На правах рукописи

Thomp-

### БОНДАРЕНКО ЛЮБОВЬ СЕРГЕЕВНА

## ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА

Специальность 02.00.04 Физическая химия (химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2020

Работа выполнена на кафедре «Перспективные материалы и технологии аэрокосмического назначения» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)».

Научный руководитель:	Кыдралиева Камиля Асылбековна доктор химических наук
Официальные оппоненты:	Петров Борис Иванович, доктор технических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, заместитель директора, ведущий научный сотрудник, руководитель сектора термохимический исследований
	Князев Александр Владимирович доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», декан химического факультета, заведующий кафедрой медицинской химии
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное

образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет», г. Москва

Защита диссертации состоится «27» мая 2020 года в 15.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.165.06 при Нижегородском государственном техническом университете им. Р.Е. Алексеева по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина, д. 24.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева и на сайте <u>https://www.nntu.ru/structure/view/podrazdeleniya/fpsvk/obyavleniya-o-zashhitah</u>.

Автореферат разослан «10» апреля 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Cocard

Т.Н. Соколова

Актуальность работы. Наночастицы магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> имеют широкий спектр применения – от магнитного разделения универсальных технических сред до приготовления материалов для биомедицины. На свойства магнитных наночастиц существенно влияют фазовые превращения в результате их модификации различными соединениями, вследствие чего модифицированный поверхностный слой магнитных наночастиц может иметь совсем иные магнитные характеристики, чем ядро частицы. Высокая чувствительность к кислороду ионов Fe<sup>2+</sup> на поверхности наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> приводит к их быстрому окислению и трансформации магнетита в другую форму оксидов железа, в частности, маггемит у-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и делает непредсказуемыми их эффекты, поскольку меняется состав частиц, магнитные свойства, биодоступность. В связи с этим для биомедицинских экологических применений растет признание важности исследования И окислительных процессов этих оксидов железа во времени в различных условиях окружающей среды (изменение рН, УФ, воздействие микроорганизмов и др.), поскольку это может существенно повлиять как на механизм действия материала in vivo, так и на его безопасность.

Методы получения магнитных наночастиц сочетают с различными способами их стабилизации, используя защитные оболочки различной природы. Модификация поверхности наночастиц позволяет не только обеспечить их стабильность в биологических средах с высокой ионной силой, но и управлять характером взаимодействия ИХ с объектами, который определяет биосовместимость наночастиц. В этом случае уже поверхностные характеристики выделяются как один из наиболее важных, если не основных, определяющих факторов биоактивных свойств наночастиц. Таким образом, при получении новых данных о структуре модифицированных наночастиц и декларации их различных функциональных свойств вырисовывается серьезное понимание проблемы: определив, в частности, высокий сорбционный потенциал функционализированных наночастиц по отношению к различным токсикантам, необходим анализ и прогноз свойств полученных препаратов при их последующем использовании в различных средах.

Целью настоящего исследования являлось установление закономерностей взаимодействия наночастиц магнетита с различными соединениями (гуминовыми кислотами и/или 3-аминопропилтриэтоксисиланом) при различных условиях синтеза и воздействия и оценка биологической активности образующихся наночастиц по отношению к различным тест-организмам.

Для достижения поставленной цели решали следующие задачи:

- 1. установление особенностей модификации наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> гуминовыми кислотами (ГК) и 3-аминопропилтриэтоксисиланом (АПТЭС) по изменению микроструктурных характеристик наночастиц;
- 2. изучение процессов взаимодействия наночастиц магнетита с полиэлектролитами, определение констант связывания;
- 3. определение влияния pH и ионной силы на поверхностный заряд наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/АПТЭС при адсорбции ГК;
- 4. определение влияния адсорбции ГК на дзета-потенциал, гидродинамический размер и коллоидную стабильность наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/АПТЭС при различных значениях pH;

5. установление корреляции «микроструктура – биологическая активность наночастиц" при модификации различными полиэлектролитами и различном воздействии.

#### Научная новизна.

1. Впервые установлены закономерности изменения текстурных характеристик модифицированных гуминовыми кислотами наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> различной дисперсности. Установлены зависимости размеров и удельной поверхности наночастиц от времени введения и концентрации гуминовых кислот.

2. Впервые проведена количественная оценка связывания наночастиц магнетита с гуминовыми кислотами, включая определение констант Штерна-Фольмера методом тушения флуоресценции, методом сорбционных изотерм.

3. Впервые установлена степень окислительной деструкции и последующее изменение биоактивности наночастиц магнетита при модификации гуминовыми кислотами и различных типах воздействия (хранение в воде, азотной кислоте и механохимическое диспергирование) по данным методов Мессбауеровской спектроскопии и биотестирования с использованием различных тесторганизмов.

4. Впервые изучены особенности влияния адсорбции ГК на дзета-потенциал, гидродинамический размер и агрегативную устойчивость модифицированных

3-аминопропилтриэтоксисиланом наночастиц магнетита при различных значениях рН методом динамического светорассеивания, позволяющие прогнозировать сорбционный потенциал наночастиц по отношению к полиэлектролитам.

Теоретическую И практическую значимость полученных результатов установленные определили корреляции «предыстория получения тип модификации поверхности наночастиц – химический состав частицы и состояние поверхности – фазовый состав/структура – морфология (размер частиц, удельная поверхность) – сорбционный потенциал – биоактивность по отношению к организмам разных трофических уровней». Кроме тривиального увеличения удельной поверхности наночастиц с уменьшением их размеров показано изменение фазового состава наночастиц, поверхностного заряда, агрегативной устойчивости и биологических свойств за счет изменения условий синтеза, характера воздействия типа модификации поверхности наночастиц. Данные по исследованию поверхностного заряда модифицированных АПТЭС наночастиц магнетита позволяют использовать их при прогнозировании сорбционного потенциала по отношению к другим полиэлектролитам. Токсикологические эксперименты позволяют прогнозировать ответную реакцию организмов разных трофических уровней при их взаимодействии с модифицированными ГК и алкоксисиланами наночастицами.

