

УДК 546.05

СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ И CuO/Au С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА АНИОНООБМЕННОГО ОСАЖДЕНИЯ

© 2024 г. А. Ю. Павликов^{1, *}, С. В. Сайкова^{1, 2}, Д. В. Карпов^{1, 2}, А. С. Самойло¹

¹Сибирский федеральный университет, Свободный пр., 79, Красноярск, 660041 Россия

²Институт химии и химической технологии СО Российской академии наук – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО Российской академии наук, Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 Россия

*e-mail: apavlikov98@mail.ru

Поступила в редакцию 26.04.2024 г.

После доработки 11.07.2024 г.

Принята к публикации 14.08.2024 г.

Гибридные наночастицы на основе оксидов цветных металлов и золота вызывают интерес с точки зрения их применения в катализе и в биомедицине, в частности для проведения магнитной гипертермии и адресной доставки лекарственных препаратов. В данной работе описаны методы получения оксидных ядер (CuO , CuFe_2O_4) и гибридных наночастиц (CuO/Au , $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$), поверхность которых покрыта нанокластерами золота размером ~ 2 нм. Гибридные наночастицы были синтезированы с использованием аминокислоты – L-метионина, выполняющей функции восстановителя и “якоря” между оксидным ядром и золотыми кластерами. Предложенный в работе метод получения оксидных ядер CuO и CuFe_2O_4 – анионообменное осаждение – является простым, быстрым и легко воспроизводимым в обычных лабораторных условиях. Показано, что в ходе анионообменного осаждения Cu^{2+} без полисахарида формируются наночастицы оксида меди(II) вытянутой формы длиной 85 ± 3 нм и толщиной 15.1 ± 0.3 нм, а при анионообменном осаждении Cu^{2+} и Fe^{3+} в присутствии полисахарида (декстрана-40) и при последующей температурной обработке (850°C) прекурсора стехиометрического состава формируются наночастицы феррита меди с размером 18.3 ± 0.4 нм. Оценка биосовместимости всех синтезированных материалов (CuO , CuFe_2O_4 , CuO/Au , $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$) на тест-микроорганизмах *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis* показала, что наличие золота на поверхности наночастиц повышает их биосовместимость и делает подходящими для использования в биомедицинских целях.

Ключевые слова: гибридные наночастицы, оксид меди, феррит меди, золото, анионообменное осаждение, биосовместимость

DOI: 10.31857/S0002337X24070092, EDN: LQWNDL

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее популярных направлений в области нанотехнологий является создание и применение гибридных наноматериалов, обладающих широкими возможностями вследствие их многофункциональности, которой невозможно достичь путем простого смешения отдельных компонентов. Благодаря сочетанию физико-химических (магнитные, оптические) свойств составных веществ гибридные наноматериалы могут быть использованы в таких областях,

как химия, физика, микроэлектроника, биотехнология, катализ и медицина [1–5].

В последнее время отмечается рост интереса к использованию гибридных наночастиц (НЧ), обладающих суперпарамагнитными и ферромагнитными свойствами, в тераностике (объединение терапевтических и диагностических функций в одном нанообъекте) [6–9]. При помощи внешнего магнитного поля такие частицы могут быть легко направлены в определенные органы и ткани вместе с закрепленными на их

поверхности молекулами лекарственного препарата [10–13]. Анализ литературы показывает, что магнетит часто используется в качестве материала для создания магнитных ядер, поскольку он обладает высокой биосовместимостью. Однако наночастицы магнетита могут проявлять цитотоксичность как в отношении культур клеток, так и при введении подопытным животным [14, 15]. Кроме того, магнетит подвержен окислению, что приводит к снижению его магнитных свойств [16, 17].

Большой химической и термической стабильностью, а также значительной удельной намагниченностью обладают ферриты цветных металлов, в частности меди (CuFe_2O_4), которые все чаще рассматриваются в качестве альтернативы магнетиту. Магнитные свойства феррита меди к тому же могут быть настроены путем контроля условий синтеза, поскольку он кристаллизуется в двух сосуществующих фазах (кубической и тетрагональной), отличающихся магнитными свойствами [18–21].

Некоторым ограничением для использования в биомедицине материалов на основе меди является их потенциальная токсичность. Однако она может быть заметно снижена нанесением на поверхность НЧ оболочки из благородных металлов, например серебра или золота. Такая модификация поверхности НЧ высокостабильна, инертна и биосовместима. Кроме того, оптические и каталитические свойства таких гибридных структур можно варьировать в зависимости от типа покрытия (плотная оболочка или декорирование нанокластерами), морфологии и размеров НЧ золота на поверхности [22–27].

Значительный интерес для биомедицины представляют также гибридные НЧ с ядром из CuO и золотом на поверхности. Они рассматриваются как перспективный материал для создания, например, высокочувствительных неферментативных средств определения глюкозы [28, 29], поскольку НЧ оксида меди(II) обладают отличными электрохимическими свойствами, высокой светочувствительностью и физико-химической стабильностью.

Эти структуры востребованы и для каталитических приложений, поскольку обладают большой удельной площадью поверхности, уникальной геометрической и электронной структурой [30].

В литературе широко представлен синтез НЧ оксида меди(II) с различной морфологией [31–34], однако работ, посвященных получению гибридных наноструктурных материалов с наличием благородных металлов на поверхности, не так много. Сообщается о получении композитов CuO/Pt [35], CuO/Ag [36], CuO/Pd [37, 38] и CuO/Au [39].

На наш взгляд, это связано со сложностью получения таких гибридных систем, обусловленной в первую очередь различием кристаллических структур оксидного ядра и золотой оболочки, что препятствует закреплению последней на поверхности ядра. Для решения этой проблемы используют модификацию поверхности НЧ различными органическими молекулами, выполняющими роль “якоря”. Эффективность получения гибридных структур зачастую определяется методом синтеза оксидного ядра, размером получаемых частиц, величиной поверхностного заряда, составом поверхности.

В данной работе для получения ядер – НЧ феррита и оксида меди(II) – использовали разработанный нами и хорошо зарекомендовавший себя для получения гибридных систем метод – анионообменное осаждение с использованием анионита в ОН-форме [40–43]. Анионообменное осаждение имеет ряд преимуществ по сравнению с обычным химическим осаждением [44, 45]. Процесс осуществляется в стационарных легко контролируемых условиях, при низких ионных силах, без избытка осадителя, что позволяет получать однородный монодисперсный продукт с воспроизводимыми физико-химическими свойствами. Кроме того, разработанный нами метод позволяет контролировать поверхностный заряд и морфологию получаемого продукта [46].

С целью предотвращения агрегации полученных магнитных НЧ феррита меди, а также контроля их размера осаждение осуществляли в присутствии полисахарида декстрана-40. Функционализацию поверх-

ности феррита и оксида меди(II) для адсорбции и дальнейшего восстановления золота проводили аминокислотой L-метионином. Это восстанавливающая аминокислота, которая играет важную роль в жизнедеятельности организмов. При этом дополнительные восстановители или предварительно сформированные нанокластеры золота не использовались. Полученные гибридные наноконпозиты CuO/Au и CuFe₂O₄/Au были охарактеризованы комплексом современных физико-химических методов, в том числе проведено их биотестирование (*Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие реактивы: декстран-40 ($M = 40000$ Да, PanReas AppliChem), L-метионин (PanReas AppliChem), H[AuCl₄] · 4H₂O, NaOH, FeCl₃ · 6H₂O, Cu(NO₃)₂ · 3H₂O, CuCl₂ · 2H₂O (“х. ч.”, Химреактивснаб), гелевый анионит АВ-17-8 (ГОСТ 20301-74, ПАО “АЗОТ”), содержащий в качестве ионогенных групп четвертичные триметиламмониевые группы. Анионит был переведен в ОН-форму, для чего исходный сорбент в хлоридной форме отмывали от мономеров 1М раствором NaCl (Т : Ж = 1 : 3), обрабатывали 5–6 раз 2М раствором NaOH (Т : Ж = 1 : 3) по 1 ч, промывали водой до pH 6–7 и высушивали при температуре 60°C. Полная обменная емкость анионита в ОН-форме, установленная по 0.1М раствору HCl, составила 1.5 ммоль-экв/г.

