

I.C. Петрик<sup>1</sup>, Г.М. Єременко<sup>1</sup>, Н.П. Смірнова<sup>1</sup>, Г.І. Корчак<sup>2</sup>, А.І. Міхієнкова<sup>2</sup>

## СИНТЕЗ ТА СТАБІЛІЗАЦІЯ НАНОЧАСТИНОК Cu У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ТА ЇХ БАКТЕРИЦІДНА АКТИВНІСТЬ

<sup>1</sup> Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: irinapetrik@ukr.net

<sup>2</sup> Інститут гігієни та медичної екології ім. О.М. Марзесєва Академії медичних наук України  
вул. Попудренка 50, Київ, 02660, Україна

Колоїди наночастинок міді синтезовано відновленням солі міді за допомогою тетрагідроборату натрію у водних розчинах сульфату та ацетату міді в присутності йодиду калію при кімнатній температурі. Ці частинки нестабільні в порівнянні з наночастинками срібла і золота, особливо при доступі повітря. Тому використовували додатково ряд стабілізаторів: поліетиленгліколь, додецилсульфат натрію, колоїдний діоксид кремнію та неіонний амфіфільтрний триблоксополімер Pluronic. Виявлено, що стійкість наночастинок збільшується після додавання стабілізаторів до свіжоприготованих наночастинок міді в оболонці іонів Г. Показано, що наночастинки міді мають високу бактерицидну активність по відношенню до бактерій *Escherichia coli*, вищу порівняно з іонами Cu<sup>2+</sup>. З часом наночастинки вкриваються шаром оксиду. Бактерицидна активність наночастинок CuO порівняна з бактерицидною активністю іонів вихідних солей.

**Ключові слова:** наночастинки міді, бактерицидна активність, стабілізатор, водний розчин, кишкова паличка

### ВСТУП

В останні роки стрімко зростає інтерес до вивчення наночастинок металів через їх унікальні фізико-хімічні та біологічні властивості. Внаслідок незкомпенсованості зв'язків атомів в приповерхневих шарах наночастинок порушується симетрія розподілу сил, що діють на них [1]. Це приводить до зростання вільної енергії їх поверхні в порівнянні з макро- і мікроматеріалами і, як наслідок, інтенсифікації процесів адсорбції, іонного та атомного обміну. Специфічні властивості металів в ультрадисперсному стані відкривають широкі можливості для їх застосування в техніці, медицині та сільському господарстві. Через низьку окиснювальну здатність широкий інтерес викликали до себе наночастинки (НЧ) Au, Ag та Pt, що застосовуються не лише у техніці (у нелінійнооптических пристроях, як плазмонні хвилеводи, каталізатори тощо), а й у медицині як бактерицидні та протигухлинні препарати [2–4]. Унікальні властивості мають і наночастинки Cu, які у 7 разів менш токсичні, ніж солі міді [2, 5], а вихідні речовини для одержання НЧ міді на

декілька порядків дешевіші, ніж ті, що використовуються для одержання НЧ срібла та золота. Мідь відіграє ключову метаболічну роль в обміні речовин всіх живих організмів, починаючи від простої клітини. Вона входить до складу біологічних катализаторів – ферментів. Прямо або опосередковано мідь бере участь в більшості обмінних процесів і є їх головним регулятором. Ця робота присвячена вивченю впливу стабілізаторів різної природи – полімерів, поверхнево-активних речовин, колоїдного кремнезему на час життя НЧ Cu, їх фізико-хімічні та бактерицидні властивості. До сьогодні в медицині широко використовувались сполуки міді [6]. Наночастинки міді, як і НЧ Au та Ag, можуть бути використані як бактерициди та протигухлинні препарати [7, 8]. Тому актуальною є проблема стабілізації НЧ міді в колоїдах та на поверхні порошків, що можуть використовуватись як носії у фармакології.

