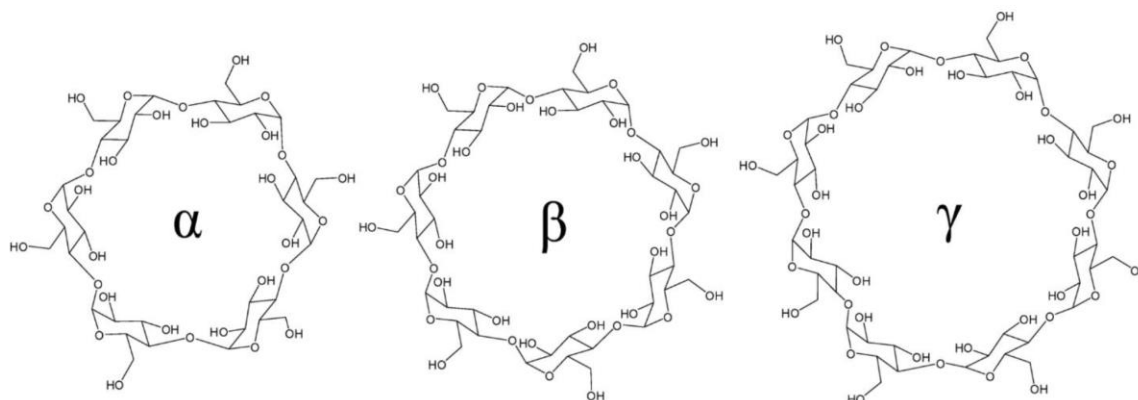


Рисунок 1.1 Базові структури циклодекстринів [24].

β -Циклодекстрин вирізняється своєю особливою молекулярною структурою, яка дозволяє йому утворювати комплекси включення з широким спектром молекул. Ця здатність до інкапсуляції підвищує розчинність і стабільність молекул-гостей, що робить β -CD дуже цінним у різних сферах застосування. Циклічна структура β -CD, що складається з семи глюкозних ланок, створює гідрофобну порожнину, яка може вміщувати гідрофобні молекули, тоді як зовнішня поверхня залишається гідрофільною [23]. β -CD зазвичай утворює кристалічні структури, якими можна маніпулювати для вивільнення інкапсульованих (дія, що полягає в тому, щоб помістити щось у капсулу або ніби в капсулу) речовин за певних умов.

Різні розміри β -CD, а також широкий спектр їхніх хімічних і фізичних властивостей, таких як стабільність, реакційна здатність і розчинність, розширюють сферу їхнього застосування в медицині, охороні довкілля та промисловості.

Таблиця 1.4 Структурні властивості β -циклодекстрину (β -CD)

Властивість	Причина	Галузь використання	Посилання

Утворення інклюзійних комплексів	Гідрофобна порожнина та гідрофільна зовнішня сторона дозволяють інкапсулювати гідрофобні молекули, підвищуючи їхню розчинність.	Фармацевтика, харчова промисловість	[23]
Антиоксидантні властивості	Наявність гідроксильних груп, здатних поглинати вільні радикали, знижуючи окислювальний стрес.	Біомедицина, екологічна наука	[23]
Низька токсичність та біосумісність	Отриманий з натурального крохмалю і метаболізується ферментами людини, що робить його безпечним для споживання.	Доставка ліків, медичні застосування	[24]
Високі мукоадгезивні властивості	Тіоловані похідні можуть утворювати дисульфідні зв'язки з глікопротеїнами слизу, збільшуючи адгезію.	Системи доставки ліків	[25]
Підвищена розчинність	Здатність інкапсулювати гідрофобні речовини в своїй гідрофобній порожнині.	Харчові добавки, косметика	[26]
Екологічна безпека	Біорозкладаний і нетоксичний, що робить його екологічно безпечним.	Екологічна ремедіація, очищення води	[26]

Здатність утворювати гідрогелі	Здатність створювати стабільні мережі через молекулярні взаємодії дозволяє утворення гідрогелів.	Біомедична інженерія, матеріалознавство	[27]
Стабілізація летких сполук	Інкапсулює леткі молекули, захищаючи їх від випаровування і деградації.	Індустрія смаків та ароматів	[28]

РОЗДІЛ 2. СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТІВ β -CD@CeO_{2-x} ТА МЕТОДИКИ ХАРАКТЕРИЗАЦІЇ ВЛАСТИВОСТЕЙ (Експерименти та дослідження)

2.1 Синтез наноконкомпозитів

Для отримання матеріалів було застосовано нову методику синтезу наночастинок β -CD@CeO_{2-x} із середнім розміром $\sim 2,8$ нм шляхом введення молекул β -CD на стадії синтезу наночастинок. Здатність молекул β -циклодекстрину (β -CD) до стабілізації НЧ у водному розчині забезпечує значне зменшення гідродинамічного діаметра наночастинок та стабільність колоїдних розчинів у порівнянні з синтезом без β -CD.

Синтез наночастинок CeO₂ проводили методом осадження без додавання поверхнево-активних речовин. У типовій реакції 5 г прекурсору нітрату церію розчиняли в 50 мл деіонізованої води та інтенсивно перемішували.