Синтез наночастиц CuFe₂O₄. Навески исходных солей (0.68 г CuCl₂ · 2H₂O и 2.16 г FeCl₃ · 6H₂O) растворяли в 50 мл 10%-ного раствора декстрана-40 и добавляли предварительно набухший в воде анионит (1.5-й молярный избыток). Синтез проводили при 60°C и перемешивании 180 об./мин в течение 1 ч. Для отделения анионита смесь пропускали через сито с диаметром отверстий 0.16 мм и промывали дистиллированной водой. Осадок отделяли центрифугированием, высушивали при 80°C и подвергали отжигу при 850°C в течение 1 ч.

Синтез CuFe₂O₄/Au. 0.025 г наночастиц феррита меди диспергировали в 20 мл 0.03М

раствора L-метионина с использованием ультразвука в течение 30 мин. После этого в реакционную среду добавляли 20 мл 0.6М раствора H[AuCl₄], 1М раствор NaOH до pH 12. Процесс проводили при 37°C в течение 4 ч при перемешивании (180 об./мин). Полученные наночастицы отделяли при помощи магнитного сепарирования, тщательно промывали дистиллированной водой и 96%-ным этиловым спиртом.

Синтез наночастиц CuO. К 50 мл 0.08М раствора нитрата меди добавляли предварительно набухший в воде анионит (1.5-й молярный избыток). Синтез проводили при 60°C и перемешивании (180 об./мин) в течение 20 мин. По истечении указанного времени с целью увеличения эффективности отслаивания осадка и снижения его доли на поверхности зерен анионита проводили ультразвуковую обработку (УЗ-ванна, 35 кГц (Сапфир, Россия)) в течение 30 с. Для отделения анионита полученную суспензию пропускали через сито с диаметром отверстий 0.16 мм и промывали дистиллированной водой. Для дополнительных исследований полученные наночастицы CuO прокаливали при температуре 400°C в течение 1 ч.

Синтез наночастиц CuO/Au. К 20 мл 0.003М раствора L-метионина добавляли 1М раствор NaOH до pH 12, а затем в полученной среде диспергировали 0.025 г наночастиц оксида меди и подвергали ультразвуковой обработке в течение 30 мин (УЗ-ванна, 35 кГц (Сапфир, Россия)). После этого в реакционную среду добавляли 20 мл 0.6М раствора H[AuCl₄]. Процесс проводили при 37°C в течение 4 ч при перемешивании (180 об./мин). Полученные наночастицы отделяли при помощи центрифугирования (6000 об./мин), тщательно промывали дистиллированной водой и 96%-ным этиловым спиртом.

Характеризация полученных наночастиц. Фазовый состав образцов устанавливали на дифрактометре Shimadzu XDR-600 (Shimadzu Corporation, Япония) в CuK_α-излучении, идентификацию фаз осуществляли с помощью картотеки базы данных PDF2. Уточнение параметров ячейки осуществляли в ПО Toras3 методом Ритвельда. Ме-

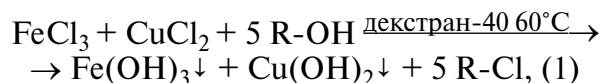
тодом динамического рассеяния света (ДРС) были определены ζ -потенциалы частиц при помощи прибора Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical, Великобритания). Изучение микроструктуры, энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию (ЭДРС), а также электронную микродифракцию НЧ проводили с использованием просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Hitachi 7700M (Hitachi Corporation, Япония) при ускоряющем напряжении 100 кВ. Для построения диаграммы распределения частиц CuO, CuFe₂O₄ по размерам было подвергнуто статистической обработке 500 частиц. Размер получаемых нанокластеров золота определяли в ходе статистической обработки ПЭМ-изображений (900 частиц). Для исследования методом рентгеновской фотоэлектронной (РФЭ) спектроскопии каплю полученного гидрозоля высушивали на пирографитовой подложке в вакууме шлюзовой камеры спектрометра SPECS (SPECS GmbH, Германия), снабженного полусферическим анализатором электронов PNOIOS 150-CD-9. Спектры образцов регистрировали при возбуждении монохроматизированным излучением AlK α ($E = 1486.6$ эВ).

Биотестирование полученных наночастиц осуществлялось с использованием метода агаровых лунок. На агар в чашку Петри наносили аликвоту (100 мкл) бактериальной суспензии, которую равномерно распределяли шпателем Дрегальского для получения газонов тестовых микроорганизмов *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*. Затем при помощи пробочного сверла в агаре выреза-

ли несколько лунок, в которые вносили одну-две капли расплавленного и остуженного до 45°C агара для образования луночного дна. В получившиеся углубления помещали гидрозоли с различной концентрацией НЧ. Активацию микробных культур осуществляли методом пассажа из музейных культур истощающим мазком для образования единичных колоний. Микробные культуры далее использовали для приготовления бактериальной суспензии с необходимым титром 1×10^6 КОЕ путем разбавления дистиллированной водой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез наночастиц CuFe₂O₄. Процесс анионообменного соосаждения меди и железа анионитом АВ-17-8 в ОН-форме в присутствии полисахарида декстрана-40 может быть описан уравнением (1):



где R-OH и R-Cl – анионообменная смола АВ-17-8 в ОН- и Cl-формах соответственно.

Полисахарид предотвращает агломерацию и агрегацию образующихся частиц, что позволяет получить высокоактивные прекурсоры и снизить температуру и длительность их дальнейшего прокаливания для получения наноразмерных порошков шпинели [40, 41].

В ходе обработки при 850°C в течение 1 ч продуктов анионообменного осаждения сформировались однородные частицы размером 18.3 ± 0.4 нм (рис. 1а, 1в), представляю-

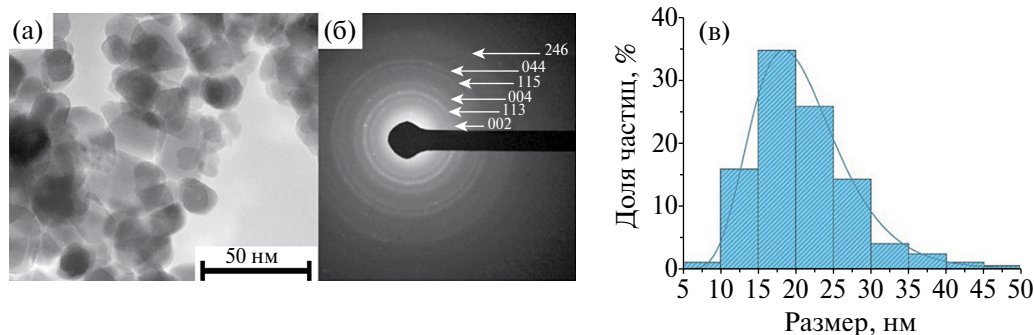
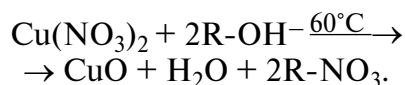


Рис. 1. ПЭМ-изображение (а), электронная микродифракция (б), а также диаграммы распределения НЧ CuFe₂O₄ по размерам (в).

щие собой, по данным электронной микро-дифракции (рис. 1б), однофазный CuFe_2O_4 .

Известно, что для CuFe_2O_4 характерно существование кубической и тетрагональной модификаций, причем последняя считается более термодинамически устойчивой при обычных условиях [47, 48]. Согласно РФА (рис. 2а), в данных условиях получена смесь кубического ($c\text{-CuFe}_2\text{O}_4$, $Fd\text{-}3m$; $33 \pm 2\%$; $a = 8.388 \pm 0.001 \text{ \AA}$) и тетрагонального ($t\text{-CuFe}_2\text{O}_4$, $I4_1/amd$; $67 \pm 2\%$; $a = 5.870 \pm 0.001 \text{ \AA}$, $c = 8.556 \pm 0.001 \text{ \AA}$) феррита меди.

Синтез наночастиц CuO. Анионообменное осаждение ионов меди(II), как показано нами ранее [49], в зависимости от условий процесса приводит к формированию гидроксида ($\text{Cmc}21$) или оксида меди (C12/c1). Причем CuO образуется в растворе без использования стабилизаторов и дополнительной стадии термической обработки:



По данным РФА (рис. 2б) и микро-дифракции электронов (рис. 3б), в ходе анионообменного осаждения в реакционном растворе сформировался однофазный оксид меди(II) – тенорит.

Как правило, дегидратация гидроксида меди в водных растворах протекает в щелочной среде ($\text{pH} > 12$) при температуре выше

80°C [50–52]. Однако в ходе анионообменного осаждения pH составляло 6–7, а температура не превышала 60°C . По нашему мнению, процесс дегидратации первоначально образовавшегося гидроксида меди протекает на поверхности зерна анионита через образование поверхностных гидросокомплексов меди [49].

