

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
УЛЬЯНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Л.К. Каменек, Г.Т. Брынских, Л.А. Иванова,
Л.А. Михеева, В.М. Каменек, Н.В. Келасьева,
Д.В. Каменек, С.В. Пантелеев, О.Ю. Шроль

ВВЕДЕНИЕ В НАНОТЕХНОЛОГИИ

Модуль «Химия»
Элективный курс

Учебное пособие для 10-11 классов
средней общеобразовательной школы

Ульяновск
2008

УДК 573.6.08.083 (075.3)

ББК 30.16я721

В 24

Учебное пособие подготовлено по результатам исследований, выполняемых в рамках проекта «Разработка программы и учебно-методического сопровождения учебного модуля «Введение в нанотехнологии» в программы по физике, химии, биологии основного и среднего общего образования; апробация курса «Введение в нанотехнологии» Федеральной целевой программы развития образования на 2006-2010 годы

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАЕН

Розанцев Эдуард Григорьевич;

доктор химических наук, профессор,

член-корреспондент АН РТ, заслуженный деятель науки

Латыпова Венера Зинатовна;

доктор геолого-минералогических наук, профессор

Сергеев Валерий Иванович

Коллектив авторов:

Л.К. Каменек, Г.Т. Брынских, Л.А. Иванова,

Л.А. Михеева, В.М. Каменек, Н.В. Келасьева,

Д.В. Каменек, С.В. Пантелеев, О.Ю. Шроль

В 24 Введение в нанотехнологии. Модуль «Химия».

Элективный курс : учебное пособие для 10-11 классов средней общеобразовательной школы / под общ. ред. Л.К. Каменек. – Ульяновск : УлГУ, 2008. – 128 с.

ISBN 978-5-88866-327-1

Учебное пособие отражает основные направления нанотехнологий в области химических исследований и практическое применение их результатов в медицине, охране окружающей среды, биотехнологии и др. областях. Особое внимание уделено углублению знаний учащихся о наночастицах, основных наноматериалах, их свойствах и способах получения, которые должны составить теоретическую основу для ознакомления с методами нанотехнологий.

Предназначено для учащихся 10-11 классов средней общеобразовательной школы.

© Каменек Л.К., 2008

© Коллектив авторов, 2008

© Ульяновский государственный университет, 2008

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ ОБЪЕКТЫ И ПОНЯТИЯ НАНОТЕХНОЛОГИИ. НАНОХИМИЯ	6
1.1. Основные понятия нанотехнологии.....	7
1.2. Нанохимия как наука	12
1.3. Перспективы развития нанонауки и нанотехнологии	15
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ НАНОХИМИИ И УНИКАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ.....	19
2.1. Объекты нанохимии	19
2.2. Классификация объектов нанохимии.....	20
2.3. Примеры уникальных свойств некоторых наночастиц.....	26
2.4. Химические нанореакторы	30
ГЛАВА 3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. КВАНТОВО-РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ НАНОЧАСТИЦ.....	42
3.1. Химическая связь	42
3.2. Квантово-размерные эффекты наночастиц	48
ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ	52
4.1. Методы получения наночастиц	52
4.2. Химический синтез наночастиц	57
4.3. Методы получения наночастиц металлов.....	62
ГЛАВА 5. НАНОМАТЕРИАЛЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ.....	64
5.1. Наноматериалы и факторы, определяющие их уникальные свойства	64
5.2. Нанопорошки	65
5.3. Нанопористый углерод.....	67
5.4. Полимерные нанокompозиты.....	67
5.5. «Умные» наноматериалы.....	73

ГЛАВА 6. ОСОБАЯ РОЛЬ УГЛЕРОДА В НАНОМИРЕ.....	77
6.1. Фуллерены.....	77
6.2. Углеродные нанотрубки.....	81
6.3. Графен	83
6.4. Получение углеродных наноструктур.....	84
ГЛАВА 7. МЕДИЦИНСКАЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ НАНОХИМИЯ.....	89
7.1. Диагностика	89
7.2. Терапия.....	96
7.3. Нанотехнологии в борьбе с онкологическими заболеваниями	100
7.4. Нанохимические технологии и охрана окружающей среды	106
ГЛАВА 8. НАНОХИМИЯ И НАНОБИОТЕХНОЛОГИЯ.....	110
8.1. Направление развития нанобиотехнологии	110
8.2. Получение искусственных наноструктур на основе биомолекул.....	111
8.3. Генная инженерия.....	114
8.4. Методы введения биоматериалов в живые клетки	114
8.5. Моделирование наноструктур с использованием молекул нуклеиновых кислот.....	115
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	118
СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ	119
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	123

ВВЕДЕНИЕ

Нанотехнологии – это одно из ключевых направлений развития современных промышленности и общества, путь к управляемому синтезу молекулярных структур, призванный обеспечить получение объектов любого назначения не из обычных сырьевых ресурсов, а непосредственно из атомов и молекул с помощью машин-сборщиков, оборудованных системами искусственного интеллекта.

