

На правах рукописи



ДЗЕРАНОВ АРТУР АЛЬБЕРТОВИЧ
рН-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ МАГНИТНЫЕ МЕЗОПОРИСТЫЕ СОРБЕНТЫ
ЦИПРОФЛОКСАЦИНА

Научная специальность

1.4.4. - Физическая химия (химические науки)

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Черноголовка 2025 г.

Работа выполнена на кафедре 903 «Перспективные материалы и технологии аэрокосмического назначения» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» и в лаборатории металлополимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук».

Научный руководитель **Кыдралиева Камиля Асылбековна**
доктор химических наук, доцент

Официальные
оппоненты: **Дементьева Ольга Вадимовна**
доктор химических наук, доцент, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, главный научный сотрудник

Скорик Юрий Андреевич
кандидат химических наук, доцент, Филиал федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» - Институт высокомолекулярных соединений, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией природных полимеров

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет»

Защита диссертации состоится «17» декабря 2025 года в 10.30 на заседании диссертационного совета Д.24.1.108.01 при ФГБУН Федеральном исследовательском центре проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук по адресу: проспект акад. Семенова, д.1, г. Черноголовка, Московская обл., 142432. Ваш отзыв на автореферат в двух экземплярах, заверенный печатью, просим выслать по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, проспект акад. Семенова, д.1. С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФИЦ ПХФ и МХ РАН и на сайте www.icp.ac.ru

Автореферат разослан «___» _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



доктор химических наук Г.И. Джардималиева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Мезопористые нанокompозиты на основе наночастиц оксидов железа вызывают повышенный интерес для биомедицинских исследований, в частности, в качестве средств доставки лекарств, биосенсоров, ферроптоз-индуцирующих агентов и др. благодаря возможности получения на их основе так называемых стимул-чувствительных систем, обладающих контролируемым и пролонгируемым действием. К таким соединениям относятся системы, которые могут вызывать гипертермию в результате воздействия внешнего магнитного поля, запускать окислительно-восстановительные реакции при воспалительных процессах за счет выделяемого H_2O_2 , перезаряжать поверхность наночастиц, реагируя на изменение pH и т.д.

Использование структур за счет pH-чувствительных слоев полиэлектролитов, способных протонироваться/депротонироваться, к которым относят большое число неорганических молекул и биомолекул, позволяет направленно создавать умные биоматериалы с адаптивными полиэлектролитными интерфейсами, чувствительными к ионной силе, pH раствора и др. факторам окружающей среды. В этой связи перспективным является получение поверхностно-модифицированных нанокompозитов на основе наночастиц магнетита и интерполиэлектролитных комплексов разноразряженных гуминовых кислот (ГК) и аминорганосилоксанов, образующих сложную архитектуру пор и обеспечивающими управляемое высвобождение целевых препаратов. Перспективность использования полифункциональных гуминовых кислот обусловлена известной собственной биологической активностью, например, их способностью к подавлению антибиотикорезистентности, обусловленной секрецией β -лактамаз. В контексте терапии заболеваний, вызванных инфекциями, в том числе COVID-19, актуальным является получение стимул-чувствительных систем с антибактериальной активностью, что предопределило исследование сорбционного потенциала нанокompозитов к ципрофлоксацину (ЦИП) для повышения его терапевтической эффективности и снижения риска развития резистентности.

Степень разработанности. Совокупность имеющихся на сегодняшний день результатов по разработке нанокompозитов путем модификации поверхностей неорганических наночастиц, включая оксиды кремния и железа, свидетельствует о разработанности темы, на что указывают проходящие успешные их доклинические испытания в виде конъюгатов с биологически активными и лекарственными веществами для разных биомедицинских целей. Несмотря на несомненные успехи, достигнутые в области получения химически модифицированных наночастиц оксидов металлов, вопросы математического моделирования поверхности и формирования контролируемого сорбционного слоя также остаются актуальными. В контексте цели настоящего исследования имеются отдельные сведения об использовании модифицированных наночастиц магнетита катионным или анионным полиэлектролитами для связывания с амфотерным соединением – ципрофлоксацином. Вместе с тем, изучение разноразряженных интерполиэлектролитных нанокompозитов в качестве функциональных матриц представляет простор для управления свойствами этих соединений и получения стимул-чувствительных систем. Кроме того, в литературе открытым остается вопрос контроля высвобождения препарата в условиях изменчивой среды организма.

Цели и задачи диссертационной работы

Цель работы состояла в установлении физико-химических закономерностей сорбции/десорбции ципрофлоксацина (модельного амфотерного лекарственного препарата) магнитными мезопористыми нанокompозитами и оценке перспектив

практического применения получаемых соединений. В качестве магнитных мезопористых нанокомпозитов в настоящей работе получены и проведен сравнительный анализ наночастиц магнетита, иммобилизованных на поверхности или инкапсулированных в мезопористую матрицу интерполиэлектролитных комплексов (ИПЭК) разнозаряженных гуминовых кислот и аминоорганосилоксанов (неорганического сополимера тетраэтоксисилана, ТЭОС и 3-аминопропилтриэтоксисилана, АПТЭС).

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Оптимизация условий получения и характеристика мезопористой матрицы на основе ТЭОС и АПТЭС по показателям выхода продукта и дзета-потенциала поверхности с использованием многофакторного анализа;
2. Получение нанокомпозитов на основе наночастиц магнетита, аминоорганосилоксанов (R_1) и гуминовых кислот (R_2) различными методами: послойная сборка структур ядро-оболочка ($M-R_1R_2$) и *in situ nascendi* (R_1R_2-M) и их характеристика;
3. Исследование сорбционных свойств, определение кинетических параметров и механизмов сорбции нанокомпозитов при разных значениях pH в отношении ципрофлоксацина;
4. Исследование кинетики высвобождения ципрофлоксацина из нанокомпозитов в физиологически релевантных условиях (pH биологических сред организма, буферные растворы, 0,9 % NaCl);
5. Анализ антибактериальной активности нанокомпозитов ($M-R_1R_2$) по отношению к бактериям *Escherichia coli*;
6. Исследование окислительно-восстановительных свойств нанокомпозитов (R_1R_2-M): деградация ципрофлоксацина в реакции Фентона, анализ Fe^{3+}/Fe^{2+} , образование активных форм кислорода.

Научная новизна

1. Установлена взаимосвязь между фазовым составом, морфологией и площадью поверхности наночастиц на основе оксидов железа, синтезированных методом *in situ nascendi* путем их формирования из образующихся комплексов ионов железа с ИПЭК аминоорганосилоксанов и ГК и проокислительными свойствами нанокомпозитов.
2. Установлены корреляции между составом и архитектурой нанокомпозитов и скоростью сорбции и высвобождения ЦИП из полученных сорбентов при различных pH среды.
3. Показано, что направленная модификация и темплатный синтез наночастиц магнетита в мезопористой матрице интерполиэлектролитных комплексов аминоорганосилоксанов и гуминовых кислот позволяет создать нетоксичные pH-чувствительные нанокомпозиты в качестве носителей ципрофлоксацина.
4. Оценка деградации ципрофлоксацина в реакции Фентона наночастицами магнетита, иммобилизованных на поверхности мезопористой матрицы ИПЭК аминоорганосилоксанов и гуминовых кислот, показала высокую каталитическую активность нанокомпозитов.

Положения, выносимые на защиту

1. Значимым параметром синтеза аминоорганосилоксановой матрицы с целевым дзета потенциалом является соотношение прекурсоров (ТЭОС/АПТЭС).
2. Формирование наночастиц магнетита на поверхности мезопористой матрицы приводит к изменению его фазового состава, морфологии, текстурных и магнитных параметров.

3. рН-чувствительность нанокompозитов к сорбции и высвобождению ЦИП, в том числе пролонгированному, проявляется для структур ядро-оболочка с поверхностными гуминовыми кислотами вследствие электростатических взаимодействий нанокompозитов с ЦИП.

4. Результаты анализа каталитической активности нанокompозита с иммобилизованными наночастицами магнетита (*in statu nascendi*) при деградации ЦИП в реакции Фентона.

Теоретическая и практическая значимость. Теоретическая значимость результатов работы состоит в обосновании физико-химических принципов формирования мезопористых поверхностно-модифицированных нанокompозитов регулируемой структуры (архитектуры) путем варьирования и контроля соотношения прекурсоров, условий реакции (температура, тип прекурсоров) с использованием наночастиц магнетита и интерполиэлектrolитных комплексов аминокорганосилоксанов и гуминовых кислот для связывания лекарственных препаратов. Варьирование структуры магнитных мезопористых нанокompозитов путем направленной модификации и темплатному синтезу наночастиц магнетита в мезопористой матрице интерполиэлектrolитных комплексов аминокорганосилоксанов и гуминовых кислот позволяет получать стимул-чувствительные системы различного механизма действия. Полученные в работе нанокompозиты, а также способы их синтеза представляют интерес в качестве основы для создания биологически активных препаратов с адаптивными покрытиями, например, стимул-чувствительных соединений, обладающих антибактериальными свойствами, ферроптоз-индуцирующих систем.

Степень достоверности и апробация работы. Достоверность полученных в работе данных обеспечивается использованием комплекса современных независимых физико-химических и биологических методов анализа. Основные положения и выводы диссертации представлены в форме устных или стендовых докладов на международных и всероссийских научно-практических конференциях: международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, 2021, 2024), всероссийской школы молодых ученых «Научные школы большой химической физики» (Черноголовка, 2021), международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2022» (Суздаль, 2022), седьмой международной конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» (Москва, 2023), всероссийской конференции «Поверхностные явления в дисперсных системах» (Москва, 2023), научной конференции-школы «Искусственный интеллект в химии и материаловедении» (Москва, 2023), молодежной конференции с международным участием "Биохимическая физика" (Москва, 2024).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 8 статей в высокорейтинговых журналах, рекомендованных ВАК РФ для защиты кандидатских диссертаций и индексируемых в базах данных Web of Science, RSCI и Scopus, а также 12 тезисов докладов в материалах конференций всероссийского и международного уровней.

Личный вклад автора в диссертационную работу состоит в постановке задач, сборе, анализе и систематизации данных о магнитных нанокompозитах, синтезе и их физико-химическом анализе (спектроскопические, сорбционные и электрокинетические методы), обработке и систематизации полученных экспериментальных данных, формулировании выводов и заключения диссертационной работы, написании статей.

Основное содержание работы

Введение содержит обоснование актуальности темы, сформулированные цель и задачи исследования, раскрытие степени новизны, основные положения и описание практической и теоретической значимости полученных результатов.

Глава 1. Обзор литературы

Проведен анализ данных литературы по составу, структуре и свойствам магнитных мезопористых нанокомпози́тов, в качестве компонентов которых используются магнитные наночастицы, производные диоксида кремния, гуминовые кислоты. Особое внимание уделено влиянию условий синтеза магнитных наночастиц и производных диоксида кремния на физико-химические и биологические свойства. Приведен обзор существующих систем доставки лекарств, чувствительных к факторам окружающей среды, в частности, к изменению pH и окислительно-восстановительным процессам.

Глава 2. Методология и методы исследования

В качестве объектов исследования для получения нанокомпози́тов выбраны наночастицы магнетита и производные диоксида кремния, а также природные высокомолекулярные соединения – гуминовые кислоты. Для получения нанокомпози́тов различной структуры использованы два подхода: 1) получение систем со структурой ядро-оболочка путем последовательного нанесения полиэлектролитов на поверхность наночастиц (НЧ) магнетита (М) – тетраэтоксисилана, 3-аминопропилтриэтоксисилана (ТА) и гуминовых кислот (ГК) в качестве поверхностных функциональных компонентов (R_1 и R_2 соответственно), способных изменять заряд поверхности при различных значениях pH ($M-R_1R_2$); 2) получение наночастиц магнетита *in statu nascendi* в предсинтезированной мезопористой аминоорганосилоксановой матрице, модифицированной ГК (R_1R_2-M). Порядок в наименовании образцов указывает на порядок внесения компонентов в процессе синтеза. pH-Чувствительность указанных мезопористых наносистем исследована при связывании и высвобождении ципрофлоксацина (ЦИП), модельного амфотерного препарата, с целью оценки перспектив потенциального использования в системах доставки лекарств в различные биологические среды.

