

Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0820U100642

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 30-12-2020

Статус: Захищена

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:



II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Лівіцька Оксана Володимирівна

2. Livitska Oksana Volodymyrivna

Кваліфікація:

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Вид дисертації: доктор філософії

Аспірантура/Докторантура: так

Шифр наукової спеціальності: 102

Назва наукової спеціальності: Хімія

Галузь / галузі знань:

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: Не застосовується

Дата захисту: 22-12-2020

Спеціальність за освітою: Хімія

Місце роботи здобувача: Товариство з обмеженою відповідальністю "Наукове-виробниче підприємство "Укроргсинтез"

Код за ЄДРПОУ: 31607028

Місцезнаходження: вул. Євгена Коновальця, буд. 29, м. Київ, 01133, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Держадміністрація

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

III. Відомості про організацію, де відбувся захист

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): ДФ 26.001.040

Повне найменування юридичної особи: Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Код за ЄДРПОУ: 02070944

Місцезнаходження: вул. Володимирська, буд. 60, м. Київ, Київська обл., 01033, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

IV. Відомості про підприємство, установу, організацію, в якій було виконано дисертацію

Повне найменування юридичної особи: Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Код за ЄДРПОУ: 02070944

Місцезнаходження: вул. Володимирська, буд. 60, м. Київ, Київська обл., 01033, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації:

Коди тематичних рубрик: 31.17.15

Тема дисертації:

1. МОДИФІКУВАННЯ КАЛЬЦІЙ ФОСФАТІВ ЙОНАМИ МЕТАЛІВ ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ
2. MODIFICATION OF CALCIUM PHOSPHATES BY METAL IONS AND THEIR PROPERTIES

Реферат:

1. Виконана робота присвячена синтезу складнозаміщених кальцій фосфатів, що містять у своєму складі йони різновалентних металів (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cs^+ чи Sr^{2+}), дослідженню хімічних, термічних, механічних і біологічних властивостей синтезованих сполук і створенню композитів на основі фаз апатитового типу, оцінці перспектив їх майбутнього практичного застосування. Вперше із використанням двох синтетичних підходів (співосадження з водних розчинів та сорбції з використанням попередньо синтезованих наночастинок складнозаміщених кальцій фосфатів) досліджено особливості формування Cu^{2+} , Zn^{2+} та $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ -вмісних кальцій фосфатів апатитового та вітлокітового структурних типів. Встановлено основні закономірності утворення зазначених фосфатів за мольних співвідношень вихідних компонентів ($\text{Ca}/\text{P} = 1.67$, $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-} = 1$, $\text{Ca}/\text{MII} = 50$ і 100 та $\text{Ca}/(\text{Cu}+\text{Zn}) = 50$) при 20°C в умовах співосадження системи $\text{Na}^+-\text{Ca}^{2+}-\text{M}^{2+}-\text{NO}_3^- - \text{CO}_3^{2-}-\text{PO}_4^{3-}$ ($\text{M}^{2+} - \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$). Згідно результатів ІЧ та РФА для цих зразків, формуються фази апатитового