Далі проводиться приготування розчинів обох реактивів, створюючи 0,01 М розчини гептагідрату хлориду церію та β -циклодекстрину в окремих ємностях. Далі розпочинається змішування. При цьому, з 50 мл розчину кожного реагента повільно крапельно додається розчин гептагідрату хлориду церію до розчину β -циклодекстрину. Під час цього процесу важливо постійно перемішувати суміш та контролювати час, який потрібно для завершення реакції – це займає приблизно 30 хвилин. Після змішування розчинів настає час для регулювання рН та проведення реакції. За допомогою крапельного методу додається 1 М розчин аміаку (NH₄OH) до суміші під час інтенсивного перемішування. Реакційна суміш залишається під перемішуванням протягом 4 годин з підтриманням рН на рівні 7,5-8,0.

Після завершення реакції регулюється остаточний рівень рН до значення 11,0, після чого суміш залишається під перемішуванням протягом ще 4 годин.

Після цього проводиться діаліз суміші проти деіонізованої води протягом 48 годин за допомогою трубок з мембраною Cellu Sep H1, замінюючи воду кожні 4 години.

2.2 Методики аналізу властивостей отриманих β -CD@CeO_{2-x}

Після завершення синтезу постали такі завдання з аналізу отриманих зразків:

1. Визначення розміру, форми та структури
2. Аналіз хімічного складу поверхні та співвідношення валентностей елементів
3. Визначення хімічних зв'язків та функціональних груп
4. Визначення антиоксидантної активності комплексів

Щоб дослідити розмір використана методика просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ), що полягає у забезпеченні високоякісних зображень наночастинок на нанометровому рівні, що дозволяє визначити їх розмір, форму та структуру. Для визначення кристалічної структури застосовується методика рентгенівської дифракції (РФА), що полягає у аналізі дифракційних піків, утворених при проходженні рентгенівських променів через кристалічну речовину, що дозволяє визначити кристалічну структуру наночастинок. Для визначення хімічних зв'язків та функціональних груп у складі наноконплексу застосовується методика інфрачервоної спектроскопії (FTIR), що базується на аналізі поглинання інфрачервоного випромінювання різними хімічними зв'язками. При безпосередньому аналізі хімічного складу поверхні та співвідношення хімічних станів елементів застосовується методика рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС), що полягає у визначенні хімічного складу поверхні наночастинок і співвідношення різних хімічних станів елементів.

РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ СТРУКТУРНИХ ТА АНТИОКСИДАНТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОКОМПОЗИТІВ β -CD@CeO_{2-x} (Узагальнення результатів досліджень)

3.1 Дослідження морфології отриманих комплексів β -CD@CeO_{2-x}

Для аналізу структурних характеристик отриманих комплексів β -CD@CeO_{2-x} було використано методи просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ), інфрачервоної спектроскопії, рентгенофазового аналізу (РФА) та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС). Кожен з цих методів надає важливу інформацію про структуру та склад отриманих комплексів.

На рисунку 3.1 наведені ПЕМ-зображення отриманих комплексів β -CD@CeO_{2-x}. Розрахунок показав, що середній розмір отриманих комплексів складає $\sim 2,8$ нм. При цьому треба враховувати, що ПЕМ визначає розмір лише неорганічної частини комплексу, тоді як молекули β -CD таким методом побачити неможливо.

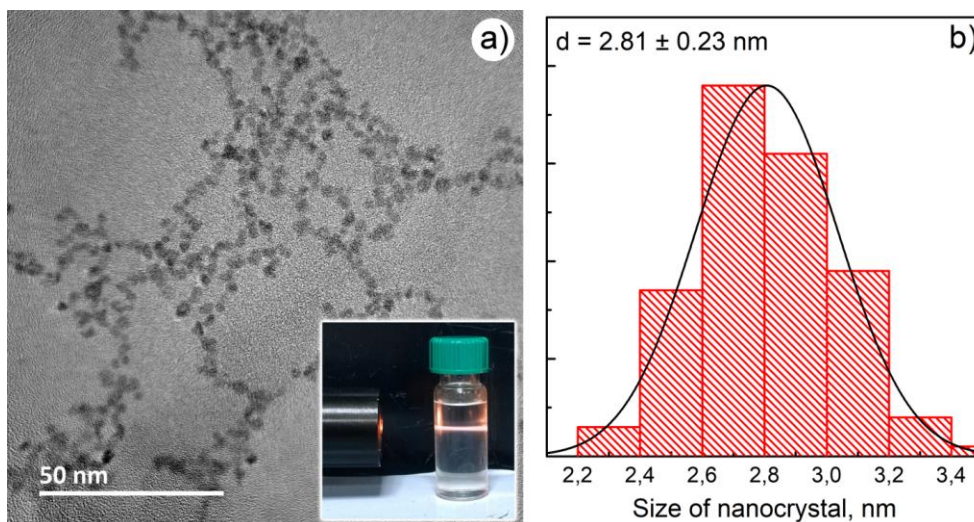


Рисунок 3.1. ПЕМ-зображення комплексів β -CD@CeO_{2-x} (а) та розподіл за розмірами, розрахований на основі зображення (б). Вставка - фото колоїдного розчину комплексів β -CD@CeO_{2-x}.