#### Основные положения, выносимые на защиту:

- 1. Подходы к количественной оценке связывания наночастиц магнетита с гуминовыми кислотами методом сорбции и тушения флуоресценции, включая определение констант связывания.
- 2. Биологическая активность наночастиц магнетита, модифицированных гуминовыми кислотами и подвергнутых различным типам воздействия, по отношению к тест-организмам (Sinapis alba, Paramecium caudatum, Scenedesmus quadricauda).
- 3. Электрокинетические свойства (заряд поверхности, дзета-потенциал), гидродинамическое поведение наночастиц магнетита при взаимодействии с гуминовыми кислотами и 3-аминопропилтриэтоксисиланом.

4. Прогностическая оценка сорбционной способности наночастиц магнетита по отношению к полиэлектролитам по величине дзета-потенциала наночастиц.

Соответствие паспорту научной специальности. По тематике, методам исследования, научной новизне и практической значимости диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия (химические науки) в следующих пунктах: п. 3: Установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях в части исследования процессов адсорбции гуминовых кислот на поверхности наночастиц магнетита; п. 10: Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции в части исследования способности модифицированных гуминовыми кислотами и алкоксисиланами наночастиц магнетита с их микроструктурой и биологической активностью.

Степень достоверности и апробация работы. Достоверность полученных в работе данных обеспечивается высоким теоретическим и экспериментальным уровнем исследований и использованием комплекса современных физикохимических методов анализа. Основные результаты диссертационной работы были представлены на российских и международных конференциях в виде устных и стендовых докладов, в том числе на 1-й Всероссийской молодежной школеконференции «Достижения в области синтеза и комплексообразования» (Москва, 2016), XII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2017» (Черноголовка, Международных 2017), конференциях гуминового общества (Москва, 2017, 2018, 2019), IV Всероссийской конференции «Химическое и биологическое загрязнения почв» (Пущино, 2018), Пятой международной конференции стран СНГ «Золь-гель 2018» (Санкт-Петербург, 2018), XLIV Международной молодёжной научной конференции «Гагаринские чтения» (Москва, 2018), Ежегодной конференции SETAC (2018, 2019), 19-й Международной конференции международного гуминового общества (Болгария, 2018), XXXVI Всероссийском симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Москва, 2019). Исследования выполнялись при поддержке проектов РФФИ (18-33-01270 и 19-33-90149).

**Личный вклад автора.** В основу диссертационной работы положены результаты, полученные лично автором или при его участии. Автор принимал непосредственное участие в постановке задач, разработке экспериментальных методик и проведении экспериментов, а также в анализе и обработке полученных данных.

**Публикации**. По материалам диссертации опубликовано 5 статей в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК РФ, включая 3, индексируемые Web of Science и Scopus, и 17 тезисов докладов.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 172 страницах и включает 58 рисунков и 18 таблиц.

#### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи, изложены научная новизна и практическая ценность работы.

Глава 1 содержит обзор литературы в области получения наночастиц магнетита, модифицированных различными лигандами органической и неорганической

природы. анализа микроструктурных характеристик ИХ ПО данным Мессбауэровской спектроскопии, ЭПР и флуоресцентного анализа, а также сорбционных характеристик. Особое внимание уделено особенностям получения наночастиц магнетита, модифицированных алкоксисиланами, обсуждаются особенности строения и свойства таких материалов, обусловленные полимерной составляющей, подчеркнуты недостатки существующих подходов при анализе ИК-спектроскопии подобных наночастиц И перспективность методом исследования электрокинетических свойств для прогноза поведения наночастиц по отношению к другим полиэлектролитам. Приведены данные по исследованию биоактивности наночастиц, модифицированных различными лигандами, а также обсуждается природа их биоактивности.

Глава 2. Материалы и методы. Синтез наночастиц магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> проводили методом соосаждения солей железа (II) и (III) в среде NH<sub>4</sub>OH и матрице гуминовых кислот (ГК, Powhumus, элементный состав в масс.%: С – 41.1, Н –3.7, N–0.8, О -47.4; содержание СООН- и ОН-групп - 3.3±0.2 и 1.04 ммоль/г соответственно в расчете на беззольную навеску, средневесовая молекулярная масса ГК ~8 кД). Сорбционную способность Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> по отношению к ГК определяли добавлением растворов ГК различной концентрации (0÷1 г ГК на 1 г Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) через 20÷600 сек после начала реакции нуклеации наночастиц спектрофотометрически при λ=350 нм (Unico 1201) по равновесной концентрации ГК. Текстурные характеристики (удельная поверхность, пористость образцов) определены методом низкотемпературной сорбции азота (ASAP 2020, Micromeritics, ИХ ДВО РАН, д.х.н. Братская С.В.), средние размеры кристаллитов наночастиц – методом РФА (Philips X-pert дифрактометр, Cu– $K_{\lambda}$ -излучение, ИПХФ РАН, д.х.н. Джардималиева Г.И.), фазовый состав наночастиц – методом Мессбауэровской спектроскопии (экспрессный мессбауэровский спектрометр МС1104ЕМ, 57Со, МГУ имени М.В. Ломоносова, д.х.н. Панкратов Д.А.), строение ферромагнитных наночастиц магнетита – методом ЭПР (радиоспектрометр X-диапазона Bruker EMX-8, ИХФ РАН, д.х.н. Кокорин А.И.), спектрально-люминесцентные характеристики и кинетика флуоресценции ГК в присутствии ионов и наночастиц железа – методом флуоресцентной спектроскопии (флуориметр Solar CM2203, МГУ имени М.В. Ломоносова, к.ф.-м.н. Пацаева С.В.), структура образцов наночастиц – методами ИК спектроскопии (Spectrum 2, Perkin Elmer, ИПХФ РАН), агрегативная устойчивость наночастиц – по гидродинамическим размерам частиц методом квазиупругого рассеяния лазерного света, дзета-потенциалы систем - c использованием метода электрофоретического рассеяния света через измерение электрофоретической подвижности частиц в дисперсии (Malvern Zetasizer NanoZS, Malvern Instruments Ltd., Malvern), поверхностный заряд наночастиц - методом потенциометрического кислотно-основного титрования (Metrohm, Dosimat 665, Университет г. Дзегеда, Венгрия, проф. Томбаш И.). Токсикологическая оценка препаратов проведена стандартными методами, рекомендованными для целей государственного экологического анализа (ЛЭТАП МГУ имени М.В.Ломоносова, д.б.н., проф. Терехова В.А.) с использованием батареи биотестов.

