

УДК 542.98 + 541.128

## БАКТЕРИЦИДНЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАБИЛЬНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ В ОБРАТНЫХ МИЦЕЛЛАХ

Е. М. Егорова\*, А. А. Ревина\*, Т. Н. Ростовщикова, О. И. Киселева

(кафедра химической кинетики; e-mail: rtn@kinet.chem.msu.ru)

**Стабильные на воздухе наночастицы серебра и меди получены восстановлением ионов металлов биологически активным веществом (кверцетином) в обратных мицеллах – в системе вода–АОТ–алкан. Формирование наночастиц регистрировали по изменениям спектров оптического поглощения мицеллярного раствора восстановителя после введения водного раствора  $\text{AgNO}_3$  или  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ . Описаны основные особенности адсорбции наночастиц на твердых материалах. Проведены исследования бактерицидной активности материалов, модифицированных наночастицами серебра, и каталитической активности наночастиц меди в реакциях галогенуглеводородов.**

Специфические свойства металлов в ультрадисперсном состоянии (размеры частиц порядка нанометров) открывают широкие возможности для создания новых эффективных катализаторов, сенсорных систем, препаратов с высокой биологической активностью для применения в экологии, медицине и сельском хозяйстве [1, 2]. Успехи в научном исследовании и использовании наночастиц металлов в значительной мере зависят от возможностей методов синтеза – от того, позволяет ли выбранный метод получать частицы, удовлетворяющие требованиям данной научной или практической задачи. При этом одной из важнейших проблем является синтез достаточно стабильных наночастиц заданного размера, в течение длительного времени сохраняющих высокую химическую или биологическую активность.

Недавно нами разработан новый способ [3, 4] получения стабильных металлических наночастиц – метод биохимического синтеза в обратных мицеллах. Он относится к группе химических методов, в которых наночастицы получают путем химического или радиационно-химического восстановления ионов металлов из их солей до атомов в условиях, благоприятствующих последующему формированию малых металлических частиц [2]. По сравнению с восстановлением в молекулярном растворе со стабилизатором [5–8], синтез в обратных мицеллах имеет то преимущество, что здесь образование наночастиц осуществляется в полярном ядре мицеллы, в более организованной среде, способствующей формированию наноструктурных агрегатов. В то же время оболочка мицеллы создает определенные ограничения для роста этих агрегатов, позволяя получать частицы малых размеров [9, 10]. Использование системы обратных мицелл при радиационно-химическом синтезе [11] увеличило время жизни наночастиц в присутствии кислорода воздуха до года и более.

Главное отличие метода биохимического синтеза состоит в том, что в нем в качестве восстановителей используются не обычно применяемые для этой цели химические реагенты (гидразин, боргидрид натрия, водород и др.) или сольватированный электрон (радиационно-хими-

ческий синтез), а природные биологически активные соединения – растительные пигменты из группы флавоноидов. При этом значительно упрощается процесс синтеза стабильных на воздухе наночастиц, повышается степень превращения ионов металла и расширяется ассортимент металлов, из которых формируются наночастицы. Последнее обусловлено хелатирующими свойствами флавоноидов в отношении ряда металлов: меди, цинка, алюминия, железа, кобальта, никеля и др. [12–14], представляющих интерес с точки зрения их применения в области нанотехнологий. Высокая стабильность полученных таким способом наночастиц серебра и меди позволила проводить исследования их свойств в мицеллярных растворах и в адсорбированном состоянии на поверхности твердых материалов. Установлено, что некоторые материалы, модифицированные наночастицами Ag, обнаруживают сильные бактерицидные свойства [15, 16]; наночастицы Cu в мицеллярных растворах или осажденные на твердые носители проявляют способность катализировать реакции с участием хлоруглеводородов.

В настоящей работе рассмотрены основные особенности формирования наночастиц серебра и меди в обратных мицеллах и их адсорбции на твердых материалах; а также показаны возможности применения наночастиц серебра в качестве добавок или покрытий с антимикробным действием и наночастиц меди как катализаторов изомеризации хлоролефинов и превращений полихлоралканов.

### Экспериментальная часть

*Материалы.* Для синтеза наночастиц серебра и меди использовали нитрат серебра («ос.ч.»), сульфат меди («ч.д.а»), тридистиллированную или деионизованную воду; последнюю получали с помощью прибора «Водолей» (НПО «Химприбор»). Для получения обратных мицелл использовали поверхностно-активное вещество – АОТ (натриевую соль бис-(2-этилгексил)сульфосукцината (*Sigma* или *ICN*), в качестве растворителя – предельные углеводороды, такие как октан, изооктан (хроматографически чистые), в качестве восстановителя использовали кверцетин (Qr) –

\*Институт электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН 117071 Москва, Ленинский проспект, 31.

3,5,7,3'4'-пентагидроксифлавоны («Merck»). Нанесение наночастиц серебра из мицеллярных растворов на твердые поверхности проводили с использованием материалов, применяемых либо для очистки питьевой воды (керамика, углеродные материалы), либо для микробиологических исследований (фильтры «Millipore»). Наночастицы меди из мицеллярных растворов наносили на неорганические носители: оксид алюминия ( $180 \text{ м}^2/\text{г}$ ) или крупнопористый силикагель (КСК-2,  $250 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Для проведения каталитических процессов использовали 3,4-дихлорбутен-1 (ДХБ, 99%) и хроматографически чистый четыреххлористый углерод.