Фазовый состав и микроструктуру образцов нанокомпози́тов изучали с использованием методов рентгенофазового анализа (РФА) в геометрии Брэгга-Брентано с использованием дифрактометра Thermo Fisher Scientific ARL X'TRA (излучение $CuK\alpha_1$, $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$) и мёссбауэровской спектроскопии (кафедра радиохимии МГУ, к.х.н Панкратов Д.А.; MS1104EM, Кордон, Ростов-на Дону; 57Co/Rh, Циклотрон, Обнинск) при 296 ± 3 и $77,7 \pm 0,3 \text{ K}$. Идентификацию функциональных групп проводили на ИК спектрометре ALPNA (Bruker Optik GmbH). Морфологию нанокомпози́тов исследовали методами СЭМ (Sigma 500 VP FE-SEM, Carl Zeiss, Германия) и ПЭМ (Tecnai G2-20, FEI Company, Хиллсборо, США). Магнитные свойства изучали с использованием вибрационного магнитометра (Oxford Instruments Vibrating Sample Magnetometer). Удельную поверхность и характеристики пористой структуры частиц определяли методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота на сорбтометре Сорбтометр-М (Катакон, Россия). Дзета-потенциалы НЧ определяли методом электрофоретического рассеяния света с помощью анализатора частиц NanoZS (Malvern Panalytical Ltd.). Равновесные концентрации ЦИП в экспериментах по сорбции, высвобождению и деградации определяли с помощью УФ-видимой спектроскопии (Agilent Technologies Cary Series UV-Vis-NIR). Равновесные концентрации Fe^{3+} и Fe^{2+} определяли комплексонометрическими методами с использованием KSCN и о-фенантролина в экспериментах по деградации ЦИП. Биологическую активность исследовали по отношению к *Escherichia coli* (ЛЭТАП МГУ, д.б.н. Терехова В.А.) и *Photobacterium phosphoreum* (ФИЦ КНЦ СО РАН, д.ф.-м.н. Кудряшева Н.С.).

Глава 3. Результаты и их обсуждение

3.1. Получение мезопористой аминоорганосилоановой матрицы золь-гель методом: многофакторный анализ методом планирования эксперимента. Для получения катионного полиэлектролита на основе органосилоксанов проводили подбор условий золь-гель синтеза с целью получения неорганического сополимера ТЭОС и АПТЭС (ТА) с высокими значениями выхода продукта (Y1) и дзета-потенциала наночастиц (Y2). Оптимизацию условий синтеза сополимеров проводили методом планирования эксперимента, где в качестве потенциально значимых факторов определены: А – температура реакции (20, 30, 40, 50 и 60 °C), В – время реакции (1, 3, 6, 18 и 24 ч) и С – мольное соотношение (АПТЭС/ТЭОС: 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 мас.%). Совпадение экспериментальных значений (рис. 1) с модельными указывает на адекватность выбранной модели.

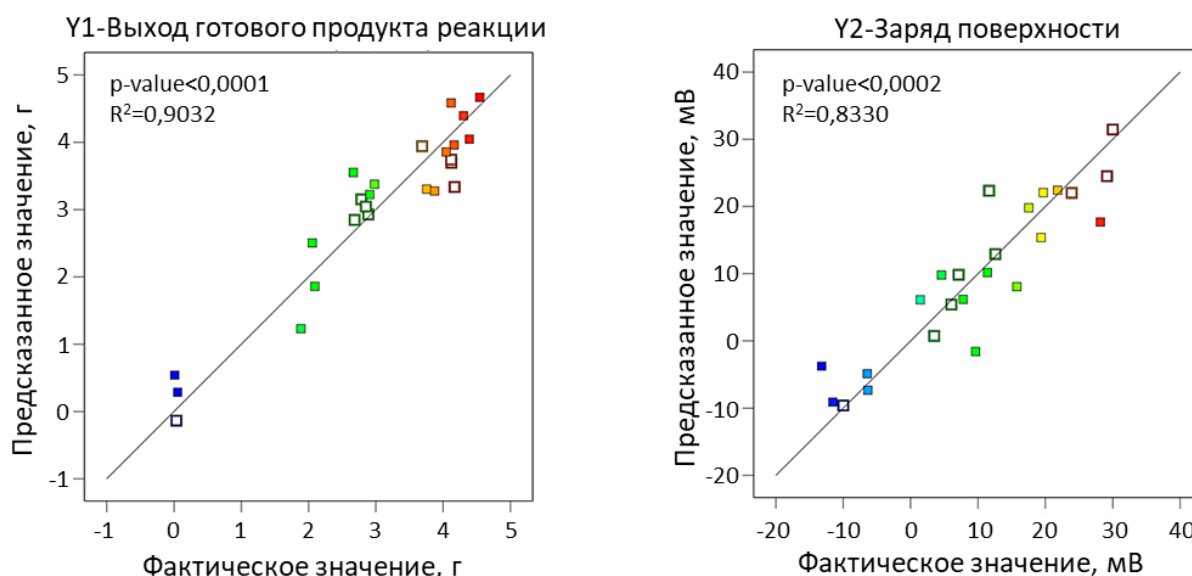


Рисунок 1 – Экспериментальные и предсказанные моделью значения выхода продукта и дзета-потенциала образцов ТА

$$Y1 = 4,3 - 0,1391A + 0,154B - 1,07C - 0,2555AB - 0,3419AC + 0,3625BC - 0,4711A^2 + 0,3638B^2 - 2,52C^2 \quad (p\text{-value} < 0,0001) \quad (1)$$

$$Y2 = 59,84 + 5,7A + 4,75B - 7,21C - 42,24AB + 47,38AC + 31,54BC - 23,82A^2 - 40,36B^2 - 22,98C^2 \quad (p\text{-value} < 0,0002) \quad (2)$$

Согласно многофакторному анализу условий синтеза выявлен наиболее значимый фактор – соотношение АПТЭС/ТЭОС, влияющий как на значение дзета-потенциала, так и на выход продукта. Наибольший заряд поверхности (~+30 мВ) определен для образца, полученного в течение 6 часов синтеза при 50 °C и мольном соотношении АПТЭС/ТЭОС, равном 1:0,25. Выбранные условия синтеза далее использованы для получения магнитных нанокомпозитов M-R₁R₂ путем сополимеризации ТЭОС и АПТЭС в среде предварительно полученных наночастиц магнетита и последующей сорбции ГК.

3.2. Состав и микроструктура нанокомпозитов. Фазовый состав полученных образцов, исследованный методом РФА (рис. 2) и идентифицированный с использованием базы данных Crystallography Open Database (рис. 3а), показал, что основной кристаллической фазой образцов является смесь магнетита Fe₃O₄ и маггемита γ-Fe₂O₃. Методом Ритвельда определены основные структурные параметры наночастиц (таблица 1).

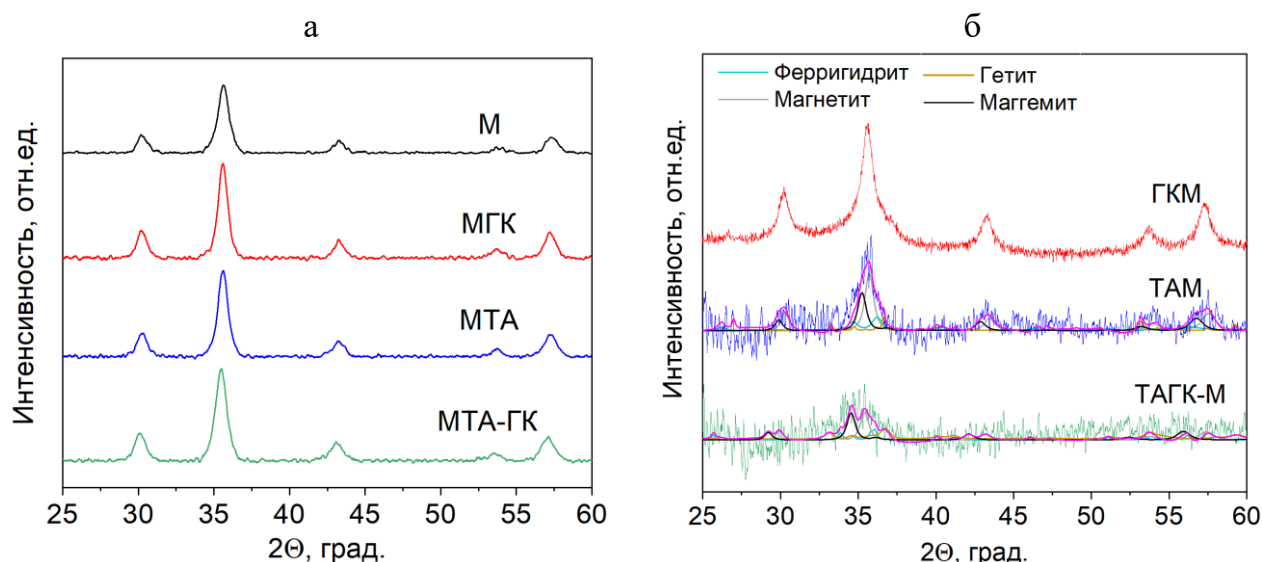


Рисунок 2 – Рентгеновские дифрактограммы нанокомпозитов $M-R_1R_2$ (а) и R_1R_2-M (б)

Частичное окисление Fe_3O_4 до фазы $\gamma-Fe_2O_3$ и появление других фаз обусловлено условиями получения наночастиц в среде воздуха для образцов $M-R_1R_2$ и их функционализацией. Средний размер кристаллитов, рассчитанный по области когерентного рассеяния (ОКР) электронов согласно уравнению Дебая–Шеррера, различался незначительно и составил $10,7 \pm 0,9$ нм (таблица 1).

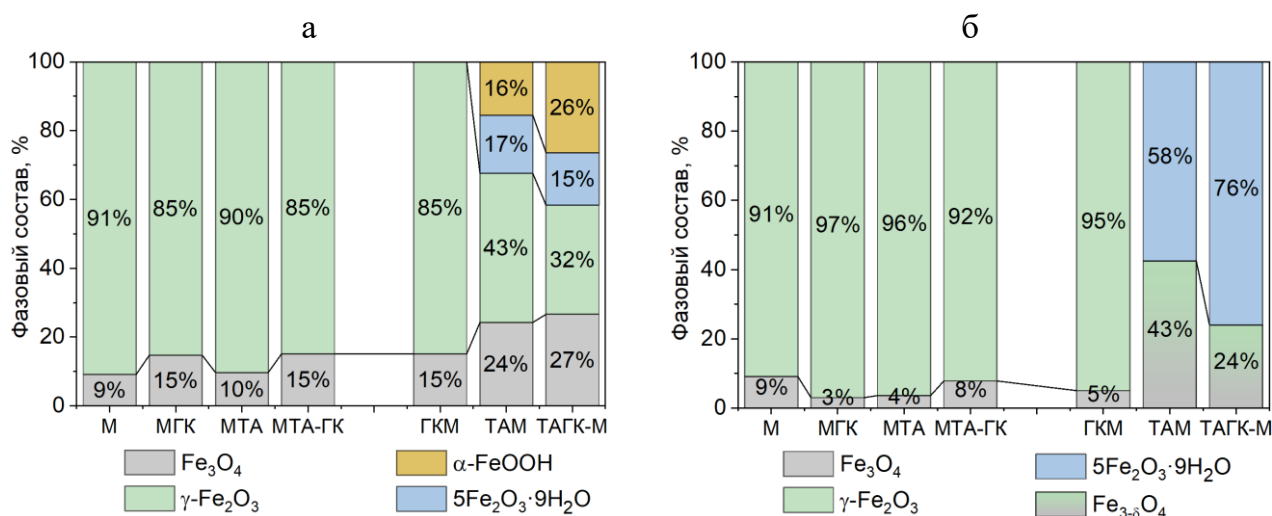


Рисунок 3 – Фазовый состав образцов согласно данным РФА и мёссбауэровской спектроскопии

Мёссбауэровские спектры нанокомпозитов обоих типов показали заметную температурную зависимость (рис. 4). При температуре жидкого азота (78 К) наблюдались искаженные асимметричные секстеты. При комнатной температуре спектры претерпевали существенные изменения, включая значительное уширение центральных резонансных линий и появление дублетных компонентов (рис. 4). Такие температурные изменения формы спектров типичны для наноразмерного Fe_3O_4 , который имеет температуру блокировки выше комнатной температуры. Данные мёссбауэровской спектроскопии согласуются с РФА для некоторых образцов (рис. 3б), для образцов TAM и TAGK-M основной кристаллической фазой является ферригидрит.