По прогнозам ученых, нанотехнологии в XXI веке произведут такую же революцию в манипулировании материей, какую в XX произвели компьютеры в манипулировании информацией, а их развитие изменит жизнь человечества больше, чем освоение письменности, паровой машины или электричества.

Разработками в сфере нанотехнологий занимается новая междисциплинарная область – *нанонаука*, одним из направлений которой является *нанохимия*. Нанохимия возникла на стыке веков, когда казалось, что в химии уже все открыто, все понятно и остается только использовать на благо общества приобретенные знания.

Химики всегда знали и хорошо понимали значение атомов и молекул как основных «кирпичиков» огромного химического фундамента. В то же время развитие новых методов исследования, таких как электронная микроскопия, высокоселективная масс-спектрометрия, в сочетании со специальными методами приготовления образцов позволило получать информацию о частицах, содержащих небольшое, менее сотни, количество атомов. У подобных частиц размером около 1 нм (10^{-9} м – это всего лишь миллиметр, поделенный на миллион) обнаружены необычные, труднопредсказуемые химические свойства. Оказалось, что такие наночастицы, как кластеры, обладают высокой активностью, и с ними в широком интервале температур возможно осуществление реакций, которые не идут с частицами макроскопического размера. Изучением химических свойств таких частиц и занимается нанохимия.

Глава 1. ОСНОВНЫЕ ОБЪЕКТЫ И ПОНЯТИЯ НАНОТЕХНОЛОГИИ. НАНОХИМИЯ

Нанотехнология – это новая междисциплинарная область науки, которая занимается созданием, производством и применением структур, устройств и систем, размеры и формы которых контролируются в нанометровой области.

Идея нанотехнологии принадлежит лауреату Нобелевской премии по физике Р. Фейнману (1965 г.), который ещё в 1959 г. предсказал, что компьютеры будущего будут настолько малы, что смогут манипулировать отдельными атомами.

В качестве самостоятельной дисциплины нанонаука выделилась только в последние 10 лет. Исследованием наноструктур занимаются многие классические научные дисциплины. Нанохимия среди них занимает одно из ведущих мест. Она открывает практически неограниченные возможности для разработки, получения и исследования новых наноматериалов с заданными свойствами. Материалы, полученные с использованием достижений нанохимии, нередко превосходят по качеству природные.

По мнению большинства экспертов, нанотехнология является основой экономики XXI века, базирующейся на знаниях, а не только на использовании природных ресурсов или их переработке. Проблема получения наноматериалов с заданными свойствами привлекает все большее внимание специалистов в области медицины, электроники, химической и нефтехимической промышленности, материаловедения, экологии, новых методов химической и биологической защиты растений и др. Во многих областях промышленного производства (электроника, оптика, косметическая промышленность, фармакология, материаловедение) уже сегодня нанотехнологии занимают ведущие позиции. В ближайшее время они станут составной частью нашей повседневной жизни.

1.1. Основные понятия нанотехнологии

Сущность нанотехнологии состоит в том, что она позволяет экспериментатору работать на атомном, молекулярном и супрамолекулярном уровне, так как структурные элементы, из которых состоят наноматериалы, имеют очень малый размер. При этом удается создать материалы с новыми физическими и химическими свойствами и функциональными возможностями.

К объектам нанометровых размеров относятся наночастицы, двумерные тонкие пленки, кристаллы для оптики, углеродные материалы (нанотрубки, нановолокна, фуллерены).

Наноразмерные объекты занимают промежуточное положение между объемными материалами, с одной стороны, и атомами и молекулами – с другой. Они являются промежуточным и связующим звеном между миром, в котором действуют законы классической физики, и миром, в котором действуют законы квантовой механики (рис. 1).

Мир макровеличин представляет собой объекты, состоящие из колоссального количества образующих их атомов и молекул. Эти объекты по структуре могут быть как внутренне однородными, так и неоднородными. В самых совершенных внешне однородных материалах (например, сплавы металлов) имеются неоднородные области, обладающие своими особенностями и отличиями, появление которых определяется технологией производства, условиями кристаллизации и т.д. (пустоты, искажение формы кристалла). Так как объекты макромира массивны и объемны, все неоднородности сглаживаются, а характеристики и параметры описывают его свойства в целом (температуры кипения и плавления, электропроводность). Для макромира это естественно и закономерно. Законы классической физики (закон Ома, закон Ньютона), действующие в этом мире, опираются на неопровержимые экспериментальные данные и абсолютно справедливы для тех условий, которые они описывают.

