

Флуоресцентні властивості комплексів похідні кумарину/квантові точки CdTe при взаємодії з молекулами аміаку в мікроконцентраціях

В.П. Міцай*, А.Г. Мисюра, С.В. Кривець, Я.П. Лазоренко

*Інститут прикладних проблем фізики і біофізики НАН України,
вул. Василя Степанченка, 3, 03680 Київ, Україна*

(Одержано 19.07.2016, у відредагованій формі – 22.11.2016, опубліковано online 29.11.2016)

У роботі викладено результати досліджень щодо створення і вивчення властивостей гібридних сенсорних плівкових структур полівінілового спирту з комплексами кумаринових барвників і квантових точок CdTe. Показано, що отримані структури проявляють зміни інтенсивності флуоресценції на 8-13 % (в залежності від барвника) за присутності в оточуючому середовищі молекул аміаку в наднизьких концентраціях (10 ppm). Експериментально визначено, що такі зміни для кумарину-7 були максимальними в концентрації $5,2 \cdot 10^{-3}$ М. Виявлено, що включення в плівкову структуру колоїдних квантових точок CdTe призводить до підсилення інтенсивності флуоресценції кумарину-7 на 57 %.

Ключові слова: Аміак, Квантові точки, Сенсорні плівки, Кумариновий барвник.

DOI: [10.21272/jnep.8\(4\(1\)\).04032](https://doi.org/10.21272/jnep.8(4(1)).04032)

PACS numbers: 07.07.Df, 78.67.Hc

1. ВСТУП

Розробка експрес методів для детектування певних летких сполук – продуктів клітинного метаболізму, що виділяються біологічними об'єктами в оточуюче газове середовище в концентраціях декількох молекул на мільйон чи мільярд, є складною газоаналітичною проблемою. Її вирішення сприятиме розвитку новітніх неінвазивних методів і засобів раннього діагностування порушень біохімічних процесів і морфоструктурних змін в тканинах при багатьох захворюваннях людини. Понад 400 різноманітних молекул було виявлено у видиху людини. Однією з таких молекул-біомаркерів є молекули аміаку (NH_3).

Аміак є продуктом білкового обміну, який утворюється в усіх тканинах. Найбільша його кількість (80 %) утворюється всередині кишківника під впливом бактерій. Азотисті сполуки типу амінокислот, сечової кислоти, сечовини в присутності бактеріальних ферментів (протеази, уреазі, амінової оксидази) метаболізуються до аміаку. Аміак утворюється також в клітинах слизової оболонки кишківника з глютаміну. В печінці відбувається метаболізм аміаку до сечовини в ході циклу Кребса-Хенселяйта, тому при захворюваннях печінки часто спостерігається підвищення вмісту аміаку в крові (гіперамоніємія). Нормальні величини вмісту аміаку в сироватці крові дорослої людини становлять 11-32 мкмоль/л, у новонароджених – 64-107 мкмоль/л, дітей старше 1 місяця – 21-50 мкмоль/л [1].

Вміст NH_3 у видихуваному повітрі відображає його вміст в венозній крові, тому може бути використаний для оцінки аміачного статусу організму і факторів, які змінюють цей статус. Для здорових людей значення концентрації ендogenous аміаку у видихуваному повітрі лежать в діапазоні 100-150 млрд⁻¹ [2]. Суттєве відхилення від цих концентрацій свідчить про порушення метаболічних процесів внаслідок певних захворювань.

Методи і засоби контролю аміаку, що існують на сьогоднішній момент можна розділити на три основ-

ні групи: традиційні хіміко-аналітичні методи, лабораторні інструментальні методи (хромато-мас-спектрометричні, лазерно-абсорбційні та ін.), методи з застосуванням сенсорів і сенсорних технологій [3]. Існуючі хіміко-аналітичні та лабораторні інструментальні методи мають ряд недоліків, таких як висока вартість приладів, громіздке обладнання, складність в обслуговуванні, що не дозволяє їх масове використання в медичній практиці. Серед сенсорів відомим є детектор леткого аміаку у вигляді індикаторної плівки твердого співполімеру з молекулярно розчинним барвником, що змінює колір в середовищі з аміаком від жовтого до синього [5]. Також існує сенсорний матеріал леткого аміаку на основі флуорофорів акридинового ряду, за зміною люмінесценції якого визначається наявність аміаку [6]. Однак ці та інші існуючі сенсори аміаку мають недостатню чутливість або селективність. Тому селективне сенсорне визначення аміаку у наднизьких концентраціях залишається актуальною проблемою.