**Синтез наночастиц Ag и Cu.** Наночастицы Ag и Cu получали по методике, подробно описанной ранее [3]. Вначале готовили мицеллярный раствор Qr (система Qr–АОТ–углеводород), затем в него вводили водный раствор соли металла ( $\text{AgNO}_3$  или  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ , последнюю получали добавлением соответствующего количества водного раствора аммиака к водному раствору сульфата меди). Концентрация солей Ag и Cu в мицеллярном растворе составляла 3,0 и 4,1 мМ соответственно. Степень гидратации  $w = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{АОТ}]$  составляла 3,7 (Ag) или 3–5 (Cu); варьирование значения  $w$  в этом интервале практически не влияло на положение и интенсивность полосы поглощения наночастиц меди. Начало формирования наночастиц обнаруживали уже через 1–2 мин (Ag) или сразу после введения соли металла (Cu) по появлению интенсивной окраски раствора.

**Спектры оптического поглощения и размеры наночастиц.** Для контроля за формированием и адсорбцией наночастиц использовали метод спектрофотометрии. Измерения спектров оптического поглощения проводили на спектрофотометре «Specord M 40» или «Beckman DU 7» в кварцевых кюветах толщиной 1 мм при комнатной температуре.

Размеры наночастиц Ag в мицеллярных растворах определяли методом фотонной корреляционной спектроскопии [17, 18] на лазерном автокорреляционном спектрометре «Coulter N4 MD» (Coulter Electronics, США). Размеры частиц оценивали по результатам анализа автокорреляционной функции интенсивности света, рассеиваемого жидким образцом, в котором присутствуют частицы в состоянии броуновского движения. Используемый нами прибор позволяет находить распределение частиц по размерам с помощью программы CONTIN. Размер определяется как удвоенный гидродинамический радиус частицы; для мицеллярных растворов – это гидродинамический радиус мицеллы  $r_m$ . Для водных мицелл отсюда находят радиус водного ядра,  $r_w = r_m - l$ , где  $l$  – длина молекулы ПАВ, образующего оболочку мицеллы; для АОТ  $l \approx 1 \pm 0,1 \text{ нм}$  [19, 20]. При измерениях в мицеллярных растворах наночастиц радиус водного ядра определяет верхний предел размера наночастицы, которая может быть заключена в обратной мицелле.

**Определение каталитической активности наночастиц Cu.** Каталитическую активность наночастиц меди определяли в гомогенных условиях в мицеллярном растворе или с использованием гетерогенного катализатора, приготовленного осаждением предварительно синтезированных наночастиц на неорганические носители ( $\text{SiO}_2$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Для приготовления нанесенных катализаторов навеску носителя ( $1,5 \text{ г SiO}_2$  или  $0,5 \text{ г Al}_2\text{O}_3$ ) помещали в 2 мл мицеллярного раствора наночастиц с концентрацией меди  $4,1 \text{ ммоль/л}$ . Смесь выдерживали в течение 3 сут до полного исчезновения в спектре полосы поглощения наночастиц меди. Содержание меди на носителе, определяемое титрометрически, составило 0,03 и 0,1 мас.% для наночастиц меди на  $\text{SiO}_2$  и на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  соответственно.

Изомеризацию 3,4-дихлорбутена-1 (ДХБ) проводили в течение 40–60 мин при температуре 100 и 110° в запаянных ампулах, образцы готовили на воздухе или на вакуумной установке. Остаточное давление кислорода не превышало  $10^{-2} \text{ мм рт. ст.}$ ; использовали 1 мл мицеллярного раствора с концентрацией меди  $4,1 \text{ ммоль/л}$  и 0,1 мл ДХБ (99%) или 0,065 г приготовленного нанесенного катализатора и 0,1 или 0,15 мл ДХБ для  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  соответственно.

Взаимодействие  $\text{CCl}_4$  с насыщенными углеводородами (изооктан, октан) проводили также в мицеллярных растворах или с нанесенными катализаторами при температуре 130° в течение 2 ч. Использовали 1 мл мицеллярного раствора с концентрацией меди  $4,1 \text{ ммоль/л}$  и 0,2 мл  $\text{CCl}_4$  (хроматографически чистый) или 0,065 г приготовленного нанесенного катализатора на  $\text{SiO}_2$  (0,03 мас.% Cu) и 0,1 мл раствора  $\text{CCl}_4$  в углеводороде (1:5). Образцы готовили на вакуумной установке.

При термостатировании осуществляли перемешивание смесей. Состав образцов после проведения реакций анализировали на хроматографе ЛХМ-3700 с пламенно-ионизационным детектором на колонках Ap L и SE при программируемом повышении температуры от 50 до 120°. В контрольных опытах дополнительно проводили анализ методом хроматомасс-спектрометрии на приборе «Finnigan MAT-212», «Varian 3740».