Точно так же справедливы законы квантовой механики, опи-

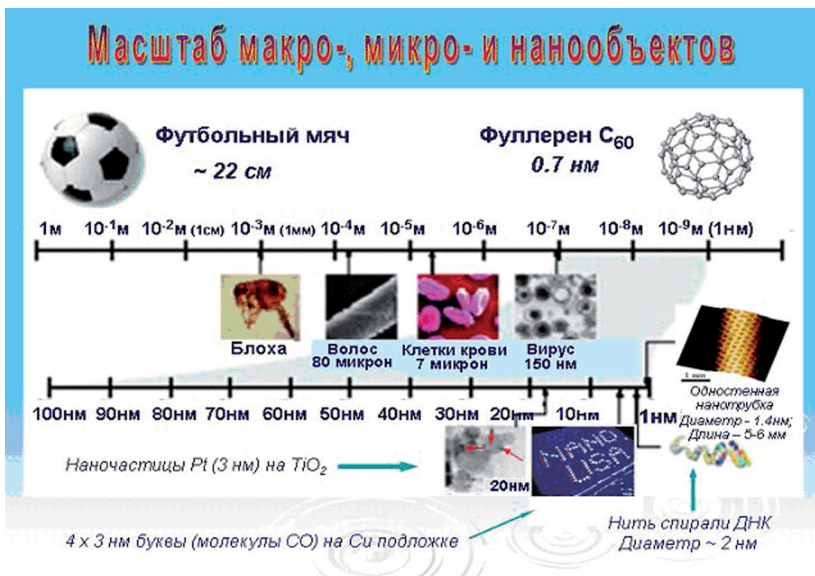


Рис. 1. Шкала размеров объектов наномира
(<http://www.foresight.org>)

сывающие мир атомов, молекул и элементарных частиц. В этом мире все объекты одного типа (например, атомы одного элемента, электроны, позитроны или мюоны) абсолютно одинаковы и статистически абсолютно неразличимы. На этом положении построены все наши представления о мире атомов и молекул.

Иная ситуация складывается в наномире. Здесь не действуют законы ни классической физики, ни квантовой механики. **Наносистемы** как составные части наномира представляют собой взвесь наночастиц размером не более 100 нм в некоторой среде (водной, газообразной, твердой).

При этом сами наночастицы следует понимать как системы, состоящие из еще более мелких единиц – **кластеров** – минимальных строительных «кирпичиков» вещества. Даже обыкновенная и всем известная вода состоит из кластеров (рис. 2).

Размер кластера не превышает 10 нм. На уровне кластеров активно проявляются всевозможные эффекты, которые называют размерными, так как они зависят именно от размера частиц.

Как правило, размерные эффекты проявляются, когда размер частиц не превышает 100 нм, и наиболее отчетливо проявляются, когда их размер становится менее 10 нм.

К размерным эффектам относятся: химическая активность, потенциал ионизации, энергия связи между атомами в частице и между частицами, кристаллографическая структура. Температуру плавления и оптические свойства также можно рассматривать как функцию размера частицы и ее геометрии. Влияние размерных эффектов наноматериалов проявляется в изменении оптических, каталитических, механических, магнитных, термических и электрических свойств.

Нанотехнология имеет дело как с отдельными нанообъектами, так и с материалами на их основе, а также процессами на наноуровне.

Наноматериалы – материалы, основные физические характеристики которых определяются свойствами содержащихся в них нанообъектов; кристаллические или аморфные системы с размером частиц или кристаллитов менее 100 нм. Изучая такие структуры, исследователи накапливают знания и опыт для целенаправленного усовершенствования свойств известных материалов и производства новых материалов с заданными свойствами.

Основные физические характеристики наноматериалов определяются свойствами содержащихся в них нанообъектов (рис. 3).

Возможность изучения соединений неорганической химии в

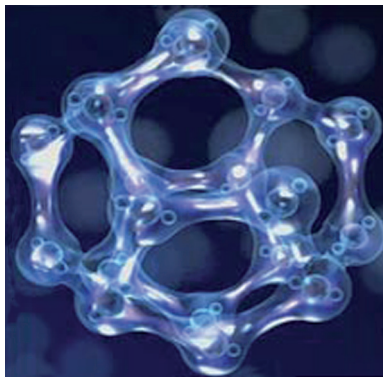


Рис. 2. Кластеры воды
(<http://www.wateroflive.ru>)

Согласно рекомендации 7-й Международной конференции по нанотехнологии (Висбаден, 2004), выделяют следующие типы наноматериалов:

- **нанопористые структуры;**
- **наночастицы;**
- **нанотрубки, нановолокна;**
- **нанодисперсии (коллоиды);**
- **наноструктурированные поверхности и пленки;**
- **нанокристаллы и нанокластеры.**

Рис. 3. Типы наноматериалов

наноразмерных масштабах позволила обнаружить многие новые структурные типы, строение которых не соответствует незыблемым в макромире законам классической (обобщенной) кристаллографии.

По современным представлениям, согласно номенклатуре ИЮПАК (IUPAC – Международный союз теоретической и прикладной химии) **наночастицы** – это частицы, размеры которых не превышают 100 нм и состоят из 10^6 или меньшего количества атомов. Наночастицу принято рассматривать как составную часть объемного материала, которая демонстрирует самые разнообразнейшие структурные элементы:

- одномерные (тонкие пленки, в которых нанометровый размер имеет только толщина);
- двумерные (структуры, полученные на тонких пленках методами осаждения или сорбции на них наночастиц металлов);
- трехмерные (пористые материалы, пористые стекла) и всевозможные их комбинации.

По размерному признаку нанообъекты делят на три типа. Нанообъекты **квазиульмерные (0D)** – это наночастицы (класте-

ры, коллоиды, нанокристаллы и фуллерены), содержащие от нескольких десятков до нескольких тысяч атомов, сгруппированных в связки или ансамбли (рис. 4). В этом случае все три измерения (длина, ширина, высота) нанометровые.