Одним із шляхів вирішення цієї проблеми може стати створення композитного матеріалу на основі полімерних матриць, що містять флуоресцентні групи, які сигналізують про присутність аналіту шляхом зміни довжини хвилі чи інтенсивності флуоресцентного випромінювання. Існує два підходи до отримання матеріалів такого типу: гомогенна суміш люмінофора з полімером і введення фрагментів люмінофора в склад основного чи бокового полімерного ланцюга [4].

Відомо, що під час так званого Фьорстерівського переносу енергії (Förster resonance energy transfer, FRET) відбувається перенос енергії від одного флуорофору до іншого. При зближенні двох об'єктів (донора і акцептора) до відстані радіуса Фьорстера (приблизно < 10 нм) і перекритті спектру флуоресценції донора зі спектром поглинання акцептора, між ними значно зростає ймовірність передачі енергії безвипромінювально, що призводить до підвищення інтенсивності флуоресценції акцептора [7]. Виходячи

* vitaopok@i.ua

з відомих даних про положення піків поглинання флуоресцентних барвників кумарину-7 та кумарину-30 та піків флуоресценції квантових точок (КТ) CdTe між ними можливий FRET. Тому такі КТ можуть бути використані в якості донора, а органічні барвники в якості акцептора. Таким чином введення в сенсорний матеріал відповідних квантових точок може підсилити інтенсивність його флуоресценції, за рахунок чого можливо отримати більш високу сенсорну чутливість.

Добре відомими барвниками, що використовуються для флуоресцентних досліджень є кумарини. Це хімічні сполуки, що являють собою похідні лактону цис-орто-оксикоричної кислоти. Вони представляють собою клас гетероциклічних сполук з карбонільною групою. Наявність карбонільної групи чинить істотний вплив на відносне розміщення збуджених рівнів і формування люмінесцентних властивостей. В роботі [8] визначено загальні спектрально-люмінесцентні властивості кумаринів. Багато похідних кумарину представляють широкий інтерес у зв'язку з застосуванням в активних середовищах лазерів на барвниках, барвниках для біомедицинських матеріалів.

В останнє десятиліття активно вивчається можливість створення комплексів з участю напівпровідникових нанокристалів, чи квантових точок (КТ) з органічними молекулами розміщених в полімерній матриці для вирішення сенсорних задач. Цікавість до таких структур викликана широкими можливостями практичного застосування. КТ – це ізольовані нанооб'єкти, властивості яких суттєво відрізняються від властивостей об'ємного матеріалу такого ж складу. Колоїдні квантові точки – напівпровідникові нанокристали з розміром в діапазоні ~ 2-10 нанометрів, що складаються з 10^3 - 10^5 атомів, створені на основі органічних напівпровідникових матеріалів Si, InP, CdSe і т.д., покриті моношаром стабілізатора з органічних молекул.

Колоїдні квантові точки об'єднують фізичні та хімічні властивості молекул з оптоелектронними властивостями напівпровідників. Ключову роль в оптоелектронних властивостях квантових точок грають квантово-розмірні ефекти. Електрон в нанокристалі поводить як в тривимірній потенційній «ямі». Довжина хвилі випромінювання квантової точки залежить від її розміру, що дає великий потенціал для практичного застосування. У першу чергу це пов'язано з можливістю контролювати ефективну ширину забороненої зони при зміні розміру. При цьому будуть змінюватися оптичні властивості системи: довжина хвилі люмінесценції, область поглинання. Наночастинки різних металів приваблюють увагу дослідників оскільки мають унікальні властивості та широку область застосування, зокрема, в хімічному аналізі, в матеріалах для сенсорів, при лікуванні злоякісних утворень, в якості бактерицидних матеріалів, для підсилення поверхневого комбінаційного розсіяння та ін. [9].