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Колоїди наночастинок міді одержували відновленням солей міді ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) тетрагідроборатом натрію

( $\text{NaBH}_4$ ), який було обрано як високоефективний (потенціал відносно водневого електрода  $E = -1.76 \text{ В}$ ), дешевий відновник, зручний для застосування у водно-органічних середовищах. До 100 мл водного розчину сульфату міді з концентрацією  $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  додавали 20 мл розчину  $\text{NaBH}_4$  з концентрацією  $3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ . При дослідженні бактерицидної активності колоїдів НЧ міді готували два розчини: НЧ Cu, одержані з розчину сульфату міді ( $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ) та НЧ Cu, одержані з розчину ацетату міді ( $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ) аналогічним способом. Колоїди наночастинок міді в оболонці іонів йоду синтезовано, за аналогією з [9], відновленням мідного купоросу у водному розчині  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{KI}$  у співвідношенні  $\text{Cu:I} = 1:1$  при кімнатній температурі. Як додаткові стабілізатори використовували колоїд діоксиду кремнію (Ludox TM 30 %), поліетиленгліколь (ПЕГ 300), додецилсульфат натрію (ДСН) та амфіфільний триблоксополімер Pluronic (P123). При додаванні  $\text{NaBH}_4$  у розчин мідного купоросу (при інтенсивному перемішуванні) мідь відновлюється, і створюються центри росту наночастинок металу. Для дослідження протекторних властивостей додаткові стабілізатори ПЕГ 300, ДСН та P123 (в різних співвідношеннях) додавали до водного розчину  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{KI}$  до реакції відновлення іонів  $\text{Cu}^{2+}$  або після 30 хв перемішування, коли у спектрі поглинання колоїду реєстрували смугу поверхневого плазмонного резонансу (ППР) наночастинок  $\text{Cu}^0$ , що має максимум при  $\lambda = 575 \text{ нм}$ . Концентрація ДСН та P123 у досліджуваних розчинах була більшою за їх концентрацію міцелоутворення.

Спектри поглинання колоїдів реєстрували за допомогою спектрофотометра Perkin-Elmer Lambda 35 з використанням кварцових кювет ( $d = 1 \text{ см}$ ).

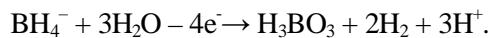
Антимікробна активність дослідних і контрольних зразків визначалась використанням тест-мікроорганізму *Escherichia coli* K<sub>12</sub> NCTC 10538 (*E. coli*) суспензійним методом згідно Європейського стандарту (EN 13727) [10], в якому описано метод визначення бактерицидної активності хімічних дезінфікуючих засобів та антисептиків. Отримані результати оцінювали за зменшенням кількості тест-мікроорганізмів після дії дослідного зразка в порівнянні з їх початковою кількістю ( $\lg R$ , де  $R$  – коефіцієнт редукції).

Достатню ефективність антимікробної активності зразку визначали як зменшення кількості життєздатних бактерій на 5 порядків. Вихідна кількість мікроорганізмів становила  $7.33 \text{ lg}$ . Антимікробну активність визначали для колоїдів НЧ міді, одержаних із солей міді і стабілізованих колоїдним кремнеземом Ludox TM у співвідношенннях  $\text{Cu:Si} = 1:1.4 \cdot 10^4$ .

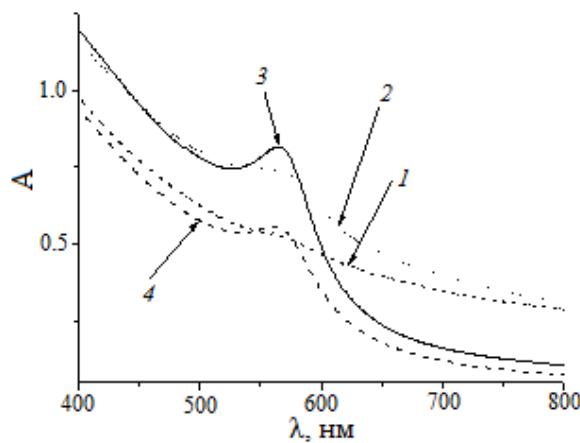
## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

**Вплив стабілізаторів різної природи на час життя НЧ Cu.** Для практичного використання наночастинок міді актуальним є питання збільшення часу життя їх колоїдів. Зручність використання води як біосумісного розчинника обмежена здатністю міді швидко окиснюватись в даному середовищі. Тому є потреба у дослідженні можливості стабілізації НЧ у водних системах, а також здешевлення і спрощення технології їх одержання. Час життя НЧ міді та НЧ міді, стабілізованих іонами Г, в водних розчинах за нормальніх умов і при доступі повітря не перевищував 4–5 год і залежав від оточуючого середовища (зокрема, доступу повітря), температури тощо. Тому при дослідженні протекторних властивостей кожного стабілізатора готували контрольний розчин, і час життя колоїдів оцінювали як відносний час життя колоїду НЧ зі стабілізатором порівняно до часу життя колоїду без нього. Час життя було визначено як час, протягом якого спостерігалася смуга ППР у спектрі розчину. Після додавання відновника  $\text{NaBH}_4$  в розчин солей міді відбувалася зміна кольору розчинів від коричневого до червоно-винного і темно-коричневого. Під час зміни кольору у спектрах поглинання розчинів відбувалося зростання смуги поверхневого плазмонного резонансу НЧ міді в області 575 нм (рис. 1).

