

ТОНКИЕ ПЛЕНКИ И ДРУГИЕ ДВУМЕРНЫЕ ОБЪЕКТЫ

УДК 544.72.02

**Л.С. Семко, С.В. Хуторний, Л.П. Сторожук,
П.П. Горбик, Н.В. Абрамов**

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України
м. Київ, вул. Генерала Наумова, 17, Україна, 03680

МАГНІТОКЕРОВАНІ НАНОСТРУКТУРНІ МАТЕРІАЛИ ТА ЇХНЯ ВЗАЄМОДІЯ З НУКЛЕЇНОВИМИ КИСЛОТАМИ

Ключові слова: *нанокомпозити, магнетит, магнітокеровані адсорбенти, модифікування поверхні, нуклеїнові кислоти, екстракція*

Розроблено методики синтезу магнітокерованих шаруватих адсорбентів типу магнетит/діоксид кремнію/поліметакрилоксипропілсілоксан/поліакриламід із розвиненою зовнішньою поверхнею для екстракції нуклеїнових кислот. Виявлено особливості будови шарів адсорбентів та досліджено їхні магнітні властивості. Установлено взаємозв'язок між структурою, складом та магнітними характеристиками нанокомпозитів. Одержаний композит слабо адсорбує імуноглобулін, проте за малого вмісту ДНК в розчині (0,2–0,5 мг на 100 мл) відбувається повне осадження ДНК на адсорбенті.

Вступ

Сучасні досягнення нанотехнологій та біонанотехнологій, розроблення нових методик формування наночастинок, наночарів, молекулярний дизайн поверхні та супрамолекулярних структур дають змогу вирішувати завдання створення унікальних магнітокерованих наноструктурних матеріалів з ієрархічною архітектурою й поліфункціональними властивостями, котрі мають магнітний компонент (ядро) та багатошарову немагнітну оболонку, яка може складатися з різноманітних наночарів [1, 2]. Комплекс поліфункціональних властивостей таких матеріалів зумовлює перспективність практичного застосування їх як магнітодіелектриків, для запису інформації з надвисокою щільністю, для створення елементів спінової електроніки, каталізаторів, сенсорів, для вирішення ряду завдань у біології та медицині (наприклад для перенесення ліків, створення нанороботів та імуномагнітних комплексів, що містять клітини, бактерії, віруси й інші організми) [3–13]. Наявність магнітного ядра

© Л.С. СЕМКО, С.В. ХУТОРНИЙ,
Л.П. СТОРОЖУК, П.П. ГОРБИК,
Н.В. АБРАМОВ, 2010

в матеріалі дає змогу керувати рухом частинок у магнітному полі, доставляти й утримувати їх у певному місці живого організму, підвищувати концентрацію лікарського препарату в заданій ділянці та знижувати токсичний вплив ліків на організм загалом. Окрім того, магнітне поле можна використати для розділення біологічних об'єктів [7, 8]. Магнітне розділення є досить швидким, оскільки не потребує складного устаткування й може використовуватися для очищення розчину від домішок, а також для попереднього концентрування зразків перед хроматографічним або електроміграційним аналізом. Велика різниця стосовно магнітної проникності магнітних і немагнітних матеріалів забезпечує високу вибірковість розділення об'єктів [7–14]. Нині провадяться інтенсивні дослідження для розроблення нових магнітних адсорбентів та імуносорбентів, які можуть застосовуватися для очищення крові від вірусів, для імуноаналізу, сепарації клітин, при онкологічних захворюваннях тощо [4, 7, 8].

Інформацію стосовно магнітних адсорбентів наведено в роботах [5–7], а магнітокерованих імуносорбентів – у роботі [10]. Особливий інтерес викликає розроблення магнітокерованих наноструктурних адсорбентів із розвиненою багат шаровою ієрархічною будовою поверхні. Такі шаруваті матеріали складаються з магнітної основи (ядра) та біосумісної немагнітної оболонки сорбенту, що містить шар модифікатора, або сполучний шар, і зовнішнє покриття зі специфічними адсорбційними властивостями для екстракції заданої сполуки або імунного компонента (переважно імуноглобуліну (Ig)). Як магніточутливу фазу здебільшого використовують залізо, кобальт, нікель, оксиди заліза. Для створення сорбційної оболонки застосовують оксиди кремнію, титану, олова [8–10]. Для підвищення біосумісності використовують полімери синтетичного (полівініловий спирт, полівінілпіролідон) і природного походження (желатин, агар-агар, декстран, хітозан та ін.).