В якості матриці для сенсорних матеріалів як ефективний матеріал зарекомендував себе полівініловий спирт (ПВС), що представляє собою синтетичний водорозчинний полімер аліфатичного ряду, який має гідроксильні групи і належить до полімерів і співполімерів вінілацетату. Він має формулу $(C_2H_4O)_n$, де n – число структурних одиниць мономерів у макромолекулі (коефіцієнт або ступінь полімеризації). Техно-

логія виготовлення матеріалів на його основі досить проста. ПВС має широкий діапазон оптичної прозорості, від ультрафіолетової до інфрачервоної області. Полівініловий спирт не токсичний і хімічно стабільний [4, 10, 11].

Метою даної роботи було дослідження спектрально-люмінесцентних властивостей плівкових структур з іммобілізованими молекулами кумаринових барвників і квантовими точками в присутності молекул аміаку в наднизьких концентраціях у газовому середовищі.

2. ОПИС ОБ'ЄКТІВ І МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для проведення досліджень нами були синтезовані полімерні плівки, доповані органічними барвниками групи кумаринів і колоїдними розчинами нанорозмірних частинок (квантових точок) CdTe.

Для синтезу полімерних плівок з газосенсорними властивостями використовували органічні барвники – кумарин-7 (хімічна формула 3-(2-Benzimidazolyl)-7-N,N-diethylamino-coumarin) виробництва ООО «НПФ «Альфа-Аконіс» (з максимумом флуоресценції 493 нм в етанолі) та кумарин-30 (хімічна формула 3-(2-N-Methylbenzimidazolyl)-7-N,N-diethylaminocoumarin) того ж виробника (з максимумом флуоресценції на довжині хвилі 478 нм в етанолі).

В якості донора та підсилювача сигналу флуоресценції органічного барвника при синтезі зазначених полімерних плівок з газосенсорними властивостями були використані колоїдні квантові точки CdTe, надані виробником ТОВ «БУКНАНОТЕХ» (м. Чернівці), з розміром частинок 2,3 нм, квантовим виходом 30 %, і люмінесценцією на довжинах хвилі 530-535 нм, стабілізовані поверхнево-активною речовиною тіогліколевою кислотою (TGA). Розчин квантових точок мав рН = 11.

В якості матеріалу для матриці, в яку вводили молекули барвника, було використано полівініловий спирт (ПВС) молекулярної маси 20kDa. Виробник – ПАО «Концерн Стирол», Україна.

Спектри поглинання та спектри збудження флуоресценції досліджуваних розчинів і синтезованих плівок реєструвалися на спектрофотометрі Specord M40 UV-VIS з приставкою для вимірювання флуоресценції.

Виготовлення плівкових структур і їх хімічна обробка проводилися шляхом приготування суміші 5 % водного розчину ПВС з розчином колоїдних квантових точок CdTe, стабілізованих тіогліколевою кислотою, та з органічним люмінофором з класу кумаринів (кумарин-7 або кумарин-30) концентрацією $5,2 \cdot 10^{-4}$ - $5,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Співвідношення КТ до органічного люмінофору було 1:1. В якості пластифікатора використовувався гліцерин.

Розчин розміщувався магнітною мішалкою протягом 120 хв., після чого наносився на скляні підкладки розміром $8 \times 40 \times 2$ мм і піддавався дегідратації протягом 24 годин при кімнатній температурі. Отримані полімерні плівки мали товщину близько 20 ± 5 мкм.

На рис. 1 показана схема експериментальної установки для вимірювання флуоресценції створених плівок з використанням флуорометра FLx800T і

пристроями для напуску тестової газової суміші з відомим вмістом аміаку низької концентрації.