Для того, щоб мати можливість встановити зв'язування молекул β -CD на поверхні наночастинок CeO_{2-x} , були проаналізовані спектри ІЧ поглинання, які показали присутність характерних смуг β -CD, адсорбованого на поверхні наночастинок CeO_{2-x} (табл. 3.1). Це підтверджує, що використана методика синтезу забезпечує зв'язування β -CD з наночастинками навіть після промивання.

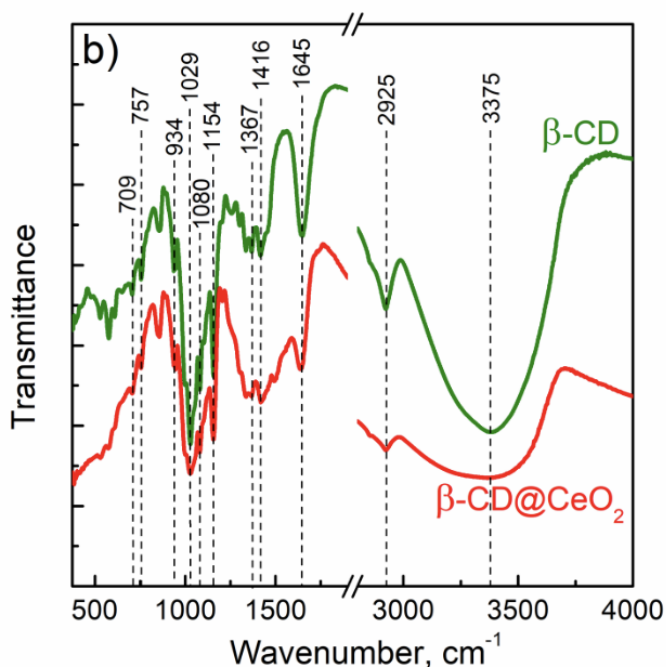


Рисунок 3.2 Отримані ІЧ-спектри молекул β -CD та комплексів β -CD@ CeO_{2-x} . Розшифровка спектральних смуг наведена в табл. 3.1.

Табл. 3.1. Коливальні моди, присутні на ІЧ спектрах β -CD та комплексів β -CD@ CeO_{2-x} .

Коливальна мода	Хвильове число, cm^{-1}
ν (O-H) мода молекул води	3375
δ (O-H)	1645
CH_2	1367
C-O-C	1154
C-O	1029
1,4-зв'язок	934
коливання бензольного кільця	757

3.2 Дослідження кристалічної структури отриманих комплексів β -CD@CeO_{2-x}

Щоб дослідити структуру отриманих комплексів було застосовано методику рентгенівської дифракції (РФА). У спектрах РФА (рис. 3.3) виявлено широкі піки рентгенівської дифракції, що належать до наночастинок CeO_{2-x} (позначені синім кольором), та вузькі піки, утворені кристалізованим β -циклодекстрином (позначені зеленим кольором).

Положення максимумів рентгенівської дифракції добре узгоджуються з картою JCPDS №34-0394, що свідчить про те, що отримані наночастинок мають кубічну структуру типу флюориту (Fm-3m).

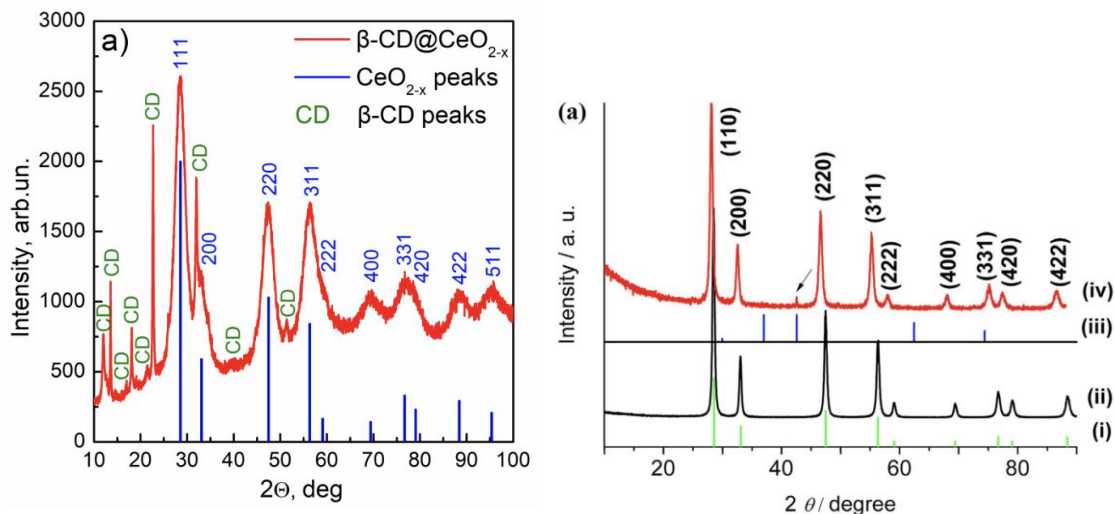


Рисунок 3.3 Спектри РФА комплексів β -CD@CeO_{2-x} та стандартні РФА спектри нанокристалів CeO₂ (JCPDS No. 34-0394) [30].