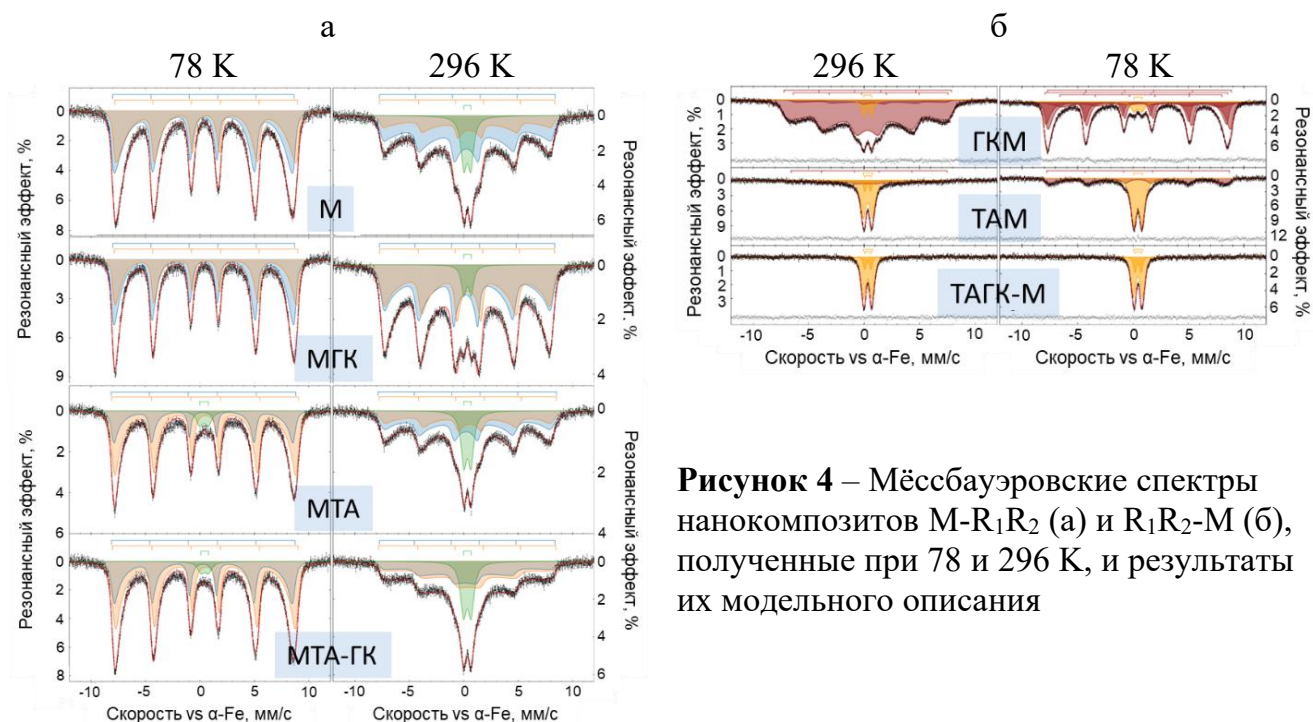


Рисунок 4 – Мёссбауэровские спектры нанокмпозитов М- R_1R_2 (а) и R_1R_2 -М (б), полученные при 78 и 296 К, и результаты их модельного описания

Таблица 1 – Результаты количественного анализа фазового состава образцов

Образец	a, Å	b, Å	c, Å	Структурная формула ядра	Размер ОКР, нм	Диаметр магнитного домена, нм*
М	8,345	-	-	$Fe_{2,70}O_4$	$10,0 \pm 0,2$	$12,8 \pm 0,5$
МГК	8,356	-	-	$Fe_{2,74}O_4$	$10,6 \pm 0,4$	$15,0 \pm 0,6$
МТА	8,355	-	-	$Fe_{2,70}O_4$	$10,6 \pm 1,3$	$13,40 \pm 0,12$
МТА-ГК	8,357	-	-	$Fe_{2,71}O_4$	$9,2 \pm 0,4$	$13,05 \pm 0,10$
ГКМ	8,358	-	-	$Fe_{2,72}O_4$	$11,4 \pm 0,6$	$13,3 \pm 0,10$
ТАМ	8,360	-	-	$Fe_{2,75}O_4$	$12,0 \pm 2$	$9,4 \pm 0,10$
	5,928		8,950	$5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$		
	4,612	9,870	3,009	$\alpha\text{-FeOOH}$		
ТАГК-М	8,363	-	-	$Fe_{2,75}O_4$	$11,2 \pm 1,7$	$6,3 \pm 0,4$
	5,870		9,074	$5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$		
	4,505	9,860	2,970	$\alpha\text{-FeOOH}$		

* Расчеты диаметра магнитного домена проводились по данным мёссбауэровских спектров при 78 К

В ИК-спектрах нанокмпозитов (рис. 5) наблюдаются полосы поглощения 630 см^{-1} , 570 см^{-1} , соответствующие колебаниям Fe–O–Si связей, свидетельствующих об образовании ковалентных связей между кремнийорганической поверхностью и Fe_3O_4 ; 1060 см^{-1} – Si–O–Si связей, указывающих на образование силоксановых связей; и 3424 и 790 см^{-1} – свободных и связанных аминогрупп.

Функционализация наночастиц композитов ГК подтверждается наличием полос поглощения различных кислородсодержащих функциональных групп. Полоса в области 1250 см^{-1} относится к валентным колебаниям C–O фенольных и карбоксильных групп, 1100 см^{-1} (C–O спиртовых групп), 540 см^{-1} (валентные колебания металла в тетраэдрической А-позиции

Fe-O), 1570 см^{-1} (C=O), $3400\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания O-H в фенольных и/или спиртовых группах, связанных с внутри- или межмолекулярными водородными связями).

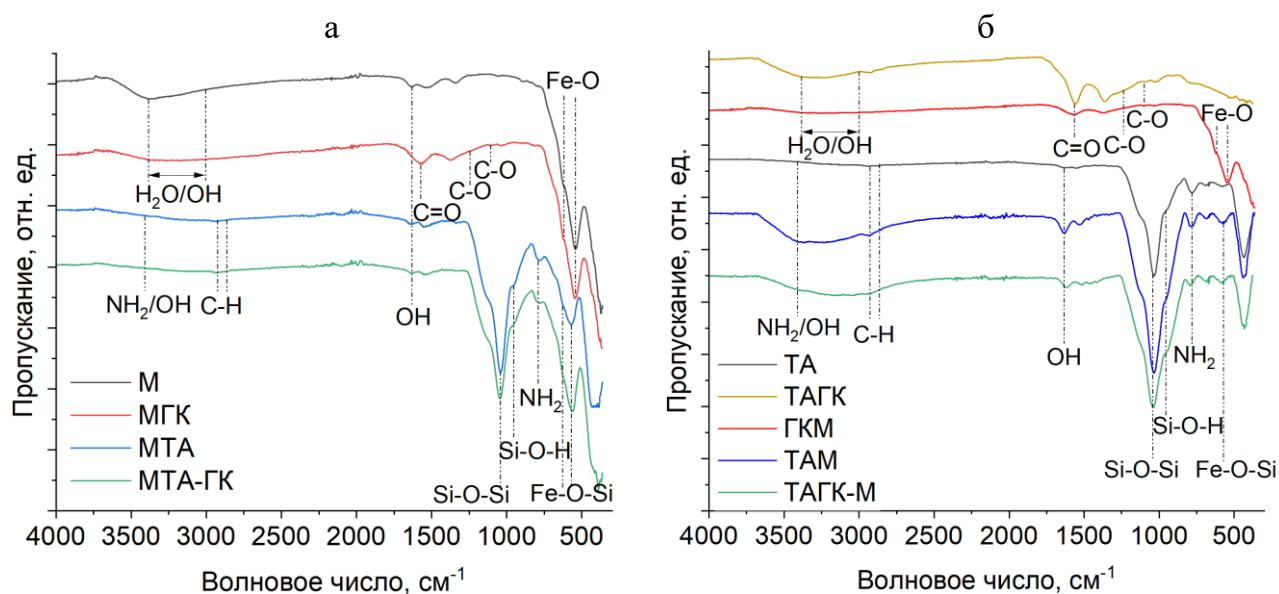


Рисунок 5 – ИК спектры (НПВО) нанокмпозитов М- R_1R_2 (а) и R_1R_2 -М (б)

3.3. Морфология нанокмпозитов. Исследование морфологии образцов с помощью ПЭМ показало, что функционализация алкоксисиланами и гуминовыми кислотами наночастиц магнетита привела к получению НЧ с более однородным распределением по размерам (рис. 6). Ассоциаты ГК могут быть разрушены до некоторых небольших молекул в процессе образования более прочной, чем межмолекулярные силы между молекулярными компонентами ГК, химической связи с поверхностью наночастиц.

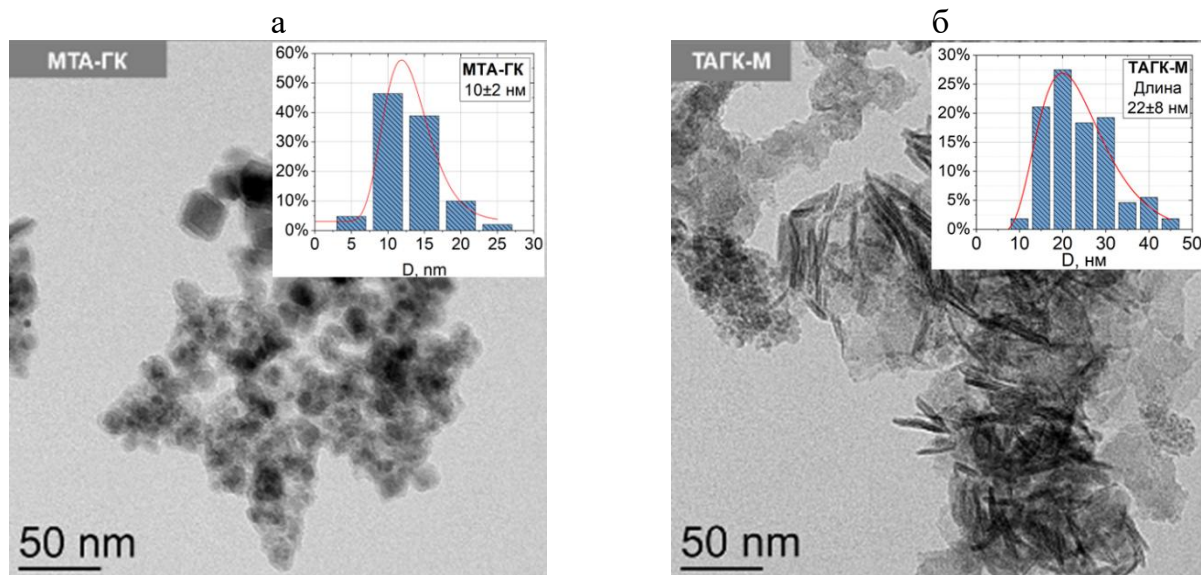


Рисунок 6 – Микрофотографии ПЭМ и гистограммы распределения наночастиц по размерам систем М- R_1R_2 (а) и R_1R_2 -М (б)

Для наночастиц ТАГК-М наблюдается образование стержневидных частиц (рис. 6б) вследствие как изменения фазового состава (подтверждено данными мёссбауэровской спектроскопии), так и влияния ГК на рост частиц посредством блокировки развивающихся граней и создания диффузионных ограничений для ионных компонентов.

3.4. Текстуальные и магнитные свойства нанокмполитов. Исследование пористости полученных образцов (рис. 7) показало, что поверхность частиц представляет собой мезопористую структуру, характерным признаком которой является наличие гистерезиса на изотерме адсорбции/десорбции азота. Для нанокмполитов R_1R_2 -М наблюдалось значительное увеличение удельной площади поверхности (таблица 2), связанное с образованием дополнительной фазы и изменением формы частиц, на что указывают данные мёссбауэровской спектроскопии и ПЭМ.