Найпоширенішим наноконструктивом для створення магнітних шаруватих адсорбентів є магнетит/оксид кремнію. Для отримання поверхневого шару наноконструктивів типу

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ можна використовувати силікати лужних металів або алкоксиди кремнію [11, 12]. Раніше нами було показано принципову можливість створення наноконструктивів типу магнетит/оксид кремнію та імуносорбентів на їхній основі [10, 13], а в роботі [14] – адсорбентів для екстракції нуклеїнових кислот. Проте ряд питань, що стосуються оптимізації складу, оптимальних умов одержання адсорбентів, раціонального вибору прекурсорів для покриття оксиду кремнію в наноконструктивах і формування розвинутої структури шарів, залишилися невирішеними. Деякі з них буде розглянуто в цій роботі.

Мета роботи: одержання багат шарових адсорбентів для швидкої екстракції полінуклеотидів (нуклеїнових кислот), сахарів, протеїнів, імуноглобулінів та дослідження їхньої структури й магнітних властивостей.

Для реалізації мети роботи пропонується якісна модель магнітокерованого адсорбента, що складається з ядра магнітного компонента (магнетиту), покритого шаром оксиду кремнію, сполучного шару з поліметакрилоксипропілсилоксану (ПМАОПС) та зовнішнього покриття з поліакриламідом (ПАА).

Функції зазначених шарів такі: магнітне ядро дає змогу керувати рухом частинок адсорбента у просторі (розчині) при дії магнітного поля; шар оксиду кремнію запобігає окисненню магнетиту, підвищує його термічну стабільність, за допомогою цього шару можна також збільшити питому поверхню адсорбенту; полімер зовнішнього шару забезпечує адсорбцію заданої сполуки; сполучний шар з'єднує шари SiO_2 та ПАА хімічним зв'язком. Композит призначено переважно для адсорбції полінуклеотидів.

Сучасні методи виділення препаратів нуклеїнових кислот базуються на екстракції біологічного матеріалу з водних розчинів речовин, що викликають денатурацію білків [15, 16] і пов'язані з багатостадійними процесами. Проте для одержання чистих препаратів нуклеїнових кислот без домішок, а також швидкого осадження їх із розчину доцільно розробити спеціальні магнітокеровані адсорбенти. Деякі відомості про такі адсорбенти наведено в роботах [17, 18].

Вибір зовнішнього шару ПАА для адсорбенту при адсорбції нуклеїнових кислот зумовлено такими міркуваннями. Відомо, що нейтральний характер NH₂-групи в амідах карбонових кислот (АКК) визначається тим, що вільну електронну пару атомів азоту спряжено з подвійним зв'язком карбонільної групи [19]. Проте залежно від складу реакційної суміші та рН середовища аміди можуть виявляти як кислотні, так і основні властивості. Наприклад, диметилацетамід дає солі з HCl, HClO₄ та H₂PtCl₆, стійкі в концентрованих водних розчинах.

Молекули ДНК та РНК – біополімери, мономерами яких є нуклеотиди. Нуклеїнові кислоти вступають у безліч хімічних реакцій. ДНК є сильною багатоосновною кислотою, яка повністю іонізується за умови рН = 4. Іонізовані фосфатні групи, розміщені на периферії подвійної спіралі ДНК, надають їй значного негативного заряду.

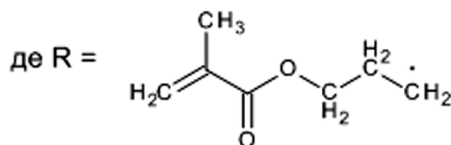
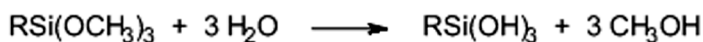
ДНК можуть утворювати міцні стехіометричні комплекси з білками лужного характеру, а також із металами. У цьому плані вони є полідентатними лігандами. Потенційними центрами зв'язування амідної групи є негативно заряджені фосфатні, а також ОН-групи азотистих основ нуклеїнових кислот [20].