Согласно данным ПЭМ (рис. 3а), полученный образец НЧ CuO представляет собой агломераты вытянутой формы длиной $85 \pm 3 \text{ нм}$ и толщиной $15.1 \pm 0.3 \text{ нм}$, которые, вероятно, состоят из частиц меньшего размера. Распределение наночастиц CuO по размерам (рис. 3в, 3г) подчиняется логнормальному закону, что указывает на их возможную агломерацию.

Получение гибридных НЧ $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ и CuO/Au . Существуют два основных подхода к синтезу золотосодержащих нанокомпози- тов. В соответствии с первым, сначала получают нанокластеры золота, например путем восстановления золотохлористово-дородной кислоты борогидридом [53] или цитратом натрия [54]. После смешения полученных кластеров с зо-лем поверхностно модифицированных ядер происходит самосборка частиц типа “ядро–сателлит”. Для модификации ядер используют, в частности, полиэтиленимин (PEI) [55, 56], соединения меркаптанов или кремнезем с привитыми аминогруппами (APTMS) [57, 58].

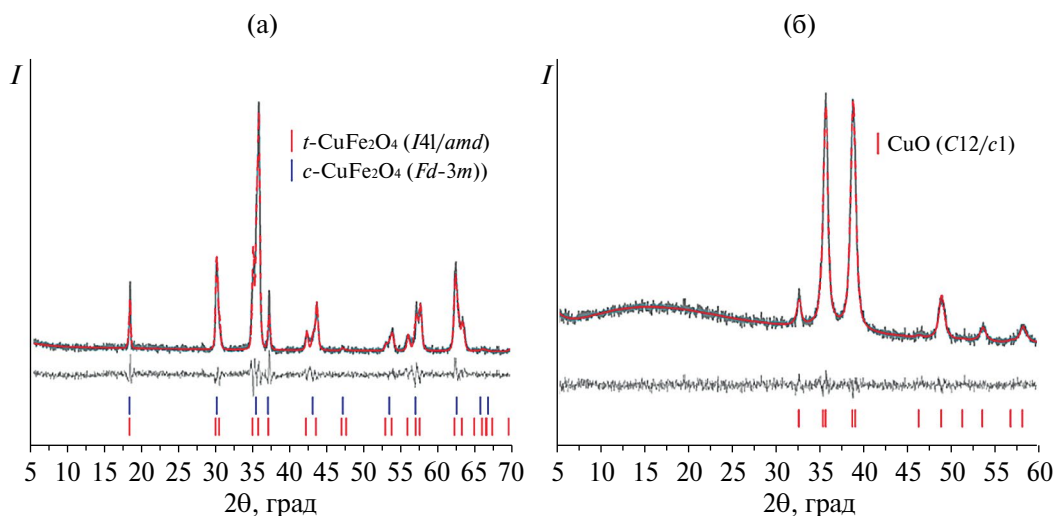


Рис. 2. Рентгенограммы НЧ CuFe_2O_4 (а) и CuO (б) (черные линии), результаты уточнения профиля по методу Ритвельда (красные линии) и разностная кривая (светло-серые линии).

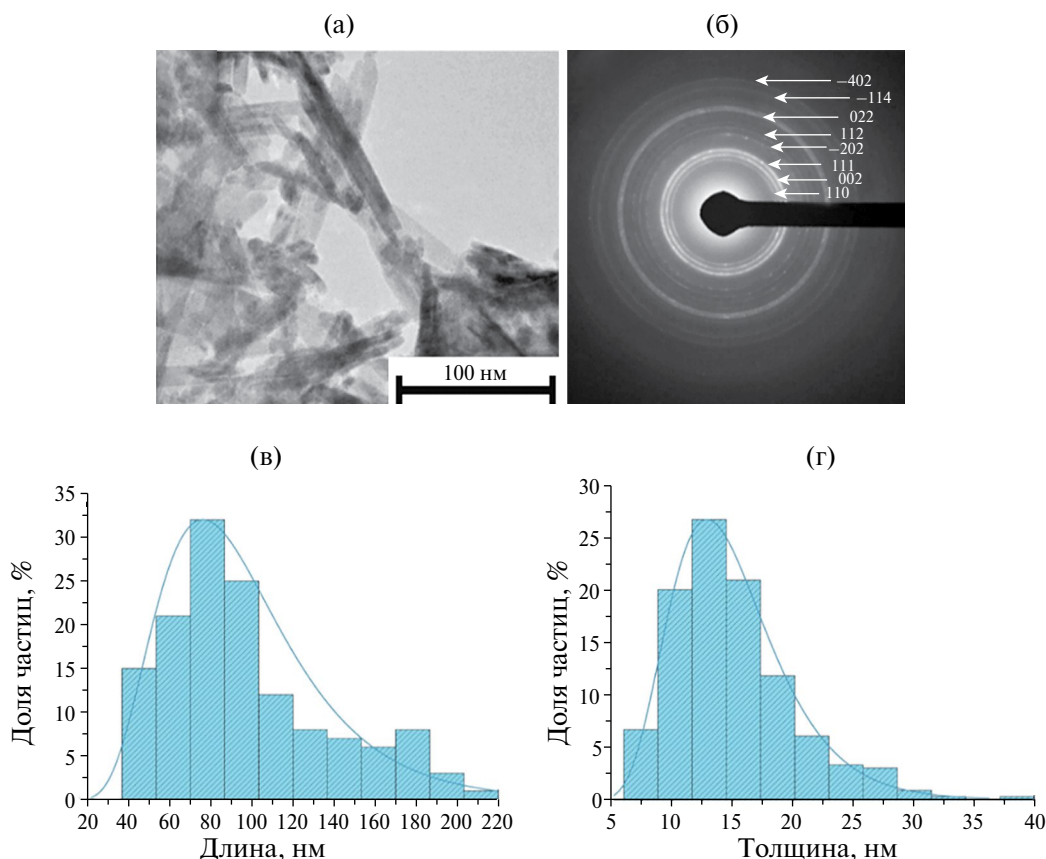
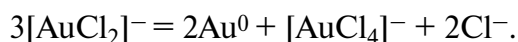


Рис. 3. ПЭМ-изображение (а), электронная микродифракция (б), а также диаграммы распределения НЧ CuO по длине (в) и по толщине (г).

В другом подходе восстановление золота происходит непосредственно на поверхности ядер. В этом случае поверхность модифицируют бифункциональными лигандами: цитратом [59], дитиоянтарной кислотой [5], метионином [60]. Бифункциональный лиганд должен обладать сродством как к поверхности ядра, так и золота. Восстановителем при таком подходе может выступать как само соединение-якорь, вводимое в избытке, так и добавленный восстановитель (аскорбиновая кислота [61], гидроксилмин [62]). Зачастую золото восстанавливается не на поверхности, а в объеме раствора с образованием отдельных крупных (50–80 нм) частиц. Для предотвращения такого “паразитного” восстановления требуется тщательный подбор восстановителя, модификатора и стабилизатора. Этот подход, успешно примененный нами ранее для синтеза гибридных частиц $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ и $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ [63–65], использован и в данной работе.

Модификацию поверхности наночастиц феррита и оксида меди осуществляли молекулами серосодержащей аминокислоты — L-метионина (Met), способными связать, а затем и восстановить золотосодержащие ионы.