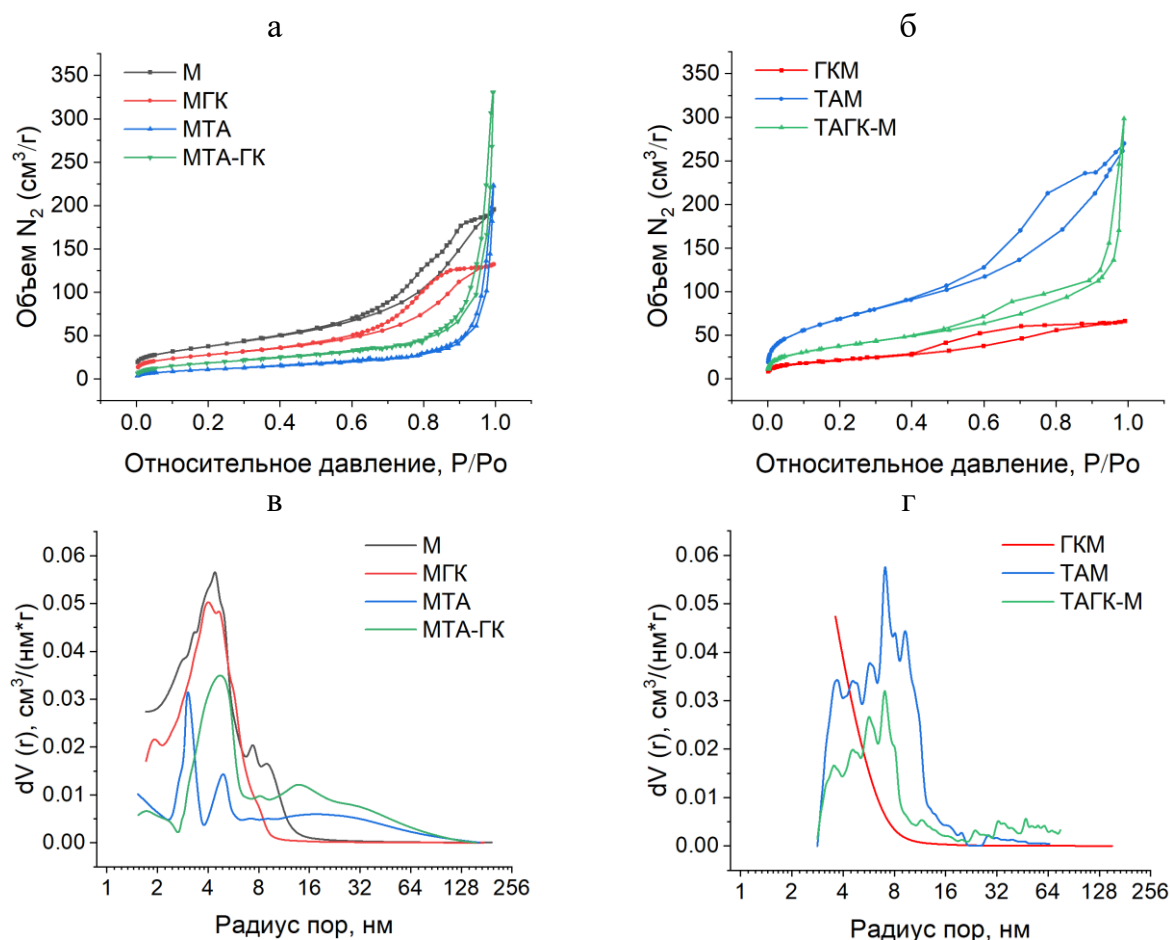


Рисунок 7 – Изотермы адсорбции и десорбции азота (а,б) и распределение пор по размерам (в,г) нанокмполитов М- R_1R_2 (а,в) и R_1R_2 -М (б,г)

Таблица 2 – Текстуальные характеристики нанокмполитов

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	$R_{пор}$, нм	$V_{пор}$, см ³ /г
М	134	4,4	0,29
МГК	97	3,9	0,20
МТА	41	2,9	0,35
МТА-ГК	67	4,6	0,52
ТА	87	32,7	0,57
ТАГК	48	33,1	0,18
ГКМ	78	3,5	0,10
ТАМ	256	7,2	0,39
ТАГК-М	137	7,0	0,34
	БЭТ*	БДХ**	

*БЭТ – метод Брунауэра-Эммета-Теллера, **БДХ – метод Баррета-Джойнера-Халенды

Слабое проявление магнитного гистерезиса (рис. 8) характерно для суперпарамагнитных частиц. После модификации поверхности магнитных НЧ наблюдается закономерное снижение намагниченности насыщения, связанное с добавлением немагнитной фазы.

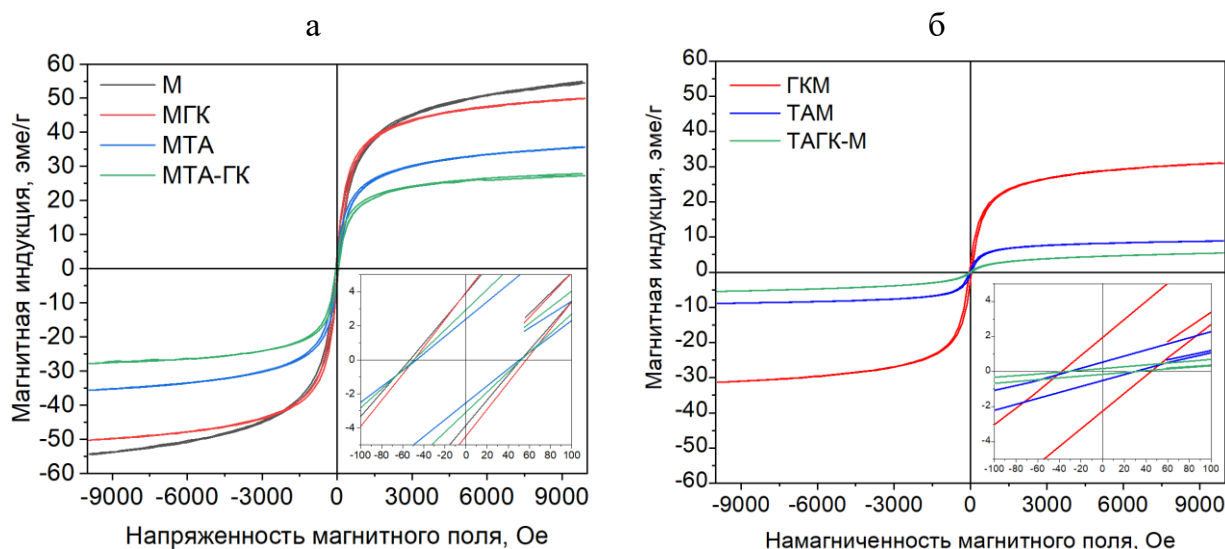


Рисунок 8 – Петли гистерезиса для нанокомпозитов, измеренные при 300 К

3.5. Влияние дзета-потенциалов наночастиц на сорбцию ЦИП. Сорбция ГК на наночастицах Fe_3O_4 приводит к изменению их дзета-потенциала в широком диапазоне pH (рис. 9). Во всем диапазоне pH после модификации наночастиц ГК дзета-потенциалы имеют отрицательные знаки в отличие от модификации аминоорганосилоксанами: при pH 2,7 дзета-потенциал системы МТА составляет +33,7 мВ.

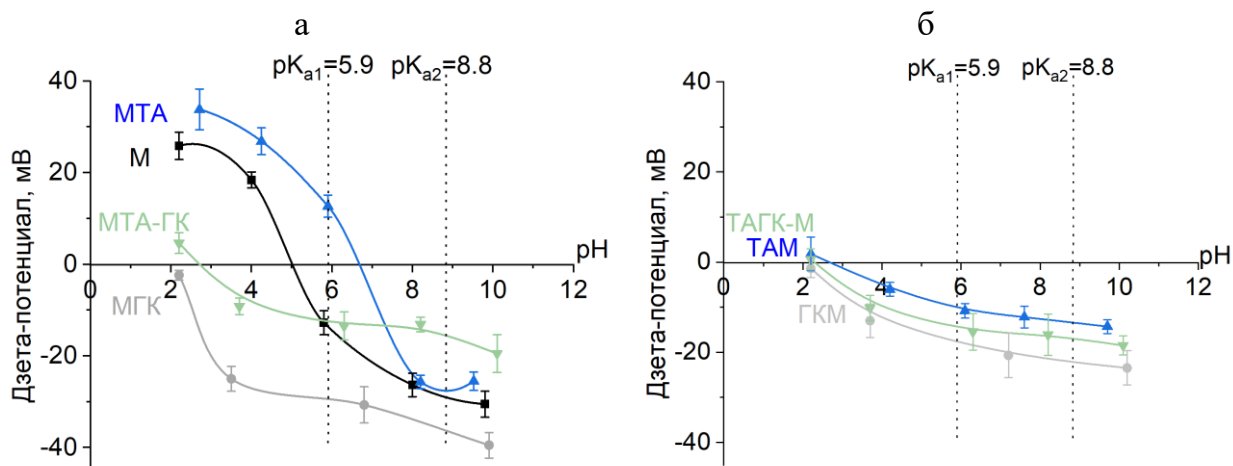


Рисунок 9 – Зависимость дзета-потенциала от pH для систем М- R_1R_2 (а) и R_1R_2 -М (б) (указаны pK_a ЦИП)

Последовательная модификация наночастиц магнетита аминоорганосилоксаном ТА, затем ГК (образец МТА-ГК) приводит к образованию системы полиионного типа.

3.6. Сорбция ципрофлоксацина при различных значениях pH. В структуре ЦИП присутствуют ионогенные группы COOH - и NH -, состояние которых сильно зависит от pH. Сорбцию изучали при различных значениях pH, близких к константам ионизации и цвиттер-ионной форме ЦИП ($\text{pK}_{a1}=5,9$; $\text{pK}_{a2}=8,8$; $\text{pH}_{\text{ИЭТ}}=7$). Изотермы сорбции

описывали с использованием моделей Редлиха-Петерсона и Дубинина-Радушкевича. Кинетику сорбции описывали с использованием моделей псевдо-первого, псевдо-второго порядка и внутричастичной диффузии. Экспериментально полученные изотермы сорбции (рис. 10) в виде зависимости сорбционной емкости q_e от равновесной концентрации (C_e), показали, что для образцов М- R_1R_2 наблюдалась более высокая сорбционная емкость по отношению к ЦИП в сравнении с исходными НЧ Fe_3O_4 (44 мг/г) и нанокомпозитами R_1R_2 -М, которая достигала значений 81, 125 и 101 мг/г для МГК, МТА и МТА-ГК соответственно при исходной концентрации 200 мг/л ЦИП и pH 7. Изотермы сорбции ЦИП при различных значениях pH показывают, что для систем М- R_1R_2 наблюдается pH-зависимая сорбция ЦИП.

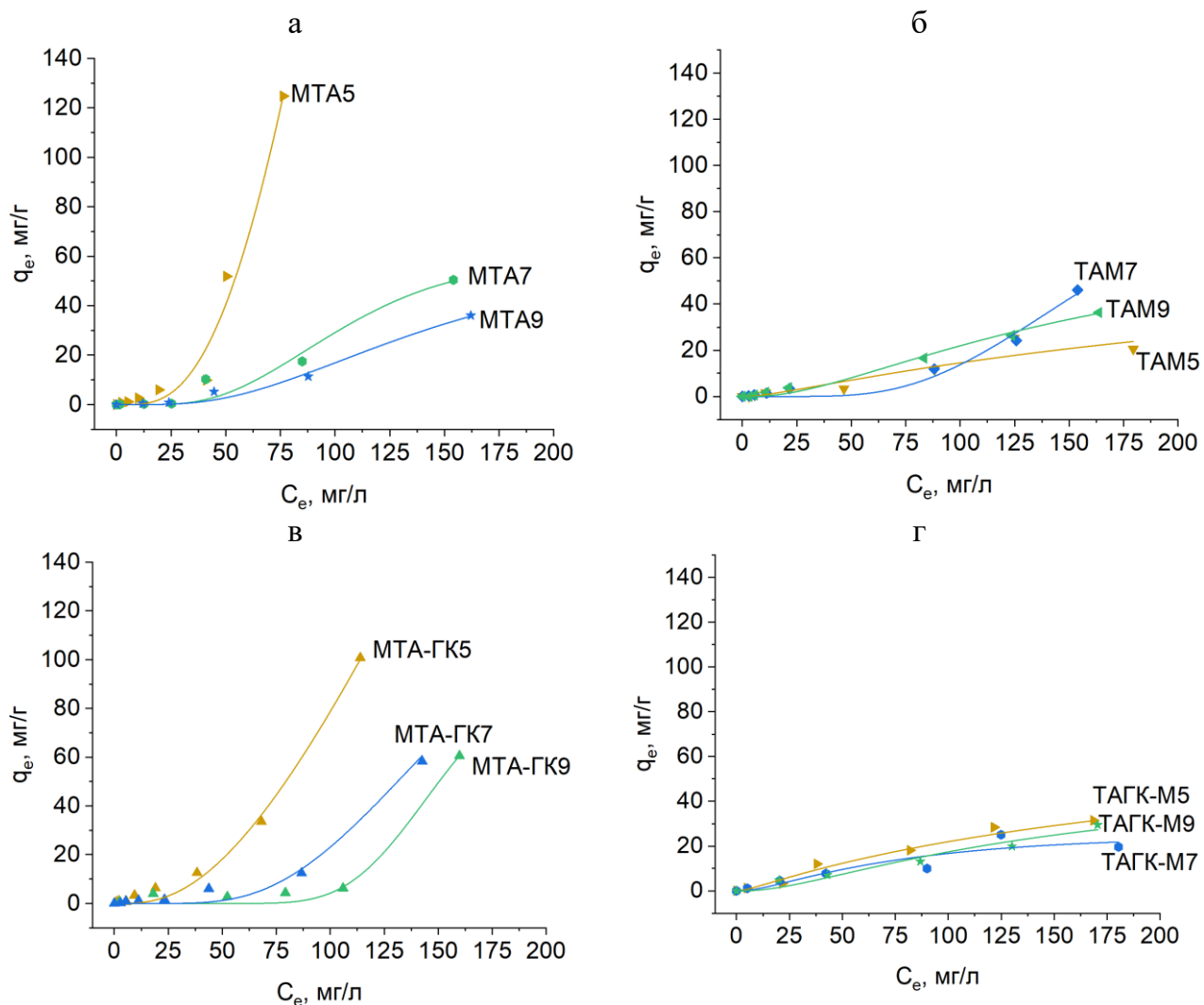


Рисунок 10 – Аппроксимация изотерм сорбции ЦИП моделью Дубинина-Радушкевича для нанокомпозитов М- R_1R_2 (а, в) и R_1R_2 -М (б, г) ($C_{ЦИП}$: 1,5-200 мг/л, $C_{сорб}$ = 1 г/л, 30 сек УЗ-обработки, 24 °С, 250 об/мин, цифры в наименовании образцов указывают на pH сорбции)

