

НАНОХІМІЯ БІОГЕННИХ МЕТАЛІВ

Чекман І.С.*, Сирова Г.О., Шаповал Л.Г., Грабовецька Є.Р., Шаповал О.В.

*Національний університет ім. О.О. Богомольця, м. Київ
Харківській національний медичний університет, м. Харків

Останнє десятиріччя ХХ сторіччя характеризувалося підвищенням зацікавленості спеціалістів в області фізики, хімії, біології та інших, наночастинками: їх одержанням, властивостями та різноманітними перетвореннями. Це пов'язано з тим, що у частинок нанометрових розмірів були виявлені особливі механічні, оптичні, електричні та магнітні властивості, що відрізнялися від властивостей аналогічних мікрочастинок. Починаючи з 1990 року, спостерігається щорічне підвищення числа публікацій присвячених як самим наночастинкам, так і можливостям їх застосування у нанотехнологіях. З'являються багаточисленні узагальнюючі публікації по методам одержання, стабілізації, оптичним, магнітним та іншим властивостям наночастинок, зокрема, опубліковані монографії, збірники статей та обзорів, присвячених вивченню особливостей наночастинок металів та напівпровідників, а також матеріалам, отриманим на їх основі [1-16].

В той же час вивчення хімічних перетворень за участю наночастинок знаходиться у початковому стані, і навіть сам термін «нанохімія» як ключове слово у реферативних журналах з'явилося відносно недавно. До останнього часу до наночастинок відносили частинки розміром від 1 до 100 нм (в деяких роботах цей інтервал був ще ширшим – від 1 до 1000 нм), хоча згідно системи СІ (приставка нано- використовується для утворень дольних одиниць – 10^{-9}), в якості наночастинок слід розглядати тільки частинки розміром 1-10 нм, а частинки розміром 100 нм правильніше відносити до ультрадисперсних і розглядати отримані на їх основі матеріали як макроскопічні. Нанохімія досліджує методи одержання та хімічні властивості частинок, що мають розміри 1-10 нм. З реакційною здатністю наночастинок пов'язані найбільш цікаві проблеми нанохімії. Наприклад, хімічні властивості частинок розміром

1 нм, що включають ~ 10 атомів металу можливо змінити додаванням лише 1 атому. Вивчення залежності хімічних і фізичних властивостей наночастинок від числа атомів металів, що входять до їх складу та природи пов'язаних з наночастиною лігандів, є новим напрямком в нанохімії. В теперішній час в цій області іде накопичення матеріала, який дасть змогу зрозуміти вплив геометрії, електронних та розмірних властивостей таких систем на їх реакційну здатність. Найбільш детально вивчені властивості наночастинок отриманих у газовій фазі. Одночасно застосування методів надзвукового струменю, імпульсних лазерів та мас-спектрометрії дало можливість отримати, ідентифікувати та характеризувати «вільні» наночастинки металів з різним числом атомів. Залежність хімічної активності наночастинок в газовій фазі від числа атомів, що входить до них, була детально вивчена на прикладі частинок ніобію [17] та заліза [18]. В теперішній час інтереси дослідників зосереджені на розробці методів одержання та стабілізації наночастинок металів в рідкій фазі. При цьому особлива увага приділяється отриманню монодисперсних часточок. Важливе значення в рішенні проблеми одержання монодисперсних частинок мають методи хімічного відновлення. Таки методи використовують головним чином для синтезу наночастинок золота та срібла, рідше для одержання частинок платини, кобальту, нікелю, міді.

Сферичні наночастинки срібла розміром 3,3-4,8 нм були синтезовані відновленням азотнокислого срібла борогідридом натрію в присутності діброміду біс[(триметіламоніодеканоїламіно)етил] дісульфіда в якості стабілізатора [19]. Отримані частинки характеризуються інтенсивним оптичним поглинанням в області довжини хвилі 400 нм, що відповідає плазменому піку срібла, що свідчить про металічну природу частинок. Досліджено вплив середовища на стабільність одержаних наночасточок срібла і встановлено, що вони агрегуються в присутності сірчаної та соляної кислот. Стійкість частинок срібла залежить і від рН середовища; при рН 5-9 у водному середовищі частинки стабільні протягом тижня. Збільшення або зменшення рН приводить до швидкої агрегації та осадження частинок срібла. Вплив рН

середовища на стійкість частинок золота виражено менш сильно, ніж на частинки срібла [19].