Механизм восстановления золота из HAuCl_4 метионином довольно сложен. Процесс протекает в несколько стадий. На первой стадии аминокислота быстро связывается как бидентатный S- и N-донорный лиганд с ионом $[\text{AuCl}_4]^-$, образуя промежуточный комплекс $[\text{AuCl}_2(\text{Met})]^+$. На второй стадии промежуточный продукт реагирует со второй молекулой метионина, в результате чего золото восстанавливается до $[\text{AuCl}_2]^-$, и образуется сульфоксид метионина $\text{S}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{COOH}$. $[\text{AuCl}_2]^-$ затем быстро диспропорционирует, образуя $[\text{AuCl}_4]^-$ и металлическое золото [66–69]:



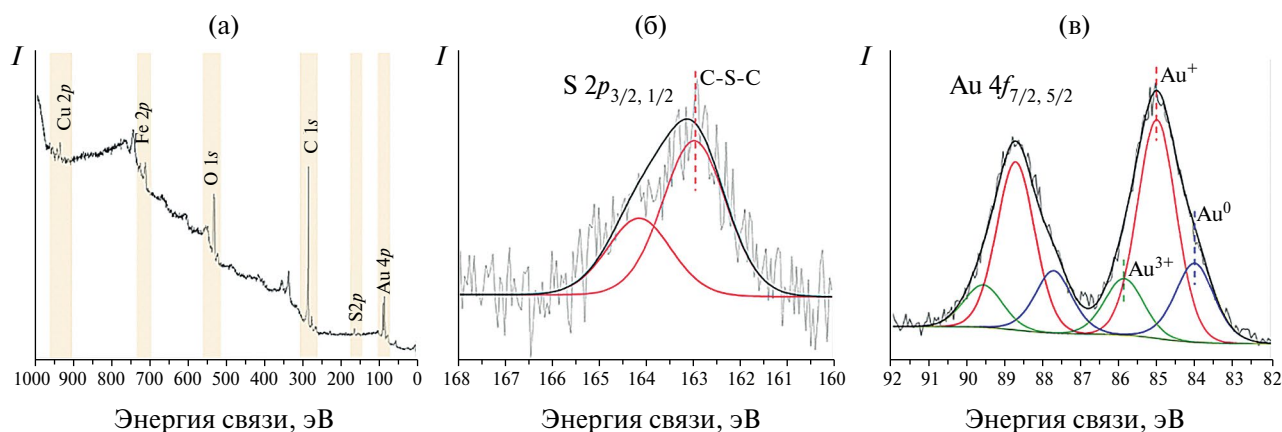


Рис. 4. Обзорный РФЭ-спектр (а), РФЭ-спектры S 2p (б) и Au 4f (в) НЧ CuFe₂O₄/Au.

Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (рис. 4а), на поверхности полученных гибридных наночастиц присутствует золото.

Спектр S 2p (рис. 4б) представлен дублетом с энергией связи S 2p_{3/2} 162.6 эВ и S 2p_{1/2} 164.1 эВ, который можно отнести к тиоэфирной группе C-S-C исходного метионина [63, 64, 66]. Сульфоксид метионина в спектрах не наблюдается, вероятно, по причине его низкой концентрации или десорбции с поверхности в ходе пробоподготовки.

Спектр Au 4f (рис. 4в) можно разложить с использованием трех компонент: первый дублет с энергиями связи Au 4f_{7/2} 84.0 эВ и Au 4f_{5/2} 87.7 эВ соответствует металлическому Au (22.7%); второй дублет с энергиями связи Au 4f_{7/2} 84.9 эВ и Au 4f_{5/2} 88.7 эВ обусловлен наличием на поверхности Au⁺ (61.4%); третий дублет Au 4f_{7/2} 85.6 эВ и Au 4f_{5/2} 89.6 эВ может быть отнесен к Au³⁺ (15.0%). Наличие в спектрах ионов Au⁺ и Au³⁺ подтверждает приведенный выше механизм восстановления золота метионином.

На рис. 5 показаны микрофотографии полученных гибридных наночастиц CuFe₂O₄/Au (рис. 5а) и CuO/Au (рис. 5в, д). На поверхности оксидов хорошо заметны имеющие более высокий контраст нанокластеры золота, что подтверждается электронным микрофракционным анализом (рис. 5б, г, е), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (рис. 6а, б) и рентгенофазовым анализом (рис. 7)

Следует отметить, что плотность покрытия частиц CuFe₂O₄ и CuO нанокластерами золота довольно высока и практически одинакова для всех образцов (около 10 кластеров на 400 нм² поверхности оксидной наночастицы), а осаждение золота не влияет на структуру, стехиометрию и морфологию исходных частиц. Размер золотых кластеров на частицах CuO/Au и CuFe₂O₄/Au составил 2.4 ± 0.3 нм и 1.9 ± 0.2 нм соответственно. В работе [39] также получали гибридный материал CuO/Au, однако плотность покрытия поверхности золотом была очень низкой (~1 частица на 10 000 нм²), а размеры наночастиц золота варьировались от 7 до 20 нм. Достигнутая нами высокая плотность покрытия ядер нанокластерами золота, по всей видимости, объясняется положительным значением дзета-потенциала полученных с использованием анионообменного осаждения оксидных ядер (14 ± 2 мВ для CuFe₂O₄, 29 ± 2 мВ для CuO, что обеспечивает высокую степень адсорбции AuCl₄ и соли метионина (pH 12) на поверхности ядер и способствует последующему восстановлению золота.

Полученные наноматериалы обладают значительной удельной поверхностью и низкой стоимостью вследствие небольших размеров кластеров золота на поверхности (~2 нм), что делает их привлекательными для каталитических и биомедицинских применений. Кроме того, свойства полученных нанокмпозитов можно варьировать в зави-

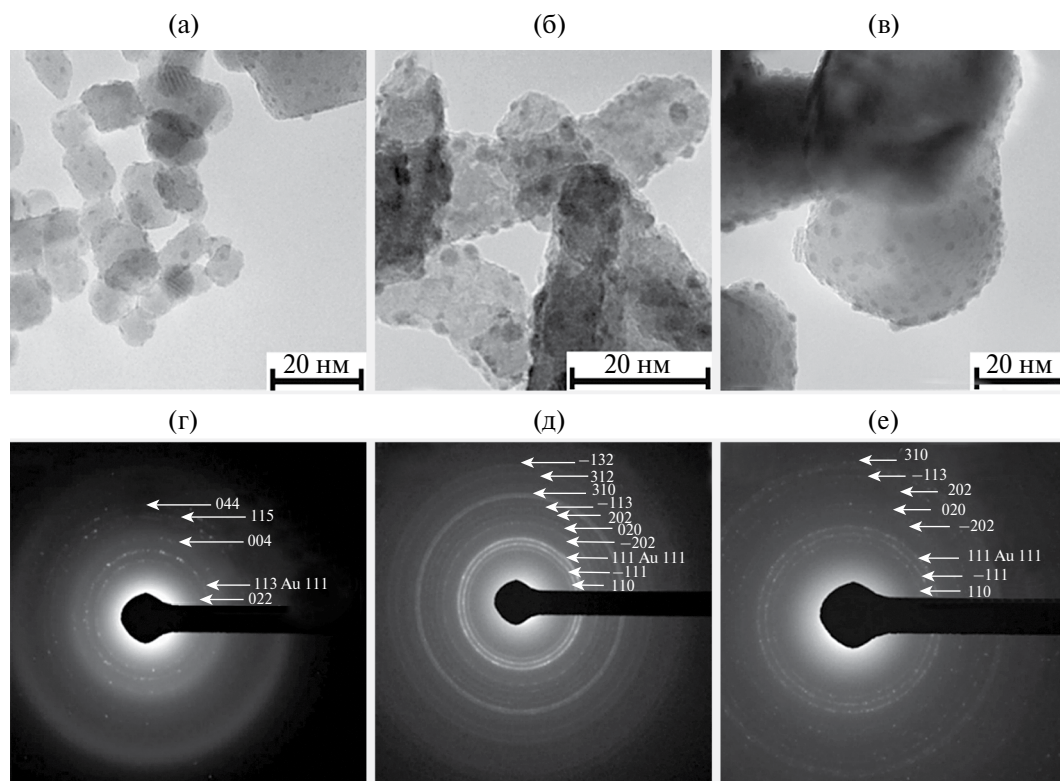


Рис. 5. ПЭМ-изображения (а, в, д) и картины микроdifракции электронов (б, г, е) НЧ $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ (а, б) и CuO/Au без прокаливания CuO (в, г) и после прокаливания CuO (д, е).

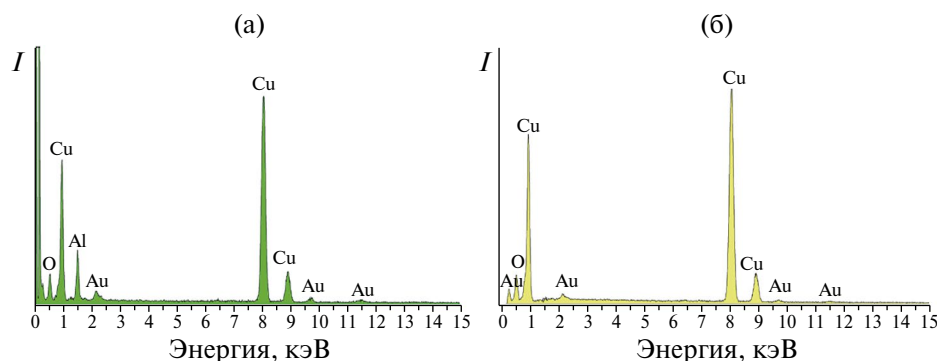


Рис. 6. ЭДРС НЧ CuO/Au без прокаливания CuO (а) и после прокаливания CuO (б).