Найімовірніше, що нуклеїнові кислоти, мономерними одиницями яких є нуклеотиди (котрі складаються з фосфатного залишку, вуглеводневого компоненту піримідинової та пуринової основ), за умови рН ≈ 5–6 взаємодітимуть з амідною групою поліакриламід, утворюючи міцний адсорбційний зв'язок. Тим самим забезпечуватиметься повна адсорбція нуклеїнових

кислот на адсорбентах і максимальне вилучення їх із розчину.

Методики експерименту та досліджень

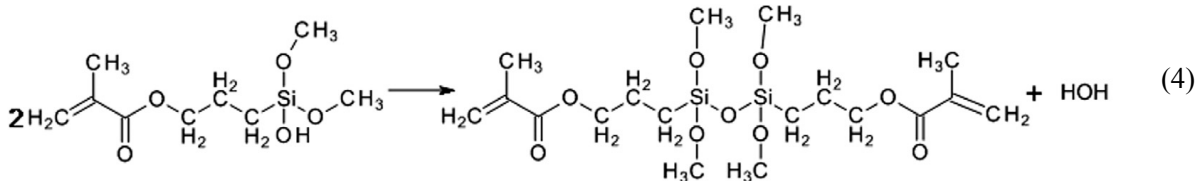
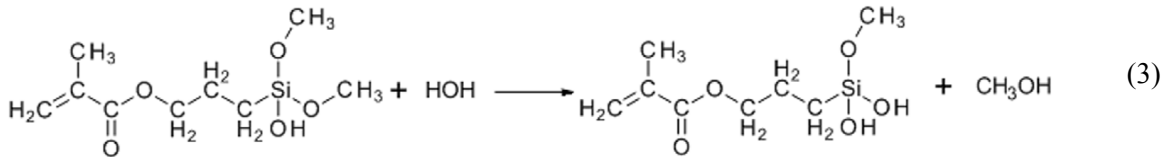
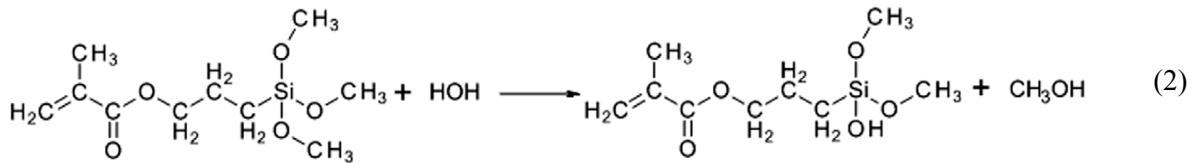
Синтез адсорбенту відбувається в кілька стадій: одержання магнетиту, нанокompозиту на основі магнетиту з поверхневим шаром діоксиду кремнію, формування сполучного шару та зовнішнього шару поліакриламід. Магнетит і композит Fe₃O₄/SiO₂ одержували за методикою, аналогічною описаній у роботі [21], як прекурсор для одержання шару оксиду кремнію використовували тетраетоксисилан. Вміст SiO₂ в цьому нанокompозиті варіювали від 0,15 до 0,7 г SiO₂ на 1 г магнетиту. Для створення проміжного сполучного шару використовували 3-метакрилоксипропілтриетоксисилан (МАОПТЕС). До 10 г порошку Fe₃O₄/SiO₂, попередньо висушеного при 150 °С протягом 10 год, додавали 100 мл толуолу й перемішували до утворення однорідної суспензії. Потім до отриманої суміші додавали 4 мл 3-метакрилоксипропілтриетоксисилану, 0,7 мл диметиламіноетанолу та 50 мкл фенолу. Синтез здійснювали на водяній бані в роторному вакуумному змішувачі за температури 85 °С протягом 3 год. Після закінчення полімеризації мономеру на поверхні носія (через 3 год) рідку фазу декантували, суміш промивали спочатку 50 мл толуолу, далі 100 мл метанолу та 100 мл водного 40-відсоткового розчину метанолу. Виділяли нанокompозит декантацією, використовуючи магніт. Згідно з розробленою методикою для розрахунку кількості продуктів весь процес гідролізу МАОПС можна умовно описати рівнянням:



(1)

Стехиометрично на повний гідроліз МАОПС витрачається 0,9072 г H_2O ($v-H_2O = 0,0504$ моль).