Така структура є загально поширеною для сполук з формулою MX₂. Іони Х займають вісім тетраедричних проміжних ділянок, тоді як іони М займають регулярні ділянки гранецентрованої кубічної структури (ГЦК) (Рисунок 3.4).

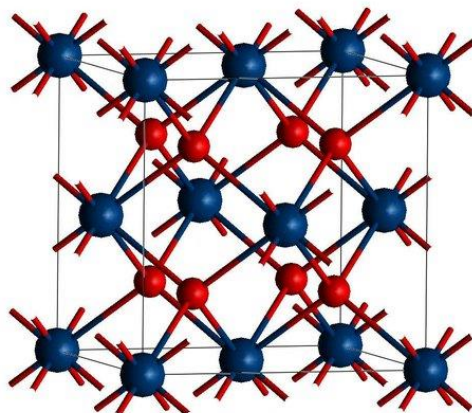


Рисунок 3.4 Флюоритна структура (гранецентрована кубічна, Fm-3m) CeO₂. Велика синя та маленька червона кульки позначають атоми Ce та O відповідно [31].

Середній розмір кристалітів, розрахований за рівнянням Шерера, становив ~2-3 нм, що узгоджується з даними ПЕМ. Це свідчить про те, що отримані наночастинки є монокристалічними.

3.3 Дослідження співвідношення вмісту іонів $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ у отриманих комплексах методами рентгенівської фотоелектронної спектроскопії

Методи рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС) використовуються для визначення співвідношення іонів різної валентності у кристалах та нанокристалах. Максимуми на РФС спектрах дозволяють ідентифікувати іони Ce^{3+} та Ce^{4+} , а їх співвідношення, в свою чергу, дає інформацію про антиоксидантну активність наночастинок. На основі площ піків, пов'язаних з іонами Ce^{3+} та Ce^{4+} , розраховується відсоток іонів Ce^{3+} у зразку.

Аналіз спектрів РФС показав, що співвідношення $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ у наночастинках $\beta\text{-CD@CeO}_{2-x}$ становить приблизно 0,25, що означає наявність близько 25% іонів Ce^{3+} . Це вказує на наявність вакансій кисню та утворення комплексів $\text{Ce}^{3+} - \text{V}_o - \text{Ce}^{3+}$, які відіграють ключову роль у прояві антиоксидантних властивостей наночастинок. На Рис. 3.5 піки ν_0 , ν' , ν'' та ν''' належать до іонів Ce^{3+} , а ν , ν'' , ν''' , ν , ν'' та ν''' – до іонів Ce^{4+} .

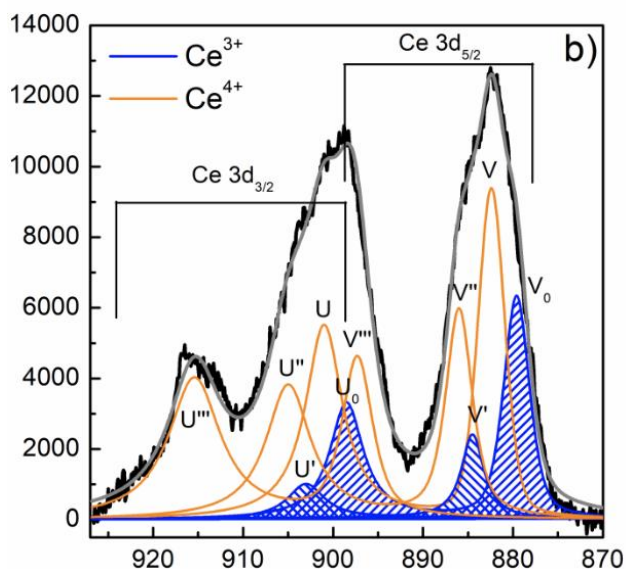


Рисунок 3.5 РФС спектри отриманих комплексів β -CD@CeO_{2-x}. Розшифровка спектральних смуг наведена в табл. 3.2.

Табл. 3.2. Максимуми на спектрах РФС, що належать іонам церію різної валентності.

	Ce 3d _{5/2}					Ce 3d _{3/2}				
	v ₀	v	v'	v''	v'''	u ₀	u	u'	u''	u'''
E, eV	879.6	882.3	884.5	886.0	897.3	898.5	901.0	903.0	905.0	915.4
Іон	Ce ³⁺	Ce ⁴⁺	Ce ³⁺	Ce ⁴⁺	Ce ⁴⁺	Ce ³⁺	Ce ⁴⁺	Ce ³⁺	Ce ⁴⁺	Ce ⁴⁺

3.4 Характеризація антиоксидантних властивостей отриманих зразків β -CD@CeO_{2-x}

Процеси нейтралізації гідроксильних ($\cdot\text{OH}$) радикалів визначаються за інтенсивністю люмінесценції 7-гідроксикумарину, що утворюється у водних розчинах кумарину під час рентгенівського опромінення водних розчинів. Цей метод дозволяє оцінити здатність наночастинок нейтралізувати $\cdot\text{OH}$ радикали, які утворюються внаслідок гомолітичного розщеплення води.