симости от природы ядра и размера поверхностных кластеров золота. Например, в случае использования магнитных ядер такой катализатор можно легко отделить с помощью внешнего магнитного поля.

Биотестирование гибридных наночастиц $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ и CuO/Au . В связи с возможностью потенциального применения полученных гибридных материалов в биологии и медицине важным вопросом остается проблема их биосовместимости. Размер получаемых наночастиц является существенным фак-

тором, влияющим на токсичность наноматериалов [70]. Частицы меньшего размера обладают большей площадью поверхности, более высокой поверхностной активностью, что может привести к их большей токсичности [71]. Токсичность наночастиц может возрастать с увеличением поверхностного положительного заряда вследствие усиления электростатического взаимодействия с клеткой [72, 73].

В качестве тест-систем в наших экспериментах были использованы микроорганиз-

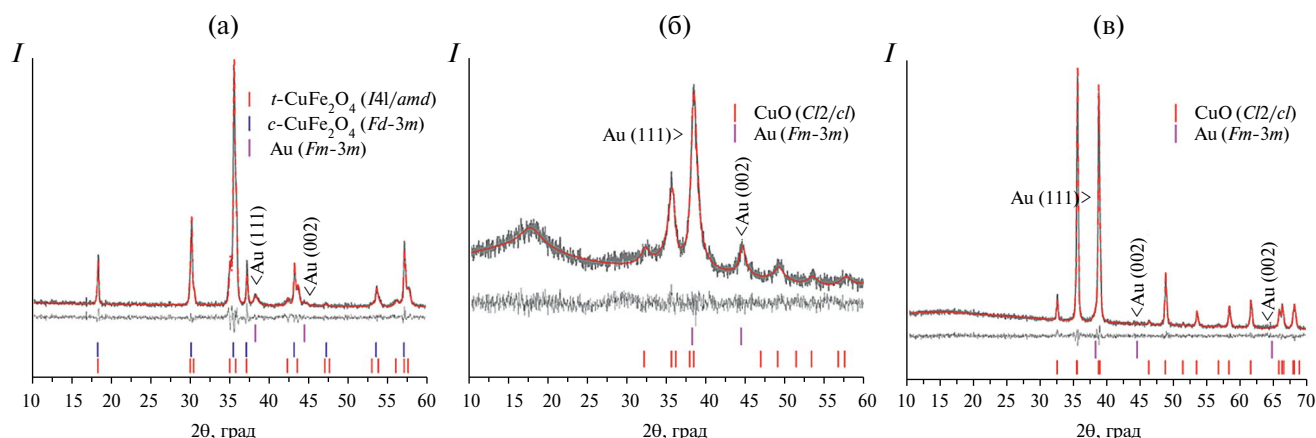


Рис. 7. Рентгенограммы $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ (а) и CuO/Au без прокаливания CuO (б), после прокаливания CuO (в), а также результаты уточнения профиля по методу Ритвельда (красные линии) и разностная кривая (светло-серые линии).

мы — *E. coli* и *B. subtilis*. Биосовместимость полученных наночастиц исследовали методом агаровых лунок, снижая концентрацию наночастиц от лунки к лунке в диапазоне 100–12.5 мг/мл.

Результаты диффузионного теста (рис. 8, 9) показали, что наночастицы оксида меди (II) без золота на поверхности проявляют заметный токсический эффект (*B. subtilis*: 100 мг/мл — 11 ± 2 мм, 50 мг/мл — 9 ± 1 мм, 25 мг/мл — 9 ± 1 мм, 12 мг/мл — 5 ± 1 мм; *E. coli*: 100 мг/мл — 11 ± 1 мм, 50 мг/мл — 10 ± 1 мм, 25 мг/мл — 9 ± 1 мм), что связано с их большой площадью поверхности и высокой реакционной способностью. После термической обработки при 400°C их токсичность резко снижается: отсутствие зоны ингибирования роста *E. coli* во всем концентрационном диапазоне и при концентрации ниже 50 мг/мл для *B. subtilis*, что свя-

зано с укрупнением частиц оксида меди (II) после прокаливания, а также снижением их дзета-потенциала до 11 ± 1 мВ. Наночастицы CuFe_2O_4 продемонстрировали ингибирующий эффект как на *E. coli*, так и на *B. subtilis*, что позволяет потенциально использовать наночастицы CuFe_2O_4 в качестве магнитного антибактериального агента. Наночастицы CuFe_2O_4 и CuO обладают выраженным олигодинамическим действием по отношению к *E. coli* и *B. subtilis* вследствие положительного заряда поверхности НЧ (14 ± 2 мВ для CuFe_2O_4 , 29 ± 2 мВ для CuO , 11 ± 1 мВ для CuO после прокаливания). Наночастицы адсорбируются на отрицательно заряженной поверхности бактерий, что приводит к изменению проницаемости цитоплазматической мембраны, нарушению гомеостаза, трофических и генеративных процессов [74, 75]. Снижение токсичности золотосодержащих

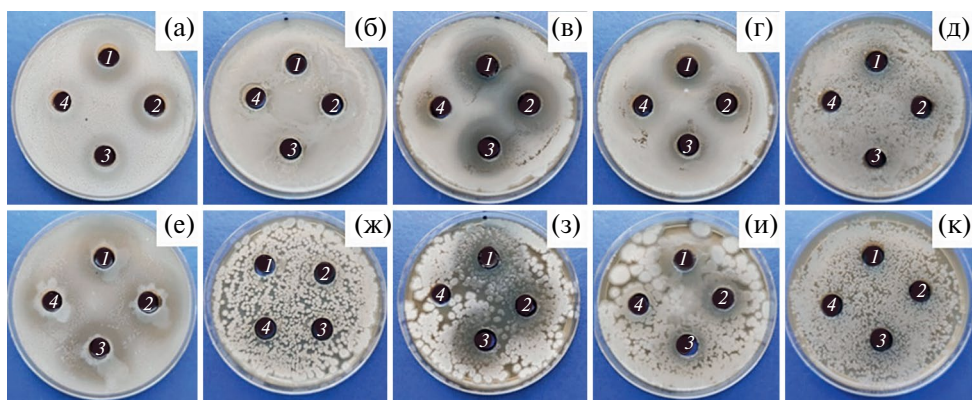


Рис. 8. Зоны ингибирования роста тест-культур *B. subtilis* (а–д) и *E. coli* (е–к) НЧ CuFe_2O_4 (а, е), $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ (б, ж), CuO (в, з), CuO/Au (г, и) и CuO (д, к) после прокаливания: 1 – 100, 2 – 50, 3 – 25, 4 – 12.5 мг/мл.

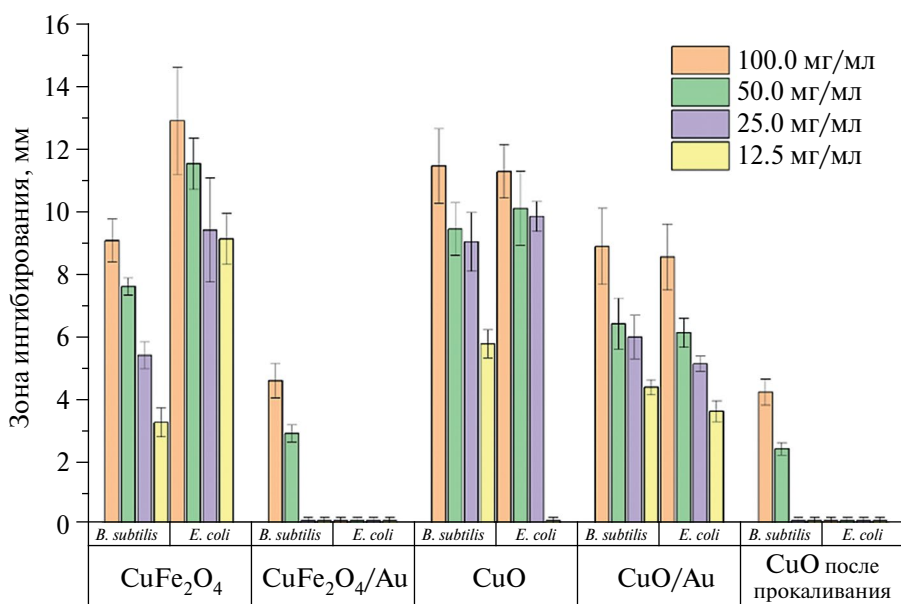


Рис. 9. Антибактериальная активность наночастиц CuFe₂O₄, CuFe₂O₄/Au, CuO, CuO/Au и CuO (после прокаливании) на тест-культурах *B. subtilis* и *E. coli*.