типу і встановлено реалізацію Б-типу заміщення фосфату на карбонат. Фосфати (до 2 % мас. двовалентного металу) одержано у вигляді сферичних частинок з розмірами в межах 10-30 нм. Вперше досліджено вплив мікрохвильового опромінювання протягом 30 хв на характеристики синтезованих фосфатів. Показано, що відпал зразків при 700 °C призводить до агрегації частинок та збільшення ступеня їх кристалічності. Синтез купрум- та цинквмісних кальцій фосфатів також було здійснено в умовах сорбції з використанням попередньо синтезованого Na^+ , CO_3^{2-} -вмісного кальцій фосфату з розчинів нітратів двовалентних металів різної концентрації (0.002, 0.02 та 0.1 моль/л) з подальшим їх відпалом при 700 °C. Встановлено, що вміст сорбованого йону двовалентного металу збільшується по мірі зростання його концентрації у вихідному розчині та досягає до 6 % мас. При цьому в залежності від кількості сорбованого йону реалізується формування двох типів фаз: апатитового типу для зразків синтезованих при $c(\text{M}^{2+}) = 0.002$ моль/л у вихідному розчині чи вітлокітового типу – при $c(\text{M}^{2+}) = 0.1$ моль/л. Вперше досліджено «включення» йонів цезію у кристалічну решітку кальцій фосфатів в умовах формування фосфатної матриці (під час співосадження) і сорбції на матрицях складнозаміщених кальцій фосфатів апатитового та вітлокітового структурних типів. Встановлено, що в умовах співосадження у системі $\text{M}^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{Cs}^+ - \text{PO}_4^{3-} - \text{CO}_3^{2-} - \text{NO}_3^-$ ($\text{M}^+ - \text{Na}, \text{K}$) ($\text{CO}_3^{2-} / \text{PO}_4^{3-} = 1.0$ і 2.0 та $\text{Ca}/\text{P} = 1.67$) незалежно від природи лужного металу формуються фази апатитового типу з вмістом цезію 0.2-1.5 % мас. Для водних розчинів безкарбонатної системи $\text{M}^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{Cs}^+ - \text{PO}_4^{3-} - \text{NO}_3^-$ ($\text{M}^+ - \text{Na}, \text{K}$) при $\text{Ca}/\text{P} = 1.67$, $\text{CO}_3^{2-} / \text{PO}_4^{3-} = 0$, $\text{M}^+ / \text{Cs}^+ = 1.0$ та 2.0 вперше відмічено, що додавання катіонів цезію сприяє стабілізації фази на основі $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ у суміші зі складним кальцій фосфатом вітлокітового типу. Формування лише складнозаміщених кальцій фосфатів вітлокітового типу ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) реалізується в присутності катіонів калію за значення $\text{K}^+ / \text{Cs}^+ = 2.0$. Досліджено сорбційні властивості синтезованих наночастинок натрій- та калійвмісних кальцій фосфатів вітлокітового та апатитового структурних типів щодо йонів цезію з його нітратних розчинів різних концентрацій (0.05, 0.1 і 0.25 моль/л). Встановлено, що кількість сорбованого цезію збільшується при зростанні його концентрації у вихідному розчині. Показано, що фазовий склад одержаних кальцій фосфатів після сорбції і нагрітих до 700 °C залежить від типу та складу вихідної матриці. Синтез стронційвмісних фосфатів здійснювали методом співосадження з водних розчинів системи $\text{M}^+ - \text{M}^{2+} - \text{PO}_4^{3-} - \text{CO}_3^{2-} - \text{NO}_3^-$ ($\text{M}^+ - \text{Na}, \text{K}, \text{M}^{2+} - \text{Sr}, \text{Ca}/\text{Sr}$) при мольних співвідношеннях $\text{M}^{2+} / \text{P} = 1.67$, $\text{CO}_3^{2-} / \text{PO}_4^{3-} = 0$ та 1.0 . Встановлено, що додавання катіонів кальцію у вихідні розчини при утворенні фосфатів стронцію в умовах співосадження сприяє збільшенню ступеня зв'язування стронцію (до 90 % мас.) у формі фосфатів вітлокітового та апатитового типів. Досліджено антимікробну дію наночастинок хімічно модифікованих кальцій фосфатів апатитового типу різного складу ($\text{Na}^+, \text{CO}_3^{2-} - \text{HAP}$, $\text{Na}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{CO}_3^{2-} - \text{HAP}$ та $\text{Na}^+, \text{Cu}^{2+}, \text{CO}_3^{2-} - \text{HAP}$), отриманих методом співосадження щодо штамів *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* та *Streptococcus pyogenes*. Було встановлено інгібуючий вплив зразків у вигляді суспензій (5-20 мМ) на ріст даних умовно патогенних мікроорганізмів. Також виявлено вплив розмірів частинок на антимікробні властивості фосфатів на прикладі $\text{Na}^+, \text{CO}_3^{2-} - \text{HAP}$ і показано вищий антагоністичний ефект зразку з частинками з розмірами в нанодіапазоні. Синтезовані фосфати пригнічують біоплівкоутворення культурами *Staphylococcus aureus* і *Pseudomonas aeruginosa*, а їхня активність залежить від здатності до адгезії на поверхні бактеріальних клітин. Створено гібридні композити на основі синтезованих Cu^{2+} , Zn^{2+} та $\text{Cu}^{2+} / \text{Zn}^{2+}$ -вмісних кальцій фосфатів апатитового типу з альгінатом та показано покращення їх механічних властивостей у порівнянні з відповідними для фосфатної компоненти.

2. The thesis is devoted to the synthesis of complex substituted calcium phosphates containing polyvalent metal ions (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cs^+ or Sr^{2+}) and investigation of their chemical, thermal, mechanical and biological properties. Composites based on apatite related phases were created and future practical applications of synthesized compounds were discussed. Particularities of formation of Cu^{2+} , Zn^{2+} та $\text{Cu}^{2+} / \text{Zn}^{2+}$ -containing apatite and whitlockite related calcium phosphates were firstly investigated using two synthetic routs (wet precipitapion and sorption on nanosized complex calcium phosphates). The general trends of phosphates phase formation were established at the initial molar values $\text{Ca}/\text{P} = 1.67$, $\text{CO}_3^{2-} / \text{PO}_4^{3-} = 1$, $\text{Ca}/\text{MII} = 50$ і 100 and $\text{Ca}/(\text{Cu} + \text{Zn}) = 50$ at 20 °C under wet precipitation conditions of system $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{M}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{CO}_3^{2-} - \text{PO}_4^{3-}$ ($\text{M}^{2+} - \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$). According to IR and XRD data, these samples belonged to apatite type phase. B-type substitution of phosphate by