Обработку изотерм сорбции ЦИП проводили с использованием двух математических моделей сорбции Редлиха-Петерсона и Дубинина-Радушкевича (рис. 11). Модель Редлиха-Петерсона объединяет характеристики двух фундаментальных моделей. При приближении экспоненциального параметра b к 0, модель Редлиха-Петерсона приближается к модели Фрейндлиха, при $b=1$ модель Редлиха-Петерсона упрощается до уравнения Ленгмюра. Теоретическая основа модели Дубинина-Радушкевича базируется

на теории объемного заполнения пор Поляни, предполагающей, что сорбция происходит преимущественно за счет заполнения объема микропор, а не образования монослоя на внешней поверхности. Величина средней энергии сорбции менее ~ 8 кДж/моль указывает на преобладание физической сорбции (например, за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий). При pH 7 наблюдается преимущественно снижение средней энергии сорбции, что, вероятно, связано с амфотерностью ЦИП.

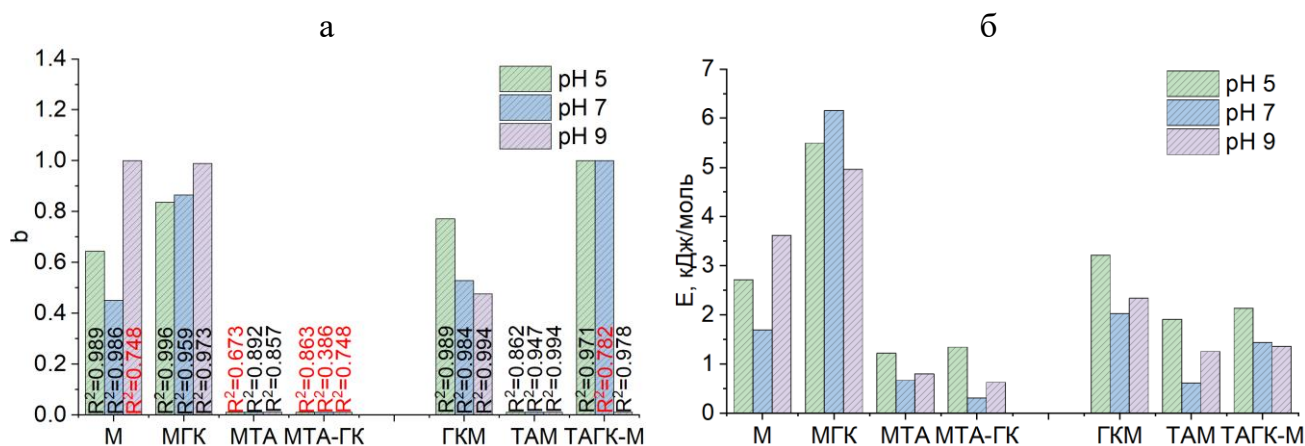


Рисунок 11 – Зависимость экспоненциального параметра (аппроксимация моделью Редлиха-Петерсона) (а) и величины средней энергии сорбции ЦИП нанокompозитами (аппроксимация моделью Дубинина-Радushkevича) (б) от pH

При анализе влияния природы связи на сорбционную емкость соединений (рис. 12) выявлена прямая корреляция сорбционной емкости со знаком и величиной дзета-потенциала НЧ, что указывает на преимущественно электростатический механизм сорбции ЦИП. Для нанокompозитов М- R_1R_2 наблюдается pH-зависимое изменение знака дзета-потенциала, что отражается на величине сорбционной емкости. Низкая сорбционная ёмкость для систем R_1R_2 -М связана с низким содержанием функциональных групп на поверхности нанокompозитов согласно значениям дзета-потенциалов наночастиц (рис. 9).

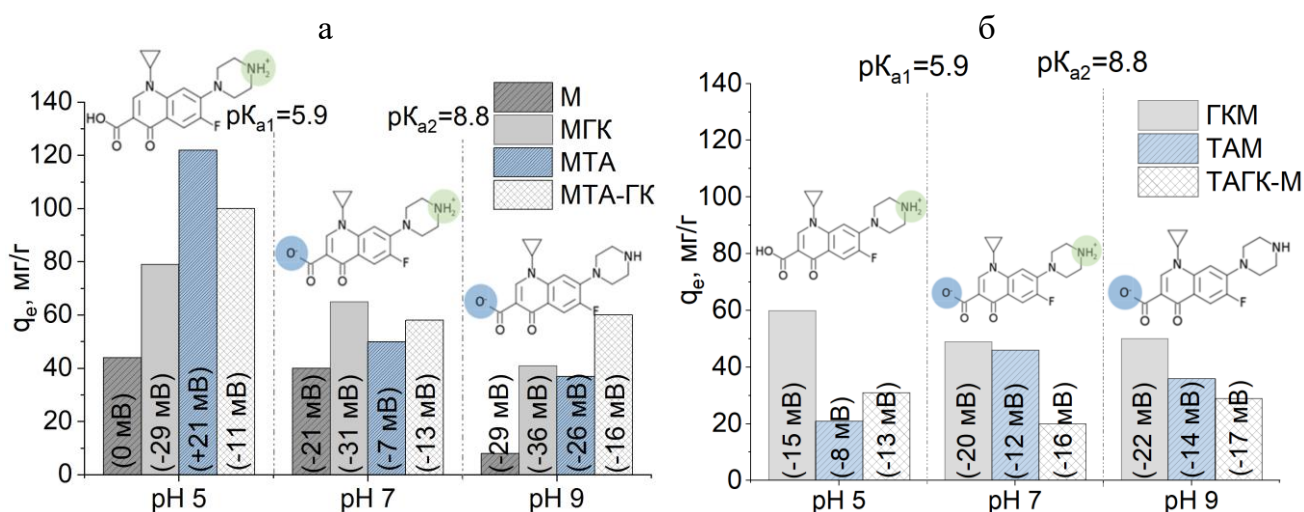


Рисунок 12 – Зависимость сорбционной ёмкости нанокompозитов М- R_1R_2 (а) и R_1R_2 -М (б) по отношению к ЦИП от pH и дзета-потенциала

Аппроксимация данных кинетики сорбции ЦИП моделями псевдо-первого, псевдо-второго порядка и внутричастичной диффузии с $R^2 > 0,9$ представлена на рис. 13. Анализ кинетических кривых показывает, что сорбционный процесс характеризуется достаточно высокой скоростью: для некоторых образцов равновесие устанавливается в течение 30 минут, указывая на наличие легкодоступных активных участков для сорбции ЦИП. Уравнение псевдо-первого порядка описывает закономерности сорбции на начальных этапах сорбционного процесса, когда значительное влияние на процесс оказывает явление пленочной диффузии. Уравнение псевдо-второго порядка учитывает не только взаимодействия сорбат-сорбент, но и межмолекулярные взаимодействия адсорбируемых веществ. Модель внутричастичной диффузии предполагает, что диффузия адсорбата внутри адсорбента является наиболее медленной стадией. Диффузия адсорбата в жидкой пленке вокруг адсорбента и сорбция на активных центрах происходят мгновенно.

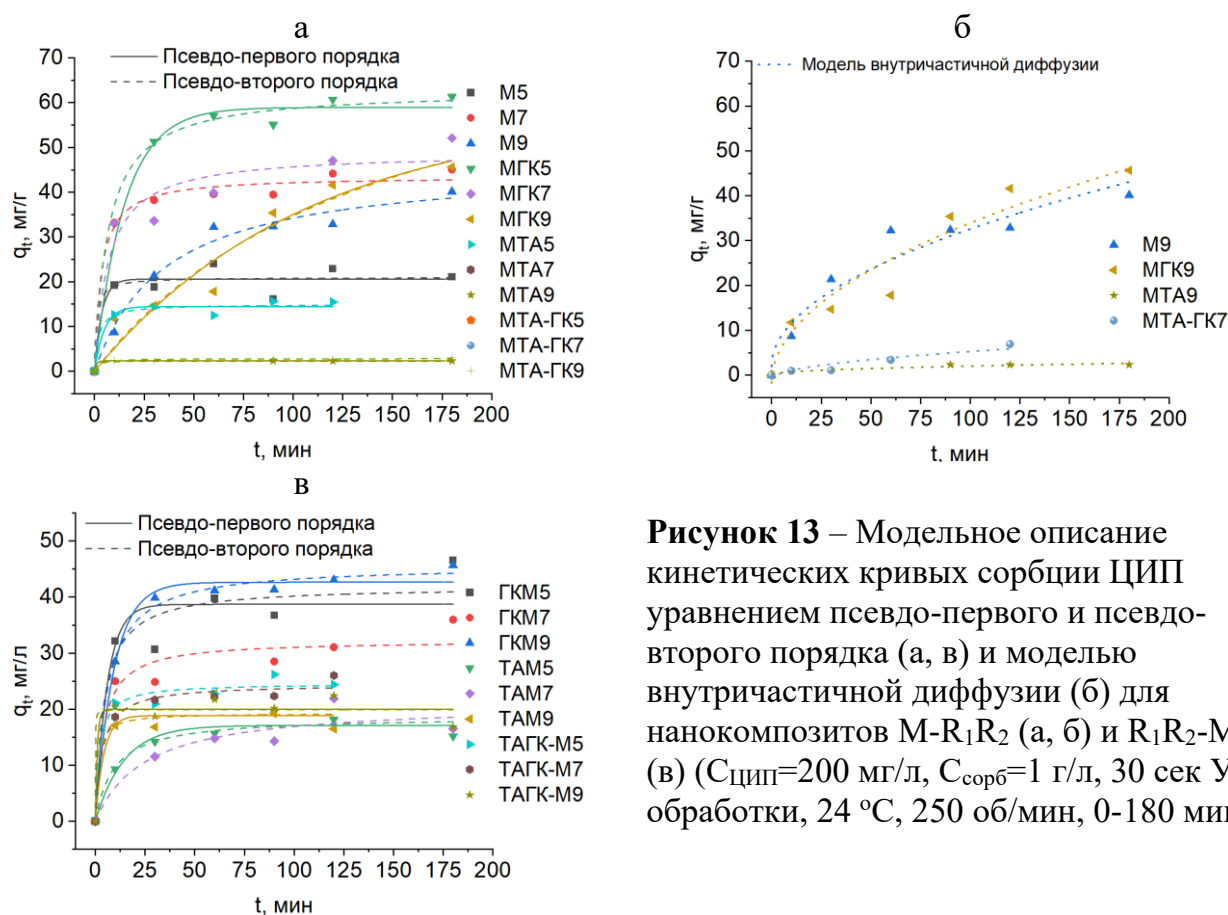


Рисунок 13 – Модельное описание кинетических кривых сорбции ЦИП уравнением псевдо-первого и псевдо-второго порядка (а, в) и моделью внутричастичной диффузии (б) для нанокомпозитов М- R_1R_2 (а, б) и R_1R_2 -М (в) ($C_{\text{ЦИП}}=200$ мг/л, $C_{\text{сорб}}=1$ г/л, 30 сек УЗ-обработки, 24 °С, 250 об/мин, 0-180 мин)

Исходя из значений коэффициентов детерминации R^2 (таблица 3), адсорбция ЦИП адекватно описывается моделью псевдо-второго порядка, предполагающей, что обмен электронами между адсорбентом и адсорбатом является определяющей стадией процесса сорбции. Высокая корреляция к кинетической модели внутричастичной диффузии кинетических кривых отмечена для систем М- R_1R_2 при рН 7 (МТА-ГК) и рН 9 – для остальных, указывая на медленную диффузию молекул ЦИП при исследуемых рН сорбции.