Смуга плазмонного резонансу в спектрах 1 і 2 на рис. 1 слабка, зростає з часом і характеризувати її можна, лише використовуючи нормування на базову лінію, в яку, особливо на початкових стадіях росту наночастинок, вносить вклад розсіяння, спричинене інтенсивним виділенням  $\text{H}_2$  внаслідок реакції гідролізу  $\text{NaBH}_4$  і окиснення водню:



Через 56 хв інтенсивність смуги ППР зменшується, колоїдний розчин набуває жовтого кольору, що може бути викликано утворенням  $\text{CuOH}$ , з подальшим випаданням чорного осаду  $\text{CuO}$  [9].



**Рис. 1.** Зміна з часом спектру поглинання водного розчину  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{KI}$  (1 : 1) після додавання  $\text{NaBH}_4$  через 2 (1), 8 (2), 17 (3), 56 хв (4)

Введення до розчину НЧ міді колоїдного кремнезему Ludox TM після формування наночастинок приводило до стабілізації лише при одному молярному співвідношенні компонентів ( $\text{Cu:Si} = 1:1.4 \cdot 10^4$ ) у випадку НЧ міді, стабілізованих іонами  $\Gamma^-$  (табл. 1). Відносний час життя колоїду було обраховано як відношення часу життя колоїду НЧ міді в присутності Ludox до часу життя колоїду без стабілізатора. Для співвідношень  $\text{Cu:Si} = 1:2.9 \cdot 10^3$  та  $\text{Cu:Si} = 1:1.4 \cdot 10^5$  відносний час життя близький до одиниці. Одже, додавання Ludox TM у даних співвідношеннях не впливає на стабілізацію НЧ міді. Подальше збільшення кількості колоїдного кремнезему, імовірно, порушує умови рівноваги у колоїді, сприяючи утворенню агломератів НЧ і їх швидкому окисненню. В роботі [11] показано, що в реакції відновлення  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  боргідридом натрію у водному середовищі при значеннях pH від 5 до 10 досягається максимальний вихід наночастинок міді. Колоїди НЧ, стабілізовані Ludox, мали pH = 9.

**Таблиця 1.** Час життя колоїдів НЧ міді, стабілізованих  $\Gamma^-$  та Ludox

Молярне співвідношення $\text{Cu:SiO}_2$	Відносний час життя НЧ міді, відн.од.	
	стабілізованіх Ludox	стабілізованіх іонами $\Gamma^-$ і Ludox
$1:2.9 \cdot 10^3$	—	0.99
$1:1.4 \cdot 10^4$	1.31	2.05
$1:2.9 \cdot 10^4$	—	0.88
$1:1.4 \cdot 10^5$	0.57	0.90
$1:2 \cdot 10^5$	0.63	0.11