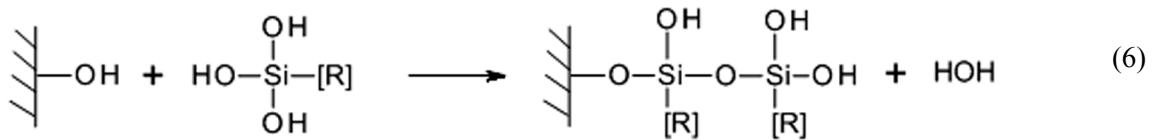
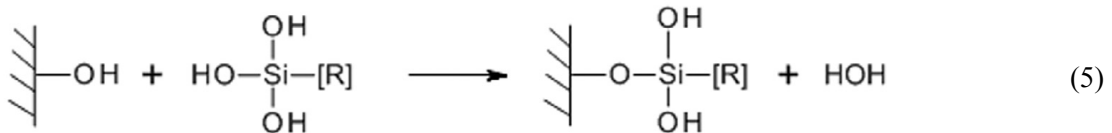
Імовірно, що гідроліз МАОПС відбувається за такою схемою:



Далі можливе формування тримерів, тетрамерів із подальшим утворенням просторової структури 3-метакрилоксипропіл- n -гідроксисилоксанового полімеру (де n – кількість OH-груп). У цьому разі процес гідролізу МАОПС відбувається на поверхні нанокompозиту Fe_3O_4/SiO_2 та має значно складніший перебіг.

Паралельно реакції гідролізу відбувається поліконденсація МАОПС із поверхневим шаром нанокompозиту (SiO_2). При ступінчастому утворенні силоксанів формується просторова сітка:

Формування зовнішнього шару поліакриламід у здійснювали шляхом радикальної полімеризації акриламід у. Метакрильні групи на поверхні нанокompозиту модифікованого МАОПС виступали як сполучний агент. Для утворення зовнішнього шару з поліакриламід у до одержаного нанокompозиту $Fe_3O_4/SiO_2/MAOPC$ додавали 100 мл 40-відсоткового розчину метанолу й перемішували. Потім до суміші додавали 9 г акриламід у (мономеру), 0,3 г динізу (ініціатора полімеризації) та знову перемішували. Далі на водяній бані в ро-



торному змішувачі здійснювали радикальну полімеризацію акриламиду за 60 °С протягом 10 год. Отриманий порошок нанокompозиту промивали 400 мл теплої дистильованої води. Для осадження порошку та очищення його від домішок використовували магнітне поле.

Для дослідження властивостей магнетиту й одержаних нанокompозитів застосовували такі методики. Питому поверхню вихідного Fe_3O_4 та зразків $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ визначали за адсорбцією азоту (метод BET) на установці «Kelvin-1042» («Costech International Instruments»). Для ідентифікації магнетиту в нанокompозиті застосовували метод рентгенофазового аналізу (РФА) за допомогою дифрактометра (ДРОН-4-07) у випромінюванні кобальтового анода ($\lambda = 1,79021 \text{ \AA}$) із залізним фільтром у відбитих променях і геометрією зйомки за Бреггом–Брентано. Для визначення наявності шарів SiO_2 , метакрилсилоксану, поліакриламиду в нанокompозиті застосовували ІЧ-фур'є-спектроскопію. Дослідження нанокompозитів здійснювали на ІЧ-фур'є-спектрометрі «Nexus» виробництва компанії «Thermo Nicolet» (США) в діапазоні 600–4000 cm^{-1} .

Для дослідження магнітних властивостей порошоків магнетиту та нанокompозитів на його основі використовували вібраційний магнітометр. Частоту й амплітуду вібрації зразка задавали генератором коливачів і підсилювачем низької частоти. Вимірювання здійснено на частоті 228 Гц за кімнатної температури. Зразками для досліджень слугували сухі розмагнічені порошки. Методику вимірювання описано в роботі [22]. Як зразок порівняння використовували Fe_3O_4 (98%) фірми «Nanostructured Amorphous Materials» (США). На основі експериментальних результатів будували циклічні залежності значень питомої намагніченості на одиницю маси композиту (σ) від напруженості магнітного поля (H) (петлі гістерезису). Використовуючи ці залежності, визначали такі магнітні характеристики порошоків магнетиту та нанокompозитів, як намагніченість насичення (M_s), питому намагніченість насичення (σ_s), залишкову намагніченість (σ_r) та коерцитивну силу (H_c).

