УДК 546

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТ–ЗОЛОТО, ИМЕЮЩИХ СТРУКТУРУ ТИПА ЯДРО–ОБОЛОЧКА

П.Г. Рудаковская, Е.К. Белоглазкина, А.Г. Мажуга, Н.Л. Клячко, А.В. Кабанов, Н.В. Зык

(кафедра органической химии; e-mail: polinaru@list.ru)

Обобщены и систематизированы данные по методам синтеза наночастиц типа ядрооболочка, в которых ядром является магнетит, а оболочкой – золото. Рассмотрены разные подходы к синтезу магнитного ядра, а также способы покрытия магнетита оболочкой золота.

Ключевые слова: наночастицы ядро-оболочка, наночастицы магнетита, наночастицы золота, наночастицы для биологического применения.

Наночастицы и композиты на их основе являются объектами пристального внимания ученых как материалы для использования в биомедицине. Магнитные наночастицы находят применение в разных областях науки и техники, таких как химия, физика, биология, медицина, нанотехнологии, биотехнологии и т.д. [1-5]. Благодаря высокой удельной намагниченности и возможности функционализации поверхности магнитные наночастицы на основе оксида железа являются перспективным материалом для разработки селективных МРТ-контрастирующих агентов [6, 7]. Для решения биохимических задач необходимо сочетание магнитных свойств и функциональной поверхности наночастиц. Наночастицы магнетита, функционализированные биомолекулами (антителами, ферментами, нуклеотидами и др.) для нацеливания или узнавания биологических систем, могут быть использованы в качестве материалов для адресной доставки лекарственных препаратов [8-10]. Областью применения наночастиц магнетита является также магнитная гипертермия в целях уничтожения опухолевых клеток [11-13]. Однако коллоидные растворы наночастиц оксида железа Fe_2O_4 или γ -Fe₂O₂ имеют ряд недостатков: токсичность, склонность к быстрой агрегации в физиологических условиях, трудность функционализации поверхности [14, 15].

Особого внимания заслуживают наночастицы типа ядро-оболочка, обладающие способностью комбинировать свойства нескольких материалов в одной частице [16]. Так, использование магнетита в качестве ядра для материалов типа ядро-оболочка позволяет избежать всех вышеперечисленных недостатков. В качестве оболочки используют неорганические материалы, обеспечивающие стабильность, простоту функционализации и биосовместимость [1]. Подходящим и оптимальным материалом для образования оболочки наночастиц является золото, обладающее биосовместимостью и стабильностью [17]. За счет образования прочной связи сера–золото (энергия связи 40 ккал/моль [18]), легко функционализировать поверхность наночастиц золота серосодержащими лигандами – тиолами и дисульфидами [19].

Поскольку синтез магнитных наночастиц является перспективной областью исследований, существует много работ, посвященных разным методам синтеза магнитных наночастиц. К настоящему времени синтезированы магнитные наночастицы разного состава, включающие в себя оксиды железа (магнетит [20] и маггемит [21] (γ -Fe₂O₃)), чистые металлы (железо, кобальт [22, 23]) или сплавы (например, CoPt₃ и FePt [24, 25]). Среди практически используемых методов синтеза магнитных наночастиц следует выделить ряд основных:

соосаждение [26],

термическое разложение [27],

микроэмульсионный [28] и гидротермальный методы [29].

Наиболее удобны в препаративном плане первые два метода. Синтезы в микрокапсулах еще один редкий метод, используемый для контроля размера и формы получаемых магнитных частиц [30, 31].

Защита и стабилизация полученных магнитных частиц является первоочередной задачей [32]. Поддержание стабильности магнитных ядер длительное время без агломерации и выпадения в осадок является важнейшей проблемой. Магнитные частицы склонны к окислению, их стабильность зависит также от условий проведения реакции [33].

Наилучшим способом защиты магнитных частиц является получение частиц типа ядро-оболочка, где ядро – магнитная частица, а оболочка – защитный слой. Следует заметить, что в случае использования токсичных частиц в качестве ядра, помещение их в защитную оболочку позволяет снизить токсичное влияние до минимума [34].