## Результаты и обсуждение

**Наночастицы Ag.** Изменения спектров оптического поглощения обратномицеллярной системы при формировании наночастиц серебра показаны на рис. 1. Уже через несколько минут после введения водного раствора соли серебра в мицеллярный раствор Qr происходит резкое изменение спектра, появляется хорошо оформленная полоса наночастиц Ag ( $\lambda_{\text{макс}} \approx 420 \text{ нм}$ ). Быстрый рост поглощения в максимуме полосы (величины  $D_{\text{макс}}$ ) наблюдается в течение первых 5–7 ч; затем процесс замедляется и через 1–2 сут выходит на стационарный уровень. Изменение  $D_{\text{макс}}$  в течение последующих нескольких месяцев составляет менее 10% от значения, регистрируемого через 2 сут после начала синтеза. Кроме основной полосы наночастиц в спектре присутствует также менее интенсивная полоса с  $\lambda_{\text{макс}} \approx 295 \text{ нм}$ ; ее появление, вероятно, обусловлено формированием агрегатов или кластеров серебра меньшего размера в результате взаимодействия Qr с ионами Ag на поверхности наночастиц [21].

На рис. 2 показаны гистограммы распределения по размерам наночастиц серебра в мицеллярных растворах на стационарной стадии (через 2 недели после начала синтеза); измерения проводили на разных образцах в разных диапазонах размеров частиц. Видно, что в растворах

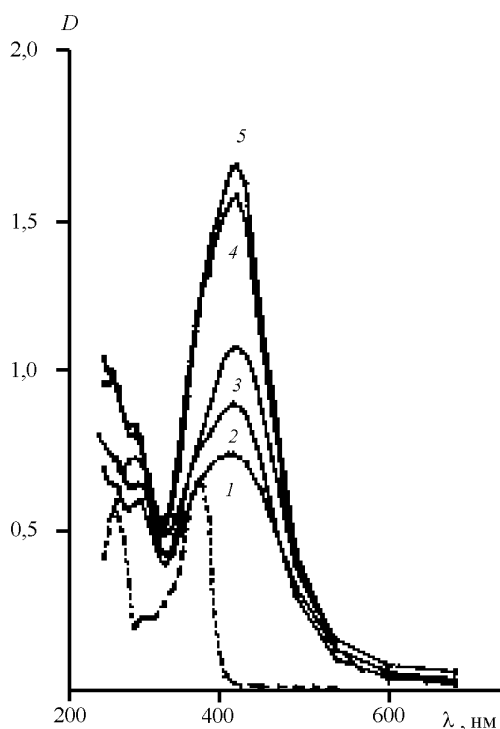


Рис. 1. Синтез наночастиц серебра. Спектры оптического поглощения системы Qr-AOT-октан через 15 мин (1); 1,5 ч (2); 5,5 ч (3), 2 дня (4) и 2 недели (5) после введения водного раствора соли серебра (штриховой линией показан спектр мицеллярного раствора кверцетина)

преобладают малые частицы диаметром порядка нескольких нанометров\*. Кроме того, имеется небольшое количество более крупных частиц размером 30–60 нм; согласно одной из современных классификаций, их также можно отнести к наноразмерным частицам [2]. Ранее показано [22], что изменения величины поглощения в максимуме полосы наночастиц со временем коррелируют с изменениями вклада малых частиц на соответствующих гистограммах. Это позволило предположить, что именно малые частицы ответственны за поглощение в области 420 нм. Распределение частиц, показанное на рис. 2, сохраняется в мицеллярных растворах в течение всей стационарной стадии их существования (обычно не менее 3–4 мес).

**Бактерицидные свойства наночастиц Ag.** Мицеллярные растворы наночастиц серебра проявляют высокие бактерицидные свойства при внесении их в различные жидкофазные материалы. Исследования антимикробной активности некоторых видов эмалей и красок с добавками таких растворов проводили в Институте эпидемиологии и микробиологии им. Н.Ф. Гамалея РАМН, а также в Институте экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н. Сысина РАМН. Было показано [15, 16], что вододисперсионные краски с наночастицами серебра эффективно убивают бактерии различных видов (кишечную палочку, сальмонеллу, стафилококк, энтерококк, синегнойную палочку и др.) при нанесении последних на поверхность окрашенных образцов. Например, для золотистого

стафилококка с исходной концентрацией в культуре  $10^6$  клеток/мл сразу после нанесения количество жизнеспособных клеток уменьшается более чем в два раза, а уже через 1 ч культура полностью погибает, в то время как на поверхности контрольного образца, окрашенного краской без наночастиц, эта культура сохраняется без потери жизнеспособных клеток в течение не менее 4 ч [15]. Выраженный биоцидный эффект установлен также в опытах на колифагах, моделирующих загрязнение поверхности наиболее распространенными вирусами (гепатита А, гриппа А и Б) [16]. Примечательно, что биоцидное действие краски проявляется при весьма малых концентрациях в ней наночастиц ( $1,6\text{--}6,5 \cdot 10^{-4}$  % в пересчете на ионы Ag), которые оказываются поэтому более перспективными в качестве модифицирующей добавки по сравнению с новым химическим биоцидом – полигексаметиленгуанидином, антимикробное действие которого обнаруживается при существенно более высоких концентрациях (~0,5%).