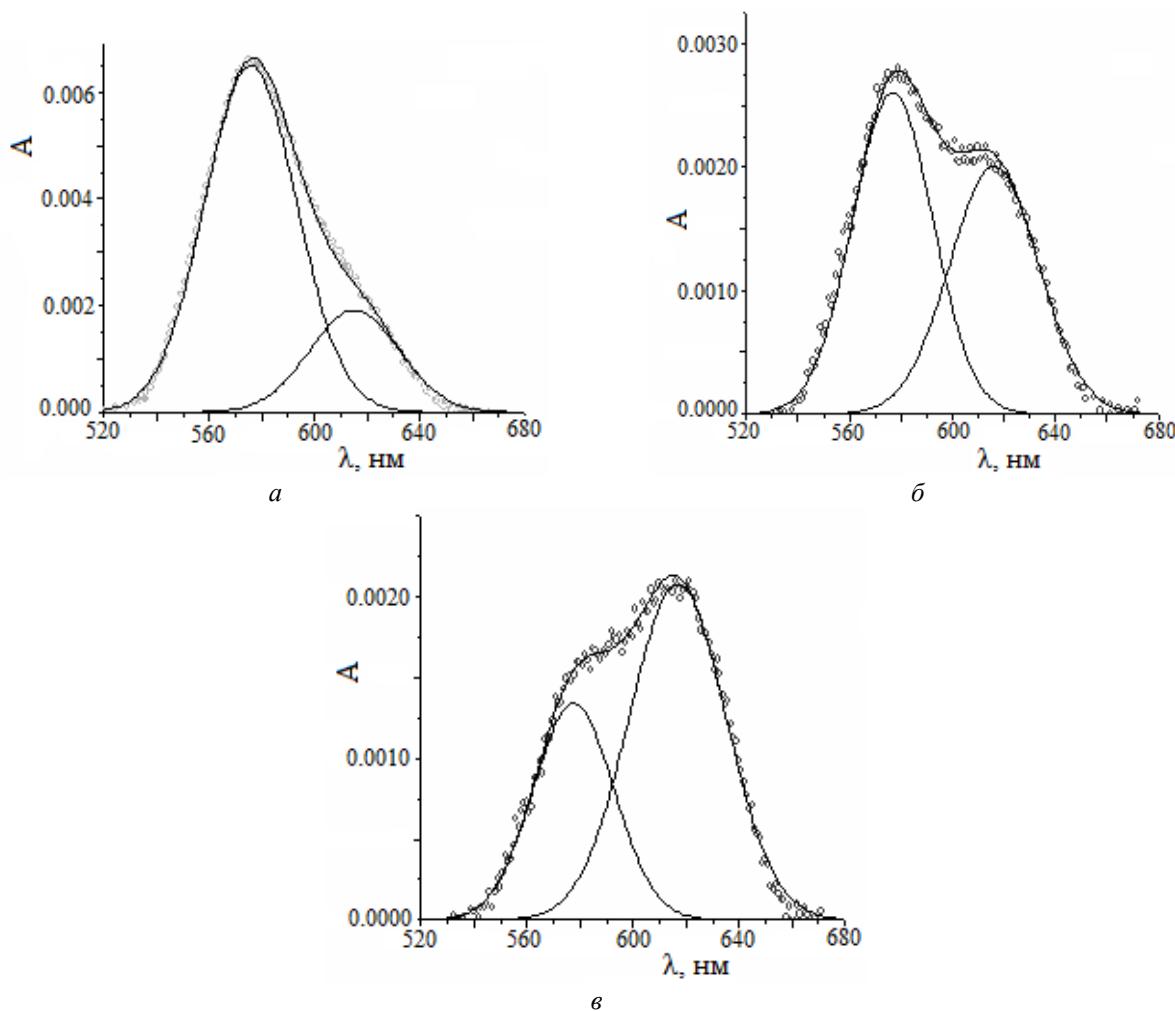
У спектрах поглинання колоїдів, в яких НЧ міді були стабілізовані  $\Gamma^-$  і Ludox TM, при гауссовому розкладанні смуги поглинання в області 525–650 нм (рис. 2) спостерігається зменшення інтенсивності смуги 570 нм (в роботі [11] ця смуга віднесена до ППР сферичних наночастинок міді розміром 2–10 нм). Зростання смуги 620 нм є свідченням появи окисненої фази міді у вигляді оксидної оболонки навколо наночастинок  $\text{Cu}^0$ . Таким чином, з часом утворюється система типу оболонка-ядро: із зростанням товщини окисненого шару (оболонки  $\text{Cu}^{2+}$ ) зменшується ядро ( $\text{Cu}^0$ ), внаслідок чого і спадає інтенсивність смуги ППР (570 нм).

Протекторні властивості нанорозмірного колоїдного кремнезему є слабкими. З літературних даних відомо, що ПАР адсорбується на поверхні наночастинок та роблять їх більш ліофільними [12–15].

Додавання макромолекул як протектора, що має ліофобну частину (якірну групу) та ліофільний хвіст, який вільно розташовується в дисперсійному середовищі, також сприяє процесу стабілізації НЧ. Такі речовини послаблюють агрегацію НЧ або роблять її легко оберненою (флокуляція), проте рівновага між стабілізацією та флокуляцією дуже рухлива і часто змінюється залежно від температури. Для дослідження протекторних властивостей по відношенню до НЧ міді у водних розчинах було обрано ПАР – додецилсульфат натрію, триблоксополімер та поліетиленгліколь. Додавання ПЕГ 300, ДСН, Р123 одночасно з КІ при відновленні  $\text{Cu}^{2+}$   $\text{NaBH}_4$  не мало помітного впливу на стабілізацію колоїду в порівнянні з використанням лише КІ. Час життя таких колоїдів не перевищував 5–6 год за нормальних умов. Оскільки мідь може взаємодіяти з