Під час проведення аналізу було виявлено антиоксидантний ефект комплексів $\beta\text{-CD@CeO}_{2-x}$, який є помітно більшим за антиоксидантний ефект молекул $\beta\text{-CD}$ або наночастинок CeO_{2-x} без стабілізатора. За присутності $\beta\text{-CD}$ (з концентраціями, що відповідають концентрації $\beta\text{-CD}$ на поверхні наночастинок CeO_{2-x} в комплексах $\beta\text{-CD@CeO}_{2-x}$) утворення 7-гідроксикумарину пригнічується приблизно на 30%, тоді як у складі комплексів цей ефект досягає 90 %. Це обумовлено наявністю іонів Ce^{3+} та Ce^{4+} у НЧ CeO_{2-x} в комплексах $\beta\text{-CD@CeO}_{2-x}$, які нейтралізують гідроксил-радикали за схемою: $\cdot\text{OH} + \text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{OH}^- + \text{Ce}^{4+}$ з подальшим відновленням іонів Ce^{4+} до Ce^{3+} шляхом розщеплення молекул води на сайтах $\text{Ce}^{3+} - \text{V}_o - \text{Ce}^{3+}$.

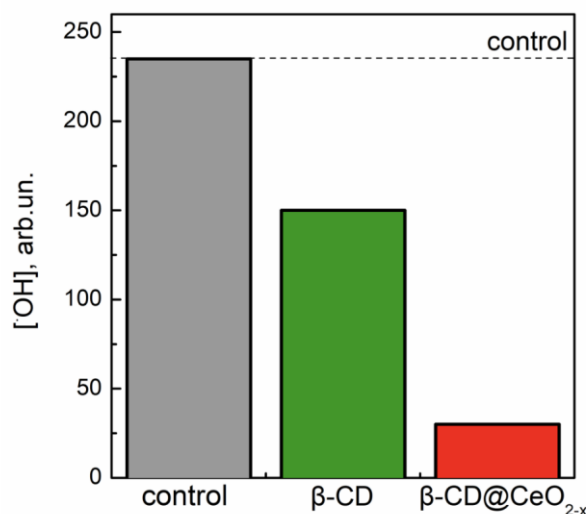


Рисунок 3.6 Вплив комплексів $\beta\text{-CD@CeO}_{2-x}$ на процеси утворення 7-гідроксикумарину, а отже, на вміст $\cdot\text{OH}$ радикалів в опромінених рентгенівським випромінюванням водних розчинах.

Для дослідження здатності отриманих комплексів до нейтралізації супероксиданіонів (O_2^-) було використано реакцію автоокиснення адреналіну до адренохрому. Ця реакція супроводжується формуванням супероксиданіонів на початковій стадії, які використовуються для окиснення на наступній стадії реакції. Таким чином, додавання будь-якого агента, що перехоплює супероксиданіони, повинно приводити до пригнічення цієї реакції, і, отже, до зниження вмісту кінцевого продукту реакції – адренохрому. Адренохром, в свою чергу, характеризується наявністю інтенсивної флуоресценції з максимумом на 520 нм, що дає можливість використовувати методи оптичної спектроскопії.

Результати досліджень демонструють, що комплекси β -CD@CeO_{2-x} виявляють значно вищу ефективність у нейтралізації супероксиданіонів (O_2^-) порівняно з наночастинками CeO_{2-x} або β -циклодекстрином (β -CD) окремо [32], для яких нейтралізація супероксиданіонів є незначною. Збільшення концентрації комплексів β -CD@CeO_{2-x} від 10 до 100 мг/л супроводжується збільшенням ефективності нейтралізації O_2^- від приблизно 7% до 40%. Цей ефект демонструє високу антиоксидантну активність наноструктур β -CD@CeO_{2-x}, яка є значно кращою за аналогічні показники для наночастинок CeO_{2-x}. При цьому нейтралізація супероксиданіонів відбувається у дві стадії: 1) $O_2^- + Ce^{3+} + 2H^+ \rightarrow H_2O_2 + Ce^{4+}$ та 2) $O_2^- + Ce^{4+} \rightarrow O_2 + Ce^{3+}$, що супроводжується відповідною зміною валентності іонів церію.