Глава 3. Результаты обсуждение. Наночастицы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, И ИХ модифицированные гуминовыми кислотами. Изучение особенностей формирования модифицированных наночастиц магнетита в момент введения гуминовых кислот (ГК) в качестве стабилизатора исследовано в процессе сорбции ГК на поверхности формирующихся наночастиц магнетита. Изотермы сорбции ГК

на поверхности наночастиц магнетита представляют собой типичный вид изотерм, который согласуется с моделью Ленгмюра (рис. 1а, табл. 1). Максимальная сорбция ~0,6 г ГК/г Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> достигается за 20 сек, приводя к практически полному контакту полиэлектролита с частицами дисперсной фазы магнетита.



Рис.1. Изотермы сорбции ГК на Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (1 г Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 20 сек, pH 9, 0,01 M NaCl, 22 °C)

При расчете удельной поверхности методом БЭТ, удельной поверхности микропор по методу *t*-plot и среднего диаметра пор по методу ВЈН установлено, что доля микропор – минимальна, а увеличение концентрации ГК с 0 до 0,4 г приводит к уменьшению площади поверхности образцов с 117,7 до 87,0 м<sup>2</sup>/г (рис. 2а) через 20 с с момента введения ГК и снижению среднего диаметра пор с 7,9 нм до 6,6 нм за счет связывания поверхностных ионов адсорбционного слоя наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> с ГК.



Рис. 2 а) Изменение площади поверхности Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> при увеличении концентрации ГК (20 сек с момента введения ГК), б) Изотермы низкотемпературной сорбции азота для образцов наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ГК20-0,1 (В наименовании образцов Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ГК20-0,1 первая цифра индекса указывает на концентрацию ГК в мг/г, вторая – время введения в сек).

Сравнительный анализ рентгенограмм образцов Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ГК показывает, что фазовый состав образцов совпадает и соответствует фазе магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. По данным РФА средний размер образующихся наночастиц магнетита при добавлении ГК составляет ~15 нм.

Для анализа взаимодействия наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> с гуминовыми кислотами использован метод электронного парамагнитного резонанса, широко используемый для исследования ферромагнитных систем на основе Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, а также гуминовых кислот благодаря наличию в их составе парамагнитных центров от свободных радикалов семихинонного типа, сопряженных с конденсированными свойств модифицированных ароматическими ядрами. Анализ магнитных гуминовыми кислотами наночастиц магнетита показал, что парамагнитные центры находятся и в объеме наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и на их поверхности. Оценки, сделанные методом двойного интегрирования спектров ЭПР (рис. 3), и их сравнение с двойным интегралом спектра ЭПР стандарта (монокристалл CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O с известным числом спинов) показали, что основная часть ионов железа находится в парамагнитном состоянии Fe<sup>3+</sup>. Повышение температуры от 77 до 298 К приводит к значительному сужению линии ЭПР на 40-50 мТл и к заметному сдвигу линии ЭПР (значение  $B_0$ ) в более высокое магнитное поле (рис. 3a, б, табл. 2).



Рис. 3. Спектры ЭПР образцов Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (1), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ГК20 (2), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ГК50 (3) и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ГК80 (4) и супернатанта Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ГК20 (5) при 298 (*a*) и 77 К ( $\delta$ ) (В наименовании образцов Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ГК20 цифра индекса указывает на исходную концентрацию ГК в масс. %).

Ofreeser	29	98 K	77 K		
Ооразец	$\Delta B \pm 4$ , мТл	$B_0 \pm 3$ , мТл <sup>а)</sup>	$\Delta B \pm 5$ , мТл	$B_0 \pm 3$ , мТл <sup>а)</sup>	
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	84,20	256,5	134,0	234,0	
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ΓK20	85,50	288,7	125,5	265,3	
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ΓK50	79,20	299,3	120,0	277,5	
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ΓK80	82,95	315.6	117,5	291,6	

Таблица 2. Параметры спектров ЭПР образцов наночастиц магнетита

<sup>а)</sup> значения *B*<sub>0</sub> определяли для точки максимума интегрального спектра ЭПР. В<sub>0</sub> – положение максимума интегрального спектра ЭПР образцов, ΔВ – ширина линий.

Из данных рис. 3 и табл. 2 видно, что по мере увеличения доли ГК, положение максимума интегрального спектра ЭПР образцов В<sub>0</sub> сдвигается в более высокие

поля, в то время как ширина линий  $\Delta B$  изменяется довольно незначительно при увеличении количества ГК. Следует отметить, что значительное увеличение параметра  $B_0$  при обеих температурах (более чем на 50 мТл) и некоторое уменьшение ширины линии  $\Delta B$  спектра ЭПР (примерно на 15 мТл при 77 К) с ростом концентрации ГК указывает на структурные изменения, происходящие в системе.