Таблица 3 – Кинетические параметры сорбции ЦИП

Образец	Модель кинетики							
	псевдо-первого порядка			псевдо-второго порядка			внутричастичной диффузии	
	q _t , мг/г	K ₁ , мин ⁻¹	R ²	q _t , мг/г	K ₂ , г/(мг*мин)	R ²	K _p , г/(мг*мин ^{0,5})	R ²
М5	21	0,27	0,897	21	0,05	0,899	1,2	0,495
М7	41	0,16	0,975	44	0,007	0,987	3	0,698
М9	37	0,028	0,979	46	0,0006	0,982	3	0,938
МГК5	59	0,06	0,991	63	0,0023	0,995	4	0,790
МГК7	44	0,116	0,892	49	0,0029	0,943	3	0,827
МГК9	58	0,009	0,938	86	0,00008	0,938	4	0,936
МТА5	14	0,205	0,964	15	0,03	0,967	1,1	0,679
МТА7	1	-	0,215	1	-	0,190	0,028	0,018
МТА9	2	1,02	0,999	2	-	0,998	0,19	0,919
МТА-ГК5	13	0,25	0,932	13	0,04	0,943	1,1	0,684
МТА-ГК7	-	-	0,982	-	-	0,982	0,6	0,868
МТА-ГК9	3	0,25	0,945	3	0,15	0,961	0,18	0,628
ГКМ5	39	0,16	0,902	42	0,006	0,933	2,9	0,751
ГКМ7	30	0,16	0,919	32	0,008	0,947	2,2	0,761
ГКМ9	43	0,10	0,990	46	0,004	0,995	2,9	0,738
ТАМ5	17	0,07	0,949	19	0,006	0,945	1,2	0,706
ТАМ7	18	0,03	0,895	21	0,0019	0,892	1,4	0,761
ТАМ9	19	0,24	0,917	19	0,04	0,919	1,4	0,418
ТАГК-М5	24	0,22	0,967	25	0,019	0,977	1,9	0,700
ТАГК-М7	23	0,16	0,973	24	0,012	0,982	1,9	0,751
ТАГК-М9	20	-	0,942	20	-	0,942	1,04	0,382

*q_t – сорбционная емкость в момент времени t; K₁, K₂ и K_p – константы скорости сорбции кинетических моделей. Выделенные серым цветом данные указывают на наиболее вероятную модель сорбции.

3.7. Кинетика высвобождения ЦИП в физиологически релевантных условиях.

Кинетику высвобождения ЦИП оценивали в модельных условиях (37 °С, pH 3,8, 0,01 М ацетатный буфер, среда желудка; pH 4,5, 0,01 М ацетатный буфер, 0,9% NaCl, модель воспаления; pH 7,4 0,01 М фосфатный буфер, 0,9% NaCl, среда крови) и описывали с использованием модели Корсмейера-Пеппаса:

$$\alpha = K_{\text{КП}} t^P, \quad (3)$$

где α – степень превращения, $K_{\text{КП}}$ – константа скорости процесса, t – время (мин), P – параметр высвобождения.

Показано, что значительное высвобождение ЦИП наблюдалось в течение первых 20 мин (рис. 14). При этом, pH-чувствительное высвобождение ЦИП наблюдалось преимущественно для систем М- R_1R_2 . Несмотря на высокую сорбционную ёмкость ЦИП образцов ТАМ и ТАГК-М, наблюдалось снижение равновесной концентрации ЦИП в растворе более, чем в 20 и 2 раза соответственно в сравнении с МТА и МТА-ГК. Низкое высвобождение ЦИП, несмотря на высокую степень загрузки, наблюдалось для систем R_1R_2 -М за счет образования прочных комплексов ЦИП с Fe^{3+} .

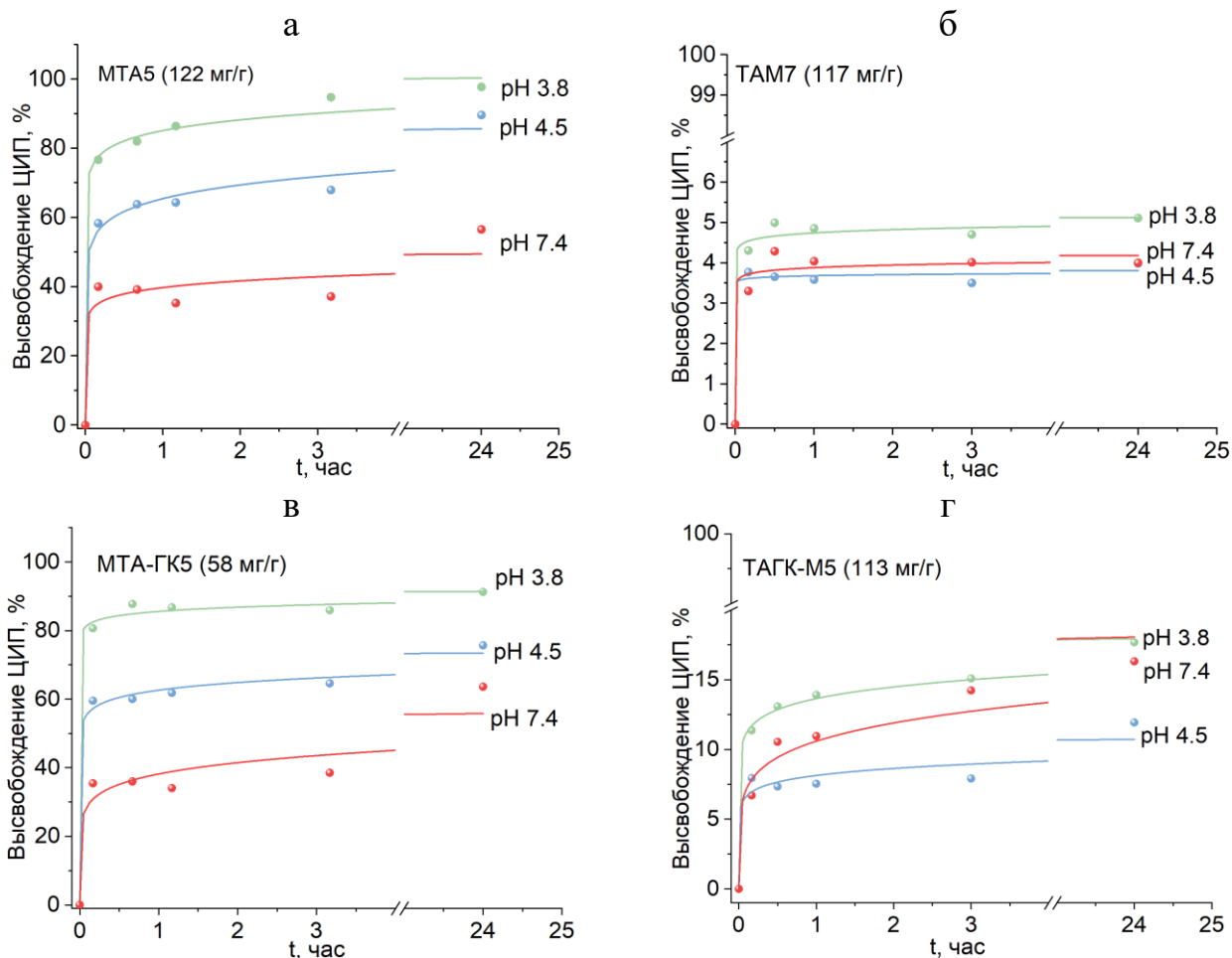


Рисунок 14 – Аппроксимация данных кинетики высвобождения ЦИП из нанокомпозитов M-R₁R₂ (а, в) и R₁R₂-M (б, г) моделью Корсмейера-Пеппаса ($C_{\text{сорб}} = 1$ г/л, 250 об/мин, 37 °С)

Для наночастиц, модифицированных ГК, наблюдалось увеличение степени пролонгированности высвобождения ($C_{24\text{ч}}/C_{10\text{мин}}$ – отношение равновесной концентрации через 24 ч и 10 мин, рис. 15) более, чем в 1,5 раза при pH 7,4.

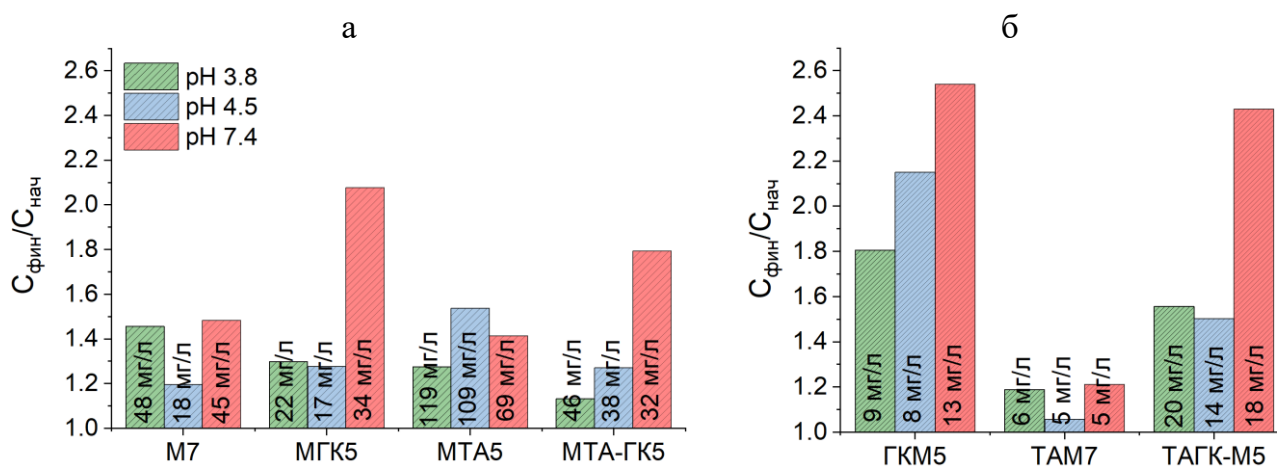


Рисунок 15 – Степень пролонгированности высвобождения ЦИП ($C_{24\text{ч}}/C_{10\text{мин}}$) для нанокомпозитов M-R₁R₂ (а) и R₁R₂-M (б)

Характер кривых высвобождения ЦИП, описанных моделью Корсмейера-Пеппаса, указывает на высвобождение ЦИП за счет диффузии и релаксации мезопористой

матрицы. Параметр высвобождения $R < 0,5$ (рис. 16) косвенно указывает на то, что лимитирующей стадией в данном процессе является фиковская диффузия (поток диффундирующего вещества пропорционален градиенту концентрации). Кроме того, низкое значение параметра высвобождения указывает на тот факт, что механизм высвобождения не связан с заметной деградацией самого материала, по крайней мере, в течение измеряемого времени высвобождения. При разрушении материала параметр высвобождения стремился бы к 1 или превышал это значение.

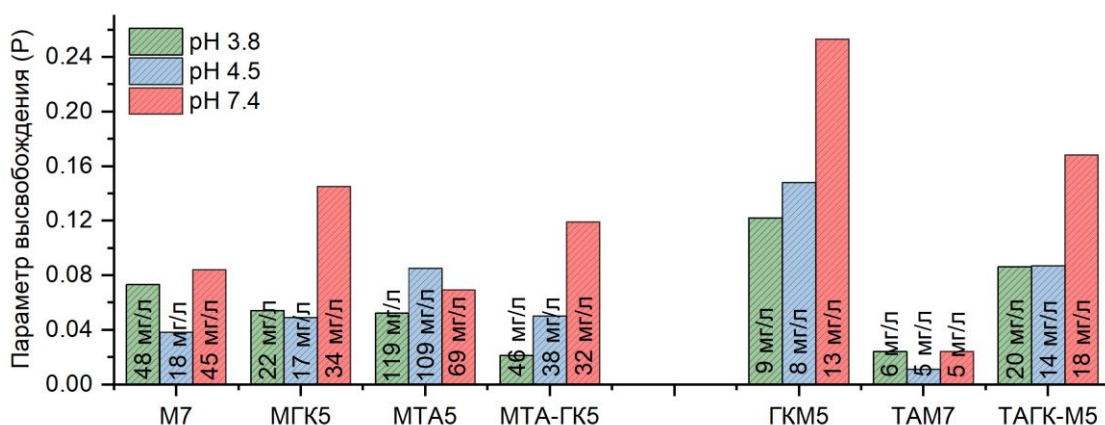


Рисунок 16 – Зависимость параметра высвобождения от pH (аппроксимация моделью Корсмейера-Пеппаса)

При увеличении pH изменяется степень пролонгированности высвобождения, а величина параметра высвобождения остаётся меньше 0,5, что указывает на сохранение механизма реакции и прямую зависимость её скорости от pH.