carbonate was observed. Phosphates (2 % wt. bivalent metals) were obtained as spherical particles with sizes in the range 10–30 nm. The influence of microwave radiation (during 30 minutes) on phosphates characterizations was firstly investigated. Annealing at 700 °C resulted in the formation of crystalline products (apatite related calcium phosphates) and aggregation of particles. Copper- and zinc-containing calcium phosphates were also obtained via sorption of bivalent metals nitrate solutions with different concentrations (0.002, 0.02 and 0.1 mol/l) and feather annealing at 700 °C. The pre-synthesized Na⁺, CO₃²⁻-containing calcium phosphate was used as a matrix for sorption. It was found that content of sorbed bivalent metal ion increased (max to 6 % wt) with growth of its concentration in the initial solution. Formation of two phases realized depending on amount of precipitated bivalent ion. Apatite related phosphates were obtained at initial concentration c(M²⁺) = 0.002 mol/l while whitlockite related phosphates formed at c(M²⁺) = 0.1 mol/l. For the first time, cesium ions incorporation in calcium phosphates framework was investigated during formation of phosphate matrix (wet precipitation) and sorption on crystal matrices of apatite and whitlockite related calcium phosphates. Apatite phases containing 0.2–1.5 % wt Cs⁺ were obtained by precipitation in system M⁺-Ca²⁺-Cs⁺-PO₄³⁻-CO₃²⁻-NO₃⁻ (M⁺ – Na, K) (molar values CO₃²⁻/PO₄³⁻ = 1.0 and 2.0, Ca/P = 1.67). It was found for carbonate free system M⁺-Ca²⁺-Cs⁺-PO₄³⁻-NO₃⁻ (M⁺ – Na, K, molar ratio Ca/P = 1.67, CO₃²⁻/PO₄³⁻ = 0, M⁺/Cs⁺ = 1.0 and 2.0) that addition of Cs⁺ cations stabilized the phase based on α -Ca₃(PO₄)₂ in mixture with whitlockite related calcium phosphate. Formation of single phase calcium phosphate of whitlockite type (β -Ca₃(PO₄)₂) was observed only in the presence of potassium cations at K⁺/Cs⁺ = 2.0. Sorption properties of synthesized nanosized Na⁺- and K⁺-containing calcium phosphates (apatite and whitlockite types) were investigated relative to Cs⁺ ions for its nitrate solution of different concentrations (0.05, 0.1 and 0.25 mol/l). It was demonstrated that the amount of sorbed cesium increased with growth of its concentration in initial solution. The phase composition of calcium phosphates after sorption and heating to 700 °C depended on type and chemical composition of initial crystal matrix. Strontium containing phosphates were synthesized by wet precipitation method in the solutions of system M⁺-M²⁺-PO₄³⁻-CO₃²⁻-NO₃⁻ (M⁺ – Na, K, M²⁺ – Sr, Ca/Sr) at molar values M²⁺/P = 1.67, CO₃²⁻/PO₄³⁻ = 0 and 1.0. It was established that addition of Ca²⁺ ions in initial solutions caused an increase of degree of Sr²⁺ binding (to 90 % wt.) in the form of whitlockite and apatite type phosphates. Antimicrobial properties of nanosized chemically modified apatite-related calcium phosphates (Na⁺,CO₃²⁻-HAP, Na⁺,Zn²⁺,CO₃²⁻-HAP and Na⁺,Cu²⁺,CO₃²⁻-HAP) against strains Staphylococcus aureus, Pseudomonas aeruginosa and Streptococcus pyogenes were investigated. Inhibitory effect of samples in the form of slurries (5–20 mM) on growth of conditionally pathogenic microorganisms was established. Influence of particles sizes on antimicrobial properties of phosphates was found on the example of Na⁺,CO₃²⁻-HAP. The higher antagonistic effect was observed for sample with nanosized particles. Synthesized phosphates inhibit the biofilm formation by Staphylococcus aureus and Pseudomonas aeruginosa, and their activity depends on the ability to adhere to the surface of bacteria cells. Hybrid composites on the base of synthesized Cu²⁺, Zn²⁺ and Cu²⁺/Zn²⁺-containing apatite type calcium phosphates and alginate were created. Improvement of their mechanical properties comparing with those for phosphate component was shown.

Державний реєстраційний номер ДіР:

Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки:

Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності:

Підсумки дослідження:

Публікації:

Наукова (науково-технічна) продукція:

Соціально-економічна спрямованість:

Охоронні документи на ОПВ:

Впровадження результатів дисертації:

Зв'язок з науковими темами:

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Слободяник Микола Семенович
2. Slobodyanik Mykola Semenovich

Кваліфікація: д. х. н., 02.00.01

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

Офіційні опоненти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Копілевич Володимир Абрамович
2. Kopilevich Volodymyr Abramovich

Кваліфікація: д. х. н., 05.17.01

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. В'юнов Олег Іванович

2. Vyunov Oleg Ivanovych

Кваліфікація: к. х. н., 02.00.01

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Рецензенти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Тітов Юрій Олександрович

2. Titov Yurii O.

Кваліфікація: д.х.н., 02.00.01

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Дзязько Олександр Григорович

2. Dzyazko Oleksandr G.

Кваліфікація: к. х. н., 02.00.01

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

VIII. **Заключні відомості**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові
голови ради**

Неділько Сергій Андрійович

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові
головуючого на засіданні**

Неділько Сергій Андрійович

**Відповідальний за підготовку
облікових документів**

Реєстратор

**Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є
відповідальним за реєстрацію наукової
діяльності**



Юрченко Т.А.