На особенности взаимодействия ГК и магнитных наночастиц указывают спектры флуоресценции растворов ГК, исследованные в присутствии FeCl<sub>3</sub> (используемого в качестве модельного раствора доминирующих на поверхности наночастиц ионов Fe<sup>3+</sup>) и наночастиц магнетита. Применение флуоресцентной спектроскопии при анализе взаимодействия ГК с наночастицами Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> основано на фундаментальном свойстве ГК как гетерогенной системы флуоресцировать при возбуждении ультрафиолетовым или видимым излучением за счет содержания большого числа хромофоров/флуорофоров. При добавлении FeCl<sub>3</sub> в растворы ГК наблюдается значительное тушение флуоресценции (рис. 4а) и сдвиг положения максимума полосы в коротковолновую область спектра. Так, добавление FeCl<sub>3</sub> к раствору ГК (соотношение Fe<sup>3+</sup>: ГК = 1:5 масс. %, концентрация ГК – 20 мг/л, рН 5,84) практически не влияет на характер затухания флуоресценции, хотя при этом происходит сильное тушение интенсивности флуоресценции (механизм тушения в данном случае – статический). В области низких концентраций FeCl<sub>3</sub> до 20 мкМ (при концентрации ГК 2 мг/л) квантовый выход флуоресценции ГК уменьшается примерно на четверть своей величины.

Биэкспоненциальный характер кривой в координатах зависимости Штерна-Фольмера (рис. 4б) указывает на различные типы связей с ГК (по сильно- и слабодонорным центрам), что характерно для полиэлектролитов и отражается в различных значениях констант Штерна-Фольмера: для линейного участка до концентрации 54 мкМ Fe<sup>3+</sup> – 15300 М<sup>-1</sup>, для второго участка – 33300 М<sup>-1</sup> при *д*возб 310 и 355 нм и 31400 М<sup>-1</sup> – при 270 нм. При этом, формы полосы испускания флуоресценции ГК и зависимости Штерна-Фольмера (рис. 4в) указывают на то, что ионы Fe<sup>3+</sup> в небольших концентрациях не изменяют конформации молекул ГК и происходит неизбирательное по длинам волн тушение флуоресценции. Концентрация Fe<sup>3+</sup>, которая приводит к ослаблению флуоресценции в 2 раза, различна для более концентрированного, 20 мг/л ГК (~100-120 мкМ FeCl<sub>3</sub>) и менее концентрированного, 2 мг/л раствора ГК (~50-60 мкМ FeCl<sub>3</sub>). Концентрационный диапазон линейного участка зависимости Штерна-Фольмера также различен для ГК разной концентрации – до 90 и 54 мкМ, соответственно, для более и менее концентрированного растворов ГК, что указывает на влияние концентрации ГК на процессы образования комплексов с ионами Fe<sup>3+</sup> в растворе.

Характер изменения спектров флуоресценции ГК при взаимодействии с наночастицами повторяет таковой для ионов Fe<sup>3+</sup>, при этом величина константы Штерна-Фольмера для данной системы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ГК на порядок выше и составляет ~127000 М<sup>-1</sup> (рис. 5).



Рис. 4 а) Спектры флуоресценции растворов ГК с различной концентрацией FeCl<sub>3</sub> при возбуждении на длинах волн 270, 310 и 355 нм; б) Зависимости Штерна-Фольмера для квантового выхода флуоресценции растворов ГК при добавлении FeCl<sub>3</sub>; в) Спектральная зависимость величины константы тушения Штерна-Фольмера  $K^{\lambda}$ , рассчитанной по линейному участку, при возбуждении флуоресценции растворов ГК с различной концентрацией FeCl<sub>3</sub> светом с  $\lambda$  270, 310 и 355 нм (шаг 1 нм на флуориметре Solar CM2203 в стандартных кварцевых кюветах).



Рис. 5 Спектры флуоресценции растворов ГК различной концентрации в присутствии наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> при возбуждении на  $\lambda$ =310 нм (шаг 1 нм на флуориметре Solar CM2203 в стандартных кварцевых кюветах)

Анализ фазовых превращений наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> при различных способах воздействия (модификация гуминовыми кислотами в атмосфере воздуха и

хранение в воде, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ГК(H<sub>2</sub>O); в концентрированной HNO<sub>3</sub> в течение 24 часов, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ГК(HNO<sub>3</sub>); обработка в механической мельнице в течение 10 мин Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ГК(M)) с использованием метода Мессбауэровской спектроскопии указывает на изменение микроструктуры наночастиц вследствие окислительной деструкции наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, что согласуется с близкими по значениям параметрами для  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – изомерного сдвига  $\delta$ , квадрупольного смещения Q, величины магнитного расщепления H, определенными при комнатной температуре. Следует отметить, что ГК оказывают дополнительное окислительное действие на наночастицы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, приводя к окислению Fe<sup>2+</sup> до Fe<sup>3+</sup> за счет хиноидных группировок (табл. 3.). Степень окислительной трансформации Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> усиливается в ряду: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ГК (HNO<sub>3</sub>) < Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ГК (M).

Πορογοτρ	EacO	$E_{0} O_{1} / \Gamma V (H_{0} O)$	$E_{22}O_{1}/\Gamma V_{1}(HNO_{2})$	$E_{0,0}$ $/\Gamma V$ $(M)$
параметр	Fe3O4	ГезО4/1 К (П2О)	ГезО4/1 К (ПІNO3)	$Fe_{3}O_{4}/IK(IVI)$
$\chi^2$	1,60	1,27	1,19	1,11
Q	42	53	40	40
δ, мм/с	0,35	0,33	0,33	0,33
ε, мм/с	-0,01	-0,01	-0,00	-0,00
Г, мм/с	0,60	0,57	0,62	0,60
H <sub>max</sub> , kOe	469,4	475,0	472,4	466,3
H <sub>med</sub> , kOe	403,1	398,8	346,4	346,0
DH, kOe <sup>2</sup>	8810	9630	17230	16900
Модель				

Таблица 3. Мессбауэровские спектры наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, снятые при комнатной температуре, и результаты его описания функцией распределения полей

H<sub>max</sub>, H<sub>med</sub>, DH − положение максимума, среднего значения и дисперсии для распределения функции вероятности магнитных полей. (МС1104EM, <sup>57</sup>Co в матрице Rh, точность термостатирования образцов составила +/- 2 град. Соотношение шум/сигнал в полученных спектрах не превышал 2.5%).