Результати експерименту та обговорення їх

Досліджено структуру й властивості одержаних нанокompозитів. Установлено, що одержаний нанокompозит $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ПМАОПС}/\text{ПАА}$ має розвинену структуру поверхні зі значною кількістю амідних груп. При цьому питома поверхня збільшується від 90 $\text{m}^2/\text{г}$ для магнетиту до 164 $\text{m}^2/\text{г}$ для нанокompозиту $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ та до 175 $\text{m}^2/\text{г}$ для $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ПМАОПС}/\text{ПАА}$.

Наявність Fe_3O_4 в композитах було підтверджено даними дифракції рентгенівського випромінювання за присутністю на дифрактограмах рефлексів при кутах відбиття $2\theta = 21,5^\circ$; 35° ; $41,5^\circ$; $50,5^\circ$; $63,4^\circ$; $67,5^\circ$; 74° , за міжплощинними відстанями 4,8; 2,95; 2,52; 2,9; 1,7; 1,6; 1,48 \AA , що відповідають кристалічній фазі магнетиту Fe_3O_4 (JCPDS 19-629). Однак рефлексів, характерних для кристалічної решітки діоксиду кремнію, виявлено не було. Про присутність покриття в нанокompозитах свідчить зменшення інтенсивності рефлексів Fe_3O_4 на дифрактограмах досліджуваних зразків модифікованого магнетиту. Найпомітнішим таке зменшення є для зразка з найбільшим вмістом SiO_2 .

За умови мінімального вмісту модифікатора на дифрактограмі присутній слабкий пік при $2\theta = 38,5^\circ$, який відповідає найінтенсивнішому рефлексу кристалічної решітки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS 33-664). Це свідчить про те, що такої маси покриття недостатньо для утворення суцільного шару SiO_2 на поверхні магнетиту й це не перешкоджає окисненню поверхні. Проте при дальшому збільшенні вмісту SiO_2 в нанокompозитах фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ зникає у зв'язку з утворенням суцільного шару SiO_2 на поверхні магнетиту. Аналогічна закономірність спостерігалася в роботі [23], де було встановлено, що мінімальна товщина шару, яка перешкоджає окисненню частинок магнетиту, забезпечується модифікуванням 0,15–0,18 г SiO_2 на 1 г магнетиту або 1,5–1,8 мг на 1 m^2 магнетиту.

На основі даних рентгенофазового аналізу за допомогою рівняння Шеррера [24, 25] розрахували значення середнього розміру кристалітів Fe_3O_4 , який дорівнює 12 нм. Було також встановлено, що середня товщина шару SiO_2 на поверхні магнетиту за умови його вмісту 0,2 г (16,7%) і 0,5 г (33,3%) становить відповідно 0,8 нм та 2,3 нм.

властивостей серії порошків одержаних композитів у ряді $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{MAOPC} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{PMAOPC}/\text{PAA}$ спостерігається зміна магнітних показників при збільшенні вмісту немагнітних компонентів (рис. 2, таблиця). Магнітні вимірювання показали, що синтезовані матеріали характеризуються значеннями коерцитивної сили 2,5–4,1 кА/м

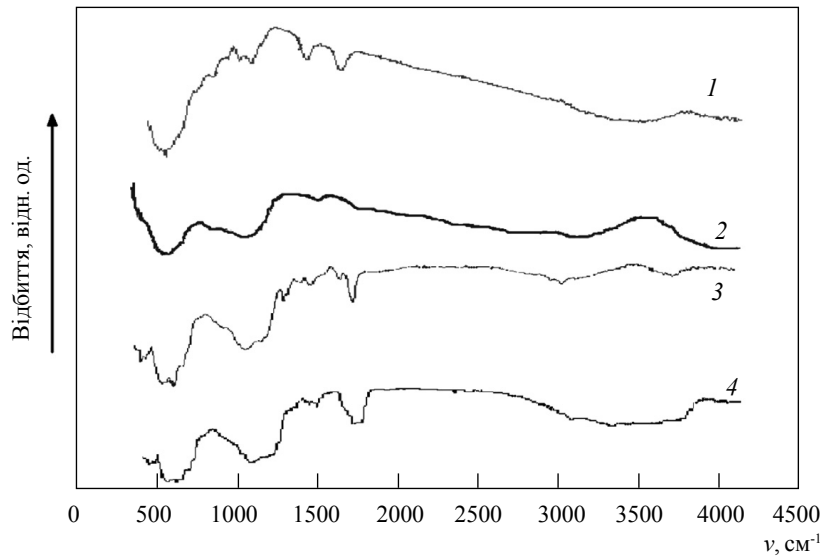


Рис. 1. ІЧ-фур'є-спектри: 1 – Fe_3O_4 , 2 – $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, 3 – $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{MAOPC}$, 4 – $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{PMAOPC}/\text{PAA}$