сульфатними групами ДСН або кисневмісними групами ПЕГ 300 чи Р123, щільність оболонки іонів Г навколо наночастинки Су порушується. Утворення оболонки Г має хімічний механізм, в той час як для інших використаних стабілізаторів – сольватаційний. Було використано бінарний стабілізатор шляхом поєднання іонів йоду та полімера (або ПАР). Додавання ПЕГ 300, ДСН або Р123 до колоїду

після завершення формування оболонки Г навколо НЧ міді (через 30 хв після додавання  $\text{NaBH}_4$  до розчину  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{KI}$  і активного перемішування), коли у спектрі колоїду спостерігалася інтенсивна смуга ППР, дозволяє у 5–6 разів збільшувати тривалість стабільного періоду життя колоїдів НЧ міді (табл. 2), в порівнянні з використанням лише одного зі стабілізаторів.



**Рис. 2.** Гауссівське розкладання смуги в області 500–700 нм у спектрі поглинання колоїду НЧ міді, стабілізованого  $\text{I}^-$  та Ludox, через 47 (а), 56 (б), 62 хв (в)

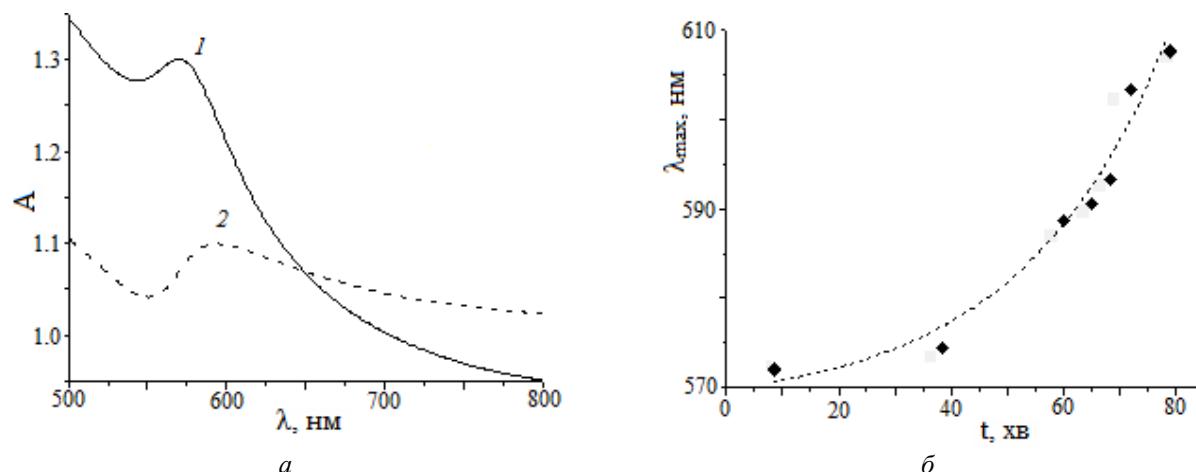
**Таблиця 2.** Відносний час життя НЧ міді при використанні різних стабілізаторів

Стабілізатор 1	Стабілізатор 2	Відносний час життя НЧ Су, відн.од.	Молярне співвідношення компонентів Су:стабілізатор 2
KI	–	1	–
KI	ПЕГ 300	1.53	$1:3.7 \cdot 10^3$
KI	ДСН	1.65	1:2
KI	Р123	5.62	1:8.6

Більш ефективним є використання Р123 після стадії формування НЧ міді в оболонці Г (табл. 2). Колоїд НЧ міді, стабілізований Р123 + Г, мав час життя 20 год, в той час як у контрольному розчині смуга ППР рееструвалася у спектрі поглинання протягом лише 3.5 год. Таким чином, формування подвійної оболонки навколо НЧ міді сповільнює процеси їх окиснення.