Изменение микроструктуры наночастиц магнетита при различных условиях реакции приводит к изменению их биологической активности. Сравнительный анализ биологической активности нативных и модифицированных наночастиц по отношению к микроводорослям Scenedesmus quadricauda и высшим растениям - семенам белой горчицы Sinapis alba в диапазоне концентраций 0,001-1,0 % указывает на возрастание токсичности образца Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ГК(М) по сравнению с Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ГК (H<sub>2</sub>O), что вызвано разрушением защитной оболочки ГК и влиянием  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  (Notter et al., 2014). При установлении природы токсичности образцов нативных и модифицированных наночастиц магнетита путем сравнения с комплексами ГК с Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> по показателю EC<sub>20</sub> (концентрация препарата, приводящая к ингибированию роста на 20% или к гибели 20% живых организмов) по отношению к S. alba и инфузориям Paramecium caudatum показано (табл. 4), что ионные системы (водные растворы солей Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup>) проявляют большую токсичность по сравнению с суспензией наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. При этом, введение ГК в приводит к значительному снижению токсичности растворов Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> и увеличению таковой для наночастиц (образец Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ГК).

Таблица 4. Биологическая активность препаратов ионных и наносистем

EC <sub>20</sub>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+/3+</sup>	ГК	ГК/Fe <sup>2+</sup>	ГК/Fe <sup>3+</sup>	ГК/Fe <sup>2+/3+</sup>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ГК
Инфузории	0,004	0,014	1,6E-06	0,011	0,005	0,012	0,017	0,024	0,022
Высшие									
растения	0,046	0,089	0,062	0,087	0,3	0,136	0,25	0,4	0,19

Хранение препаратов в течение 90 дней (в водной среде, 5°С, темнота) привело к снижению токсичности образца наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> по сравнению со свежеприготовленным по отношению к *S. alba* и увеличению токсичности образцов Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ГК по отношению к *P. caudatum*.

Таким образом, в результате проведенного анализа микроструктуры образцов наночастиц магнетита, модифицированных гуминовыми кислотами, установлено, что различные типы воздействия (хранение в H<sub>2</sub>O, HNO<sub>3</sub>, обработка в мельнице) приводят к фазовым превращениям наночастиц магнетита за счет нековалентной иммобилизации ГК (Юрищева, 2013) и вследствие этого к изменению их биоактивности.

Следующий раздел главы «Результаты и их обсуждение» посвящен задаче создания **многослойных композитов** путем послойного нанесения на поверхность наночастиц первого более прочного защитного слоя с использованием 3-амино-пропил-триэтоксисилана (АПТЭС), способного образовывать ковалентные связи, и второго функционального слоя гуминовых кислот. При этом варьировали режимы синтеза (в атмосфере аргона, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/АПТЭС(**I**); воздуха, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/АПТЭС(**II**) и режимы пробоподготовки (диализ, D; ультразвук, Us; магнитная мешалка, M).

Сравнительный анализ рентгенограмм образцов Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/АПТЭС, полученных при различных режимах – в атмосфере аргона и воздуха (рис. 6), показывает, что фазовый состав наночастиц магнетита не изменяется при модификации АПТЭС, средний размер частиц составляет ~13 нм.



Рис.6 Дифрактограммы образцов наночастиц: a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, б) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/АПТЭС(I),

в) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/АПТЭС(II)

 $(Cu-K_{\alpha}$ -излучение)

Согласно данным ИК-спектроскопии (рис. 7), при получении образцов в среде аргона и в среде воздуха на спектрах наблюдается полоса при 596 см<sup>-1</sup> различной интенсивности, свидетельствующая об образовании ковалентных связей Fe-O-Si между Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и АПТЭС. Наличие полос 1008 см<sup>-1</sup> для образца Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/АПТЭС(II) и 988 см<sup>-1</sup> для образца Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/АПТЭС(I) свидетельствует об образовании связей Si-O-Si и Si-OH, соответственно. и разной степени см-1  $cM^{-1}$ 1616 и 1624 полимеризации. Появление полос для образцов

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/АПТЭС(I) и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/АПТЭС(II) свидетельствует о вероятном наличии NH<sub>2</sub>групп на поверхности наночастиц. Наличие интенсивной и широкой полосы 3416 см<sup>-1</sup> для образца Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/АПТЭС(II) и небольшой по интенсивности полосы 3460 см<sup>-1</sup> для образца Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/АПТЭС(I) является суперпозицией полос поглощения OH-групп и связанных N-H-групп, что осложняет оценку наличия на поверхности необходимых для последующей функционализации гуминовыми кислотами свободных NH<sub>2</sub>-групп.



Рис. 7 ИК-спектры образцов: а) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/АПТЭС (**I**), б) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/АПТЭС (**II**) (Spectrum 2, 400-4000 см<sup>-1</sup>, шаг 2 см<sup>-1</sup>, таблетки d=13 мм со спектрально-чистым КВг)

Анализ поверхностного заряда нативных и модифицированных наночастиц магнетита методом потенциометрического кислотно-основного титрования (рис. 8) указывает на уменьшение количества участков поверхности, доступных для протолитических реакций, вследствие образования связей поверхностных NH<sub>2</sub>-групп АПТЭС с Fe-OH-группами наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



Рис. 8 Изменение поверхностной концентрации протонов Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/АПТЭС от рН при различных концентрациях КСІ. Расчет из уравнения материального баланса H+/OH- в процессе равновесного кислотноосновного титрования.