Квазиодномерные нанообъекты (1D): углеродные нанотрубки и нановолокна, наностержни, нанопроволоки – т.е. цилиндрические объекты с одним измерением в несколько микрон и двумя нанометровыми (рис. 5 и 6). В данном случае один характерный размер объекта (длина), по крайней мере, на порядок превышает два другие; физики такие объекты называют «квантовые провода».

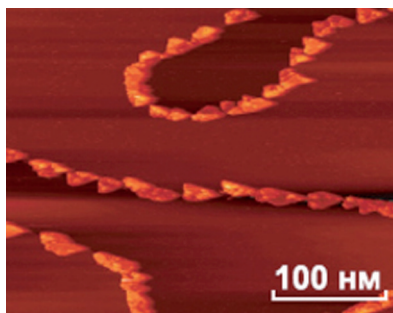


Рис. 5. Нанопроволока меди (<http://www.nanorf.ru/appeal.asp>)

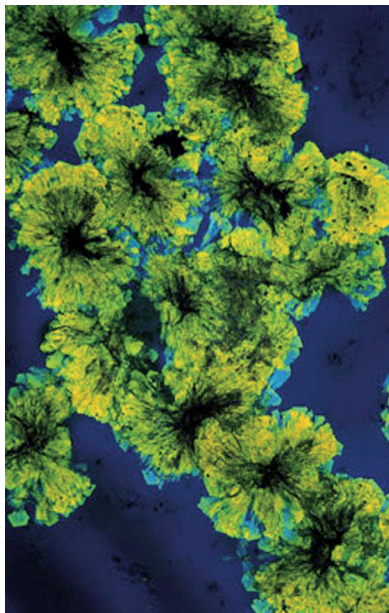


Рис. 4. Нанокристаллы селенида кадмия (<http://www.topnews.ru>)

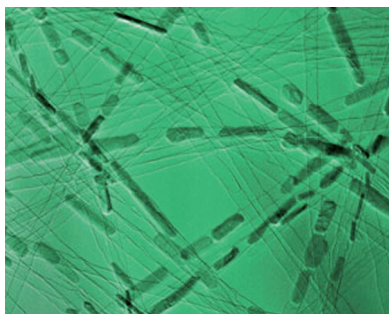


Рис. 6. Наностержни гидроксида никеля, выращенные внутри углеродных нанотрубок (<http://hidroxydy.narod.ru/prim.html>)

Двумерные нанобъекты (2D) – покрытия или пленки толщиной в несколько нанометров на поверхности блочного материала. В этом случае только одно измерение (ширина) нанометровое, два других (длина и высота) являются макроскопическими.

Итак, **наночастица** – это квазинульмерный нанобъект, у которого все характерные линейные размеры имеют один порядок величины. Как правило, наночастицы имеют сферическую форму. Если в ней наблюдается ярко выраженное упорядоченное расположение атомов (или ионов), то такие наночастицы называют нанокристаллитами.

Существуют наночастицы, способные удерживать электроны и управлять их движением за счет ярко выраженной разности энергии своих составных частей. Такие частицы называют «**квантовыми точками**» или «искусственными атомами»; чаще всего они имеют состав типичных полупроводниковых материалов.

1.2. Нанохимия как наука

Вследствие расположенности наномира на границах классической физики и квантовой механики его объекты уже нельзя рассматривать как абсолютно одинаковые и статистически неразличимые. Все они индивидуальны, и одна наночастица отличается от другой наночастицы составом, строением и множеством других параметров (например, фуллерены C_{60} и C_{70}). Невозможно игнорировать наличие неоднородностей и нерегулярностей в структуре объекта и пользоваться для его описания средними, интегральными характеристиками, как это принято в классической физике.

Особенность нанотел в том, что их размер соизмерим с радиусом действия сил межатомного взаимодействия, т.е. с расстоянием, на которое должны быть удалены атомы тела, чтобы их взаимодействие не сказалось на его свойствах в заметной степени. Вследствие данной особенности нанотела взаимодействуют друг с другом и с окружающей средой иначе, чем макротела.

Таким образом, **нанохимия** – это наука, которая занимается изучением свойств различных наноструктур, а также разработкой новых способов их получения, изучения и модификации.

Одна из приоритетных *задач* нанохимии – установление связи между размером наночастицы и ее свойствами.

Объектами исследования нанохимии являются тела с такой массой, что их эквивалентный размер (диаметр сферы, объем которой равен объему тела) остается в пределах наноинтервала (0,1 – 100 нм). В следующей главе мы более подробно изучим все многообразие объектов нанохимических исследований.

Условно нанохимию можно разделить на теоретическую, экспериментальную и прикладную (рис. 7).

Теоретическая нанохимия разрабатывает методы расчета поведения нанотел, учитывая такие параметры состояния частиц, как пространственные координаты и скорости, масса, характеристики состава, формы и структуры каждой наночастицы.