Поліетиленгліколь у діапазоні молярних співвідношень від  $\text{Cu} : \text{I} : \text{ПЕГ300} = 1 : 1 : 1$  до  $\text{Cu} : \text{I} : \text{ПЕГ300} = 1 : 1 : 40$  не має значного впливу на тривалість життя наночастинок міді. При подальшому збільшенні концентрації

ПЕГ300 спостерігалося зростання тривалості життя наночастинок міді у розчинах. Оптимальним молярним співвідношенням компонентів визначено відношення  $\text{Cu} : \text{I} : \text{ПЕГ300} = 1 : 1 : 3.7 \cdot 10^3$ . Колоїди наночастинок, стабілізованих Г та ПЕГ300, були коричневого та винночервоного кольору. З часом розчин набував зеленого кольору, а в оптичному спектрі поглинання відбувалася батохромний зсув смуги поглинання в області ППР, з'являлася безструктурна смуга поглинання  $\lambda = 600 \text{ нм}$ , характерна для  $\text{Cu(OH)}_2$  (рис. 3). Після агрегації і остаточного окиснення наночастинок випадав чорний осад  $\text{CuO}$ .



**Рис. 3.** Спектри поглинання розчину  $\text{Cu} : \text{I} : \text{ПЕГ300} = 1 : 1 : 2$  через 34 (1) та 66 хв (2) після початку реакції відновлення (а) та зсув максимуму смуги поглинання в оптичному спектрі з часом (б)

При додаванні ДСН колоїди мали інтенсивне винно-коричневе забарвлення і смугу ППР НЧ міді у спектрі поглинання, з часом колір змінювався на зелений, після чого випадав чорний осад (для співвідношення компонентів  $\text{Cu} : \text{I} : \text{ДСН} = 1 : 1 : 1$  та  $\text{Cu} : \text{I} : \text{ДСН} = 1 : 1 : 2$ ) або залишався зеленим без випадання осаду (для співвідношення компонентів  $\text{Cu} : \text{I} : \text{ДСН} = 1 : 1 : 4$  та  $\text{Cu} : \text{I} : \text{ДСН} = 1 : 1 : 8$ ). Зелений колір розчину спричинений утворенням  $\text{Cu(OH)}_2$ , чорний осад є оксидом міді  $\text{CuO}$ . Для співвідношень  $\text{Cu} : \text{ДСН} = 1 : 4$  та  $1 : 8$  спостерігається насичення, тобто подальше збільшення концентрації ПАВ у розчині не приводить до подальшого зростання тривалості життя наночастинок міді. Оптимальним із цього діапазону визначено співвідношення  $\text{Cu} : \text{I} : \text{ДСН} = 1 : 1 : 2$ . При збільшенні кількості Р123 понад оптимальне співвідношення

$\text{Cu} : \text{I} : \text{P123} = 1 : 1 : 8.6$  відбувалося зменшення часу життя НЧ міді у колоїді.

**Бактерицидна активність колоїдів НЧ міді**, стабілізованих Ludox TM, була досліджена з використанням тест-мікроорганізму *E. coli* сусpenзійним методом. Було приготовано два досліджуваних розчини, в яких за вихідні речовини для одержання НЧ міді було взято солі  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . НЧ міді, одержані реакцією відновлення даних солей, стабілізовані Ludox TM, проявляють бактерицидну дію по відношенню до досліджуваного штаму *E. coli*. Вона є вищою, ніж бактерицидна активність іонів  $\text{Cu}^{2+}$  і іонів  $\text{SO}_4^{2-}$  та  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  у контрольних розчинах (табл. 3). Контрольні розчини, що містили іони  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  та Ludox TM, виявляють бактерицидну активність через 24 год експозиції, в той час як НЧ Cu мають достатнє її значення після першої

години експозиції, а, отже, є більш ефективними бактерицидами. Проте відносне значення активності досліджуваних НЧ з часом зменшується і через 24 год експозиції прямує до нуля. Наночастинки і контролльні розчини іонів міді через 1 добу експозиції мають однакову активність, що говорить про те, що ефективність наночастинок міді зменшується зі зменшенням ядра Cu<sup>0</sup> і збільшенням оболонки

гідроксидів та оксидів Cu<sup>+</sup> і Cu<sup>2+</sup>. Повністю окиснені частинки, що містять іони Cu<sup>2+</sup>, такі ж активні як і відповідні іони у складі розчинів вихідних солей в однакових умовах і при однакових pH. Водні розчини колоїдного кремнезему та відновника не мають бактерицидних властивостей, їхній коефіцієнт редукції протягом всього часу експозиції (24 год) незмінно низький.