образцов вероятно, объясняется резким снижением дзета-потенциала, вызванным адсорбцией AuCl₄⁻ и восстановлением золота на поверхности наночастиц: 0.7 ± 0.2 мВ для CuFe₂O₄/Au; 5 ± 1 мВ для CuO/Au; 0.5 ± 0.2 мВ CuO_{прокал.}/Au.

Наличие золота на поверхности всех гибридных наночастиц повышает их биосовместимость, на что указывает меньшая зона ингибирования, измеренная после 20 ч инкубации. Это позволяет сделать вывод о потенциальной применимости таких материалов в биомедицине.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подобраны условия получения монофазного феррита меди, содержащего наночастицы с узким распределением по размерам (18.3 ± 0.4 нм), пригодные для использования в качестве магнитных ядер. Предложен метод синтеза оксида меди(II) с использованием сильноосновного анионита АВ-17-8 в ОН-форме, позволяющий без дополнительных стадий отмывки и очистки, а также прокаливании получать однородные по составу и морфологии наночастицы.

Полученные оксидные наночастицы использованы для синтеза гибридных материа-

лов состава CuFe₂O₄/Au и CuO/Au. Установлено, что под действием L-метионина на поверхности феррита и оксида меди (II) формируются нанокластеры золота размером около 2 нм с плотностью покрытия 10 частиц на 400 нм². Все полученные материалы охарактеризованы комплексом физических методов исследования (ПЭМ, ЭДРС, ДРС, РФА, РФЭС).

Исследование биосовместимости синтезированных наноматериалов на тест-организмах *Escherichia coli* и *Bacillus subtilis* показало, что после осаждения золота токсическое действие наночастиц CuFe₂O₄/Au и CuO/Au заметно снижается по сравнению с непокрытыми наночастицами феррита меди и оксида меди(II). Низкая токсичность и подходящие магнитные свойства наночастиц CuFe₂O₄/Au делают их потенциальными кандидатами для применения в магнито-термической терапии.

БЛАГОДАРНОСТЬ

В работе использовано оборудование ИХХТ СО РАН, Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН и Центра коллективного пользования СФУ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Измерение дзета-потенциалов частиц, запись РФЭ-спектров и отработка методики получения фотокаталитически активных наноконкомпозитов полупроводник-золото проводились в рамках проекта Российского научного фонда № 22-13-00321.

Синтез НЧ феррита и оксида меди, а также их изучение методами ПЭМ и РФА проводилось в рамках реализации проекта гос. задания FWES-2021-0014.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sanchez L.M., Alvarez V.A.* Advances in Magnetic Noble Metal/Iron-Based Oxide Hybrid Nanoparticles as Biomedical Devices // *Bioengineering*. 2019. V. 6. P. 75. <https://doi.org/10.3390/bioengineering6030075>
2. *Wang H., Shen J., Li Y., Wei Z., Cao G., Gai Z., Hong K., Banerjee P., Zhou S.* Porous Carbon Protected Magnetite and Silver Hybrid Nanoparticles: Morphological Control, Recyclable Catalysts, and Multicolor Cell Imaging // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2013. V. 5. P. 9446–9453. <https://doi.org/10.1021/am4032532>
3. *Lu L., Hao Q., Lei W., Xia X., Liu P., Sun D., Wang X., Yang X.* Well-Combined Magnetically Separable Hybrid Cobalt Ferrite/Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Catalyst with Superior Performance for Oxygen Reduction Reaction // *Small*. 2015. V. 11. P. 5833–5843. <https://doi.org/10.1002/smll.201502322>
4. *Saire-Saire S., Barbosa E.C.M., Garcia D., Andrade L.H., Garcia-Segura S., Camargo P.H.C., Alarcon H.* Green Synthesis of Au Decorated CoFe₂O₄ Nanoparticles for Catalytic Reduction of 4-nitrophenol and Dimethylphenylsilane Oxidation // *RSC Adv*. 2019. V. 9. P. 22116–22123. <https://doi.org/10.1039/C9RA04222A>
5. *Silvestri A., Mondini S., Mareli S., Prifferi V., Faciola L., Ponti A., Ferretti A.M., Poloto L.* Synthesis of Water Dispersible and Catalytically Active Gold-Decorated Cobalt Ferrite Nanoparticles // *Langmuir*. 2016. V. 32. P. 7117–7126. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b01266>
6. *Efremova M.V., Nalench Y.A., Myrovali E. et al.* Size-Selected Fe₃O₄–Au Hybrid Nanoparticles for Improved Magnetism-Based Theranostics // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2018. V. 9. P. 2684–2699. <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.251>
7. *Yoo D., Lee J.H. et al.* Theranostic Magnetic Nanoparticles // *Acc. Chem. Res.* 2011. V. 44. P. 863–874. <https://doi.org/10.1021/ar200085c>
8. *Reichel V.E., Matuszak J., Bente K. et al.* Magnetite-Arginine Nanoparticles as a Multifunctional Biomedical Tool // *Nanomaterials*. 2020. V. 10. P. 2014. <https://doi.org/10.3390/nano10102014>
9. *Mohapatra S., Rout S.R., Das R.K. et al.* Highly Hydrophilic Luminescent Magnetic Mesoporous Carbon Nanospheres for Controlled Release of Anticancer Drug and Multimodal Imaging // *Langmuir*. 2016. V. 32. P. 1611–1620. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b03898>
10. *Jat S.K., Selvaraj D., Muthiah R. et al.* A Self-Releasing Magnetic Nanomaterial for Sustained Release of Doxorubicin and Its Anticancer Cell Activity // *ChemistrySelect*. 2018. V. 3. P. 13123–13131. <https://doi.org/10.1002/slct.201802766>
11. *Shima, Damodaran P.* Mesoporous Magnetite Nanoclusters as Efficient Nanocarriers for Paclitaxel Delivery // *ChemistrySelect*. 2020. V. 5. P. 9261–9268. <https://doi.org/10.1002/slct.202001102>
12. *Oh Y., Moorthy M.S., Manivasagan P. et al.* Magnetic Hyperthermia And pH-Responsive Effective Drug Delivery to the Sub-Cellular Level of Human Breast Cancer Cells By Modified CoFe₂O₄ Nanoparticles // *Biochimie*. 2017. V. 133. P. 7–19. <https://doi.org/10.1016/j.biochi.2016.11.012>
13. *Mohapatra S., Rout S.R. et al.* Monodisperse Mesoporous Cobalt Ferrite Nanoparticles: Synthesis and Application in Targeted Delivery of Antitumor Drugs // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 9185–9193. <https://doi.org/10.1039/C1JM10732A>
14. *Zhao Z., Huang D., Yin Z. et al.* Magnetite Nanoparticles as Smart Carriers to Manipulate the Cytotoxicity of Anticancer Drugs: Magnetic