Методом динамического светорассеивания при определении дзетапотенциалов ξ и гидродинамического диаметра Dh образцов установлено, что положение изоэлектрической точки (ИЭТ) и заряд поверхности (рис. 9а) существенно не различаются для всех образов (табл. 5), за исключением полученного в среде аргона образца Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/АПТЭС (I).

Образец	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -АПТЭС				
		(II)	(I)	(I-D-Us)	(I-D-M)	
рН ИЭТ	6.4	6.6	7.1	6.3	6.6	
ξmax, мВ	26.7	37	30	33	36	
ξmin, мВ	-32.6	-34.4	-12	-33	-35	

Таблица 5. Электрокинетические параметры образцов Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/АПТЭС

Продемонстрировано, что образцы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/АПТЭС (I) после диализа (рис. 96) обладают большим зарядом поверхности вследствие удаления низкомолекулярных соединений. При этом, заряд поверхности и положение изоэлектрических точек для разных образцов после обработки (диализ, УЗ-обработка и перемешивание на магнитной мешалке) становится практически равным.



Рис. 9 Изменение дзета-потенциала образцов (а) до и (б) после их дополнительной обработки в зависимости от рН



Гидродинамический диаметр Dh образцов наночастиц является зависимым от значения pH (рис. 10). При этом, при pH в области ИЭТ наночастицы обладают максимальным размером вследствие их агрегации.

Рис. 10 Изменение среднего гидродинамического диаметра наночастиц при различных рН

Для прогнозирования сорбционной емкости наночастиц магнетита, модифицированных АПТЭС, по отношению к ГК был проведен анализ изменения заряда поверхности образцов Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/АПТЭС методом

электрофоретического светорассеивания путем титрования суспензии наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/АПТЭС гуминовыми кислотами.



Добавление ГК сдвигает значение ИЭТ в кислую область (рис. 11). В зависимости от величины сдвига рН-зависимых функций дзета-потенциала в процессе сорбции разного количества ГК можно составить ряд уменьшения сорбционной емкости (рис. 12): Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AПТЭC(I-D-M) = Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>- АПТЭС (II)> Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>≥ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AПТЭС(I-D-Us) ≫ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AПТЭС(I).



Рис. 12 Концентрация ГК, при которой достигается полное покрытие 1 г HЧ ( $\xi \sim -20$  мB, pH=3, 0,01 M KCl).

Способ обработки оказывает значительное влияние на сорбционную емкость образцов. Согласно значениям дзета-потенциала, диализ образца Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AПТЭС (I) приводит к усилению адсорбции ГК. Образец, подвергнутый перемешиванию на магнитной мешалке, обладает большей сорбционной емкостью по сравнению с образцом после УЗ-обработки. Вероятно, что обработка ультразвуком вызывает повышение температуры и давление в полостях пузырьков, образующихся на границах раздела фаз, что приводит к разрушению связей Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AПТЭС-ГК и снижению сорбционной способности.

Исследования агрегативной гуминовыми кислотами, наночастиц в зависимости от концентрации гуминовых кислот. Концентрация адсорбированных ГК на поверхности Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-АПТЭС увеличивается до определенного значения (различного для всех образцов) и выходит на плато (рис. 13). Адсорбционная емкость образцов ΗЧ ПО отношению К ΓК значительно превышает точку компенсации электростатического заряда  $(\xi = 0$ мВ). что

указывает на участие в



наночастиц,

покрытых

устойчивости

Рис.13 Влияние ГК на заряд наночастиц и коллоидную стабильность дисперсий (pH ~ 5, KCl = 0,01 M)

связывании ГК с НЧ не только за счет электростатических связей. В отличие от остальных образцов, образец Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-APTES (I-Д-M) сохраняет стабильность даже при низких концентрациях ГК за счет изначального большего собственного поверхностного заряда.



добавлении При ΓК В раствор и последовательном увеличении ИХ концентрации значение ИЭТ сдвигается в кислую область, а размер частиц уменьшается (рис. 14). Для образцов, полностью покрытых ΓК гидродинамический диаметр остается минимальным (около 150-200 нм) и неизменным во всем диапазоне рН.

Рис.14 Влияние ГК на гидродинамический диаметр образца Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-АПТЭС (I-Д-М)

По результатам фитотестов образцы наночастиц, модифицированных АПТЭС в среде аргона и воздуха, не имеют статистически значимых отличий и не проявляют токсичности по отношению к высшим растениям *S. alba* (рис. 15), однако снижают ростостимуляцию растений по сравнению с нативным образцом Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. По отношению к инфузориям *P. caudatum*, как более чувствительным тесторганизмам, образцы наночастиц проявляют выраженный токсический отклик, приводя к гибели инфузорий до 50 % и 80% для образцов Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AПTЭC, полученных в атмосфере аргона и воздуха соответственно.



Рис. 15 Гистограммы данных  $EC_{20}$  и  $EC_{50}$  по результатам тестов с *S. alba* для наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/АПТЭС, полученных в атмосфере аргона и воздуха (p<0,05)

Таким образом, показано, что тип и условия модификации поверхности наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> одним и тем же лигандом оказывает различное влияние на организмы разных трофических уровней (высшие растения, инфузории).

#### выводы

1. При изучении процессов формирования наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в матрице гуминовых кислот (ГК) определена закономерность изменения удельной поверхности и размера наночастиц от времени введения и концентрации гуминовых кислот. Установлено, что в течение 20 с происходит максимальная адсорбция ГК на поверхности наночастиц магнетита в соответствии с моделью Ленгмюра, Ксорб составляет ~147400 1/М.