Для ідентифікації кожного з немагнітних шарів нанокompозитів було знято ІЧ-фур'є-спектри на стадіях щеплення (рис. 1) на нанокompозит $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 3-метакрилоксипропілтриметоксисилану та після щеплення на поверхню $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{MAOPC}$ поліакриламиду.

Характеристику смуг поглинання для порошку Fe_3O_4 (1) детально описано в роботі [10]. Виявлені нами на ІЧ-спектрі (2) смуги поглинання 1080, 810, 406 cm^{-1} відповідають коливанням зв'язку Si-O-Si у кремнеземі й належать коливанням у поверхневих шарах SiO_2 . 970 cm^{-1} – валентні коливання зв'язків Si-O в групі Si-O-X , де X – це переважно H або Me [10, 26]. Ці смуги належать коливанням у поверхневих шарах SiO_2 . Смуга поглинання 1072 cm^{-1} (3) обумовлена каркасними коливаннями зв'язку Si-O-Si ,

937 cm^{-1} відповідають за коливання Si-O в групі Si-O-X , де X – залишок від MAOPC. При 1720 cm^{-1} відбувається поглинання $-\text{C=O}$ -групи метакрильного залишку MAOPC [27]. На спектрі для нанокompозиту $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{PMAOPC}/\text{PAA}$ (крива 4) також спостерігається смуга валентних коливань для $-\text{C=O}$ метакрильної групи (1690 cm^{-1}), але вона перекривається смугою належить до деформаційних коливань $-\text{NH}_2$ -групи аміду. Від 1300 до 1460 cm^{-1} – симетричні й антисиметричні деформаційні коливання $-\text{CH}_2$ -груп [27].

Розглянемо магнітні властивості одержаних нанокompозитів (рис. 2). Для них характерні вузькі петлі гістерезису, типові для нанокристалічних матеріалів. При дослідженні магнітних

Таблиця. Магнітні характеристики нанокompозитів

| Склад зразка 3 | Значення показників | | |
|--|---------------------|---|---|
| | H_c , кА/м | σ_s , мкТл \times м ³ /кг | σ_r , мкТл \times м ³ /кг |
| Fe ₃ O ₄ | 4,10 \pm 0,01 | 5,44 \pm 0,01 | 1,2 \pm 0,01 |
| Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ | 2,54 | 5,23 | 1,1 |
| Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ /МАОПС | 3,64 | 3,38 | 0,48 |
| Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ /ПМАОПС/ПАА | 4,1 | 3,14 | 0,6 |
| Fe ₃ O ₄ «N&AM» – зразок порівняння | 10,1 | 7,50 | 1,7 |

та питомої намагніченості насичення 3,1–5,4 мкТл \times м³/кг. При цьому утворення немагнітних шарів у нанокompозиті призводить до нелінійної зміни значень H_c та зменшення σ_s , найсуттєвіше зниження величини σ_s спостерігається при утворенні сполучного шару 3-метакрилоксипропілсилоксану й поліакриламиду.

Проведено дослідження адсорбції ДНК й імуноглобуліну на поверхні магнітного нанокompозиту Fe₃O₄/SiO₂/ПМАОПС/ПАА. При цьому використано ДНК риб (salmon sperm). Адсорбцію ДНК та Ig здійснювали у фізіологічному середовищі протягом 2 год у динамічному режимі за умови рН = 6 за кімнатної температури. Установлено, що одержаний адсорбент слабо адсорбує імуноглобулін, проте при малому вмісті ДНК в розчині (0,2–0,5 мг на 100 мл) відбувається повне осадження ДНК на адсорбенті.