Существует широкий спектр веществ, способных образовывать защитную оболочку на поверхности магнитных ядер, например: органические лиганды [35], полимеры [36], биомакромолекулы [37], неорганические материалы (такие как оксид кремния [38] и углерод [39]), а также металлы (золото, серебро) [1, 40].

Существует и другой способ защиты магнитных частиц – получение частиц с заданными свойствами в полимерной матрице [41]. Метод позволяет получать микрокапсулы, которыми легко управлять с помощью магнитного поля, но этот метод кроме преимуществ имеет ряд недостатков. Полученные магнитные капсулы имеют достаточно большой размер (порядка одного микрометра) и сложны для функционализации.

В литературе [42] описано получение частиц магнетит-металл типа ядро-оболочка с широким спектром металлов. Золото, благодаря его биосовместимости, низкой реакционной способности, а также возможности функционализации поверхности серосодержащими лигандами, является наиболее подходящим материалом [43].

Сложность представляет сам процесс получения частиц ядро-оболочка, где оболочкой является золото, из-за большой разницы в природе двух поверхностей. Эта задача решается с помощью подбора условий получения магнитных наночастиц и растворителя [44]. Покрытие магнитных ядер золотой оболочкой представляет интерес потому, что поверхность золота может быть легко функционализирована лигандами, содержащими, с одной стороны, серосодержащий фрагмент (тиольная, дисульфидная группы), а с другой, требуемую функциональную группу. Толщину золотой оболочки также можно варьировать путем изменения концентрации реагентов, что позволяет контролировать физико-химические свойства частиц [45].

Все методы получения магнитных частиц типа ядро-оболочка схожи в том, что синтез осуществляется в несколько стадий, при этом первой стадиуй является образование магнитного ядра. Общим процессом при получении магнитных наночастиц является соосаждение. В разных методах соосаждение может быть окислительно-восстановительным или происходить из смеси солей железа без изменения степени окисления. Существуют также специфические методы синтеза – термическое и электрохимическое восстановление [46].

Существуют два подхода к синтезу наночастиц магнетит-золото. В первом защитная оболочка из наночастиц золота получается в процессе реакции восстановлением золота (III) в присутствии наночастиц магнетита [47]. Второй подход заключается в синтезе зародышей наночастиц золота, адсорбции их на поверхности магнитных ядер, а затем образовании оболочки восстановлением дополнительной порции соли золота (III) [48].

Рассмотрим основные методы синтеза магнитных частиц типа ядро-оболочка, в которых ядром является магнетит, а оболочкой – золото.

Наиболее распространенным методом синтеза магнитных ядер для наночастиц магнетит-золото типа ядро-оболочка является соосаждение солей железа (II, III). Так, в работах [49, 50] рассмотрены методы получения наночастиц магнетит-золото на основе смеси солей железа осаждением растворами аммиака и гидроксида натрия [51] в разных концентрациях. В зависимости от концентрации и условий проведения реакции (температуры, растворителя) размер наночастиц магнетита (ядра для наночастиц типа ядро-оболочка) может варьироваться от 5 до 30 нм [49–51].

Для дальнейшего покрытия наночастиц магнетита золотой оболочкой используют метод восстановления золотохлористоводородной кислоты разными реагентами.

В работе [52] приведено получение наночастиц магнетит-золото реакцией восстановления золотохлористоводородной кислоты гидроксиламином в присутствии наночастиц магнетита и глюкозы. На рис. 1 приведена схема синтеза такого типа наночастиц. Полученные частицы имеют средний размер 30 нм. Особенностью данного метода является итерационное добавление золотохлористоводородной кислоты, стабилизатора и восстановителя до получения наночастиц магнетит-золото типа ядро-оболочка сферической формы [53].

Следует особо отметить, что в разных работах используются разные методы активации поверхности магнетита до введения в реакцию с золотолористоводородной кислотой. Так, в одном случае проводят предварительную обработку поверхности магнетита цитратом натрия [54], в других работах используют растворы хлорной кислоты [55].

Еще одним методом получения золотой оболочки на поверхности магнитных ядер, полученных соосаждением солей железа, является восстановление золотохлористоводородной кислоты гидразином в присутствии ТМАОН (рис. 2) [56–58]. Соотношение магнитных частиц и золота составляет 1:5, что является оптимальным для получения наночастиц типа ядро–оболочка с минимальной толщиной оболочки (3–4 нм). Размер полученных наночастиц 20 нм.