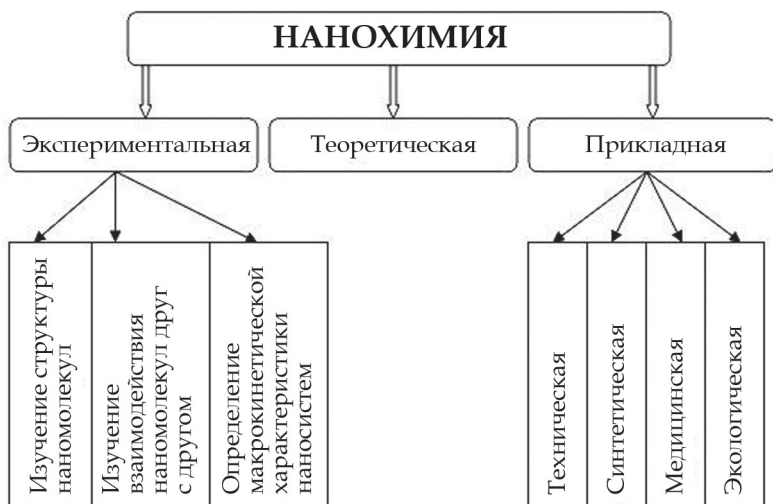


Рис. 7. Структура нанохимии

Экспериментальная нанохимия развивается в трех направлениях.

В рамках *первого* разрабатываются и используются сверхчувствительные спектральные методы, дающие возможность судить о структуре молекул, включающих десятки и сотни атомов.

Второе направление исследует явления при локальных (местных) электрических, магнитных или механических воздействиях на нанотела, реализуемых с помощью нанозондов и специальных манипуляторов. При этом преследуется цель изучить взаимодействие отдельных молекул газа с нанотелами и нанотел друг с другом, выявить возможность внутримолекулярных перегруппировок без разрушения молекул и с их распадом. Данное направление также интересуется возможностью «атомной сборки» нанотела нужного *габитуса* (внешнего вида) при перемещении атомов по поверхности подложки (основного материала, поверхность которого подвергается различным видам обработки, в результате чего образуются слои с новыми свойствами или наращивается плёнка другого материала).

В рамках *третьего направления* определяются макрокинетические характеристики коллективов нанотел и функций их распределения по параметрам состояния.

Прикладная нанохимия включает в себя:

- разработку теоретических основ применения наносистем в технике и нанотехнологии, методов предсказания развития конкретных наносистем в условиях их использования, а также поиск оптимальных способов эксплуатации (*техническая нанохимия*);
- создание теоретических моделей поведения наносистем при синтезе наноматериалов и поиск оптимальных условий их получения (*синтетическая нанохимия*);
- изучение биологических наносистем и создание методов их использования в лечебных целях (*медицинская нанохимия*);
- разработку теоретических моделей образования и миграции наночастиц в окружающей среде и методов очистки природных вод или воздуха от наночастиц (*экологическая нанохимия*).

1.3. Перспективы развития нанонауки и нанотехнологии

Нанотехнология позволяет решать целый ряд практических задач, на основе её достижений развиваются медицина, биотехнология, химия, защита окружающей среды, материаловедение (синтезируются новые полимеры, керамика, металлокерамика). Появилась возможность, манипулируя атомами, управлять свойствами материалов, придавая им специфические свойства: изготовление композитов на основе полимеров, керамики, углеродных нанотрубок, кремниевых нановолокон для электроники, лекарственных препаратов с запрограммированным целенаправленным действием, наночастиц для улавливания следовых количеств примесей в воде и многое другое. Следует также отметить, что химические нанотехнологии являются малоотходными, и это делает их особенно ценными в современных условиях.

Кроме фундаментальных исследований существует множество прикладных направлений, объем которых уже сегодня впечатляет (рис. 8). Это электронная, косметическая, текстильная промышленность, фармацевтика, защита окружающей среды. Нанотехнологические разработки используют для получения нелиняющих красителей, прозрачных солнцезащитных покрытий на основе оксида цинка, устойчивых к царапинам автомобильных красок, полупроводников повышенной мощности, при создании «экологически чистых» источников энергии, недорогих высокоактивных катализаторов, топливных элементов, в процессах газификации угля, в производстве материалов для протезирования (имплантанты на основе нанокристаллического гидроксипатаита – аналога костной ткани) и др.

Весь круг проблем, связанных с развитием нанотехнологий, делится специалистами на три категории в соответствии со сроками, необходимыми для получения ощутимых результатов.

Краткосрочные (1-5 лет): разработка нанокомпозитов, наномембран и фильтров, катализаторов нового поколения (с содер-

Конференция «Commercializations of NanoMaterials 2006» (Питтсбург, сентябрь 2006) выделила следующие коммерчески перспективные направления:

- материалы для жестких дисков компьютеров и принтеров;
- недорогие сенсоры для определения следовых концентраций летучих органических соединений в воздухе;
- материалы для ИК-детекторов;
- катализаторы очистки отходящих газов;
- материалы, устойчивые к коррозии;
- материалы для использования в авиации и космонавтике;
- материалы для медицины и биомедицины;
- керамика и коллоидные металлы;
- материалы для создания новых видов вооружения;
- катализаторы нового поколения для химии и нефтехимии (новые виды топлива);
- композиты;
- нанооптика и материалы для чипов;
- исследования морфологии наночастиц;
- материалы для энергетики;
- нанопористые материалы.