Висновки

Розроблено методику синтезу й досліджено структуру та властивості магнітокерованих шаруватих адсорбентів магнетит/діоксид кремнію/поліметакрилоксипропілсилоксан/поліакриламід із розвиненою зовнішньою поверхнею для екстракції нуклеїнових кислот. Ідентифіковано їхні шари. Одержаний наноструктурний адсорбент має вузькі петлі гістерезису, типові для нанокompозитів, до складу яких входять нанокристалічні магнітні речовини, й такі магнітні характеристики: питома намагніченість насичення 3,14 мкТл \times м³/кг, коерцитивна сила 4,1 кА/м, залишкова намагніченість 0,6 мкТл \times м³/кг. Одержаний нанокompозит характеризується слабкою адсорбцією імуноглобуліну (нормального людського) та повною адсорбцією ДНК риб (salmon sperm).

Разработаны методики синтеза слоистых магнитоуправляемых адсорбентов типа магнетит/диоксид кремния/полиметакрилоксипропилсилоксан/полиакриламид с развитой внешней поверхностью для экстракции нуклеиновых кислот. Установлены особенности строения слоев адсорбентов и исследованы их магнитные свойства. Определена взаимосвязь между структурой, составом и магнитными свойствами нанокompозитов. Полученный композит слабо адсорбирует иммуноглобулин, но при малом содержании ДНК в растворе (0,2–0,5 мг на 100 мл) происходит полное осаждение ДНК на адсорбенте.

Ключевые слова: нанокompозиты, магнетит, магнитоуправляемые адсорбенты, модифицирование поверхности, нуклеиновые кислоты, экстракция

The methods of synthesis of layered magnetically operated adsorbents magnetite/silicon dioxide/polymetakryloksi-propylsiloxan/polyacrylamide from the outer surface for extraction of nucleic acids were developed. The features of layers structure of adsorbents and their magnetic properties were investigated. It was specified the relationship between the structure, composition and magnetic properties of nanocomposites. This received adsorbent absorbs immunoglobulin weakly, but for small DNA content in solution (0.2–0.5 mg 100 ml) a complete extraction takes place.

Key words: nanocomposites, magnetite, magnetically operated adsorbents, surface modification, nucleic acids, extraction

1. *Нанотехнология* в ближайшем десятилетии. Прогноз направлений исследований / Под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса. – М.: Мир, 2002. – 292 с.
2. Горбик П.П. Супрамолекулярна хімія на межі розподілу фаз: пріоритетні напрямки та перспективи // Тези II міжнар. конф. «Нанорозмірні системи: будова – властивості – технології». – К.: Комункомплекс, 2007. – С. 9.
3. Шпак А.П., Куницкий Ю.А., Карбовский В.Л. Кластерные и наноструктурные материалы. Т. 1. – К.: Академперіодика, 2001. – 588 с.
4. Пат. 6730230 США, МКВ G 01 N 033/569. Use of high density microparticles for removal of pathogens. D.Cook, R. Monroy (США). – № 043471; Заявл. 11.01.2002; Опубл. 4.05.2004; НКВ 210/695. – С. 3–14.