Для синтеза водорастворимых наночастиц магнетит-золото, имеющих средний размер 30 нм [47, 49, 59], используют предварительно обработанные раствором хлорной кислоты наночастицы магнетита, полученные по стандартной методике соосаждения солей железа (II, III) [60] при комнатной температуре. Поверхность магнитных наночастиц покрывают оболочкой золота восстановлением золотохлористоводородной кислоты в кипящем растворе цитратом натрия (рис. 3), в результате получают стабильные наночастицы $Fe_3O_4@Au$, суспензированные в деионизованной воде.

Другим методом получения наночастиц магнетита для синтеза материалов типа ядро-оболочка является восстановление солей железа (III). Для получения наночастиц магнетита диаметром 4–5 нм используют частичное восстановление ацетилацетоната железа (III) в дифениловом эфире в присутствии 1,2-гексадекандиола, олеиновой кислоты, олеиламина в инертной атмосфере при тщательном перемешивании при 210°С [61] (рис. 4). Смесь используют без дополнительного выделения и очистки магнетита. Наночастицы ядро-оболочка получают восстановлением ацетата золота в присутствии магнетита [62] (соотношение Au:Fe составляет 7:1), стабилизирующего лиганда и восстановителя в дифениловом эфире при 180°С. С помощью центрифугирования выделены две серии частиц (12,1±1,4 и 6,6±0,4 нм), суспензированных в гексане в присутствии олеиламина и олеиновой кислоты.

Частицы размером 12 нм могут быть получены в присутствии олеиламина и олеиновой кислоты по модифицированной методике [63]. Магнитные ядра Fe_3O_4 (10 нм), покрытые олеиламином и олеиновой кислотой, получают по представленной ранее методике – термическим разложением олеата железа (III) в смеси олеиламина и олеиновой кислоты [46].

Синтез наночастиц ядро-оболочка проводят при комнатной температуре восстановлением золотохлористоводородной кислоты в хлороформе в присутствии олеиламина. Полученные наночастицы оксид железа-золото переводят в водную фазу смешиванием цитрата натрия и цетилтриметиламмоний бромида. Полученные водорастворимые частицы Fe₃O₄@Аu получают с разной толщиной слоя золота, что дает возможность варьировать магнитные и оптические свойства.





Рис. 1. Схема синтеза наночастиц магнетит-золото итерационным методом

Рис. 2. Схема двухстадийного синтеза наночастиц магнетит-золото (соосаждение, восстановление)



Рис. 3. Восстановление золотохлористоводородной кислоты гидразином и дальнейшая модификация поверхности наночастиц магнетит-золото



Рис. 4. Схема синтеза наночастиц магнетит-золото в системе олеиламин-олеиновая кислота

Данный метод [64–68] отличается от предыдущих тем, что частицы могут быть легко переведены из органической в водную фазу. Было показано, что СТАВ является необходимым реагентом для этого процесса. Для таких частиц характерна возможность получения разных оболочек и варьирования в широком спектре плазмонных свойств частиц [69–71]. Магнитные частицы ядро–оболочка, стабилизированные цитрат ионом и СТАВ, устойчивы длительное время в водном растворе.

Для получения частиц с узким распределением по размерам используется метод синтеза в обратных мицеллах [72]. Синтез магнитных наночастиц ядро-оболочка по методу Лиина [73] заключается в получении наночастиц в обратных мицеллах цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) соосаждением и неполным восстановлением боргидридом натрия солей железа (II, III) в присутствии бутанола-1 и октана как масляной фазы. Размер обратных мицелл зависит от мольного соотношения воды и поверхностно-активного вещества, в данном случае вода:ЦТАБ (8:1). Для получения частиц типа ядро-оболочка (рис. 5) к смеси частиц магнетита в обратных мицеллах добавляют раствор золотохлористоводородной кислоты. В смеси ЦТАБ, бутанол, октан и раствор восстановителя боргидрида натрия значение рН раствора поддерживают равным ~11, добавляя раствор щелочи. Полученные магнитные наночастицы ядро-оболочка имеют размер 22 нм, тогда как диаметр магнетита составляет в среднем 16 нм, таким образом, слой золота составляет около 3 нм. Варьируя температуру и соотношение реагентов, используемых для получения мицелл [74], можно получать частицы диаметром 9±3 нм.