Рис. 8. Перспективные направления развития нанотехнологий

жанием металлов на порядок меньше, чем в ныне используемых), химических и биологических сенсоров, медицинских диагностических приборов, аккумулирующих батарей с увеличенным сроком службы.

Среднесрочные (5-10 лет): целенаправленная лекарственная терапия, точная медицинская диагностика, получение мезо- и ми-

кромезопористых материалов, высокоэффективных недорогих солнечных батарей, топливных элементов, высокоэффективная технология получения водорода из воды.

Долгосрочные (более 20 лет): молекулярная электроника, введение лекарств сквозь оболочку клетки, оптические средства передачи информации.

Отечественные исследования в области нанотехнологий приобрели заметное развитие после 2000 года. В 2002 году был создан Научный совет по наноматериалам при Президиуме РАН. Финансирование составляет примерно 20-25 млн долларов в год. Постановлением Правительства № 540 от 12.10.2004 г. в Федеральную целевую научно-технологическую программу 2002-2006 гг. в качестве одного из приоритетов внесено направление «Индустрия наносистем и материалы». На поддержку этого направления в 2005-2006 гг. было выделено в общей сложности около 150 млн долларов. Информационный вклад российских ученых в мировую нанотехнологическую науку в настоящее время составляет 1,5%.

Контрольные вопросы и задания

1. Что такое «нанотехнология»?
2. В чем проявляется размерный фактор формирования свойств наноматериалов?
3. Что называется наночастицей?
4. Дайте определение понятию «наноматериалы».
5. На какие три типа делят нанообъекты по размерному признаку?
6. Что такое «квантовая точка»?
7. Объясните различие между миром макро- и микровеличин.
8. Дайте определение понятию «нанохимия».
9. Что является объектом изучения нанохимии?
10. Какие разделы можно выделить в нанохимии?
11. Расскажите о роли нанохимии в современном обществе.
12. Вставьте пропущенные слова в следующих предложениях:

а) Наночастицы, имеющие три нанометровых измерения, называются

б) Если наночастица имеет только два нанометровых измерения, то её относят к

в) Одно нанометровое измерение имеют частицы, называемые

г) Наука, которая занимается изучением свойств различных наноструктур, а также разработкой новых способов их получения, изучения и модификации, называется

д) Изучением биологических наносистем и созданием методов использования наносистем в лечебных целях занимается ... нанохимия.

е) Разработку теоретических моделей образования и миграции наночастиц в окружающей среде и методов очистки природных вод или воздуха от наночастиц ведет такое направление нанохимии, как

Глава 2. ОБЪЕКТЫ НАНОХИМИИ И УНИКАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ

2.1. Объекты нанохимии

Нанохимия исследует получение и свойства различных наносистем. **Наносистемы** представляют собой множество тел, окруженных газовой или жидкой средой. Такими телами могут быть многоатомные кластеры и молекулы, нанокაпли и нанокристаллы. Это промежуточные формы между атомами и макроскопическими телами. Размер систем остается в пределах 0,1-100 нм.

Границы наноинтервала в химии условны. Свойства тела в разной мере чувствительны к его размеру. Некоторые из свойств теряют специфику при размере больше 10 нм, другие – больше 100 нм. Поэтому, чтобы меньше свойств исключалось из рассмотрения, верхнюю границу наноинтервала принимают равной 100 нм.

Объектами нанохимии являются тела, находящиеся в пределах наноинтервала (0,1-100 нм). В данном интервале любое свойство специфически зависит от его массы и объема. Поэтому объектом нанохимии можно считать тела, у которых взаимодействия каждого атома со всеми другими атомами являются значимыми. К таковым относятся:

- ультрадисперсные вещества, полученные конденсацией паров и осаждением из растворов;
- аэрозоли и коллоидные растворы, природные вещества, состоящие из многоатомных молекул;
- продукты полимеризации, тонкого помола твердых веществ или интенсивного распыления жидкости;
- блочные твердые тела, в которых границы блоков столь выражены, что сами блоки можно рассматривать как квазичастицы;
- глины и морские взвеси, донные отложения и т.д.

2.2. Классификация объектов нанохимии

Классификацию объектов нанохимии можно проводить по разным признакам. Например, по *фазовому состоянию* (табл. 1).

Таблица 1

Классификация объектов нанохимии по фазовому состоянию

Фазовое состояние	Единичные атомы	Класс-теры	Наночас-тицы	Компактное вещество
Диаметр, нм	0,1-0,3	0,3-10	10-100	Свыше 100
Количество атомов	1-10	10-10 ⁶	10 ⁶ -10 ⁹	Свыше 10 ⁹

По *геометрическому признаку* (мерности) нанообъекты можно классифицировать по-разному. Одни исследователи предлагают характеризовать мерность объекта количеством измерений, в которых объект имеет макроскопические размеры. Другие берут за основу количество наноскопических измерений.