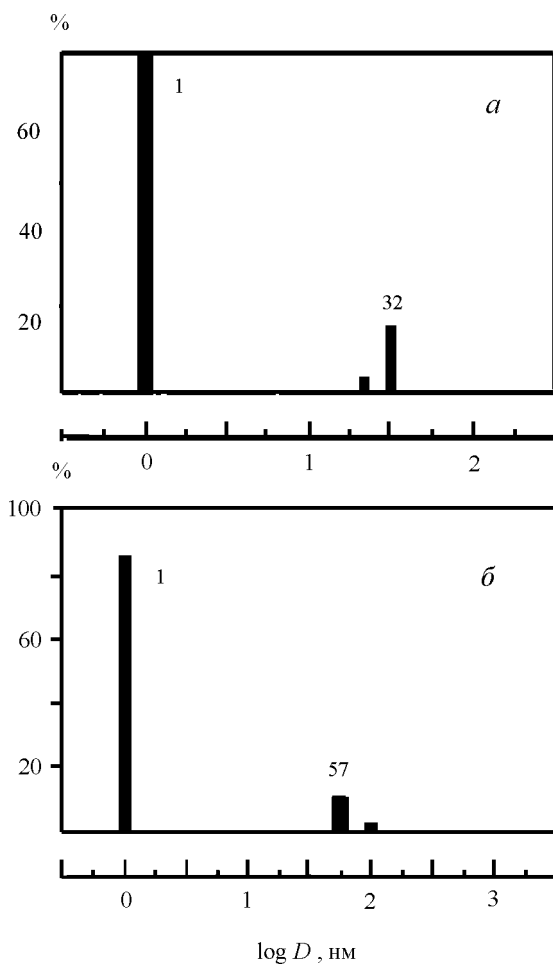


Рис. 2. Гистограммы размеров наночастиц серебра в мицеллярных растворах на стационарной стадии. Цифрами над столбиками указаны размеры частиц в нм; размеры определяли в диапазонах 1–100 нм (а) и 1–1000 нм (б)

\*Размер 1 нм лежит ниже нижнего предела рабочего диапазона прибора (3 нм); поэтому полученное распределение следует воспринимать не как следствие существования большой популяции частиц размером 1 нм, но скорее как признак того, что в данном растворе преобладают малые частицы размером порядка нескольких нанометров.

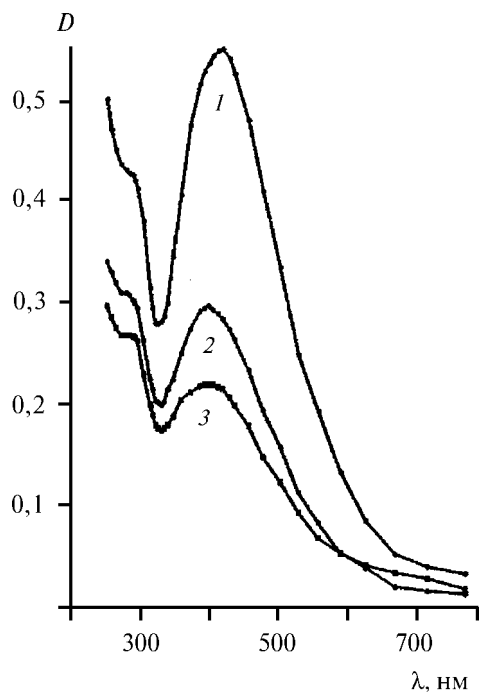


Рис. 3. Адсорбция наночастиц серебра на керамике ( $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Спектры оптического поглощения мицеллярного раствора наночастиц до погружения адсорбента (1) и после погружения через: 1 сут (2), 4 дня (3). Эксперимент проводили после достижения стационарного значения  $D_{\text{макс}}$  в полосе наночастиц

Наночастицы серебра из мицеллярного раствора можно наносить на различные твердые материалы. Осаждение наночастиц регистрируется по изменению их концентрации в растворе, которое отражается на спектре как падение интенсивности соответствующей полосы поглощения. Присутствие наночастиц серебра на поверхности модифицированных материалов подтверждается последующими испытаниями таких материалов на антимикробную активность [15, 16, 23].

На рис. 3 показаны изменения спектров оптического поглощения мицеллярного раствора наночастиц серебра, происходящие в результате осаждения их на образце керамики ( $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), используемом при изготовлении фильтрующего материала для очистки питьевой воды [23]. Через 1 сут после погружения керамики величина  $D_{\text{макс}}$  в полосе наночастиц уменьшается примерно в два, а через 4 сут – почти в три раза, что может свидетельствовать об адсорбции наночастиц на керамической подложке. Падение полосы сопровождается смещением максимума на 15–20 нм в сторону коротких волн. Это может быть признаком существования нескольких (по крайней мере, двух) видов наночастиц, поглощающих в пределах диапазона длин волн, охватываемого полосой с максимумом около 420 нм, и преимущественной адсорбции тех из них, которые поглощают вблизи правого края этого диапазона. Избирательность адсорбции на керамике и некоторых других адсорбентах наблюдали также для наночастиц серебра, полученных методом радиационно-химического синтеза в обратных мицеллах [24]. Некоторое увеличение полуширины полосы и поглощения в красной области спектра (650–750 нм, рис. 3, кривая 3) может

быть признаком появления фрактальных кластеров серебра [6, 7, 25]. В целом ясно, что изменения спектра, наблюдаемые в ходе адсорбции, указывают на сложный характер взаимодействия наночастиц с поверхностью адсорбента.