Перспективным методом получения частиц типа ядро-оболочка является одностадийный метод синтеза наночастиц магнетит-золото (рис. 6) в присутствии углеводов [75]. Данный метод отличается от приведенных ранее тем, что в одну стадию получают частицы золото-оксид железа, модифицированные необходимым лигандом.

Для приготовления магнитных наночастиц типа ядро-оболочка, содержащих на поверхности углеводы, к раствору бифункционального дисульфида, содержащего фрагмент сахара, в метаноле добавляют водные растворы золотохлористоводородной кислоты и хлорида железа (III) и восстанавливают полученную смесь боргидридом натрия на воздухе. Полученные частицы имеют элементный состав (C₂₀H₃₇O₁₄S)₉₅Au₂₆₆Fe₄₈ и средний диаметр 2 нм. По представленной методике были получены наночастицы магнетит-золото, функционализированные различными углеводами, такими как мальтоза, глюкоза, лактоза. Диаметр частиц варьируется (с очень узким распределением по размерам) от 1,6 до 2,5 нм [64, 76]. В данном методе не показано, имеют ли полученные частицы структуру ядро-оболочка, но есть доказательства преимущества использования таких частиц по сравнению с частицами на основе только золота. Данные частицы обладают магнитными свойствами, а следовательно, легко управляемы и выделяемы, а также могут быть использованы для получения магнитно-резонансного изображения, точечной доставки и медицинской диагностики.

Отдельным классом частиц типа ядро-оболочка являются частицы магнетит-золото, имеющие между ядром и оболочкой слой полимера [77, 78]. В качестве полимера могут быть использованы полиэтиленимин [79], хитозан [80], а также различные силаны [81–83].

Так, для синтеза магнитных ядер, стабилизированных полиэтиленимином, может быть использован метод соосаждения с дальнейшим покрытием наночастиц магнетита полимером [84], а также метод окисления солей железа (II) с последующим осаждением в присутствии полиэтиленимина [84]. Для получения наночастиц типа ядро-оболочка на первой стадии магнитные ядра покрывают предва-



Рис. 5. Схема синтеза наночастиц магнетит-золото в обратных мицеллах



Рис. 6. Схема одностадийного синтеза наночастиц в присутствии углеводов



Рис. 7. Схема синтеза наночастиц магнетит-золото с использованием зародышей наночастиц золота

рительно синтезированными наночастицами золота диаметром 2–3 нм (зародышами) (рис. 7). Синтез зародышей осуществляется путем восстановления золотохлористоводородной кислоты боргидридом в присутствии цитрата натрия [85]. После адсорбции наночастиц золота на поверхности наносфер магнетита для получения единой золотой оболочки используют итерационное восстановление золотохлористоводородной кислоты гидроксиламином на поверхности наночастиц магнетита, модифицированных зародышами. Полученные наночастицы типа ядро–оболочка имеют диаметр около 100 нм.

Для получения многослойных магнитных наночастиц типа ядро-оболочка, содержащих в качестве ядра наночастицы магнетита, а в качестве оболочек – последовательно слои полимера и золота, используется многостадийный синтез [73, 86]. На первом этапе классическим методом соосаждения в присутствии олеиламина получают наночастицы магнетита, затем их покрывают слоем полимера в инертной атмосфере в гексане, используя в качестве сополимеров метакриловую кислоту и стирол. На первом этапе функционализируют поверхность частицы (магнетит-полимер) хитозаном (рис. 8), затем адсорбируют зародыши наночастиц золота, предварительно полученные восстановлением золотохлористоводородной кислоты боргидридом в присутствии цитрата натрия, и на финальной стадии получают золотую оболочку восстановлением дополнительной порции золотохлористоводородной кислоты гидроксиламином. Полученные сферические частицы имеют размер 300±20 нм.