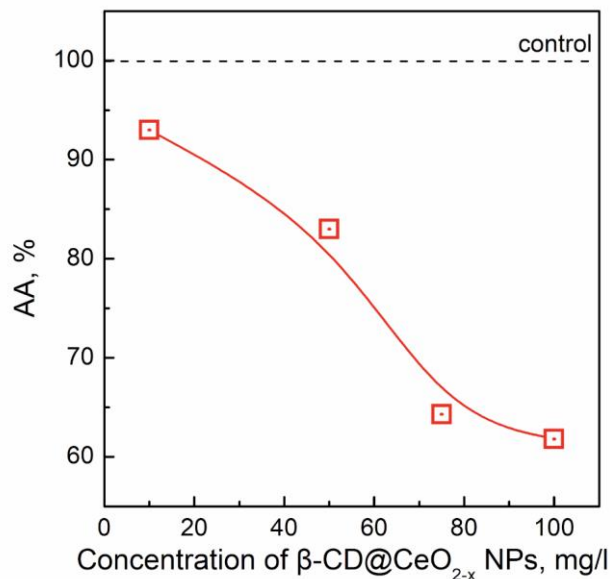


Рисунок 3.7 Пригнічення автоокиснення адреналіну комплексами β -CD@CeO_{2-x}.

3.5 Аналіз потенційних сфер застосувань наночастинок CeO_{2-x} та комплексів β -CD@CeO_{2-x} на основі експериментальних даних та аналізу літератури

Аналіз потенційних сфер застосувань наночастинок CeO_{2-x} та комплексів β -CD@CeO_{2-x} на основі експериментальних даних та аналізу літератури свідчить про можливість застосування отриманих матеріалів в біомедичній галузі, а також такі галузі як енергетика, екологія, сільське господарство, захисні покриття тощо.

Таблиця 3.3 Огляд виявлених структурних та антиоксидантних властивостей комплексів β -CD@CeO_{2-x}.

Властивість	Опис	Прогнозований напрямок застосування

Підвищена розчинність	β-CD покращує розчинність гідрофобних структур, утворюючи інклюзійні комплекси.	Медицина: цільова доставка ліків, покращення біодоступності та стабільності ліків.
Антиоксидантні властивості	Кисневі вакансії у CeO_{2-x} дозволяють йому нейтралізувати вільні радикали, зменшуючи окислювальний стрес.	Медицина: антиоксидантні терапії для захисту клітин від пошкоджень при терапії. Косметологія: захист від ультрафіолетового випромінювання і старіння шкіри. Сільське господарство: покращення стійкості рослин до окислювального стресу, підвищення врожайності.
Каталітична активність	Кисневі вакансії у CeO_{2-x} покращують здатність каталізувати окислювально-відновні реакції.	Екологія: деградація органічних забруднювачів.
Іонна провідність	Кисневі вакансії у CeO_{2-x} підвищують іонну провідність, що корисно для паливних елементів.	Енергетика: використання у суперконденсаторах та паливних елементах.
Екологічна безпека	β-CD є біорозкладним і нетоксичним, що робить нанокompозит екологічно чистим.	Медицина: створення біорозчинних ліків та безпечна їхня доставка. Екологія: безпечні біосумісні матеріали для застосування людиною.

<p>Висока термічна стабільність</p>	<p>CeO_{2-x} забезпечує високу термічну стабільність, що робить нанокompозит придатним для високотемпературних застосувань.</p>	<p>Промисловість: матеріали для високотемпературних процесів.</p>
<p>Антибактеріальна активність</p>	<p>Наявність наночастинок CeO_{2-x} з антибактеріальними властивостями через генерацію активних форм кисню</p>	<p>Медицина: антибактеріальні препарати, засоби для лікування інфекцій.</p>

3.6 Загальні зауваження щодо впровадження нанотехнологій в Україні

Нанотехнології мають значний потенціал для розвитку різних галузей промисловості в Україні. Наприклад, нанотехнології дозволяють створювати передові системи доставки ліків, які покращують спрямованість та ефективність лікування, необхідного під час війни росії проти України. Наночастинки підвищують чутливість та специфічність діагностичних методів, дозволяючи раніше виявляти хвороби, такі як рак та інфекції.

Розробка нанопестицидів та нанодобрив на основі наночастинок може підвищити ефективність захисту рослин та постачання поживних речовин, зменшуючи при цьому негативний вплив на навколишнє середовище, що сприяє збільшенню врожайності та сталості сільськогосподарського виробництва та допоможе у відновленні українських територій.

На жаль, зараз в Україні не встановлені стандарти для виробництва, обробки та утилізації наноматеріалів. Цю проблему потрібно вирішувати комплексно, та впровадити кроки у різних суспільних установах, а саме:

- Встановити співпрацю між університетами, науковими установами та промисловими підприємствами, що сприятиме обміну знаннями та прискорить технологічні досягнення. Можна інтегрувати у ці процеси колаборативні програмні забезпечення, такі як “FuseBase” або розробити на їх базі таргетоване забезпечення під потреби українського наукового та промислового секторів.
- Забезпечити надання достатніх коштів науковим та технічним програмам у галузі нанокомпозитів. Інвестиції з боку уряду та приватного сектору можуть сприяти інноваціям та розвитку українського наукового товариства та забезпечити фінансово

формування електронної бази знань, що необхідна для наступних пунктів.

- Впровадити спеціалізовані освітні та навчальні програми для формування кваліфікованої робочої сили, здатної просувати та використовувати нанотехнології.
- Підвищити громадську освіченість про переваги та потенційні ризики нанотехнологій може сприяти отриманню суспільної підтримки для їх застосування.