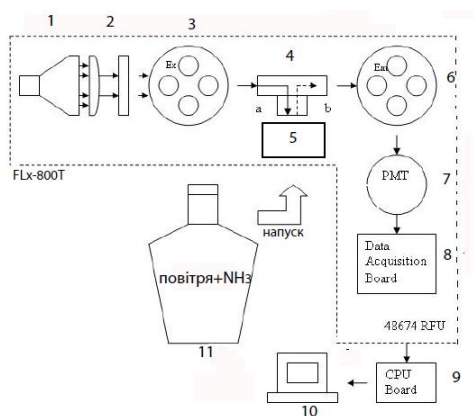


Рис. 1 – Блок-схема експериментальної установки з використанням флуорометра FLx800T і пристроями для напуску тестової газової суміші з відомим вмістом аміаку низької концентрації. Позначення: 1 – галогенна лампа; 2 – конденсор і поглинач інфрачервоного випромінювання; 3 – оптичний світлофільтр; 4 – вузол передачі оптичного сигналу по роздвоєному оптоволоконному пучку; 5 – оптично прозора кювета; 6 – оптичний світлофільтр; 7 – фотопомножувач; 8 – аналого-цифровий перетворювач; 9 – блок пам'яті флуорометра; 10 – комп'ютер; 11 – емність з розведеною пробєю аналіта (аміаку)

Виготовлена плівка вставлялась в оптично прозору кварцеву кювету (5) розміром 15x45мм. Кювету розміщували в планшету, яка заміняла стандартну 96-ти лункову планшету, дотримуючись збереження рядності лунок планшети і не порушуючи схеми та програми вимірювання приладу. Схема доповнювалась пристроєм для напуску газової суміші з домішками аміаку наперед відомої концентрації в об'єм кювети з плівкою.

Приготування парогазової суміші з наперед заданим вмістом молекул аміаку наднизької концентрації проводили за статичною методикою отримання газових сумішей: шляхом введення в скляну емність з повітрям об'ємом 20 л (11 на рис. 1) 10 % водного розчину аміаку. Кількість водного розчину аміаку бралася із розрахунку досягнення мікроконцентрації його кінцевого продукту після випаровування у емності від одиниць до десятків ppm.

3. ОПИС ТА АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ

Експериментальне вимірювання спектру поглинання 1 % водного розчину ПВС показало, що ПВС є прозорим в області ~ 350-900 нм, тому цей полімер може бути використаний як матриця для досліджуваних в цій роботі зразків, оскільки вимірювання проводились в межах цього діапазону.

В області 300-350 нм ПВС має незначну по відношенню до флуорофорів флуоресценцію. Для того, щоб виключити можливість зміни флуоресценції полімерної матриці при взаємодії з молекулами аміаку було проведено флуоресцентні дослідження плівки з ПВС без флуорофорів. Виявлено, що ПВС при взаємодії з молекулами газоподібного аміаку не змінює інтенсивність флуоресценції.

Для визначення оптимальної концентрації барв-

ника в плівці було проведено ряд флуоресцентних досліджень плівок ПВС допованих кумарином-7 без додавання КТ. На рис. 2 показана залежність відносної зміни інтенсивності сигналу флуоресценції плівкових зразків від концентрації кумарину-7 при взаємодії з парами аміаку (насичені пари). Просліджується тенденція збільшення чутливості сенсорного матеріалу зі збільшенням концентрації органічного барвника до концентрації $5,2 \cdot 10^{-3}$ М при сталому складі решти компонентів вмісту плівки. При більш високих концентраціях спостерігається так зване концентраційне гасіння флуоресценції. Таким чином оптимальною є концентрація барвника $5,2 \cdot 10^{-3}$ М (рис. 2).

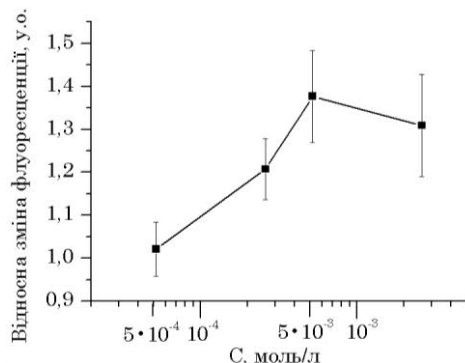


Рис. 2 – Залежність відносної зміни інтенсивності сигналу флуоресценції (нормована на мінімальне значення) плівкових зразків від концентрації кумарину-7 під дією досліджуваного аналіту (аміаку)

Для виявлення впливу полімерної матриці на спектральні властивості органічних люмінофорів було проведено порівняльні дослідження їх флуоресценції в етанольних розчинах та полімерних плівках.

Були експериментально визначені спектральні властивості флуорофорів в різних матрицях. На рис. 3 представлені спектри збудження флуоресценції кумарину-7 і кумарину-30 в етанольному розчині та в полімерній плівці. Положення максимумів смуг поглинання і збудження флуоресценції, а також різниці ($\Delta\lambda$) максимумів у етанольному розчині (λ_p) і у плівковій структурі приведені ($\lambda_{пл}$) в таблиці 1.