Отдельным классом материалов магнетит-золото являются наночастицы, имеющие на поверхности магнитного ядра не связанные между собой наночастицы золота [87]. Такие наночастицы обладают физико-химическими свойствами, отличными от рассмотренных выше. В большинстве случаев получение наночастиц, имеющих структуру типа ядро-зародыши, основано на получении (на первой стадии) частиц магнетита в полимерной матрице и на дальнейшей адсорбции наночастиц золота на поверхности полимера [88]. Адсорбция может иметь как физическую, так и химическую природу. Так, в работе [89] представлено получение наночастиц магнетит-золото по золь-гельтехнологии с использованием тетраэто-ксисилана и 3-(меркаптопропил)триметоксисилана (MPTMS) (рис. 9). На первом этапе получают гель, содержащий магнетит, покрытый силаном, затем поверхность наночастиц активируют, вводя серосодержащие группы, и на последней стадии проводят хемосорбцию наночастиц золота за счет образования связей сера-золото. Размер наночастиц золота при покрытии поверхности магнитного ядра не увеличивается и составляет 16 нм. Кроме MPTMS в реакции активации частиц магнетита, стабилизированных силаном, может быть использован



Рис. 8 Схема синтеза наночастиц магнетит-золото с использованием полимерной матрицы



Рис. 9 Схема синтеза наночастиц магнетит-золото с использованием силанов

3-аминопропилтри-этоксисилан [90]. Аналогичное взаимодействие тио-группы с поверхностью наночастиц золота используют в синтезе наночастиц магнетит–золото (типа ядро–зародыши) в полиэтиленгликоле [91]. Для синтеза магнитного ядра хлорид железа (III) частично восстанавливают в присутствии ацетата натрия и 1,6-диамингексана, затем активируют поверхность частиц магнетита аминокислотой (цистеином) в условиях карбодиимидного синтеза. На последней стадии наночастицы золота сорбируются с образованием связи сера–золото.

Одним из нераспространенных, но эффективных методов синтеза наночастиц магнетит-золото, не имеющих структуру ядро-оболочка, является синтез с использованием природных экстрактов и «зеленой химии» [92, 93]. Так, в работе [92] рассматривается синтез наноматериалов с использованием экстракта виноградных косточек. Методы «зеленой химии» являются альтернативными для синтеза наночастиц магнетит-золото и обладают рядом преимуществ (простота синтеза, эффективность и отсутствие побочных продуктов).

Создание наноматериалов с многофункциональными покрытиями является активно развивающейся областью современной науки. Для использования наночастиц в биомедицине необходимо сочетание функциональности и биосовместимости. Наночастицы типа ядро-оболочка представляют интерес благодаря совмещению преимуществ материала ядра и оболочки и отсутствию недостатков материала ядра. Наночастицы магнетит-золото, имеющие структуру ядро-оболочка, являются перспективными материалами для использования в биологии, медицине и фармакологии. Рассмотренные наночастицы обладают магнитными свойствами, что позволяет использовать их в качестве контрастных агентов для МРТ-диагностики, а также в качестве агентов для адресной гипертермии опухолей. Оболочка золота обеспечивает функциональность и биосовместимость наночастиц.

В настоящее время рассмотрено несколько подходов к синтезу наноматериалов магнетит-золото. Полученные препараты исследуют физико-химическими методами и проводят биологические испытания. Число методов синтеза наночастиц магнетит-золото с заданной структурой и свойствами ограничено.

Сложностью в разработке наносистем для биомедицины является создание устойчивых биосовместимых покрытий и закрепление на их поверхности биовекторов и лекарственных веществ. Методы синтеза не всегда обладают необходимой воспроизводимостью и контролируемостью.