Здійснення стратегічних кроків, таких як збільшення фінансування, співпраця, розробка регулятивної бази, освіта та громадське залучення, дозволить Україні використовувати нанотехнології для покращення сільськогосподарського бізнесу, охорони здоров'я та екологічної стійкості. Нанотехнології можуть знизити витрати на виробництво та охорону здоров'я за рахунок покращення ефективності та зменшення токсичного впливу на агросередовище. Стратегії для впровадження в промисловість включають інвестування у наукові дослідження та розробки, встановлення партнерств між академією та промисловістю та забезпечення наявності регуляторних рамок.

ВИСНОВОК

В роботі було досліджено структурні та антиоксидантні характеристики комплексів β -CD@CeO_{2-x} та показано роль молекул бета-циклодекстрину та нанокристалів CeO_{2-x} у формуванні властивостей комплексів в цілому. Було показано, що молекули бета-циклодекстрину у комплексах відіграють роль стабілізатора, запобігаючи агрегації наночастинок, а також покращують антиоксидантні властивості нанокристалів. В результаті роботи було встановлено антиоксидантну активність комплексів β -CD@CeO_{2-x} при взаємодії з гідроксил-радикалами та супероксиданіонами, та показано, що ця активність корелює з високим вмістом іонів Ce³⁺ в нанокристалах, що було визначено за допомогою методів рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. Також були систематизовані існуючі знання та визначені перспективні напрямки застосування комплексів β -CD@CeO_{2-x}.

СПИСОК ПОСИЛАНЬ

1. Kittel, C. Introduction to Solid State Physics. 8th ed. New York: Wiley, 2004. 704 p. ISBN 978-0-471-41526-8.
2. Physics LibreTexts. Bonding in Crystalline Solids [Електронний ресурс]. URL: [https://batch.libretexts.org/print/url=https://phys.libretexts.org/Bookshelves/University_Physics/University_Physics_\(OpenStax\)/University_Physics_III_-_Optics_and_Modern_Physics_\(OpenStax\)/09%3A_Condensed_Matter_Physics/9.04%3A_Bonding_in_Crystalline_Solids.pdf](https://batch.libretexts.org/print/url=https://phys.libretexts.org/Bookshelves/University_Physics/University_Physics_(OpenStax)/University_Physics_III_-_Optics_and_Modern_Physics_(OpenStax)/09%3A_Condensed_Matter_Physics/9.04%3A_Bonding_in_Crystalline_Solids.pdf) (дата звернення: 29.05.2024).
3. Britannica. Chemical Bonding: Atomic Structure, Intermolecular Forces, Covalent Bonds [Електронний ресурс]. URL: <https://www.britannica.com/science/chemical-bonding/Electron-affinity> (дата звернення: 29.05.2024).
4. Britannica. Crystal: Molecular, Binding, Structure [Електронний ресурс]. URL: <https://www.britannica.com/science/crystal/Molecular-binding> (дата звернення: 29.05.2024).
5. Chaikin, P. M., Lubensky, T. C. Principles of Condensed Matter Physics. Cambridge: Cambridge University Press, 1995. 699 p. ISBN 9780511813467.
6. Nye, J. F. Physical Properties of Crystals [Електронний ресурс]. URL: https://archive.org/details/physicalproperti0000jfnу_w3w8 (дата звернення: 29.05.2024).
7. Chemistry LibreTexts. Crystal Structures and Unit Cells [Електронний ресурс]. URL: <https://batch.libretexts.org/print/url=https://chem.libretexts.org/Courses/Brev>

- ard_College/CHE_310%3A_Inorganic_Chemistry_(Biava)/05%3A_Structure_and_Energetics_of_Solids/5.01%3A_Crystal_Structures_and_Unit_Cells.pdf (дата звернення: 29.05.2024).
8. Ajayan, P. M., Schadler, L. S., Braun, P. V. Nanocomposite Science and Technology. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. 237 p. ISBN 9783527602124.
 9. Fernandez-Luqueno, F., Patra, J. K. Agricultural and Environmental Nanotechnology: Novel Technologies and their Ecological Impact. Boca Raton: CRC Press, 2020.
 10. Smart, L., Moore, E. Solid State Chemistry: An Introduction. 4th ed. Boca Raton: CRC Press, 2005. 552 p. ISBN 9780203496350.
 11. Environmental Geochemistry of Cerium: Applications and Toxicology of Cerium Oxide Nanoparticles. International Journal of Environmental Research and Public Health [Електронний ресурс]. URL: <https://www.mdpi.com/journal/ijerph> (дата звернення: 29.05.2024).
 12. Khan, S. B. Cerium Oxide - Applications and Attributes [Електронний ресурс]. URL: <https://www.intechopen.com/books/7358> (дата звернення: 29.05.2024).
 13. Spandidos Publications. Cerium oxide nanoparticles: Chemical properties, biological effects and potential therapeutic opportunities (Review) [Електронний ресурс]. URL: <https://www.spandidos-publications.com/10.3892/br.2024.1736> (дата звернення: 29.05.2024).
 14. Королівське хімічне товариство (RSC). Synthesis and ionic conductivity of calcium-doped ceria relevant to solid oxide fuel cell applications [Електронний ресурс]. URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2022/ma/d2ma00868h> (дата звернення: 29.05.2024).