3.8. Оценка биологической активности наноккомпозитов. Исследование антибактериальной активности наноккомпозитов $M-R_1R_2$ по отношению к *E. coli* показало, что иммобилизация ЦИП на поверхности наноккомпозитов привела к значительному увеличению индекса токсичности в сравнении с исходными наноккомпозитами. Увеличение антибактериальной активности наноккомпозитов, содержащих ГК, связана с их собственной биологической активностью (рис. 17а и таблица 4).

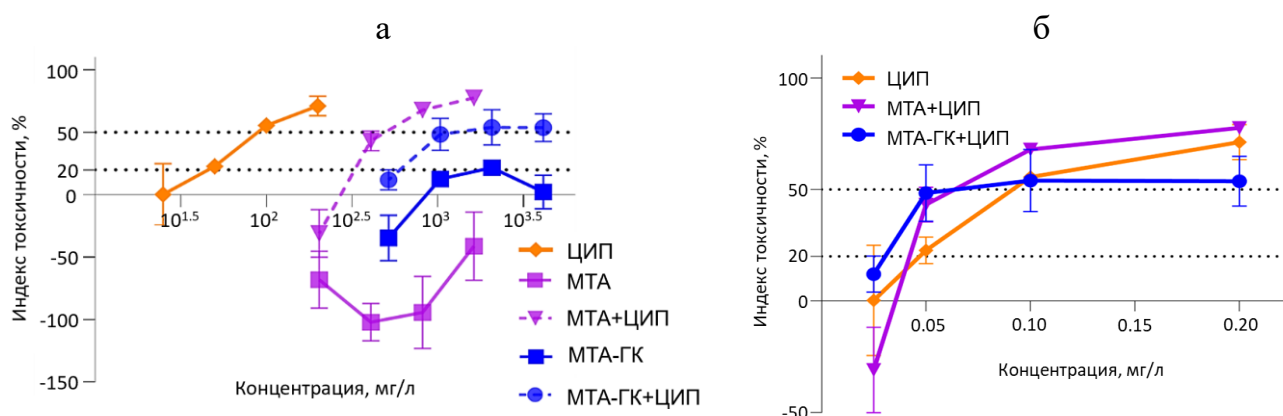


Рисунок 17 – Зависимость индекса токсичности от концентрации наноккомпозита (нормирование на мг образца, а) и ЦИП (нормирование на мг ЦИП, б)

Таблица 4 – EC_{50} для исходных нанокompозитов и модифицированных ЦИП

Нормирование на мг нанокompозита			Нормирование на мг ЦИП		
Образец	EC_{50}^* , мг/л	p -value	Образец	EC_{50} , мг/л	p -value
МТА	>1633	0,021	ЦИП	92,5	0,036
МТА-ЦИП	503		МТА-ЦИП	63,5	
МТА-ГК	>4150	0,047	ЦИП	92,5	0,028
МТА-ГК-ЦИП	1303		МТА-ГК-ЦИП	63,5	

* EC_{50} — концентрация образца, ингибирующая биolumинесценцию бактерий на 50%. цветовой код: ≤ 1 мг/л (красный) = очень токсично; > 1 –10 мг/л (оранжевый) = токсично; > 10 –100 мг/л (желтый) = вредно; > 100 мг/л (зеленый) = «не классифицируется/не вредно».

Нормирование на количество ЦИП в образцах показало, что антибактериальный эффект наблюдается при меньшей концентрации ЦИП (рис. 17б и таблица 4).

3.9. Кинетика деградации ЦИП в присутствии H_2O_2 . Исследование каталитической активности системы R_1R_2 -М в Фентон-подобной деградации ЦИП в присутствии H_2O_2 продемонстрировало снижение концентрации ЦИП до 80 и 60% для систем ТАМ и ТАГК-М соответственно, что значительно превышает данные сорбционных экспериментов (рис. 18а, б). В отсутствие железосодержащих систем деградация ЦИП не наблюдалась (рис. 18в).

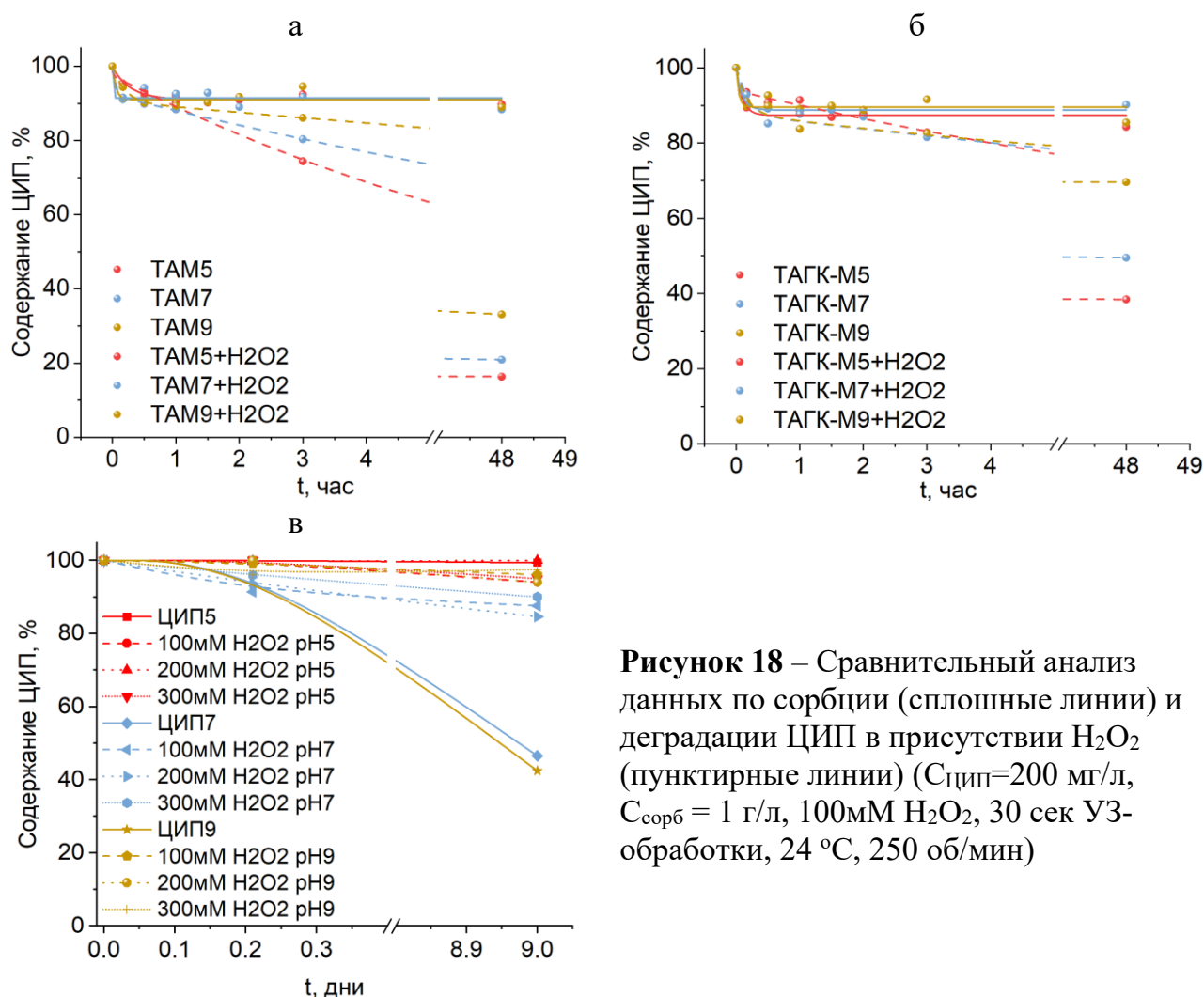


Рисунок 18 – Сравнительный анализ данных по сорбции (сплошные линии) и деградации ЦИП в присутствии H_2O_2 (пунктирные линии) ($C_{ЦИП}=200$ мг/л, $C_{сорб} = 1$ г/л, 100мМ H_2O_2 , 30 сек УЗ-обработки, 24 °С, 250 об/мин)

В отсутствие окислителя H_2O_2 механизм деградации ЦИП является одностадийным, где скорость реакции прямо пропорциональна концентрации ЦИП. При добавлении в систему избытка H_2O_2 кинетика деградации ЦИП демонстрирует двухэкспоненциальный спад, связанный с многостадийностью распада сложного субстрата в окислительной среде. Отмечается значительное различие между исходными и иммобилизованными в кремниевую матрицу наночастицами магнетита за счет высвобождения Fe^{2+}/Fe^{3+} из образцов ТАМ и ТАГК-М (рис. 19), являющихся медиаторами реакции Фентона и Фентон-подобной реакции.

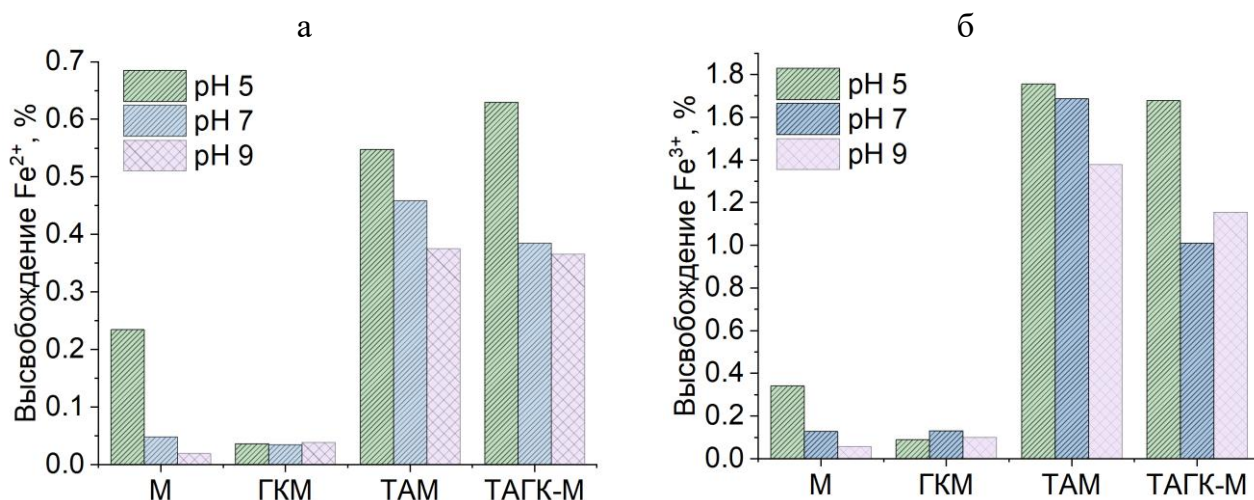


Рисунок 19 – Высвобождение Fe^{2+} (а) и Fe^{3+} (б) из образцов в присутствии 100 мМ H_2O_2 при деградации ЦИП (48 часов, деионизированная вода)

3.9. Образование активных форм кислорода в среде нанокompозита ТАГК-М в бактериальной суспензии. Анализ содержания АФК проводили в суспензиях бактерий *P. phosphoreum* с использованием хемилюминесцентного люминольного метода как в стандартных условиях (рис. 20а), так и в условиях модельного окислительного стресса (рис. 20б). В качестве модельного окислителя выбран 1,4-бензохинон вследствие высокой величины стандартного редокс-потенциала (0,7 В) и участия его производного в метаболических редокс-процессах (в процессе переноса электрона в дыхательной цепи организмов).