Развитие методов синтеза и функционализации наночастиц магнетит—золото является перспективной областью для физико-химических и биологических исследований.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации №14.604.21.0007.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Li Y., Liu J., Zhong J.* // International Journal of Nanomedicine 2011. N 6. P. 2805.
- 2. Barrera C., Herrera A., Zayas Y., Rinaldi C. // J. Magn. and Magn. Mat. 2009. Vol. 321. N 10. P. 1397.
- 3. *Torres-Lugo M, Rinaldi C. //* Nanomedicine (L.). 2013. N 10. P. 1689.
- 4. *Kleinauskas A., Kim J., Choi G. et al.* // Reviews in Nanoscience and Nanotechnology. 2012. Vol. 1. N 4. P. 271.
- Majewski P., Thierry B. // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences 2007. Vol. 32. N 3. P. 203.
- 6. Maity D, Chandrasekharan P, Yang C. // Nanomedicine (L.). 2010. N 10. P. 1571.
- 7. Stephen Z., Kievit F., Zhang M. et al. // Mater Today 2011. Vol. 14. N 7. P. 330.
- McBain S., Yiu H., Dobson J. // Int. J. Nanomedicine 2008. N 3. P. 169.
- Chomoucka J., Drbohlavova J., Huska D. // Pharmacol Res. 2010. N 62. P. 144.
- 10. Sensenig R., Sapir Y., MacDonald C. et al. // Nanomedicine 2012. N 7. P. 1425.
- 11. Zhao D.L., Zhang H.L., Zeng X.W. et al. // Biomed Mater 2006. N 1. P. 198.

- 12. *Khandhar A., Ferguson M., Krishnan M. //* J. Appl. Phys. 2011. N 109 P. 310.
- 13. *Kima D., Leea S., Ima K. //* Current Applied Physics 2006. N 1. P. 242.
- 14. *Markides H., Rotherham M., El Haj A.* // J. of Nanomaterials 2011. P. 11.
- Sushilkumar A., Bongiovanni R. // Advanced Materials Letters. 2012. N 5. P. 356.
- 16. Chaudhuri R., Paria S. // Chem. Rev. 2012. N 112. P. 2373.
- 17. Fan J., Hung W., Li W., Yeh J. // IFMBE Proceedings. 2009. N 23. P. 870.
- 18. Tiwari P., Vig V., Dennis V., Singh S. // Nanomaterials. 2011. N 1. P. 31.
- 19. Bain C.D., Biebuyck H.A. // Langmuir. 1989. N 5. P. 723.
- Grasset F., Labhsetwar N., Li D. et al. // Langmuir. 2002. N 18. P. 8209.
- 21. *Kluchova K., Zboril R., Tucek R. et al.* // Biomaterials. 2009. N 30. P. 2855.
- 22. Park S. J., Kim S., Lee S. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2000. N 122. P. 8581.
- 23. Puntes V. F., Krishnan K. M., Alivisatos A. P. // Science. 2001. N 291. P. 2115.