- Control and pH-Responsive Release // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. P. 15717–15725. <https://doi.org/10.1039/C2JM31692G>
15. *Ebadi M., Buskaran K., Bullo S. et al.* Synthesis and Cytotoxicity Study of Magnetite Nanoparticles Coated with Polyethylene Glycol and Sorafenib–Zinc/Aluminium Layered Double Hydroxide // *Polymers*. 2020. V. 12. P. 2716. <https://doi.org/10.3390/polym12112716>
16. *Odio O.F., Lartundo-Rojas L., Santiago-Jacinto P., Martínez R., Reguera E.* Sorption of Gold by Naked and Thiol-Capped Magnetite Nanoparticles: An XPS Approach // *J. Phys. Chem. C*. 2014. V. 118. P. 2776–2791. <https://doi.org/10.1021/jp409653t>
17. *Bui T.Q., Ngo H.T.M., Tran H.T.* Surface-Protective Assistance of Ultrasound in Synthesis of Superparamagnetic Magnetite Nanoparticles and in Preparation of Mono-Core Magnetite-Silica Nanocomposites // *J. Sci. Adv. Mater. Devices*. 2018. V. 3. P. 323–330. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2018.07.002>
18. *Nikolić V.N., Vasić M.M., Kisić D.* Observation of c-CuFe₂O₄ Nanoparticles of the Same Crystallite Size in Different Nanocomposite Materials: The Influence of Fe³⁺ Cations // *J. Solid State Chem.* 2019. V. 275. P. 187–196. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.04.007>
19. *Ponhan W., Maensiri S.* Fabrication and Magnetic Properties of Electrospun Copper Ferrite (CuFe₂O₄) Nanofibers // *Solid State Sci.* 2009. V. 11. P. 479–484. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2008.06.019>
20. *Xiao Z., Jin S., Wang X. et al.* Preparation, Structure and Catalytic Properties of Magnetically Separable Cu-Fe Catalysts for Glycerol Hydrogenolysis // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. P. 16598. <https://doi.org/10.1039/C2JM32869K>
21. *Teraoka Y., Kagawa S.* Simultaneous Catalytic Removal of NO_x and Diesel Soot Particulates // *Catal. Surv. Jpn.* 1998. V. 2. P. 155–164. <https://doi.org/10.1163/156856700X00246>
22. *Lone S.A., Sanyal P., Das P., Sadhu K.K.* Citrate Stabilized Au-Fe_xO_y Nanocomposites for Variable Exchange Bias, Catalytic Properties and Reversible Interaction with Doxorubicin // *ChemistrySelect*. 2019. V. 4. P. 8237–8245. <https://doi.org/10.1002/slct.201901931>
23. *Félix L.L., Sanz B., Sebastián V. et al.* Gold-Decorated Magnetic Nanoparticles Design for Hyperthermia Applications and as a Potential Platform for Their Surface-Functionalization // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. P. 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-40769-2>
24. *Khan A.U., Ullah S., Yuan Q. et al.* In Situ Fabrication of Au–CoFe₂O₄: An Efficient Catalyst for Soot Oxidation // *Appl. Nanosci.* 2020. V. 10. P. 3901–3910. <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01502-y>
25. *Gao Q., Zhao A., Guo H. et al.* Controlled Synthesis of Au–Fe₃O₄ Hybrid Hollow Spheres with Excellent SERS Activity and Catalytic Properties // *Dalton Trans.* 2014. V. 43. P. 7998–8006. <https://doi.org/10.1039/C4DT00312H>
26. *Xia Q., Ren G., Fu S. et al.* Fabrication of Fe₃O₄@Au Hollow Spheres with Recyclable and Efficient Catalytic Properties // *New J. Chem.* 2015. V. 40. P. 818–824. <https://doi.org/10.1039/C5NJ02436F>
27. *Meng X., Li B., Ren X. et al.* One-Pot Gradient Solvothermal Synthesis of Au–Fe₃O₄ Hybrid Nanoparticles for Magnetically Recyclable Catalytic Applications // *J. Mater. Chem. A*. 2013. V. 1. P. 10513. <https://doi.org/10.1039/C3TA12141K>
28. *Lei J., Liu Y., Wang X., Hu P., Peng X.* Au/CuO Nanosheets Composite for Glucose Sensor and CO Oxidation // *RSC Advances*. 2015. V. 12. P. 9130–9137. <https://doi.org/10.1039/c4ra12697a>
29. *Wang S., Zheng M., Zhang X., Zhuo M. et al.* Flowerlike CuO/Au Nanoparticle Heterostructures for Nonenzymatic Glucose Detection // *ACS Appl. Nano Mater.* 2021. V. 4. P. 5808–5815. <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c00607>
30. *Zhang J., Teo J., Chen X. et al.* A Series of NiM (M = Ru, Rh, and Pd) Bimetallic Catalysts for Effective Lignin Hydrogenolysis in Water // *ACS Catal.* 2014. V. 4. P. 1574–1583. <https://doi.org/10.1021/cs401199f>
31. *Huang C.Y., Chatterjee A., Liu S.B. et al.* Photoluminescence Properties of a Single Tapered CuO Nanowire // *Appl. Surf. Sci.* 2010. V. 256. P. 3688–3692. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.01.007>
32. *Su Y.K., Shen C.M. et al.* Controlled Synthesis of Highly Ordered CuO Nanowire Arrays by

- Template-Based Sol-Gel Route // *Trans. Non-ferrous Met. Soc. China*. 2007. V. 17. P. 783–786. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(07\)60174-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(07)60174-5)
33. Cao M.H., Hu C.W., Wang Y.H. et al. A Controllable Synthetic Route to Cu, Cu₂O, and CuO Nanotubes and Nanorods // *Chem. Commun.* 2003. V. 15. P. 1884–1885. <https://doi.org/10.1039/B304505F>
 34. Anandan S., Wen X., Yang S. Room Temperature Growth of CuO Nanorod Arrays on Copper and Their Application as a Cathode in Dye-Sensitized Solar Cells // *Mater. Chem. Phys.* 2005. V. 93. P. 35–40. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.02.002>
 35. Lian Q., Liu H., Zheng X., Li X., Zhang F., Gao J. Enhanced Peroxidase-Like Activity of CuO/Pt Nanoflowers for Colorimetric and Ultrasensitive Hg²⁺ Detection in Water Sample // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 483. P. 551–561. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.337>
 36. Arya S., Mahajan P., Singh A., Kour R. Comparative Study of CuO, CuO@Ag and CuO@Ag:La Nanoparticles for Their Photosensing Properties // *Mater. Res. Express*. 2019. V. 6. P. 116313. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab49ab>
 37. Steinhauer S., Zhao J., Singh V. et al. Thermal Oxidation of Size-Selected Pd Nanoparticles Supported on CuO Nanowires: The Role of the CuO–Pd Interface // *Chem. Mater.* 2017. V. 29. P. 6153–6160. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b02242>
 38. Guo X., Diao P., Xu D. et al. CuO/Pd Composite Photocathodes for Photoelectrochemical Hydrogen Evolution Reaction // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2014. V. 39. P. 7686–7696. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.03.084>
 39. Zhang X., Yang Y., Que W., Du Y. Synthesis of High Quality CuO Nanoflakes and CuO–Au Nanohybrids for Superior Visible Light Photocatalytic Behavior // *RSC Advances*. 2016. V. 6. P. 81607–81613. <https://doi.org/10.1039/C6RA12281G>
 40. Saikova S., Pavlikov A., Karpov D. et al. Copper Ferrite Nanoparticles Synthesized Using Anion-Exchange Resin: Influence of Synthesis Parameters on the Cubic Phase Stability // *Materials*. 2023. V. 16. P. 2318. <https://doi.org/10.3390/ma16062318>
 41. Saikova S.V., Trofimova T.V., Pavlikov A.Y., Samoilo A.S. Effect of Polysaccharide Additions on the Anion-Exchange Deposition of Cobalt Ferrite Nanoparticles // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 3. P. 291–298. <https://doi.org/10.1134/S0036023620030110>
 42. Ivantsov R., Evsevskaya N., Saikova S. et al. Synthesis and Characterization of Dy₃Fe₅O₁₂ Nanoparticles Fabricated with the Anion Resin Exchange Precipitation Method // *Mater. Sci. Eng. B*. 2017. V. 226. P. 171–176. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.09.016>
 43. Evsevskaya N., Pikurova E., Saikova S.V., Nemtsev I.V. Effect of the Deposition Conditions on the Anion Resin Exchange Precipitation of Indium(III) Hydroxide // *ACS Omega*. 2020. V. 5. P. 4542–4547. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03877>
 44. Trofimova T.V., Saikova S.V., Panteleeva M.V., Pashkov G.L., Bondarenko G.N. Anion-Exchange Synthesis of Copper Ferrite Powders // *Glass Ceram.* 2018. V. 75. P. 74–79. <https://doi.org/10.1007/s10717-018-0032-7>
 45. Saikova S.V., Kirshneva E.A., Panteleeva M.V., Pikurova E.V., Evsevskaya N.P. Production of Gadolinium Iron Garnet by Anion Resin Exchange Precipitation // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 10. P. 1191–1198. <https://doi.org/10.1134/S0036023619100127>
 46. Сайкова С.В., Паиков Г.Л., Пантелеева М.В. Реакционно-ионообменные процессы извлечения цветных металлов и синтеза дисперсных материалов. Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2018. 198 с.
 47. Finch G.I., Sinha A.P.B., Sinha K.P. Crystal Distortion in Ferrite-Manganites // *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 1957. V. 242. P. 28–35. <https://doi.org/10.1098/rspa.1957.0151>
 48. Balagurov A.M., Bobrikov I.A., Maschenko M.S., Sangaa D., Simkin V.G. Structural Phase Transition in CuFe₂O₄ Spinel // *Crystallogr. Rep.* 2013. V. 58. P. 710–717. <https://doi.org/10.1134/S1063774513040044>
 49. Павликов А.Ю., Сайкова С.В., Самойло А.С., Карпов Д.В., Новикова С.А. Синтез наночастиц оксида меди(II) методом анионо-обменного осаждения и получение стабильных гидрозолей на их основе // *Журн.*