Изменения оптической плотности в максимуме полосы наночастиц серебра после погружения в мицеллярный раствор различных твердых материалов показаны в табл. 1. Видно, что изменение  $D_{\text{макс}}$  существенно зависит от вида материала. Если считать эти изменения пропорциональными величине адсорбции наночастиц, то можно заключить, что углеродные материалы, известные как сильные адсорбенты, в данном случае уступают исследованным видам керамики. Наиболее интенсивно идет адсорбция на бумажном фильтре («Millipore», диаметр пор 0,22 мкм). Исследование фильтров с нанесенными наночастицами серебра на антимикробную активность показали [15], что они эффективно убивают некоторые виды бактерий в воде. Так, сразу после внесения кишечной палочки в сосуд с водой в концентрации  $10^7$  клеток/мл при наличии фильтра с адсорбированными наночастицами число жизнеспособных клеток уменьшается более чем в 15 раз, через 0,5 ч – в 300 раз, а через 3 ч бактерии полностью погибают, тогда как в контрольном сосуде с фильтром без наночастиц концентрация клеток за то же время сохраняется неизменной.

**Наночастицы Си.** Синтез наночастиц меди в обратных мицеллах проиллюстрирован на рис. 4. Сразу же после введения водного раствора соли меди мицеллярный раствор Qg окрашивается в ярко-желтый цвет, затем раствор быстро темнеет, приобретая интенсивную желтовато-коричневую окраску. На спектре поглощения уже через 2 мин не регистрируется длинноволновая полоса Qg ( $\lambda_{\text{макс}} = 370$  нм); одновременно резко увеличивается поглощение в коротковолновой области спектра. В видимой области появляется хорошо оформленная полоса с  $\lambda_{\text{макс}} = 448\text{--}455$  нм; предположительно она обусловлена образованием комплекса меди с кверцетином. Затем комплекс быстро распадается с образованием атомов меди и окисленного кверцетина; последний дает в спектре характерную полосу в области 330 нм [21] (рис. 4, слабо выраженное плечо на кривой 1). Скорость образования и распада комплекса зависит от параметров системы (концентраций меди и Qg, степени гидратации и др.). Через 10–15 мин после введения соли меди полоса комплекса уже не видна; появляется новая полоса с  $\lambda_{\text{макс}} \approx 540\text{--}570$  нм, характерной для наночастиц меди [26, 27]. По мере формирования этой полосы раствор приобретает медно-красный цвет. В течение первых суток максимум полосы регистрируется при 542–545 нм; через 2–3 дня увеличение интенсивности полосы наночастиц прекращается, раствор становится темно-зеленым, максимум поглощения полосы смещается в красную сторону на 10–15 нм (вставка на рис. 4). В таком растворе наночастицы Си сохраняются практически без изменения параметров спектра в течение нескольких месяцев.

Из мицеллярного раствора наночастицы меди осаждали на твердые неорганические оксиды алюминия и кремния. Адсорбцию наночастиц регистрировали по изменениям спектров оптического поглощения мицеллярного раствора после погружения адсорбента. В качестве примера на рис. 5 показаны спектры поглощения раствора наночастиц

Таблица 1

Изменение оптической плотности раствора наночастиц серебра ( $D_{\text{макс}}$ , %) \* через различное время после погружения материала

Наименование материала	Время после погружения (сут)					
	1	2	3	4	6	7
Фильтр <i>Truven</i> (TiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	46			60		
Пирокерамика	62					
Уголь активированный ( <i>Reinsoft</i> , США)		11	38			56
Углеродная ткань				38		
Углеродное сукно					30	
Фильтр <i>Millipore</i>	76±3 <sup>#</sup>			85±5 <sup>#</sup>		

$$* \quad D = \frac{|D_{\text{макс}}^0 - D_{\text{макс}}^t|}{D_{\text{макс}}^0} \cdot 100\%,$$

где  $D_{\text{макс}}^0$  и  $D_{\text{макс}}^t$  – оптическая плотность в максимуме полосы поглощения, измеренная для исходного раствора и через данное время  $t$  после погружения материала соответственно. Таким образом, величина  $\Delta D_{\text{макс}}$  пропорциональна количеству частиц, адсорбированных данным материалом. # – средние значения из трех экспериментов.

Си после добавления силикагеля. Видно, что через 1 сут после введения адсорбента наблюдается заметное падение полосы наночастиц, через 3 сут эта полоса почти полностью исчезает. В процессе адсорбции происходит небольшое смещение полосы поглощения в сторону коротких волн ( $\Delta\lambda_{\text{макс}} = 10\text{--}12$  нм, ср. кривые 1 и 2 на рис. 5), подобное отмеченному выше для наночастиц Ag. Вероятно, и здесь мы имеем дело с проявлением специфики взаимодействия наночастиц с поверхностью адсорбента.