2. Впервые проведена количественная оценка связывания наночастиц магнетита с гуминовыми кислотами, включая определение константы Штерна-Фольмера, методом тушения флуоресценции. Нелинейность кривых Штерна-Фольмера указывает на неравноценные центры связывания гуминовых кислот с доминирующими ионами Fe<sup>3+</sup> в составе наночастиц магнетита. Константы Штерна-Фольмера для связывания ГК с Fe<sup>3+</sup> равны K<sub>1</sub>=18300 и K<sub>2</sub>~33500 1/M, для ГК с наночастицами – ~127000 1/M.

3. Впервые изучены фазовые превращения наночастиц  $Fe_3O_4/\Gamma K$  при различных типах воздействий с использованием метода Мессбауеровской спектроскопии по изменениям значений изомерного сдвига, квадрупольного расщепления и магнитного момента модифицированных наночастиц. Установлены окислительная деструкция образца  $Fe_3O_4/\Gamma K$ -МД после механохимического воздействия (1400 об/мин, 10 мин) по сравнению с исходным образцом  $Fe_3O_4/\Gamma K$  и после хранения в  $H_2O/HNO_3$  до ~60% и увеличение ингибирования роста инфузорий *Paramecium саиdatum* до 70 % по сравнению с исходными наночастицами.

4. Проведено сравнительное исследование биоактивности ионных и наносистем  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  с ГК и  $Fe_3O_4$ ,  $Fe_3O_4/ГК$  по отношению к *S. alba* и *P. caudatum* после 3 и 90 дней хранения в H<sub>2</sub>O. Выявлено, что ионные системы  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  проявляют статистически значимую токсичность по сравнению с коллоидными системами. Установлен биобезопасный интервал концентраций НЧ по отношению к высшим растениям (0,1-0,001%) и инфузориям (0,005- 0,0001%).

5. Впервые изучены особенности влияния адсорбции ГК на дзета-потенциал, гидродинамический размер и коллоидную стабильность наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AПТЭС при различных значениях pH методом динамического светорассеивания. Показано, что добавление ГК сдвигает значение изоэлектрической точки в кислую область. Дзета-потенциал наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AПТЭС позволяет предсказать их сорбционную емкость по отношению к ГК и выявить корреляцию «поверхностный заряд-сорбционная емкость».

6. При оценке агрегативной устойчивости систем показано, что при добавлении ГК гидродинамический диаметр снижается пропорционально концентрации ГК. При этом адсорбционная емкость образцов НЧ по отношению к ГК значительно превышает точку компенсации электростатического заряда (ξ=0 мВ), что связано с вкладом в связывание наночастиц с ГК не только электростатических сил, но и других типов взаимодействия.

# **Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях**: <u>Статьи:</u>

- Кокорин, А.И. Структура и свойства наноразмерных композитов на основе Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> с гуминовыми кислотами / А.И. Кокорин, Л.С. Кулябко, Е.Н. Дегтярев, А.Л. Коварский, С.В. Пацаева, Г.И. Джардималиева, А.А. Юрищева, К.А. Кыдралиева // Химическая физика. – 2018. – Том 37. – № 2. – С. 88–94. (Kokorin, A.I. Structure and properties of nanosized composites based on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and humic acids / A.I. Kokorin, L.S. Kulyabko, E.N. Degtyareva, A.L. Kovarskii, S.V. Patsaeva, G.I. Dzhardimalieva, A.A. Yurishcheva, K.A. Kydralieva // Russian Journal of Physical Chemistry B., 2018. Vol. 12. No. 1. P. 172–178).
- Хунджуа, Д.А. Спектроскопическое проявление взаимодействия гуминовых кислот в воде с ионами трехвалентного железа / Д.А. Хунджуа, В.И. Южаков, Б.Н. Корватовский, В.З. Пащенко, Л.С. Кулябко, К.А. Кыдралиева, С.В. Пацаева // Вестник Московского Государственного Университета. Серия 3. Физика. Астрономия. 2018. №6. С. 55-60 (Khundzhua, D.A. Spectroscopic manifestation of interaction of humic acids with ferric ions in aqueous solutions / D.A. Khundzhua, V.I. Yuzhakova, B.N. Korvatovskiy, V.Z. Paschenko, L.S. Kulyabko, K.A. Kydralieva, S.V. Patsaeva // Moscow University Physics Bulletin. 2018. Vol. 73. No. 6. P. 632–637.).
- Кыдралиева, К.А. Антимикробные продукты нанотехнологий и дезинфекция водных сред (обзор) / К.А. Кыдралиева, В.А. Терехова, А.А. Поромов, Л.С. Кулябко, П.В. Учанов, Е.В. Федосеева, R.А. James // Вода: химия и экология. – 2017. – №112(10). – С. 45–55.
- Джардималиева, Г.И. Стабилизация наночастиц магнетита в среде гуминовых кислот и исследование их сорбционных свойств / Г.И. Джардималиева, В.И. Иржак, С.Ю. Братская, В.Ю. Майоров, Ю.О. Привар, Э.Д. Касымова, Л.С. Кулябко, Ш.Ж. Жоробекова, К.А. Кыдралиева // Коллоидный журнал. 2020. – Т. 82, № 1. – С. 1-7. (Dzhardimalieva, G.I. Stabilization of magnetite nanoparticles in humic acids medium and study of their sorption properties / G.I. Dzhardimalieva, V.I. Irzhak, S.Yu. Bratskaya, V.Yu. Mayorov, Yu.O. Privar, E.D., Kasymova, L.S. Kulyabko, Sh. Zhorobekova, K.A. Kydralieva // Colloid Journal. 2020. V. 82. No. 1. P. 1-7.)