**Таблиця 3.** Вивчення антимікробних властивостей колоїдних розчинів НЧ Cu

Назва засобу	pH	Час експозиції (год)	lgR
НЧ Cu (CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O + NaBH <sub>4</sub> + Ludox)	9.46	1	> 5.18
		2	> 5.18
		4	> 5.18
		24	> 5.18
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O + Ludox (контроль)	8.50	1	< 1.51
		2	< 1.51
		4	3.62
		24	> 5.18
НЧ Cu (Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O + NaBH <sub>4</sub> + Ludox)	9.45	1	4.97
		2	> 5.18
		3.5	> 5.18
		24	> 5.18
Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O + Ludox (контроль)	8.56	1	2.06
		2	3.21
		3.5	4.33
		24	> 5.18
Ludox (контроль)	9.52	1	< 1.51
		2	< 1.51
		4	< 1.51
		24	< 1.51
NaBH <sub>4</sub> (контроль)	9	1	< 1.51
		2	< 1.51
		4	< 1.51
		24	< 1.51

Одержані результати вказують на практично повне пригнічення росту бактерій *E. Coli* і на те, що НЧ міді можуть бути ефективними бактерицидами.

## ВИСНОВКИ

Наночастинки міді одержано у водному розчині шляхом хімічного відновлення іонів міді і стабілізовано іонами йоду, поліетиленгліколю, додецилсульфату натрію, триблоксополімера Pluronic P123 та колоїдного кремнезему. Формування подвійної оболонки навколо НЧ міді сповільнює процеси їх окиснення. Найкращі протекторні

властивості мав амфіфільний неіонний триблоксополімер P123, доданий після формування оболонки Г навколо НЧ міді, що дозволило у 5–6 разів збільшувати тривалість стабільного періоду життя колоїду. При стабілізації утворюється складна система, де ядром виступає металічна наночастинка Cu<sup>0</sup>, навколо якої є оболонка з окисненого шару CuO або Cu(OH)<sub>2</sub>, оболонка іонів Г і оболонка (міцела) полімера, наприклад, P123, що показав кращі протекторні властивості в порівнянні з ПЕГ300 та ДСН.

НЧ міді, стабілізовані нанорозмірним колоїдним кремнеземом марки Ludox TM 30 %,

показали високу бактерицидну активність, вищу, ніж іони Cu<sup>2+</sup> в аналогічному середовищі і при однаковому pH.

Автори висловлюють подяку ДЦНТП України (дог. № 5.16.1.7) за фінансову підтримку дослідження.

## Синтез и стабилизация наночастиц Cu в водных растворах и их бактерицидная активность

**И.С. Петрик, А.М. Еременко, Н.П. Смирнова, Г.И. Корчак, А.И. Михиенкова**

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, irinapetrik@ukr.net

Институт гигиены и медицинской экологии им. А.Н. Марзеева Академии медицинских наук Украины  
ул. Попудренко 50, Киев, 02660, Украина

Коллоиды наночастиц меди были синтезированы с помощью тетрагидробората Na в водных растворах сульфата и ацетата меди в присутствии йодида калия при комнатной температуре. Эти частицы нестабильны в сравнении с наночастицами серебра и золота, особенно при доступе воздуха. Поэтому дополнительно использовали ряд стабилизаторов: полиэтиленгликоль, додецилсульфат натрия, коллоидный диоксид кремния и неионный амфи菲尔ный триблок – сополимер Pluronic. Было установлено, что стабильность наночастиц увеличивается после добавления стабилизаторов к свежеприготовленным наночастицам меди в оболочке ионов Г. Показано что наночастицы меди имеют высокую бактерицидную активность по отношению к штамму бактерий *Escherichia coli*, более высокую, чем у ионов Cu<sup>2+</sup>. С течением времени наночастицы покрываются оксидной оболочкой. Бактерицидная активность наночастиц CuO соизмерима с бактерицидной активностью ионов исходных солей.

**Ключевые слова:** наночастицы меди, бактерицидная активность, стабилизатор, водный раствор, кишечная палочка

## Synthesis and stabilization of Cu nanoparticles in aqueous solutions and their bactericidal activity

**I.S. Petrik, A.M. Eremenko, N.P. Smirnova, G.I. Korchak, A.I. Mikhiyenkova**

Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, irinapetrik@ukr.net

A.N. Marzeyev Institute for Hygiene and Medical Ecology of Academy of Medical Sciences of Ukraine  
50 Popudrenko Str., Kyiv, 02660, Ukraine

Colloids of copper nanoparticles were synthesized by reduction of copper sulfate and copper acetate in aqueous solutions using sodium tetrahydroborate in the presence of potassium iodide at room temperature. These particles are unstable in comparison with those of silver and gold, especially in the air. Therefore, the additional amount of stabilizers: polyethylene glycol, sodium dodecyl sulfate, colloidal silica and nonionic amphiphilic triblocks copolymer Pluronic have been used. It has been found that stability of Cu increases after stabilizer adding to the fresh-prepared nanoparticles covered with iodine ions. It has been shown that copper nanoparticles have a high bactericidal activity against bacteria *Escherichia coli*, higher than that of Cu<sup>2+</sup> ions as well as oxide layer formed on the Cu nanoparticle surface. Bactericidal activity of CuO is comparable with that of related ions.