- неорган. химии. 2024. № 2. С. 245–257.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X24020121>
50. *Cudennec Y., Lecerf A.* The Transformation of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ into CuO , Revisited // *Solid State Sci.* 2003. V. 5. P. 1471.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2003.09.009>
51. *Singh D.P., Ojha A.K., Srivastava O.N.* Synthesis of Different $\text{Cu}(\text{OH})_2$ and CuO (Nanowires, Rectangles, Seed-, Belt-, and Sheetlike) Nanostructures by Simple Wet Chemical Route // *J. Mater. Chem. C.* 2009. V. 113. P. 3409.
<https://doi.org/10.1021/jp804832g>
52. *Vaseem M., Hong A.R., Kim R.T. et al.* Copper Oxide Quantum Dot Ink for Inkjet-Driven Digitally Controlled High Mobility Field Effect Transistors // *J. Mater. Chem. C.* 2013. V. 1. P. 2112.
<https://doi.org/10.1039/C3TC00869J>
53. *Xie L., Qian W., Yang S., Sun J., Gong T.* A Facile and Green Synthetic Route for Preparation of Heterostructure $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ Nanocomposites // *MATEC Web Conf. EDP Sci.* 2017. V. 88. P. 02001.
<https://doi.org/10.1051/mateconf/20178802001>
54. *Li Z.H., Bai J.H., Zhang X. et al.* Facile Synthesis of Au Nanoparticle-Coated Fe_3O_4 Magnetic Composite Nanospheres and Their Application in SERS Detection of Malachite Green // *Spectrochim. Acta. Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 2020. V. 241. P. 118532.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118532>
55. *Liu X., Yang X., Li K. et al.* $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ Sers Tags-Based Lateral Flow Assay for Simultaneous Detection of Serum Amyloid A and C-Reactive Protein in Unprocessed Blood Sample // *Sens. Actuators B: Chem.* 2020. V. 320. P. 128350.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128350>
56. *Chen Y., Zhang Y., Kou Q. et al.* Enhanced Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol Driven by $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ Magnetic Nanocomposite Interface Engineering: from Facile Preparation to Recyclable Application // *Nanomaterials.* 2018. V. 8. P. 353.
<https://doi.org/10.3390/nano8050353>
57. *Kheradmand E., Poursalehi R., Delavari H.* Optical and Magnetic Properties of Iron-Enriched $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ Magnetoplasmonic Nanostructures // *Appl. Nanosci.* 2020. V. 10. P. 1083–1094.
<https://doi.org/10.1007/s13204-019-01246-4>
58. *Huang W.C., Tsai P.J., Chen Y.C.* Multifunctional $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ Nanoeggs as Photothermal Agents for Selective Killing of Nosocomial and Antibiotic-Resistant Bacteria // *Small.* 2009. V. 5. P. 51–56.
<https://doi.org/10.1002/smll.200801042>
59. *Ghorbani M., Mahmoodzadeh F., Nezhad-Mokhtari P., Hamishehkar H.* A Novel Polymeric Micelle-Decorated $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ Core–Shell Nanoparticle For pH and Reduction-Responsive Intracellular Co-Delivery of Doxorubicin and 6-Mercaptopurine // *New J. Chem.* 2018. V. 42. P. 18038–18049.
<https://doi.org/10.1039/C8NJ03310B>
60. *Mikalauskaitė A., Kondrotas R., Niaura G., Jagminas A.* Gold-Coated Cobalt Ferrite Nanoparticles via Methionine-Induced Reduction // *J. Phys. Chem. C.* 2015. V. 119. P. 17398–17407.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b03528>
61. *Jagminas A., Mažeika K., Kondrotas R. et al.* Functionalization of Cobalt Ferrite Nanoparticles by a Vitamin C-Assisted Covering with Gold // *Nanomater. Nanotechnol.* 2014. V. 4. P. 11.
<https://doi.org/10.5772/584>
62. *Zeng J., Gong M., Wang D. et al.* Direct Synthesis of Water-Dispersible Magnetic/Plasmonic Heteronanostructures for Multimodality Biomedical Imaging // *Nano Lett.* 2019. V. 19. P. 3011–3018.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b00171>
63. *Saikova S., Pavlikov A., Trofimova T. et al.* Hybrid Nanoparticles Based on Cobalt Ferrite and Gold: Preparation and Characterization // *Metals.* 2021. V. 11. P. 705.
<https://doi.org/10.3390/met11050705>
64. *Saykova D., Saikova S., Mikhlin, Y., Panteleeva M., Ivantsov R., Belova E.* Synthesis and Characterization of Core–Shell Magnetic Nanoparticles $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ // *Metals.* 2020. V. 10. P. 1075.
<https://doi.org/10.3390/met10081075>
65. *Сайкова С.В., Немкова Д.И., Пикурова Е.В., Самойло А.С.* Применение анионообменного осаждения для получения нанопорошка феррита никеля, модифицированного плазмонными частицами // *Журн. неорган. химии.* 2023. Т. 68. № 8. С. 1011–1020.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X23600160>
66. *Kim G., Weiss S.J., Levine R.L.* Methionine Oxidation and Reduction in Proteins // *Biochim. Biophys. Acta.* 2014. V. 1840. P. 901–905.
<https://doi.org/10.1016/j.bbagen.2013.04.038>
67. *Glišić B.Đ., Djuran M.I., Stanić Z.D. et al.* Oxidation of Methionine Residue in Gly-Met Dipeptide Induced by $[\text{Au}(\text{En})\text{Cl}_2]^+$ and Influence of

- the Chelated Ligand on the Rate of this Redox Process // *Gold Bull.* 2014. V. 47. P. 33–40.
<https://doi.org/10.1007/s13404-013-0108-7>
68. *Vujačić A.V., Savić J.Z., Sovilj S.P. et al.* Mechanism of Complex Formation Between $[\text{AuCl}_4]^-$ and L-Methionine // *Polyhedron.* 2009. V. 28. № 3. P. 539–599.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2008.11.045>
69. *Natile G., Bordignon E., Cattalini L.* Chloroauric Acid as Oxidant Stereospecific Oxidation of Methionine to Methionine Sulfoxide // *Inorg. Chem.* 1976. V. 15. № 1. P. 246–248.
<https://doi.org/10.1021/ic50155a054>
70. *Miao C., Jia P., Luo C. et al.* The Size-Dependent in vivo Toxicity of Amorphous Silica Nanoparticles: A Systematic Review // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2024. V. 271. P. 115910.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2023.115910>
71. *Dong X., Wu Z., Li X., Xiao L., Yang M. et al.* The Size-dependent Cytotoxicity of Amorphous Silica Nanoparticles: A Systematic Review of in vitro Studies // *Int. J. Nanomed.* 2020. V. 15. P. 9089–9113.
<https://doi.org/10.2147/IJN.S276105>
72. *Huang Y.-W., Cambre M., Lee H.-J.* The Toxicity of Nanoparticles Depends on Multiple Molecular and Physicochemical Mechanisms // *Int. J. Mol. Sci.* 2017. V. 18. P. 2702.
<https://doi.org/10.3390/ijms18122702>
73. *Baek M., Kim M.K., Cho H.J. et al.* Factors Influencing the Cytotoxicity of Zinc Oxide Nanoparticles: Particle Size and Surface Charge // *J. Phys. Conf. Ser.* 2011. V. 304. P. 012044.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/304/1/012044>
74. *Salleh A., Naomi R., Utami N.D., Mohammad A.W., Mahmoudi E., Mustafa N., Fauzi M.B.* The Potential of Silver Nanoparticles for Antiviral and Antibacterial Applications: A Mechanism of Action // *Nanomaterials.* 2020. V. 10. P. 1566.
<https://doi.org/10.3390/nano10081566>
75. *Kędziora A., Speruda M., Krzyżewska E., Rybka J., Łukowiak A., Bugla-Płoskońska G.* Similarities and Differences between Silver Ions and Silver in Nanoforms as Antibacterial Agents // *Int. J. Mol. Sci.* 2018. V. 19. P. 444.
<https://doi.org/10.3390/ijms19020444>