5. Бондаренко Л.С., Учанов П.В., Чистякова Н.Г., Терехова В.А., Кыдралиева К.А. Влияние гуминовых кислот на модификацию биоактивности магнитных наночастиц. Токсикологический вестник, 2020. – №1. – С. 54-60.

Тезисы докладов:

- 1. Кулябко Л.С., Кыдралиева К.А., Захарова Н.Г. Особенности синтеза медьсодержащих композитов. Успехи синтеза и комплексообразования: тезисы докладов I Всероссийской молодёжной школы-конференции. Москва, РУДН, 25–28 апреля 2016 г. Москва : РУДН. С. 297.
- Кулябко Л.С., Кыдралиева К.А., Джардималиева Г.И. Особенности синтеза нанокомпозитов на основе Cu / Ag и пектина / хитозана. Олигомеры-2017: сборник трудов XII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. Тезисы докладов. Т.2. / [отв. ред. - М.П. Березин]. – Черноголовка: ИПХФ РАН, 2017. – С. 92.
- 3. Kulyabko L.S., Kydralieva K.A. Structure of nanocomposites based on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and humic acids. Book of Abstracts Fourth International Conference of CIS IHSS on Humic Innovative Technologies «From Molecular Analysis of Humic Substances to Nature-like Technologies» (HIT-2017), October 15 21, 2017, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia. P. 111
- Учанов П.В., Кулябко Л.С., Кузнецова Т.О., Парамонова А.И., Кыдралиева К.А. Экотоксикологическая оценка наносорбентов Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ГК с различной предысторией получения. Материалы Всероссийской научной конференции «Химическое и биологическое загрязнение почв» / Товарищество научных изданий КМК. – Пущино, 2018. – С. 230.
- 5. Кулябко Л.С., Ратников А.В., Малютин М.С., Джардималиева Г.И., Кыдралиева К.А. Сорбционные свойства гибридных материалов на основе наночастиц магнетита, функционализированных гуминовыми кислотами и/или алкоксисиланами по отношению к ионам меди (II). Пятая международная конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель 2018»: Тезисы докладов Международной конференции, Санкт-Петербург, 27–31 августа 2018 г. СПб.: ООО «Издательство «ЛЕМА», 2018. С. 209.
- 6. Тимошенко Р.В., Кривцов Г.Г., Кулябко Л.С. Джардималиева Г.И., Кыдралиева К.А. Сорбционные свойства хитозана и наноразмерных наночастиц, функционализированных гуминовыми кислотами и алкоксисиланами. Там же: С. 286.
- Кулябко Л.С., Малютин М.С., Ратников А.С. Функционализация наночастиц магнетита различными алкоксисиланами путем золь-гель синтеза. Гагаринские чтения – 2018: XLIV Международная молодёжная научная конференция: Сборник тезисов докладов: Том 3. М.; Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), 2018. – С. 302.
- 8. Кулябко Л.С., Кыдралиева К.А. Магнитные композиты на основе гуминовых кислот как селективные сорбенты ионов меди (II). Гуминовые вещества в научной Материалы VII Всероссийской конференции биосфере : с участием, посвященной международным 90-летию co дня рождения профессора Д. С. Орлова и III Международной научной школы «Методы

оценки биологической активности гуминовых продуктов»; Москва, 4–8 декабря 2018. – Москва : МАКС Пресс, 2018. – С. 168.

- Kulyabko L., Uchanov P., Patsaeva S., Terekhova V., Kydralieva K. Effect of surface functionality on toxicity Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. Abstract book SETAC Europe 28th Annual Meeting, 13-17 May 2018. Rome. P. 533.
- Terekhova V., Chistyakova N., Kuliabko L., Uchanov P., Kydralieva K. Modification of iron oxide nanoparticles bioactivity by humic acids. Book of abstracts The 19th International Conference of International Humic Substances Society, 16-21 September 2018, Bulgaria. P. 205.
- Kuliabko L., Uchanov P., Terekhova V., Kydralieva K. Environmental transformation and ecological effects of iron oxides nanoparticles: model experiment. Abstract book 8th Young environmental scientists meeting SETAC 5-10 February 2019, Ghent, Belgium. P. 70.
- 12. Бондаренко Л.С., Кыдралиева К.А. Особенности кинетики нуклеации наночастиц магнетита в среде гуминовых кислот. XXXVI Всероссийский симпозиумм молодых ученых по химической кинетике. Сборник трудов. Под редакцией Мельникова М.Я., Верной О.И. – Москва: Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 2019. – С. 26.
- Kovaleva Y., Bondarenko L., Uchanov P., Fedoseeva E., Terekhova V., Kydralieva K. Humic acids impact on bioactivity of iron ions and nanoparticles. Abstract book SETAC Europe 29th Annual Meeting, 26-31 May 2019. Helsinki, Finland. P. 91.
- 14. Bondarenko L., Uchanov P., Terekhova V., Kydralieva K. Humic acids impact on bioactivity and aging of iron ions or nanoparticles. Book of Abstracts Fifth International Conference of CIS IHSS on Humic Innovative Technologies «Humic substances and living systems», October 19-23, 2019. Moscow, Russia, P. 119
- 15. Dzeranov A., Bondarenko L., Pankratov D., Terekhova V., Kydralieva K. Stabilizing ability of humic acids towards Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles under various oxidation conditions Ibid. P. 124.
- 16. Gorlov N., Privar Y., Bondarenko L., Gorbunova N., Bratskaya S., Kydralieva K. Adsorption of ciprofloxacin and diclofenac using humics and silica-coated Fe3O4 nanoparticles. Ibid. P. 102.
- 17. Bondarenko L., Kydralieva K., Illes I., Tombacz E. The effect of humic acids adsorption on pH-dependent surface charging and aggregation of magnetite-silane NPs. Ibid. P. 118.

<sup>\*</sup> В настоящее время автор поменяла фамилию Кулябко (Kuliabko) на Бондаренко.