Для одержання наночастинок металів 1-2 нм в якості матриці використовували амфіфільний полімер полі(октадецилсилоксан) [20]. Гібридні матриці на основі поліелектролітних гелів з протилежно зарядженими поверхнево-активними речовинами (ПАР) були використані як наноструктуровані середовища для відновлення різноманітних солей платини борогідридом натрію (NaBH_4) та гідразином. Показано, що при відновленні NaBH_4 в основному утворюються невеликі частинки платини радіусом $\sim 2-3$ нм, а при відновленні гідразином - частинки розміром ~ 40 нм (21).

В роботі [22] вивчені механізми утворення, електронні спектри та реакції наночастинок кобальту у водних розчинах. При радіаційно-хімічному відновленні іонів кобальту з водних розчинів перхлорату кобальту та форміату натрію одержані сферичні частини кобальту діаметром 2-4 нм.

При радіаційно-хімічному відновленні іонів Ni^{2+} із водних розчинів перхлорату кобальту, що містить ізопропіловий спирт, в присутності поліетилену, полікрилату та полівінілсульфату утворюються золі метала, що містять сферичні частинки діаметром 2-4 нм. Наночастинки нікелю, що легко окислюються киснем та пероксидом гідрогену, при взаємодії з іонами срібла утворюють стійки наносистеми Ni-Ag [23].

Сферичні частинки міді розміром 20-100 нм одержані при γ -радіолізі водних розчинів діціанокупрумату(I) калію в присутності метанолу або 2-пропанолу як акцепторів гідроксильних радикалів [24].

В роботі [25] вивчено утворення частинок срібла при γ -радіолізі розчинів азотнокислого срібла у воді, етанолі та 0,01М лаурілсульфату натрію. Фронтальна розмірність агрегатів частинок у воді, етанолі і $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$ складала відповідно 1,81, 1,73 і 1,70 [25]. В статті [26] описано одержання стійких наночастинок (середній розмір 1-2 нм) платини, родія і рутенія в органічних середовищах в результаті нагрівання відповідних колоїдних розчинів гідроксидів металів у етиленгліколі.

В роботі [27] частинки срібла розміром 2-7 нм були одержані електрохімічним розчиненням металічного аноду (пластина срібла) апротонному розчині тетрабутіламонійброміду у ацетонітрілі. Показано, що на цей процес впливають такі характеристики, як густина струму і природа катоду. Так, при високих густинах струму у нерівновісних умовах можуть утворюватися частинки неправильної форми. В інтервалі от 1,35 до 6,9 нА·см² діаметр частинок змінюється від $6\pm0,7$ до $1,7\pm0,4$ нм. При відновленні іонів срібла, стабілізованих сіллю тетрабутіламонійброміду, відбувається утворення наночастинок срібла ті їх осадження на катодах, в якості яких використали платину і алюміній. При використанні платинових катодів утворюються в основному сферичні наночастинки срібла, а на катоді з алюмінію формуються та осаджуються тільки плівки. Аналіз оптичних спектрів наночастинок при їх синтезі дозволив зробити висновок про існування автокаталітичної стадії у цьому процесі.

Для одержання наночастинок металів і їх сполук використовують міцели, емульсії та дендримери які можна розглядати як своєрідні нанореактори, що дозволяють синтезувати частинки визначених розмірів. Наночастинки кристалічного вісмуту розміром менше 10 нм були одержані відновленням розчинених у воді солей вісмуту внутрішньо-зворотних міцел на основі діізооктилсульфосукцината натрію (прийняте позначення АОТ). Змішування розчиненого в ізооктані АОТ з визначеною кількістю водного розчину BiOClO_4 (перхлорат оксовісмуту) призвело до утворенню зворотних міцел. Міцелярний розчин NaBO_4 готували аналогічним чином при такому ж відношенні $\omega = [\text{H}_2\text{O}]:[\text{АОТ}]$. Обидва розчина змішували в атмосфері аргону [28].