**Каталитические свойства наночастиц Си.** Медь является сильным дегалогенирующим агентом, процессы дегалогенирования и конденсации галогеналкилов обнаружены как на кристаллической меди [28], так в присутствии паров меди [29]. Предполагается, что они осуществляются через промежуточное образование алкильных радикалов. В то же время известна способность наночастиц катализировать реакции с участием свободных радикалов [30]. Поэтому именно реакции галогенуглеводородов выбраны в качестве модельных процессов для изучения каталитических свойств стабильных наночастиц меди в мицеллярных средах. Изомеризация 3,4-дихлорбутена-1 в *транс*-1,4-дихлорбутен-2 катализируется низковалентными полиядерными комплексами меди и ультрадисперсными металлическими частицами [31, 32] и является структурно-чувствительным процессом. Результаты определения удельной каталитической активности, рассчитанной как отношение количества продукта (моль) к атому меди в час, представлены в табл. 2 в сравнении с данными для известного промышленного катализатора изомеризации ДХБ в производстве хлоропрена – нафтената меди и для нанесенных катализаторов, полученных традиционным методом – пропиткой носителя раствором соли с последующим терморазложением или восстановлением водородом. Видно, что синтезированные в настоящей работе катализаторы помимо стабильности характеризуются высокой

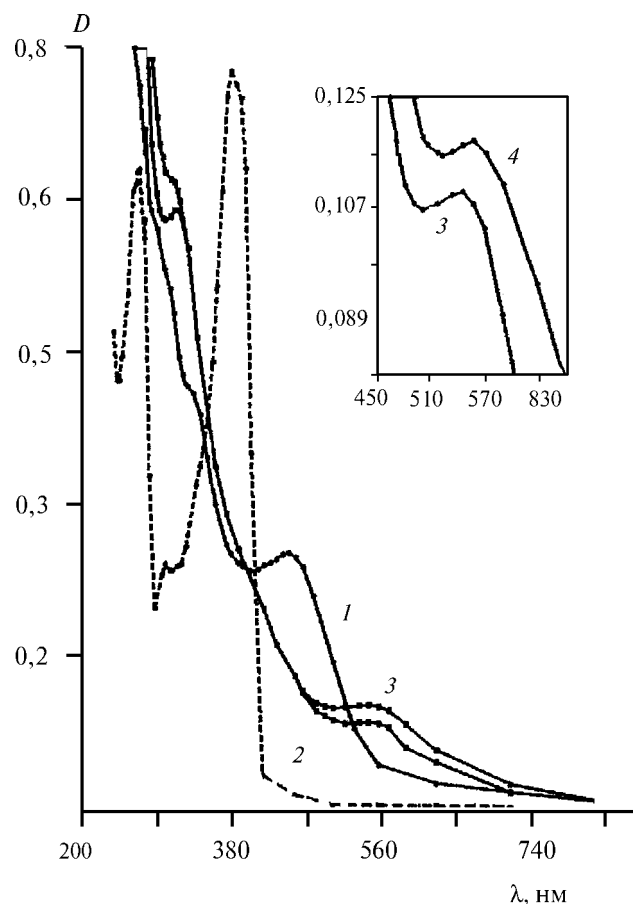


Рис. 4. Синтез наночастиц меди. Спектры оптического поглощения системы Qr-AOT-изооктан через: 2 мин (1), 15 мин (2), 35 мин (3) и 3 дня (4) после введения водного раствора соли меди (степень гидратации  $w = 5$ ; штриховая линия – спектр мицеллярного раствора Qr)

активностью, которая сохраняется при их многократном использовании. Однако селективность гомогенных катализаторов при больших глубинах превращения или повторном использовании снижается, в растворе по данным хроматографического и хромато-массспектрометрического анализов накапливается продукт побочного процесса – изооктанол, образующийся, вероятно, вследствие расщепления АОТ в присутствии хлоруглеводородов. Длительное нагревание исходного мицеллярного раствора в отсутствие ДХБ или  $CCl_4$  не привело к образованию спирта.

Важной особенностью наночастиц меди данного типа оказалось не только сохранение, но даже усиление каталитических свойств при иммобилизации на неорганических носителях. Частицы на  $SiO_2$  несколько активнее, чем на  $Al_2O_3$ , что может быть связано с большей поверхностью используемого силикагеля. Образование побочного продукта – изооктанола на гетерогенных катализаторах при  $100^\circ$  практически не происходит, а при повышенных температурах идет в меньшей степени, чем в гомогенных условиях.