В табл. 2 приведены основные объекты нанохимических исследований (наночастицы и соответствующие им наносистемы).

Классификация нанообъектов по их мерности важна не только с формальной точки зрения. Геометрия существенно влияет на их физико-химические свойства.

Круг объектов, исследуемых нанохимией, непрерывно расширяется. Химики стремятся понять, в чем состоят особенности тел нанометровых размеров. Это привело к бурному развитию коллоидной и макромолекулярной химии.

В 80-90-х гг. XX века, благодаря методам электронной, атомно-силовой и туннельной микроскопии, удалось наблюдать за поведением нанокристаллов металлов и неорганических солей, белковых молекул, фуллеренов и нанотрубок, а в последние годы такие наблюдения стали массовыми (рис. 9).

Рассмотрим особенности строения и поведения некоторых наночастиц.

Объекты нанохимических исследований

Наночастицы	Наносистемы
Фуллерены	Кристаллы, растворы
Тубулены	Агрегаты, растворы
Молекулы белков	Растворы, кристаллы
Полимерные молекулы	Золи, гели
Нанокристаллы неорганических веществ	Аэрозоли, коллоидные растворы, осадки
Мицеллы	Коллоидные растворы
Наноблоки	Твердые тела
Пленки Ленгмюра – Блоджет	Тела с пленкой на поверхности
Кластеры в газах	Аэрозоли
Наночастицы в слоях различных веществ	Наноструктурированные пленки

Наночастицы из атомов инертных газов являются самыми простыми нанообъектами. Атомы инертных газов с полностью заполненными электронными оболочками слабо взаимодействуют между собой посредством сил Ван-дер-Ваальса. При описании таких частиц применяется модель твердых шаров (рис. 10).

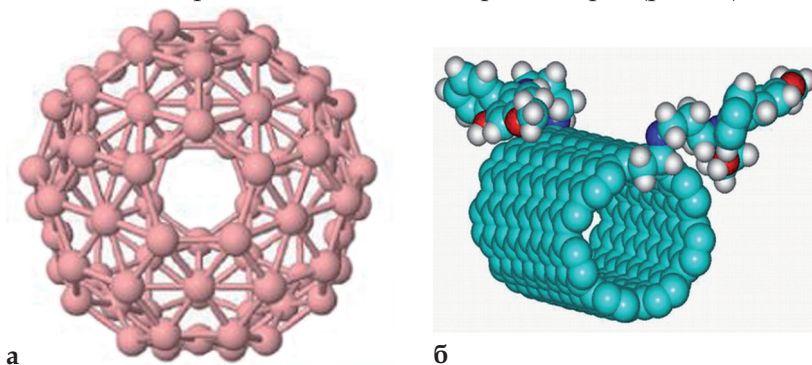


Рис. 9. Объекты нанохимии: а) фуллерен (<http://www.nanometer.ru>); б) нанотрубка (<http://www.phys.univ.kiev.ua>)

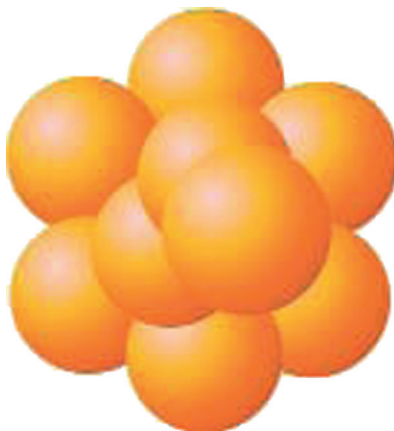


Рис. 10. Наночастицы из 16 атомов аргона (Рыбалкина, 2007).

Энергия связи, то есть энергия, затрачиваемая на отрыв отдельного атома от наночастицы, очень мала, поэтому частицы существуют при температурах не выше 10-100 К.

Наночастицы металлов.

В металлических кластерах из нескольких атомов может быть реализован как ковалентный, так и металлический тип связи (рис. 11). Наночастицы металлов обладают большой реакционной способностью и часто используются в качестве катализаторов. Наночастицы

металлов обычно принимают правильную форму – октаэдра, икосаэдра, тетрадекаэдра (рис. 12).

Фуллерены представляют собой полые внутри частицы, образованные многогранниками из атомов углерода, связанных

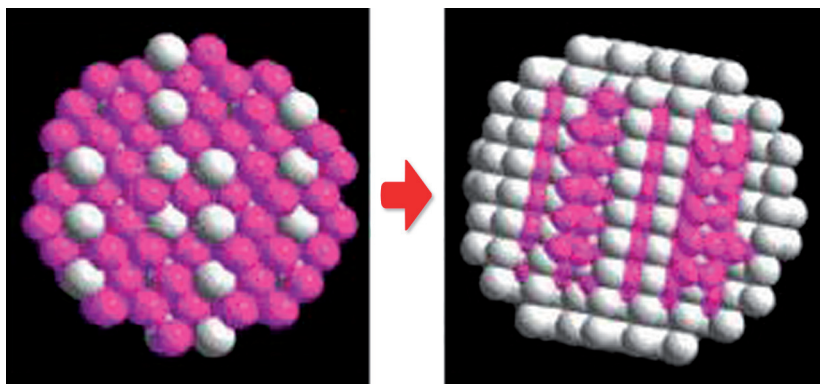


Рис. 11. Наночастицы, состоящие из атомов платины (белые сферы) и меди (розовые) (<http://www.chemport.ru>)



Рис. 12. Возможные формы металлических наночастиц
(Рыбалкина, 2007)

ковалентной связью. Особое место среди фуллеренов занимает частица из 60 атомов углерода – C_{60} , напоминающая микроскопический футбольный мяч (рис. 13).