Після витримування такої суміші протягом декількох годин при кімнатній температурі висаджувалися частинки вісмуту. Рідку фазу видаляли в вакуумі, а сухій залишок диспергували у толуолі. Одержаний таким чином розчин темного кольору містив за методом порошкової рентгенографії і електронної мікроскопії частинки вісмуту розміром $3,2\pm0,35$ нм при $\omega=2$ та

6,9±2,2 нм при $\omega=3$. якщо для захисту від окислення кристалічних частинок вісмуту використовували полімери, то розмір частинок збільшувався до 20 нм и більше [29]. При відновленні у воді солі родію в присутності амфіфільного блоксополімеру стирола з етиленоксидом і аніонного ПАР (додецилсульфату натрію) утворюються частинки родію діаметром 2-3 нм, стабілізовані блоксополімером [30]. В роботі [31] одержані люмінесцентні наноматеріали на основі оксиду ітрію, лігированого європієм. Вони синтезовані з використанням неіонних зворотніх макроемульсій на основі поліетіленоксиду і інших ефірів.

В теперішній час ведуться активні пошуки макромолекул, які можна використовувати як матриці для синтезу наночастинок. В подібних методах молекули стабілізатора взаємодіють з поверхнею металічної частинки, впливають на її зростання. Наприклад, при відновленні іонів двухвалентної міді в присутності полі-N-вінілпірролідона при температурі 11°C утворюються частинки діаметром 7±1,15 нм, а при температурі -30°C - діаметром до 10±2 нм [32].

ЛІТЕРАТУРА

1. K.J. Klabunde. Free Atoms, Clusters and Nanoscale Particles. Academic Press, San Diego; New York; Boston; London; Sydney; Tokyo, 1994, 311p.
2. Г.Б. Сергеев. Химическая физика на пороге XXI в. Наука, Москва, 1996. С. 149
3. G.B. Sergeev, M.A. Petrukhina. Encapsulation of small metal particles in solid organic matrices. Prog. Solid State Chem., 1996, V. 24, P. 183-211
4. А.Д. Помогайло. Полимер-иммобилизованные наноразмерные и кластерные частицы металлов. Успехи химии, 1997, т. 66, №8, С. 750-791
5. Р.Ф. Хайрутдинов. Химия полупроводниковых наночастиц. Успехи химии, 1998, т. 67, №2, С. 125-139
6. Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications. (Eds A.S. Edelstein, R.C. Cammarata). J.N. Arrowsmith Ltd, Bristol, 1996, 596 p.

7. Nanoparticles and Nanostructured films. (Ed. J.H. Fendler). Wiley-VCH, New York, 1998, 289 p.
8. Б.Г. Ершов. Короткоживущие малые кластеры металлов в водных растворах: получение, идентификация и свойства. Известия РАН. Сер. хим., 1999, №1, С.1-15.
9. Г.Б. Сергеев. Криохимия наночастиц металлов. Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия, 1999, т. 40, №5, С. 312-322.
10. А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд. Наночастицы металлов в полимерах. Химия, Москва, 2000, 672 с.
11. H. Gleiter. Nanostructural Materials: Basic Concepts and Microstructure, Acta Mater., 2000, 48 (1), P. 1–29.
12. Б.Д. Сумм, Н.И. Иванова. Объекты и методы коллоидной химии в нанохимии. Успехи химии, 2000, т. 69, №11, С. 995-1008.
13. В.И. Ролдугин. Квантоворазмерные металлические коллоидные системы. Успехи химии, 2000, т. 69, №10, С. 899-923.
14. В.И. Бухтияров, М.Г. Слинько. Металлические наносистемы в катализе. Успехи химии, 2001, т. 70, №2, С. 167-181.
15. И.П. Суздалев, П.И. Суздалев. Нанокластеры и нанокластерные системы. Организация, взаимодействие, свойства. Успехи химии, 2001, т. 70, №3, С. 203-240.
16. А.Л. Булаченко. Химия на рубеже веков: свершения и прогнозы. Успехи химии, 1999, т. 68, №2, С. 99-118.
17. M.A. El-Sayed. Size Dependence of gaseous cluster reactivity and evaporation dynamics as a mechanistic probe. J. Phys. Chem., 1991, 95, P. 3898-3906.
18. C.S. Feigerle, S. Bililign, J.C. Miller. Nanochemistry – chemical reactions of iron and benzene within molecular clusters. J. Nanopart. Res., 2000, V.2, №2, P. 147-155.
19. T. Yonezawa, S. Onoue, N. Kimizuka. Preparation of high positively charged silver nanoballs and their stability. Langmuir, 2000, V.16, P. 5218-5220.
20. L.M. Bronstein, D.M. Chernyshov, P.M. Valetsky, E.A. Wilder, R.J. Spontak. Metal nanoparticles grown in the nanostructured matrix of Poly(octadecylsiloxane). Langmuir, 2000, V.16, P. 8221-8225.