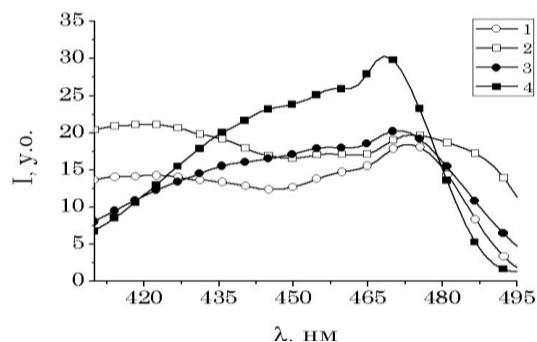


Рис. 3 – Спектри збудження флуоресценції: 1 – етанольний розчин кумарину-30, 2 – етанольний розчин кумарину-7, 3 – полімерна плівка з кумарином-30, 4 – полімерна плівка з кумарином-7

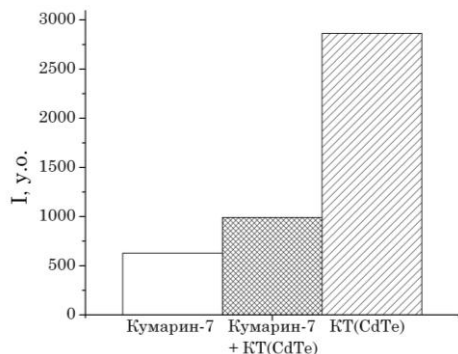
Таблиця 1 – Спектральні властивості флуорофорів в різних матрицях

	Флуорофор	λ_r , нм	$\lambda_{пл.}$, нм	$\Delta\lambda$, нм
Поглинання	кумарин-7	430	495	65
	кумарин-30	400	460	60
Збудження флуоресценції	кумарин-7	476	467	9
	кумарин-30	472	470	2

Таким чином виявлено, що смуги поглинання значених барвників в полімерній матриці мають суттєвий батохромний зсув (більше 50 нм). Слід очікувати, що наявність цього зсуву збільшить ступінь перекриття спектрів поглинання барвників зі спектром флуоресценції донора (КТ CdTe).

З іншого боку в спектрах збудження флуоресценції в полімерній матриці батохромного зсуву не спостерігається. Для кумарину-30 і кумарину-7 спостерігається незначний гіпсохромний зсув (менше 10 нм). Мала величина зсуву дозволяє використовувати ту ж довжину хвилі збудження флуоресценції для плівок, що і для етанольних розчинів.

Серія досліджень флуоресценції плівкових структур показала, що сигнал плівкової структури з квантовими точками має більшу інтенсивність у порівнянні з аналогічною плівкою без КТ. Відмітимо, що з додаванням квантових точок інтенсивність флуоресценції кумарину-7 в гелі збільшилася на 57 % порівняно з інтенсивністю флуоресценції кумарину-7 в гелі без КТ (рис. 4).

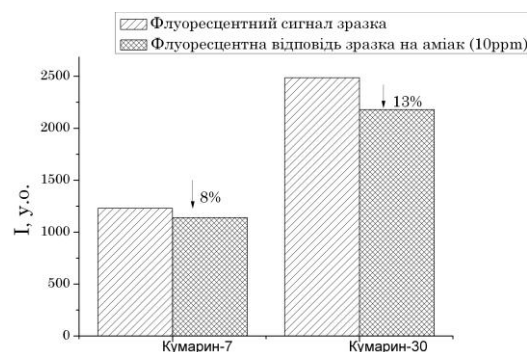
**Рис. 4** – Підсилення інтенсивності флуоресценції органічного барвника кумарин-7 квантовими точками

Таке зростання можна пояснити вищезгаданим переносом енергії від донора-квантової точки до акцептора-барвника, що аналогічно процесам описаним в [12, 13]. Отже квантові точки CdTe можуть бути використані для підсилення флуоресцентного відгуку кумаринів на аміак.