15. Frontiers. Not Only Redox: The Multifaceted Activity of Cerium Oxide Nanoparticles in Cancer Prevention and Therapy [Электронный ресурс]. URL: <https://www.frontiersin.org/journals/oncology/articles/10.3389/fonc.2018.00309/full> (дата звернения: 29.05.2024).
16. MDPI. Cerium Oxide Nanoparticles: A Brief Review of Their Synthesis Methods and Biomedical Applications [Электронный ресурс]. URL: <https://www.mdpi.com/2076-3921/7/8/97> (дата звернения: 29.05.2024).
17. ACS Publications. Mitochondria-Targeting Ceria Nanoparticles as Antioxidants for Alzheimer's Disease [Электронный ресурс]. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.5b08045> (дата звернения: 29.05.2024).
18. BMC Cancer. Folic acid tagged nanoceria as a novel therapeutic agent in ovarian cancer [Электронный ресурс]. URL: <https://bmccancer.biomedcentral.com/articles/10.1186/s12885-016-2206-4> (дата звернения: 29.05.2024).
19. Wiley Online Library. Stem Cell Aligned Growth Induced by CeO₂ Nanoparticles in PLGA Scaffolds with Improved Bioactivity for Regenerative Medicine [Электронный ресурс]. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adfm.200902363> (дата звернения: 29.05.2024).
20. Karger. Prophylactic Treatment with Cerium Oxide Nanoparticles Attenuate Hepatic Ischemia Reperfusion Injury in Sprague Dawley Rats [Электронный ресурс]. URL: <https://karger.com/cpb/article/42/5/1837/73284/Prophylactic-Treatment-with-Cerium-Oxide> (дата звернения: 29.05.2024).
21. NCBI. Antioxidant Cerium Oxide Nanoparticles in Biology and Medicine [Электронный ресурс]. URL:

- <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4931536/> (дата звернення: 29.05.2024).
22. Walkey, C., Das, S., Seal, S., Erlichman, J., Heckman, K., Ghibelli, L., Traversa, E., McGinnis, J. F., Self, W. T. Catalytic properties and biomedical applications of cerium oxide nanoparticles. *Environ. Sci. Nano.* 2015;2:33–53. doi: 10.1039/C4EN00138A [Електронний ресурс]. URL: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/26207185/> (дата звернення: 29.05.2024).
23. MDPI. Cyclodextrins: Structural, Chemical, and Physical Properties, and Applications [Електронний ресурс]. URL: <https://www.mdpi.com/2673-4176/3/1/1> (дата звернення: 29.05.2024).
24. ACS Publications. Cyclodextrin-Based Polymeric Materials: Synthesis, Properties, and Pharmaceutical/Biomedical Applications [Електронний ресурс]. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/bm901065f> (дата звернення: 29.05.2024).
25. Springer. Macrocycles as drug-enhancing excipients in pharmaceutical formulations [Електронний ресурс]. URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10847-021-01055-9> (дата звернення: 29.05.2024).
26. PubMed. β -cyclodextrin and its derivatives: application in wastewater treatment [Електронний ресурс]. URL: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/34686957/> (дата звернення: 29.05.2024).
27. PubMed. Chemical modification of β -cyclodextrin towards hydrogel formation [Електронний ресурс]. URL: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/36746567/> (дата звернення: 29.05.2024).
28. PubMed. Comparative evaluation of encapsulation using β -cyclodextrin versus freeze-drying for better retention and stabilizing of black Périgord

- truffle (*Tuber melanosporum*) aroma [Электронный ресурс]. URL: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/35788997/> (дата звернения: 29.05.2024).
- 29.NCBI. Nanotechnology: A Revolution in Modern Industry [Электронный ресурс]. URL: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC9865684> (дата звернения: 29.05.2024)
- 30.Transition-Metal Doped Ceria Microspheres with Nanoporous Structures for CO Oxidation - Scientific Figure on ResearchGate. [Электронный ресурс]. URL: https://www.researchgate.net/figure/a-XRD-patterns-of-i-CeO-2-standard-card-JCPDS-No-34-0394-ii-CeO-2_fig4_299551296 (дата звернения: 29.05.2024)
31. Hybrid Functionals Applied to Rare-Earth Oxides: The Example of Ceria - Scientific Figure on ResearchGate. [Электронный ресурс]. URL: https://www.researchgate.net/figure/Color-online-Fluorite-type-structure-face-centered-cubic-F-m-3m-of-CeO2-left-and_fig1_225188015 (дата звернения: 29.05.2024)
- 32.Klochkov V.K., Grigorova A.V., Sedyh O.O., Malyukin Y.V. The influence of agglomeration of nanoparticles on their superoxide dismutase-mimetic activity. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2012, 409, 176-182. [Электронный ресурс]. URL: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.06.019> (дата звернения: 29.05.2024)