**Keywords:** copper nanoparticles, bactericidal activity, stabilizer, aqueous solution, *Escherichia coli*

ЛІТЕРАТУРА

1. *Zheng H., Mirsaidov U., Wang L.-W. and Matsudaira P.* Electron beam manipulation of Nanoparticles // Nano Lett. – 2012. – V. 12, N 11. – P. 5644–5648.
2. *Андрусишина И.Н.* Наночастицы металлов, способы получения, физикохимические свойства, методы исследования и оценка токсичности // Сучасні проблеми токсикології. – 2011. – № 3. – С. 5–14.
3. *Pal S., Tak Y., Song J.M.* Antimicrobial activity of spherical silver nanoparticles prepared using a biocompatible macromolecular capping agent: evidence for induction of a greatly prolonged bacterial lag phase // Appl. Environ. Microbiol. – 2007. – V. 73. – P. 1712–1720.
4. *Brigger I., Dubernet C., Couvreur P.* Nanoparticles in cancer therapy and diagnosis // Adv. Drug Deliv. Rev. – 2002. – V. 54. – P. 631–651.
5. *Meshitsuka S., Ishizawa M., Nose T.* Uptake and toxic effects of heavy metal ions: interactions among cadmium, copper and zinc in cultured cells // J. Experientia. – 1987. – V. 43, N 2. – P. 151–156.
6. *Schmidt M., Attaway I., Fairey S. et al.* Copper continuously limits the concentration of bacteria resident on bed rails within the intensive care unit // Infect Control Hosp. Epidemiol. – 2013. – V. 34, N 5. – P. 530–533.
7. *Wang Y., Zi X.-Y., Su J. et al.* Cuprous oxide nanoparticles selectively induce apoptosis of tumor cells // Int. J. Nanomedicine. – 2012. – V. 7. – P. 2641–2652.
8. *Мешалкін Ю.П. Бгатова Н.П.* Перспективи та проблеми використання неорганіческих наночастиц в онкології (обзор) // Journal of Siberian Federal University. Biology 3. – 2008. – V. 1. – P. 248–268.
9. *Kapoor S., Joshi R., Mukherjee T.* Influence of  $\Gamma$  anions on the formation and stabilization of copper nanoparticles // Chem. Phys. Lett. – 2002. – V. 354. – P. 443–448.
10. EN 13727:2003 Chemical disinfectants and antiseptics – Quantitative suspension test for the evaluation of bactericidal activity of chemical disinfectants for instruments used in the medical area – Test method and requirements (phase 2, step 1).
11. *Сайкова С.В., Воробьєва С.А., Михлин Ю.Л.* Влияние реакционных условий на процесс образования наночастиц меди при восстановлении ионов меди (II) водными растворами боргидрида натрия // Журн. Сибирского государственного университета. – 2012. – № 1. – С. 61–72.
12. *Булавченко А.И., Арымбаева А.Т., Булавченко О.А. и др.* Получение наночастиц золота в обратных мицеллах Triton N-42 после предварительного концентрирования из кислых сульфатно-хлоридных растворов // Журн. физ. химии. – 2006. – Т. 80, № 12. – С. 2220–2225.
13. *Сергеев Г.Б.* Нанохимия металлов // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 10. – С. 915–933.
14. *Mukha Y., Eremenko A., Korchak G., Michienkova A.* Antibacterial action and physicochemical properties of stabilized silver and gold nanostructures on the surface of disperse silica // J. Water Resource and Protection. – 2010. – V. 2. – P. 131–136.
15. *Peng Z., Guo L., Zhang Z. et al.* Micelle-assisted one-pot synthesis of water-soluble polyaniline-gold composite particles // Langmuir. – 2006. – V. 22. – P. 10915–10918.

Надійшла 30.05.2013, прийнята 15.01.2014