Подальші експерименти проводились з сенсорними плівками оптимального складу (на матриці ПВС допованій барвниками в концентрації 10^{-3} М та квантовими точками CdTe).

За розробленою нами методикою описаною вище

було проведено серію досліджень флуоресцентних відгуків полімерних плівок двох типів з барвником кумарин-7 та з барвником кумарин-30 на пробі аміаку з концентрацією 10 ppm в парогазовій суміші (рис. 5).

**Рис. 5** – Діаграма відгуків плівок двох типів плівок (з Кумарином-7 + CdTe, з Кумарином-30 + CdTe) на концентрації аміаку 10 ppm

Після контакту плівкового зразка з парами аміаку в концентрації 10 ppm було відмічено падіння інтенсивності флуоресценції на 8 % для плівки, що містить кумарин-7 та на 13 % для плівки, що містить кумарин-30. Таким чином плівки на основі кумаринів 7 та 30 мають високу чутливість, достатню для детекції слідових концентрацій аміаку в газових сумішах.

4. ВИСНОВКИ

Результати проведених досліджень показали, що синтезовані плівкові структури з кумариновими барвниками і квантовими точками виявляють флуоресцентну чутливість до слідів аміаку у газовій суміші на рівні 10 ppm аміаку. Причому рівень чутливості залежить від складу компонентів у плівці і їх масового співвідношення.

Експериментальне дослідження спектрів поглинання і флуоресценції барвників кумарин-7 і кумарин-30 показало наявність незначного гіпсохромного зсуву у плівках по відношенню до спиртових розчинів.

Виявлено, що з додаванням квантових точок інтенсивність флуоресценції кумарину-7 в гелі збільшилася на 57 % порівняно з інтенсивністю флуоресценції кумарину-7 в гелі без КТ, що вірогідно обумовлено переносом енергії від донора-квантової точки до акцептора-барвника. Отже квантові точки CdTe можуть бути використані для підсилення інтенсивності флуоресценції кумаринів, що в свою чергу може підвищити співвідношення сигнал/шум при сенсорних вимірюваннях аміаку в мікроконцентраціях.

Показано, що плівки на основі барвників кумарин-7 і кумарин-30 в комплексі з КТ CdTe мають чутливість, достатню для детекції слідових концентрацій аміаку в парогазових сумішах.

Флуоресцентные свойства комплексов производных кумарина/квантовые точки CdTe при взаимодействии с молекулами аммиака в микроконцентрациях.

В.П. Мищай, А.Г. Мисюра, С.В. Кривец, Я.П. Лазоренко

Институт прикладных проблем физики и биофизики, ул. Василия Степанченка, 3, 03680, Киев, Украина

В работе изложены результаты исследований касательно создания и изучения свойств гибридных сенсорных пленочных структур поливинилового спирта с комплексами кумариновых красителей и квантовых точек CdTe. Показано, что полученные структуры выявляют изменения интенсивности флуоресценции на 8-13 % (в зависимости от красителя) при присутствии в окружающей среде молекул аммиака в сверхнизких концентрациях (10 ppm). Экспериментально обнаружено, что такие изменения для кумарина-7 были наиболее существенными в концентрации $5,2 \cdot 10^{-3}$ М. Установлено, что внесение в пленочную структуру коллоидных квантовых точек CdTe приводит к усилению интенсивности флуоресценции кумарина-7 на 57 %.

Ключевые слова: Аммиак, Квантовые точки, Сенсорные пленки, Кумариновый краситель.

Fluorescence Properties of Complexes of Coumarin Derivatives/CdTe Quantum Dots under Interaction with Ammonia Molecules in Microconcentrations

V.P. Mitsai, A.G. Misyura, S.V. Kryvets, Ya.P. Lazorenko

Institute of Applied Problems of Physics and Biophysics, National Academy of Science of Ukraine, 3, Stepanchenka st., 03680 Kiev, Ukraine.

In this paper we present the results of studies regarding the creation and the properties of the hybrid sensor film structures of polyvinyl alcohol with complexes of coumarin dyes and quantum dots CdTe. It is shown that the synthesized structures reveal changes in fluorescence intensity of 8-13 % (depending on dye) in the presence of ammonia molecules in the environment in ultralow concentration (10 ppm). It is found experimentally that such changes for coumarin-7 were most significant at a concentration of $5.2 \cdot 10^{-3}$ M. We found that entering of the colloidal CdTe quantum dots in the film structure causes to amplification of the fluorescence intensity of coumarin-7 by 57 %.