21. D.I. Svergun, E.V. Shtykova, M.B. Kozin, V.V. Volkov, A.T. Dembo, E.V. Shtykova Jr., L.M. Bronstein, O.A. Platonova, A.N. Yakunin, P.M. Valetsky, A.R. Khokhlov. Small-angle X-ray scattering study of platinum-containing hydrogel/surfactant complexes. *J. Phys. Chem., B*, 2000, V. 104, P. 5242-5250.
22. B.G. Ershov, N.L. Sukhov, E. Janata. Formation, absorption spectrum, and chemical reactions of nanosized colloidal cobalt in aqueous solution. *J. Phys. Chem. B*, 2000, V. 104, P. 6138-6142.
23. Б.Г. Ершов. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства. *Рос. хим. ж.*, 2001, т. XLV, №3, С. 20-30.
24. A. Henglein. Formation and absorption spectrum of copper nanoparticles from the radiolytic reduction of $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, *J. Phys. Chem. B*, 2000, V. 104, P. 1206-1211.
25. S. Wang, H. Xin. Fractal and dendritic growth of metallic Ag aggregated from different kinds of γ -irradiated solutions. *J. Phys. Chem. B*, 2000, V. 104, P. 5681-5686.
26. Z.L. Wang. Transmission electron microscopy of shape-controlled nanocrystals and their assemblies. *J. Phys. Chem. B*, 2000, V. 104, P. 1153-1175.
27. L. Rodrigues-Sanches, M.L. Blanko, M.A. Lopez-Quintela. Electrochemical synthesis of silver nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, 2000, V. 104, P. 9683-9688.
28. E.E. Foos, R.M. Stroud, A.D. Berry, A.W. Snow, J.P. Armistead. Synthesis of nanocrystalline bismuth in reverse micelles. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, P. 7114-7115.
29. J. Fang, K.L. Stokes, J. Wiemann, W. Zhou. Nanocrystalline bismuth powder synthesized via in-situ polymerization-microemulsion process. *Matter. Lett.*, 2000, 42, P. 113-120.
30. L.M. Bronstein, D.M. Chernyshov, G. I. Timofeeva, L.V. Dubrovina, P.M. Valetsky, A.R. Khokhlov. The hybrids of polystyrene-block-poly(ethylene oxide) micelles and sodium dodecyl sulfate in aqueous solutions: interaction with Rh ions and Rh nanoparticle formation. *J. Colloid Interface Sci.*, 2000, V. 230, P. 140-149.

31. M.-H. Lee, S.-G. Oh, S.-C. Yi. Preparation of Eu-doped Y_2O_3 luminescent nanoparticles in nonionic reverse microemulsions. J. Colloid Interface Sci., 2000, V.226, P. 65-70.
32. О.Е. Литманович, А.А. Литманович, И.М. Паписов. Температурная устойчивость макромолекулярных экранов, стабилизирующих наночастицы металла, сформированные в растворе полимера. Высокомол. Соединения, 2000, Т. 42А, №4, С. 670-675.

ВИХОВНА РОБОТА ЗІ СТУДЕНТАМИ ПЕРШОГО РОКУ НАВЧАННЯ У ВИЩОМУ НАВЧАЛЬНОМУ ЗАКЛАДІ

Чечуй О.Ф., Наконечна С.А.

Харківський національний медичний університет, м. Харків

Резюме. Роботу присвячено питанням виховання студентів в процесі навчання на першому році. Доведено, що перевага на дається тим формам виховання студентів, які викликають у них посилену зацікавленість.

Вступ. Організація виховної роботи із студентами є однією з актуальних питань у педагогічній теорії та практичній діяльності вищих навчальних закладів освіти України. У положеннях роботи щодо виховного процесу вищого навчального закладу (2003) [1], Законі України «Про вищу освіту» (2010) [2] відзначено принципи та особливості виховання студентів як досвідчених, інтелектуально розвинених особистостей. Адаптація студентської молоді до навчання є важливим напрямом виховної роботи, який починається на першому році навчання у вищому навчальному закладі. Тому метою викладачів є не тільки професійна підготовка молодих фахівців, а й виховання різнобічно розвинених громадян України.

Основна частина. За останні роки глобалізація значно вплинула на трансформацію національних систем вищої освіти. Інноваційний розвиток [3] насамперед пов'язаний з англо-американською моделлю побудови світу, експансією євроатлантичних культурних цінностей і прийняттям саме цих