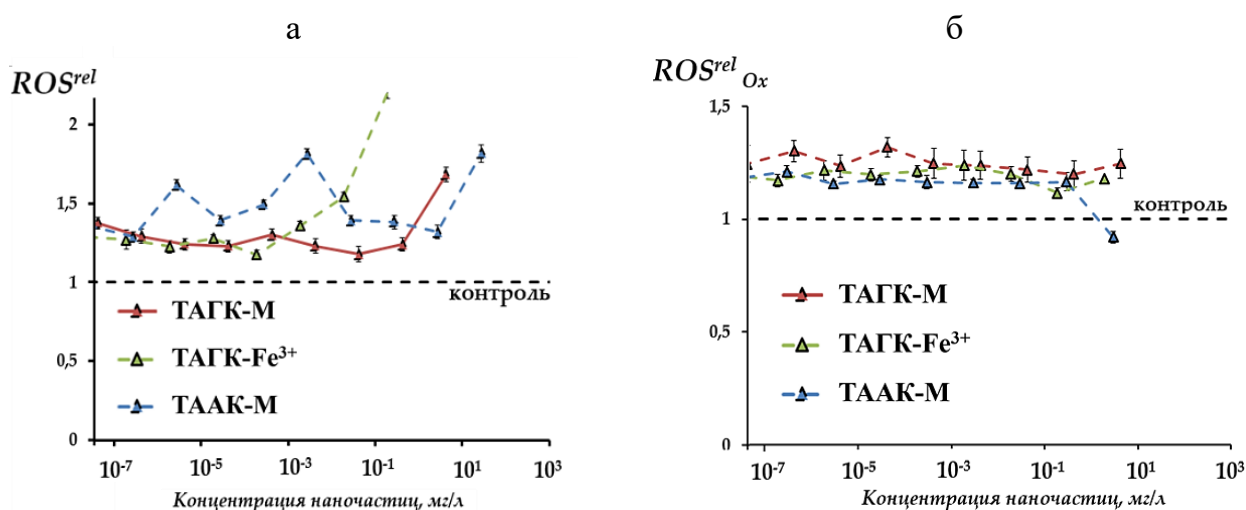


Рисунок 20 – Относительное содержание АФК (ROS^{rel}) в нормальных условиях (а) и в условиях окислительного стресса (б) при различных концентрациях нанокompозитов в бактериальных суспензиях

Показано, что присутствие бензохинона увеличивало содержание АФК в бактериальной суспензии на 30%. Присутствие нанокompозитов при низких концентрациях ($<10^{-1}$ мг/л) (рис. 20а) увеличивает содержание АФК в бактериальной суспензии на 30-60%, что связано с особенностями метаболизма бактерий – активацией компенсаторных механизмов при воздействии стресс-факторов малой и средней мощности. Большие концентрации наночастиц ($>10^{-1}$ мг/л) увеличивали содержание АФК в бактериальной суспензии, что приводило к угнетению бактериальной физиологической функции (биолюминесценции). При этом наибольшей интенсивностью производства АФК в условиях окислительного стресса характеризовался ТАГК-М. Из рис. 20б видно, что в условиях модельного окислительного стресса наночастицы дополнительно увеличивали содержание АФК в бактериальной суспензии на 20-30%.

Выводы

1. На основании применения многофакторного анализа методом планирования золь-гель синтеза мезопористых аминоорганосилоксановых матриц с использованием тетраэтоксисилана и 3-аминопропилтриэтоксисилана (ТА) установлено, что наиболее значимым параметром синтеза, влияющим как на значение дзета-потенциала частиц, так и на выход продукта, является соотношение тетраэтоксисилана к 3-аминопропилтриэтоксисилану.
2. Показано, что синтез нанокompозитов методом *in statu nascendi* путём формирования наночастиц (НЧ) магнетита на поверхности аминоорганосилоксановой матрицы, модифицированной гуминовыми кислотами (ГК), приводит к изменению фазового состава, морфологии, текстурных и магнитных характеристик, что связано с влиянием ГК на контроль размера частиц за счёт блокировки развивающихся граней и диффузионных ограничений.
3. Показано рН-зависимое поведение ципрофлоксацина (ЦИП) в процессах сорбции/десорбции на поверхности наномагнетита, полученного методом послойного нанесения полиэлектролитов (катионного типа – аминоорганосилоксанов и анионного типа – ГК) на поверхности НЧ магнетита. Установлено, что основным механизмом сорбции ЦИП согласно данным модельного описания изотерм сорбции уравнением Дубинина-Радushкевича является физическая сорбция.
4. Показано рН-зависимое пролонгированное высвобождение ЦИП при модификации нанокompозитов различной структуры типа ядро-оболочка и *in statu nascendi* гуминовыми кислотами. Согласно данным модельного описания кинетики высвобождения уравнением Корсмейера-Пеппаса лимитирующей стадией в процессе высвобождения ЦИП является фиковская диффузия и механизм высвобождения не связан с деградацией мезопористой матрицы.
5. Продемонстрирована каталитическая активность в реакции Фентона нанокompозитов ТАГК-М за счёт наличия на поверхностных $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ и увеличения удельной площади поверхности. Удовлетворительное модельное описание кинетики деградации ЦИП в присутствии нанокompозитов уравнением двухкомпонентного экспоненциального спада указывает на прохождение двух последовательных реакций – сорбции и деградации ЦИП.
6. Варьирование структуры получаемых нанокompозитов позволяет получать стимул-чувствительные системы различного механизма действия. Показано, что полученные в работе нанокompозиты, а также способы их синтеза перспективны в качестве основы для создания биологически активных препаратов, например, стимул-чувствительных

соединений, обладающих антибактериальными свойствами, ферроптоз-индуцирующих систем.

ПУБЛИКАЦИИ

Статьи:

1. Bondarenko L. A simple method for the quantification nonstoichiometric magnetite using conventional X-ray diffraction technique / Bondarenko L., Pankratov D., **Dzeranov A.**, Dzhardimalieva G., Streltsova A., Zarrelli M., Kydralieva K. // *Mendelev Communications*, - 2022, - V.32, - p. 642-644.
2. Dzeranov A. Iron oxides nanoparticles as components of ferroptosis-inducing systems: screening of potential candidates / **Dzeranov A.**, Bondarenko L., Pankratov D., Prokof'ev M., Dzhardimalieva G., Jorobekova Sh., Tropkaya N., Telegina L., Kydralieva K. // *Magnetochemistry*, - 2022, - V.9, - No.3.
3. Dzeranov A. Impact of silica-modification and oxidation on crystal structure of magnetite / **Dzeranov A.**, Bondarenko L., Pankratov D., Dzhardimalieva G., Jorobekova Sh., Saman D., Kydralieva K. // *Magnetochemistry*, - 2023, - V.9, - No.18.
4. Kiryushina A. The effect of silica-magnetite nanoparticles on the ecotoxicity of the antibiotic ciprofloxacin / Kiryushina A., Bondarenko L., **Dzeranov A.**, Kydralieva K., Patsaeva S., Terekhova V. // *Environmental Science and Pollution Research*, - 2023, - V.30, - p. 55067-55078.
5. Bondarenko L. A statistical design approach to sol-gel synthesis of (amino)organosilane hybrid nanoparticles / Bondarenko L., Saveliev Y., Chernyaev D., Baimuratova R., Dzhardimalieva G., **Dzeranov A.**, Kelbysheva E., Kydralieva K. // *Physical Chemistry Chemical Physics*, - 2023, - V. 23, - p. 15862-15872.
6. Dzeranov A. Enhanced interaction of ciprofloxacin with humic substances and magnetite-silica-nanoparticles in multicomponent system: Spectrophotometric and electrokinetic studies / **Dzeranov A.**, Bondarenko L., Dzhardimalieva G., Kelbysheva E., Zmeev D., Patsaeva S., Tropkaya N., Jorobekova Sh. and Kydralieva K. // *Journal of Biomedical Photonics & Engineering*, - 2024, - V.10, - No.2, p. 020301.
7. Dzeranov A. Effects of water-induced aging on iron (oxyhydr)oxides nanoparticles: linking crystal structure, iron ion release, and toxicity / **Dzeranov A.**, Bondarenko L., Saman D., Prokof'ev M., Terekhova V., Telegina L., Dzhardimalieva G., Bolotskaya S., Kydralieva K. // *Chemical Papers*, 2024.
8. Dzeranov A. Humic acids-modified mesoporous silica encapsulating magnetite: crystal and surface characteristics / **Dzeranov A.**, Pankratov D., Bondarenko L., Telegina L., Dzhardimalieva G., Saman D. and Kydralieva K. // *CrystEngComm*, 2024, 26, P. 3250-3262.

Тезисы докладов:

1. **Дзеранов А.**, Бондаренко Л., Панкратов Д., Джардималиева Г., Кыдралиева К. Исследование микроструктуры модифицированных наночастиц магнетита методами рентгенофазового анализа и мёсбауэровской спектроскопии // XXVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов», – М.: МАКС Пресс, – 2021. https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2021/data/section_38_22374.htm.
2. **Dzeranov A.**, Bondarenko L., Pankratov D., Terekhova V., Dzharzhimalieva G., Kydralieva K. Influence of oxidation on the microstructure and ecotoxicity of modified magnetite nanoparticles // Материалы Международной сателлитной конференции "Экологический мониторинг: методы и подходы" и XX Международного симпозиума "Сложные системы в экстремальных условиях", – Красноярск : Сиб. федер. ун-т, – 2021, – С. 56-59.
3. **Дзеранов А.**, Марочко Т., Бондаренко Л., Джардималиева Г., Кузнецова С., Змеев Д., Учанов П., Кыдралиева К. Сорбционные и детоксицирующие свойства модифицированных

- наночастиц оксидов железа по отношению к ципрофлоксацину // Сборник тезисов Всероссийской школы молодых ученых "Научные школы большой химической физики". – Черноголовка: ИПХФ РАН, – 2021, – С.181-182,
4. **Дзеранов А.**, Павленко А., Бондаренко Л., Джардималиева Г., Тропская Н., Кыдралиева К. 3D- и 2D-сополимеризация органосиланов: моделирование в рамках многофакторного эксперимента // Олигомеры-2022: сборник трудов XIX Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. – Т. 2, – Суздаль: ФИЦ ХФ РАН, – 2022, – С. 192. ISBN 978-5-91845-098-7.
5. **Dzeranov A.**, Bondarenko L., Dzhardimalieva G., Kelbysheva E., Zmeev D., Patsaeva S. and Kydralieva K. Spectrophotometric and electrokinetic studies of interaction of ciprofloxacin with humic substances and silica magnetite nanoparticles // «Saratov fall meeting XXVI «Nanobiophotonics XVIII»», – 2022.
6. **Дзеранов А.А.**, Лернер В.Л., Гасанов М.Э., Бондаренко Л.С., Джардималиева Г.И., Тропская Н.С., Кыдралиева К.А. Кристаллическая структура наночастиц Fe_3O_4 -АПТЭС и перезарядка поверхности в присутствии гуминовых кислот // Сборник тезисов докладов Седьмой международной конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель 2023»». – Москва, – С. 42.
7. **Dzeranov A.A.**, Saman D., Bondarenko L.S., Kydralieva K.A. A statistical design approach to sol-gel synthesis of (amino)organosilane hybrid nanoparticles // Сборник тезисов докладов Седьмой международной конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель 2023»», –2023, – Москва, – С. 78.
8. Саман Д., **Дзеранов А.А.**, Бондаренко Л.С., Тропская Н.С., Кыдралиева К.А. Влияние поверхностных модификаторов на дзета-потенциал наночастиц магнетита // Всероссийская конференция «Поверхностные явления в дисперсных системах»: посвященная 125-летию со дня рождения выдающегося советского ученого, академика АН СССР П. А. Ребиндера. – Москва, – 2023, – С. 237.
9. **Дзеранов А.А.**, Бондаренко Л.С., Саман Д., Джардималиева Г.И., Тропская Н.С., Кыдралиева К.А. Влияние условий синтеза на электрокинетические свойства наночастиц Fe_3O_4 /АПТЭС // Всероссийская конференция «Поверхностные явления в дисперсных системах»: посвященная 125-летию со дня рождения выдающегося советского ученого, академика АН СССР Петра Александровича Ребиндера. – Москва, – 2023, – С.175.
10. Гасанов М.Э., Лернер В.Л., Бондаренко Л.С., Кирюшина А.П., **Дзеранов А.А.**, Сидоров М.Ю., Славиогло В.Д., Шулаков А.Ю., Кыдралиева К.А. Применение QSAR для прогнозирования биоактивности модифицированных наночастиц магнетита в условиях малой выборки // Научная конференция-школа «Искусственный интеллект в химии и материаловедении». – Москва, ИОХ им. Н. Д. Зелинского РАН, – 2023, – С. 86.
11. **Дзеранов А.А.**, Саман Д. «Старение наночастиц (оксигидр)оксидов железа в водной среде: связь кристаллической структуры, высвобождения ионов железа и токсичности» // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2024». – М.: МОО СИПНН Н.Д. Кондратьева, – 2024.
12. Кичеева А.Г., Сушко Е.С., Бондаренко Л.С., **Дзеранов А.А.**, Баймуратова Р.К., Джардималиева Г.И., Кудряшева Н.С., Кыдралиева К.А. Магнетит-содержащие наночастицы как основа магнитоуправляемых медицинских препаратов. Физико-химические, цитотоксические и прооксидантные характеристики // Труды XXIV Ежегодной молодежной конференции с международным участием ИБХФ РАН-ВУЗЫ "Биохимическая физика". – Москва, – 2024, – Р. 148-151.