Другим существенным отличием исследованных в работе катализаторов от ультрадисперсных наночастиц меди, полученных традиционными методами или стабилизированных в полимерах [32], является усиление каталитических свойств при удалении кислорода. Это может быть связано как с влиянием адсорбированного кислорода на

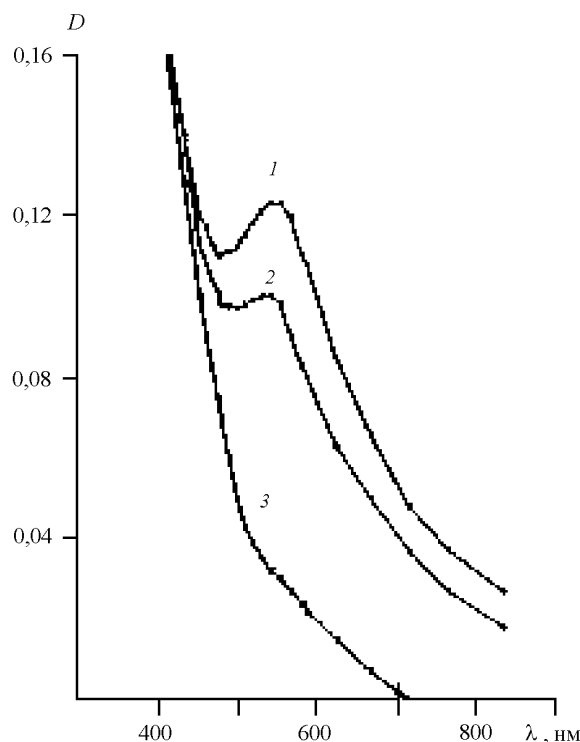


Рис. 5. Адсорбция наночастиц меди на силикагеле. Спектры оптического поглощения мицеллярного раствора наночастиц при  $w = 3$ : до погружения адсорбента (1), после погружения через 1 сут (2), 3 дня (3)

Т а б л и ц а 2

**Активность Cu-содержащих катализаторов в изомеризации ДХБ**

Катализатор	$T, ^\circ C$	Активность, моль <sub>пр</sub> /ат <sub>Cu</sub> ·ч
<b>Наночастицы Cu/AOT</b>		
на воздухе	100	230
	110	340
без кислорода	110	1300
<b>Наночастицы Cu/AOT/SiO<sub>2</sub> (0,03%)</b>		
на воздухе	100	760
без кислорода	100	1500
<b>Наночастицы Cu/AOT/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,1%)</b>	100	700
<b>УДЧ Cu/SiO<sub>2</sub> (5%)</b> восстановление нитрата меди, в присутствии и отсутствие кислорода	100	130
<b>УДЧ Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.05%)</b> разложение формиата меди, в присутствии и отсутствие кислорода	100	150
Нафтенат меди	120	30

каталитическую способность агрегатов меди в обратных мицеллах, так и с различием механизмов изомеризации, (например, радикального или нерадикального) на частицах меди разной природы. Кроме того, надо учитывать, что при использовании мицеллярных растворов изомеризация осуществляется, вероятно, внутри мицеллы в концентрированных водных растворах, что может кардинально менять механизм процесса.

Каталитические свойства наночастиц меди в мицеллярных системах исследовали также на примере взаимодействия  $CCl_4$  с насыщенными углеводородами (изооктан, октан). В присутствии иммобилизованных на кремнеземных комплексов меди и полимедьфенилсилоксанов [33] или нанокомпозитов меди в полимерах [34] эта реакция протекает при температурах  $150-180^\circ$  по радикально-цепному механизму и приводит к образованию хлоруглеводорода и хлороформа. На ультрадисперсных нанесенных катализаторах, полученных традиционными методами, реакция осуществляется малоселективно. При использовании наночастиц меди в мицеллярных системах наибольшую глубину реакций  $CCl_4$  наблюдали для нанесенного катализатора в октане. В этом случае при сравнительно низкой для таких процессов температуре ( $130^\circ$ ) уже через 2 ч конверсия  $CCl_4$  составила  $\sim 50\%$ . Продукты реакции содержали около 40% низкокипящих соединений (легкая фракция из 6 соединений с временами удерживания на неполярных колонках меньше, чем для  $CCl_4$ ) и около 10% хлороктанов (в основном, 2-хлороктан). Легкая фракция в качестве основного продукта содержала хлороформ (96% от суммарного выхода легких продуктов), содержание ме-

тиленхлорида и более низкокипящих веществ в реакционной смеси не превышало 1%. В случае изооктана суммарный выход легких продуктов был ниже и сопоставим с количеством хлоруглеводорода (7–10%). В этом случае основными легкими продуктами явились соединения с временами удерживания меньшими, чем для метиленхлорида. Содержание хлороформа и метиленхлорида в суммарном количестве легких продуктов не превышало 4%. Эти данные носят предварительный характер, необходима полная идентификация летучих соединений. Однако уже сейчас, на основании высокого выхода хлороформа, существенно превышающего количество октана, можно предположить, что конверсия  $CCl_4$  осуществляется как с участием углеводородов, так и воды, присутствующей в мицеллярных растворах. Взаимодействие полихлоралканов с водой в присутствии наночастиц металлов известно [35, 36]. Как и в случае изомеризации ДХБ, в реакциях  $CCl_4$  иммобилизованные на  $SiO_2$  наночастицы меди оказались

также более активными, чем в мицеллярных растворах.