- 24. Shevchenko E. V., Talapin D. V., Rogach A. L. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2002. N 124. P. 11480.
- 25. Sun S. H., Murray C. B., Weller D. et al. // Science 2000. N 287. P. 1989.
- Petcharoena K., Sirivata A. // Materials Science and Engineering B. 2012. N 5. P. 421.
- Maitya D., Kaleb S., Kaul-Ghanekarc R. et al. // J. of Magn. and Magn. Materials. 2009. N 19. P. 3093.
- 28. Hyo S., Lee W.C. // J. Appl. Phys. 1999. N 85. P. 5231.
- 29. Daou T., Pourroy G., Bégin-Colin S. et al. // Chem. Mater. 2006. N 18. P. 4399.
- 30. Lee W. B., Weng C. H., Cheng F. Y.et al. // Biomed. MicrodeVices. 2009. N 11. P. 161.
- 31. *Chu L. Y., Utada A. S., Shah R. K. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. N 46. P. 8970.
- Gijs M., Lacharme F., Lehmann U. // Chem. Rev. 2010. N 110. P. 1518.
- 33. Sousa E., Fernández van Raap M., Rivas P. et al. // J. Phys. Chem. C. 2013. N 10. P. 5436.
- Baber O., Jang M., Barber D., Powers K. // Inhal Toxicol. 2011. N 23. P. 532.
- 35. Cheraghipoura E., Tamaddonb A., Javadpoura S.
 // Journal of Magn. and Magn. Mat. 2013. N 328.
 P. 91
- Wainaina J., Kim N., Kim J. et al. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2012. N 12. P. 5920.
- 37. *Nicolás P., Saleta M., Troiani H.et al.* // Acta Biomater. 2013. N 9. P. 4754.
- Fajaroha F., Setyawanb H., Nurb A., Lenggoro W. // Advanced Powder Technology. 2013. N. 2. P. 507.
- Shen K., Wang J., Li Y.et al. // Materials Research Bulletin. 2013. N 11. P. 4655.
- Iglesias-Silva E., Rivasa J., León I., López M. // J. of Non-Crystalline Solids. 2007. Vol. 353. N 8. P. 829.
- 41. Granitzer P., Rumpf K. // Materials. 2011. N 4. P. 908.
- 42. Garza-Navarroa M., Torres-Castro A. // J. of Solid State Chemistry. 2010. N 1. P. 99.
- 43. *Yongdong J.* // Accounts of Chem. Res. 2014. Vol. 47. N 1. P. 138.
- 44. Nikitenko S. I., Koltypin Y., Palchik O., et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2001. N 40. P. 4447.
- 45. *Mohammad F., Balaji G., Weber A. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2010. N 114. P. 19194.
- 46. Park J. N., An K. J., Hwang Y. S. et al. // Nat. Mater. 2004. N 3. P. 891
- Tanveer A., Hongsub B., Ilsu R. et al. // Journal of Nanoscience and Nanotechnology 2012. N 12. P. 5132.
- 48. Park H., Schadt M., Lim S. et al. // Langmuir 2007. Vol. 23. N 17. P. 9050.
- 49. Rudakovskaya P., Beloglazkina E., Majouga A., Zyk N. // Mendeleev Commun. 2010. N 20. P. 158
- 50. Cho S., Jarrett B., Louie A., Kauzlarich S. // Nanotechnology 2006. N 6. P. 640.
- 51. *Lua Q., Yaoa K.,Xic D. et al.* // J. Magn. and Magn. Mat. 2006. N 301. P. 44.
- 52. Liang C., Wang C., Lin Y. et al. // Anal. Chem. 2009. N 81. P. 7750.
- 53. *Lyon J. L., Fleming D. A., Stone M. B. et al.* // Nano Lett. 2004. N 4. P. 719.
- 54. Pham T., Cao C., Sim S. // J. Magn. and Magn. Mat. 2008. N 320. P. 2049
- 55. Lo C., Xiao D., Choi M. // J. Mater. Chem. 2007. N 17. P. 2418.