5. *Electric and magnetic properties of composite materials in the polyethylene-nano-crystalline nickel system / L.S. Semko, V.M. Ogenko, S.L. Revo, V.N. Mishchenko // Functional Materials.* – 2002. – **9**, N 3. – С. 513–518.
6. *Сенсорні властивості нанокompозитів на основі поліетилену і нанокристалічного нікелю / Л.С. Семко, Ю.А. Шевляков, О.О. Чуйко, П.П. Горбик // Металлофиз. новейшие технологии.* – 2006. – **28**, № 6. – С. 729–737.
7. *Медико-біологічні нанокompозити на основі магнетиту: синтез, модифікація, функціоналізація поверхні для застосування in vitro / Горбик П.П., Петрановська А.Л., Сторожук Л.П. та ін. // Химия, физика и технология поверхности.* – Вып. 11–12. – К.: Наукова думка, 2006. – С. 22.
8. *Пат. 10467 Україна, U. 7 B01J20/02,20/30. Спосіб приготування магнітного нанорозмірного сорбенту для імунологічних і біохімічних об'єктів / Павлищук В.В., Колотилов С.В., Снопок Б.А., Болтовець П.Л., Походенко В.Д. (Україна).* – № 200504183; Заявл. 04.05.2005; Опубл. 15.11.2005; Бюл. № 11.
9. *Модифікування магнетиту діоксидом титану та властивості одержаних композитів / Семко Л.С., Горбик П.П., Чуйко О.О. та ін. // Доповіді НАН України.* – 2007. – № 2. – С. 150–157.
10. *Синтез та властивості нанокompозитів на основі магнетиту, модифікованого оксидом кремнію / Семко Л.С., Горбик П.П., Сторожук Л.С. та ін. // Доповіді НАН України.* – 2007. – № 3. – С. 153–160.
11. *Пат. 6447911 США, МКВ B32B 005/16. Silica adsorbent on magnetic substrate / J. Neil, L. Lee (США).* – № 723446; Заявл. 28.09.2000; Опубл. 10.09.2002; НКВ 428/404. – С. 3–12.
12. *Пат. 6924033 США, МКВ B32B 005/16. Silica adsorbent on magnetic substrate / J. Neil, L. Lee (США).* – № 615998; Заявл. 9.07.2003; Опубл. 2.08.2005; НКВ 428/404. – С. 4–10.
13. *Структура та магнітні властивості нанокompозитів магнетит/діоксид кремнію / Семко Л.С., Горбик П.П., Абрамов М.В. та ін. // Химия, физика и технология поверхности.* – 2008. – № 14. – С. 374–381.
14. *Magnetically operated adsorbents for DNA extraction / Semko L.S., Hutornyy S.V., Storozhuk L.P. et al. // International symposium: Modern problems of surface chemistry and physics / Book of abstracts.* – Kyiv, Ukraine, May 18–21, 2009. – P. 509.
15. *Русаков В.М., Скобелев Л.И. Фракционирование белков плазмы в производстве препаратов крови.* – М.: Медицина, 1985. – 224 с.
16. *Белки плазмы крови и их фракционирование в производстве препаратов крови / А.А. Фром, Л.И. Скобелев, В.М. Русаков, А.А. Никитенко.* – М.: Медицина, 1974. – 251 с.
17. *US patent 6503762, Int. Cl. G01N 033/553, Magnetic carrier, preparation thereof, and method of extraction of nucleic acid / Yamauchi T.* – № 702758, 25.12.1997. – Prior. 1.11.2000. *Пат. 6503762 США, МКВ G01N 033/553. Magnetic carrier, preparation thereof, and method of extraction of nucleic acid / Yamauchi T. (США).* – № 702758, Заявл. 1.09.2000; Опубл. 7.01.2003; НКВ 436/526. – С. 8–18.
18. *Пат. 6746608 США, МКВ B01D 15/00. Use of adsorbent polymer particles in DNA separation / Smiley L.H. (США).* – № 317980; Заявл. 12.12.2002; Опубл. 8.06.2004; НКВ 210/656. – С. 5–19.
19. *Марч Дж. Органическая химия.* – М.: Мир, 1987. – 849 с.
20. *Биохимия: Учебник / Кучеренко Н.Е., Бабенюк Ю.Д., Васильев А.Н. и др.* – К.: Вища школа, 1988. – 432 с.
21. *Семко Л.С., Сторожук Л.П., Горбик П.П. Магнітні нанокompозити Fe₃O₄/SiO₂ та імуносорбенти на їхній основі // Химия, физика и технология поверхности.* – 2009. – № 15. – С. 311–319.
22. *Структура та магнітні властивості нанокompозитів магнетит/діоксид кремнію / Семко Л.С., Горбик П.П., Абрамов М.В. та ін. // Химия, физика и технология поверхности.* – 2008. – № 14. – С. 374–381.
23. *Melting and thermodestruction processes in the polyethylene-nanocrystalline nickel system / L.S. Semko, L.S. Dzubenko, V.M. Ogenko, S.L. Revo // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* – 2002. – **70**. – P. 621–631.
24. *Оранская Е.И., Горников Ю.И., Фесенко Т.В. Автоматизированная методика определения средних размеров кристаллов поликристаллических твердых тел. // Заводская лаборатория.* – 1994. – **60**, № 1. – С. 28.
25. *Гинье А. Рентгенография кристаллов.* – М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961. – 604 с.
26. *Луттл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул.* – М.: Мир, 1991. – 513 с.
27. *Браун Д., Флорид А., Сейнзбери М. Спектроскопия органических веществ.* – М.: Мир, 1992. – 300 с.