В целом можно заключить, что метод биохимического синтеза в обратных мицеллах позволяет синтезировать стабильные наночастицы серебра и меди, которые можно использовать для получения новых материалов с ярко выраженными бактерицидными или каталитическими свойствами. Такие наночастицы сохраняют свою специфическую активность как в мицеллярном растворе, так и после нанесения на твердые поверхности. Причины высокой стабильности, особенности строения и механизма антимикробного действия и каталитической активности наночастиц, полученных с использованием природных соединений, еще предстоит установить. Дальнейшие исследования в этом направлении представляются весьма актуальными как для разработки новых эффективных нанотехнологий, так и для продвижения в понимании фундаментальных закономерностей взаимодействия металлов с биологическими объектами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ 01-03-32783) и ФЦП «Интеграция» (№ АО114).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Metal clusters in catalysis / Ed. by V.C. Gates, L. Guezi, H. Knoesinger. Amsterdam, 1986.
2. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М., 2000.
3. Egorova E.M., Revina A.A. // Colloids and Surfaces. ser. A. 2000. **168**. P. 87.
4. Способ получения наноструктурных металлических частиц. Патент РФ №2147487, приоритет от 01.07.1999.
5. Huang Z.Y., Mills G., Hajek B. // J. Phys. Chem. 1993. **97**. P. 11542.
6. Карпов С.В., Попов А.К., Слатко В.В. и др. // Коллоидный журн. 1995. **57**. С. 199.
7. Henglein A. // J. Phys. Chem. 1993. **97**. P. 5457.
8. Топорко А.В., Цветков В.В., Ягодовский В.Д. и др. // ЖФХ. 1995. **69**. С. 867.
9. Robinson B.H., Khan-Lodhi A.N., Towey T. / Structure and reactivity in reverse micelles / Ed. by M.Pileni. Amsterdam, 1989. P. 199.
10. Pileni M.P. // Langmuir. 1997. **13**. P. 3266.
11. Докучаев А.Г., Мясоедова Т.Г., Ревина А.А. // Химия высоких энергий. 1997. **31**. С. 353.
12. Saari U.A., Seltz R. // Anal. Chem. 1983. **55**. P. 667.
13. Sakaguchi T, Nakajima A. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 1987. **40**. P. 133.
14. Brown J.E., Khor H., Hider R.C., Rice-Evans C.A. // Biochem. J. 1998. **330**. P. 1173.
15. Ревина А.А., Егорова Е.М., Кудрявцев Б.Б. // Химическая промышленность. 2001. № 4. С. 28.
16. Кудрявцев Б.Б., Недачин А.Е., Данилов А.Н., Оводенко И.И. и др. // Лакокрасочные материалы. 2001. № 2–3. С. 3.
17. Dahneke B.E. Measurement of suspended particles by quasi-elastic light scattering. N.Y., 1983.
18. Лебедев А.Д., Левчук Ю.Н., Ломакин А.В., Носкин В.А. Лазерная корреляционная спектроскопия в биологии. Киев, 1987.
19. Day R.A., Robinson B.H. // J. Chem. Soc. Far. I. 1979. **75**. P. 132.
20. Zulauf M., Eicke H.-F. // J. Phys. Chem. 1979. **83**. P. 480.
21. Ревина А.А., Егорова Е.М., Каратаева А.Д. // ЖФХ. 1999. **73**. С. 1897.
22. Егорова Е.М., Ревина А.А. // Коллоидный журн. 2001 (в печати).
23. Фильтровальный материал для очистки жидких и газообразных веществ. Патент РФ № 13949, приоритет от 08.02.2000.
24. Егорова Е.М., Хайлова Е.Б., Ревина А.А. // Тезисы VII Международного Фрумкинского симпозиума. 2000. М. Ч. I. С. 40.
25. Карпов С.В., Басько А.Л., Попов А.К., Слатко В.В. // Коллоидный журн. 2000. **62**. С. 773.
26. Pileni M.P. // J. Phys. Chem. 1993. **97**. P. 6961.
27. Lisiecki I., Pileni M.P. // J. Phys. Chem. 1995. **99**. P. 5077.
28. Jones R.G., Clifford C.A. // Phys. Chem. 1999. **1**. P. 5223.
29. Московичи М., Озин Г. Криохимия. М., 1979. С. 186.
30. Henglein A. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1997. **101**. P. 1562.
31. Rostovshchikova T.N., Smirnov V.V., Kokorin A.I. // J. Molec. Catalysis. A: Chem. 1998. **129**. P. 141.
32. Загорская О.В., Zufman B.Ю., Ростовщикова Т.Н. и др. // Изв. АН. 2000. № 5. С. 854.
33. Смирнов В.В., Голубева Е.Н., Загорская О.В. и др. // Кинетика и катализ. 2000. **41**. С. 439.
34. Trakhtenberg L.I., Gerasimov G.N., Grigoriev E.I. et al. // Studies in Surface Science and Catalysis, Adv. Ed. B. Delmon and J. T. Yates, Elsevier. Amsterdam. 2000. 130. 12<sup>th</sup> ICC, Part B. P. 941.
35. Boronina T.N., Klabunde K., Sergeev G.B. // Environm. Sci. Tehn. 1995. **29**. P. 105.
36. Henglein A. // J. Phys. Chem. B. 1999. **103**. P. 9302.

Поступила в редакцию 12.07.01