- 56. Xu Z. C., Hou Y. L., Sun S.H. // J. Am. Chem. Soc. 2007. N 129. P. 8698.
- 57. Pang L. L., Li J. S., Jiang J. H. et al. // Sens. Actuators B. 2007. N 127. P. 311.
- 58. Zhao X., Cai Y., Wang T. et al. // Anal. Chem. 2008. N 80. P. 9091.
- 59. Klyachko N., Sokolsky-Papkov M., Pothayee N.et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. N 51. P. 12016.
- 60. Massart R. // IEEE Trans. Magn. 1981. N 17. P. 1247.
- 61. Wang L., Park H., Lim S. et al. // J. Mater. Chem. 2008. N 18. P. 2629.
- 62. Wang L., Luo J., Maye M. et al. // J. Mater. Chem. 2005. N 15. P. 1821.
- 63. Robinson I., Tung L., Maenosono S. // Nanoscale 2010. N 2. P. 2624.
- 64. Zhou W., Kumbhar A., Wiemann J. et al. // J. Solid State Chem. 2001. N 159. P. 26
- 65. Wang Y. Luo J., Fan Q. et al. // J. Phys. Chem. B. 2005. N 109. P. 21593
- 66. Cho S. J., Idrobo J. C., Olamit J. et al. // Chem. Mater. 2005. N 17. P. 3181.
- 67. Mikhaylova M., Kim D. K., Bobrysheva N. et al. // Langmuir. 2004. N 20. P. 2472.
- 68. MandalM., Kundu S., Ghosh S. K.et al. // J. Colloid Interface Sci. 2005. N 286. P. 187.
- 69. Nikoobakht B., El-Sayed M. // Chem. Mater. 2003. N 15. P. 1957.
- 70. Gao J., Bender C., Murphy C. et al. // J. Langmuir. 2003. N 19. P. 9065.
- 71. *Liu M., Guyot-Sionnest P. //* J. Phys. Chem. B. 2004. N 108. P. 5882.
- 72. Kouassi G., Irudayaraj J., Kouassi K. et al. // Biomagn. Res. Technol. 2005. N 3. P. 1.
- 73. *Lin J., Zhou W., Kumbhar A. et al.* // J. Solid State Chem. 2001. N 159. P. 26.
- 74. Maleki H., Simchi A., Imani M., Costa B. // J. Magn. and Magn. Mat. 2012. N 23. P. 3997.
- 75. Fuente J., Alca'ntara D., Eaton P. et al. // J. Phys. Chem. B. 2006. N 110. P. 13021.
- 76. Barrientos A., de la Fuente J., Rojas T. et al. // Chem. Eur. J. 2003. N 9. P. 1909.
- 77. Yang D., Ma J., Zhang Q. et al. // Anal. Chem. 2013. N 85. P. 6688.
- Ying H., Lingjie M., Lvye N., Qinghua Lu // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013. N 5. P. 4586.
- 79. Shouhu X., Xiang J., Yu J., Cham-Fai K. // Langmuir. 2009. N 25. P. 11835.
- Wang X., Liu H., Chen D. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013. N 5. P. 4966.
- 81. Liu B., Zhang D., Wang J. et al. // J. Phys. Chem. C. 2013. N 117. P. 6363.
- 82. Salgueiriño-Maceira V., Correa-Duarte M., Farle M. et al. // Chem. Mater. 2006. N 18. P. 270
- 83. Levin C., Hofmann C., Ali T. et al. // ACS NANO. 2009. Vol. 3. N 6. P. 1379.
- 84. *Zhou X., Wenlong X., Wang Y.* // J. Phys. Chem. C. 2010. N 114. P. 19607.
- 85. *Jana N., Gearheart L., Murphy C. //* Advanced Materials. 2001. Vol. 13. N 18. P. 1389.
- 86. Lim J., Majetich S., Tilton R. // Langmuir. 2009. Vol. 25. N 23. P. 13384.
- 87. *Li J., Zheng L., Cai H. //* ACS Appl. Mater. Interfaces 2013. N 5. P. 10357.

88. Zhai Y., Zhai J., Wang Y. et al. // J. Phys. Chem. C. 2009. N 113. P. 7009.

- 89. Turcheniuk K., Tarasevych A., Kukhar V. // Nanoscale. 2013. N 5. P. 10729.
- 90. Guerrero-Marti 'nez A., Pe'rez-Juste J., Liz-Marzan L. et al. // Adv. Mater. 2010. N 22. P. 1182.
- 91. Jie B., Wei C., Taotao L. et al. // ACS NANO 2007. Vol. 1. N 4. P. 293.
- Narayanan S., Sathy B., Mony U. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. N 4. P. 251.
- 93. Chin S., Swaminathan I., Raston C. // Crystal Growth & Design 2009. N 6. P. 2685.

Поступила в редакцию 10.10.14

SYNTHESIS OF MAGNETITE-GOLD NANOPARTICLES WITH CORE-SHELL STRUCTURE

P.G. Rudakovskaya, E.K. Beloglazkina, A.G. Majouga, N.L. Klyachko, A.V. Kabanov, N.V. Zyk

(Department of Organic Chemistry)

The data on the synthesis of core-shell type nanoparticles, in which core is magnetite, and shell – gold are summarized and systematized. Various approaches to the synthesis of magnetic core, as well as methods for coating magnetite shell gold are presented.

Key words: core-shell nanoparticles, gold nanoparticles, magnetite nanoparticles, biological application of nanoparticles.

Сведения об авторах: Рудаковская Полина Григорьевна. – инженер кафедры органической химии химического факультета МГУ (polinaru@list.ru); Белоглазкина Елена Кимовна – профессор кафедры органической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (bel@org.chem.msu.ru); Мажуга Александр Георгиевич – доцент кафедры органической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (alexander.majouga@gmail.com); Клячко Наталья Львовна – профессор кафедры химической энзимологии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (nlklyachko@gmail.com); Кабанов Александр Викторович – профессор кафедры химической энзимологии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (akabanov@email.unc.edu); Зык Николай Васильевич – профессор кафедры органической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (sabedpate and become and become