Keywords: Ammonia, Quantum dots, Sensor films, Coumarin dye.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. В.М. Лифшиц, В.И. Сидельникова, *Лабораторные тесты у здоровых людей. Референтные пределы* (Москва: Триада-Х: 2004) (V.M. Lifshits, V.I. Sidel'nikova, *Laboratornyye testy u zdorovykh lyudey. Referentnyye predely* (Moskva: Triada-KH: 2004)) [In Russian].
2. В.Н. Бинги, Е.В. Степанов, А.Г. Чучалин, В.А. Милляев, К.Л. Москаленко, Ю.А. Шулагин, Л.Р. Янгуразова, *Труды ИОФАН* **61**, 189 (2005) (V.N. Bingi, Ye.V. Stepanov, A.G. Chuchalin, V.A. Milyayev, K.L. Moskalenko, Yu.A. Shulagin, L.R. Yangurazova, *Trudy IOFAN* **61**, 189 (2005)) [In Russian].
3. S.G. Sazhin, E.I. Soborover, S.V. Tokarev, *Russ. J. Nondestruct.* + No 10, 78 (2003).
4. Т. Сахно, Н. Барашков, И. Короткова, И. Иргибаева, Ю. Сахно, А. Алдонгаров, И. Дробитько, *Полімер. журн.* **33**, 116 (2011) (T. Sakhno, N. Barashkov, Y. Korotkova, Y. Yrhybaeva, Yu. Sakhno, A. Aldonharov, Y. Drobytko, *Polimer. zhurn.* **33**, 116 (2011)) [In Ukrainian].
5. В.А. Сажников, М.В. Алфимов Пат. 2426727, РФ, опубл. 20.08.2011, бюл. №23/2011 (V.A. Sannykov, M.V. Alfimov Pat. 2426727, RF, opubl. 20.08.2011, byul. №23/2011) [In Russian].
6. L.G. Samsonova, N.I. Selivanov, T.N. Kopylova, V.Ya. Artyukhov, G.V. Maier, V.G. Plotnikov, V.A. Sazhnikov, A.A. Khlebunov, M.V. Alfimov, *High. Energ. Chem.* **43**, 105 (2009).
7. Н.М. Вигнан, О.В. Копач, Г.М. Окрепка, Ю.Б. Халавка, *Наук. вісн. чернівецьк. ун-ту* **640**, 114 (2013) (N.M. Vyhnan, O.V. Kopach, H.M. Okrepka, Yu.B. Khalavka, *Nauk. visn. chernivets'k. un-tu* **640**, 114 (2013)) [In Ukrainian].
8. N.A. Kuznetsova, O.L. Kaliya, *Russ. Chem. Rev.* **61**, 683 (1992).
9. Р.Б. Васильев, Д.Н. Дирин, *Квантовые точки: синтез, свойства, применения. Методические материалы* (Москва: ФНМ: 2007) (R.B. Vasylyev, D.N. Dyrin, *Kvantovyye tochky: sintez, svoystva, prymeneniya. Metodycheskiye materialy* (Moskva: FNM: 2007)) [In Russian].
10. Ф. Жогло, В. Возняк, В. Попович, Я. Богдан, *Допоміжні речовини та їх застосування в технології лікарських форм* (Львів: Центр Європи: 1996) (F. Zhohlo, V. Voznyak, V. Popovych, Ya. Bohdan, *Dopomizhni rehovyny ta yikh zastosovannya v tekhnolohiyi likars'kykh form* (Lviv: Tsentr Yevropy: 1996)) [In Ukrainian].
11. B.C. Thanoo, M.C. Sunny, A. Jayakrishnan, *J. Pharm. Pharmacol.* **45**, 16 (1993).
12. V.A. Mel'nikov, A.V. Sukhanova, I.R. Nabyev, *Nanotechnologies in Russia* **2** No1-2, 160 (2007).
13. В.А. Олейников, *Природа* No3, 22 (2010) (V.A. Oleynikov, *Privoda* No 3, 22 (2010)) [In Russian].