Фуллерены находят широкое применение: в создании новых смазок и антифрикционных покрытий, новых типов топлива, алмазоподобных соединений сверхвысокой твердости, датчиков и красок.

Нанотрубки – это полые внутри молекулы, состоящие примерно из 1 000 000 атомов углерода и представляющие собой однослойные трубки диаметром около нанометра и длиной в несколько десятков микрон. На поверхности нанотрубки атомы углерода расположены в вершинах правильных шестиугольников (рис. 14).

Нанотрубки обладают рядом уникальнейших свойств, благодаря которым находят широкое применение преимущественно в создании новых материалов, электронике и сканирующей микроскопии.

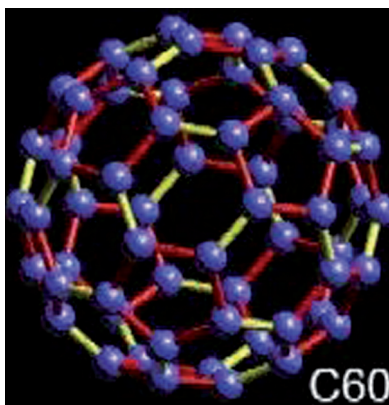


Рис. 13. Молекула фуллерена C_{60}
(<http://moikompass.ru>)



Рис. 14. Молекула однослойной нанотрубки (Рыбалкина, 2007)

Уникальные свойства нанотрубок: высокая удельная поверхность, электропроводность, прочность – позволяют создавать на их основе эффективные носители катализаторов для различных процессов. Например, из нанотрубок делают новые источники энергии – топливные ячейки, способные работать в 3 раза дольше, чем простые батарейки аналогичного размера. При использовании подобной ячейки в сотовом телефоне он сможет находиться в режиме ожидания около двух недель – вместо 4 дней, как нынешнее поколение телефонов.

Удивительные свойства нанотрубок помогают им накапливать и хранить водород в молекулярном виде во внутренних полостях – экологичное топливо автомобилей будущего. Например, нанотрубки с наночастицами палладия могут компактно хранить водород в тысячи раз больше своего объема, а значит, сделают автомобили более мощными, дешевыми и экологичными. Дальнейшее развитие технологии топливных ячеек позволит хранить в них в сотни и тысячи раз больше энергии, чем в современных батарейках.

Ионные кластеры представляют собой классическую картину, характерную для ионной связи в кристаллической решетке хлорида натрия (рис. 15). Если ионная наночастица достаточно велика, то ее структура близка к структуре объемного кристалла. Ионные соединения находят применение в создании фотопленок с высоким разрешением, молекулярных фотодетекторов, в различных областях микроэлектроники и электрооптики.

Фрактальные кластеры – это объекты с разветвленной структурой (рис. 16): сажа, коллоиды, различные аэрозоли и аэрогели.



Рис. 15. Кластер NaCl
(Рыбалкина, 2007)

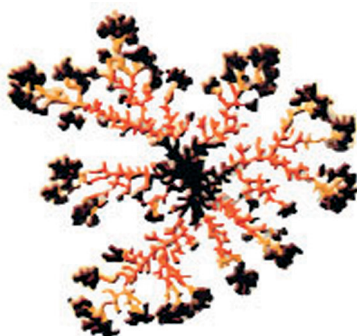


Рис. 16. Фрактальный кластер
(Рыбалкина, 2007)

Фрактал – это такой объект, в котором при возрастающем увеличении можно увидеть, как одна и та же структура повторяется в нем на всех уровнях и в любом масштабе.

Молекулярные кластеры – кластеры, состоящие из молекул. Большинство кластеров являются молекулярными. Их число и разнообразие огромно. В частности, к молекулярным кластерам относятся многие биологические макромолекулы (рис. 17 и 18).

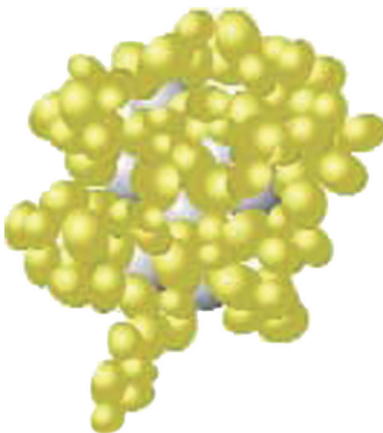


Рис. 17. Молекулярный кластер
белка ферредоксина
(Рыбалкина, 2007)

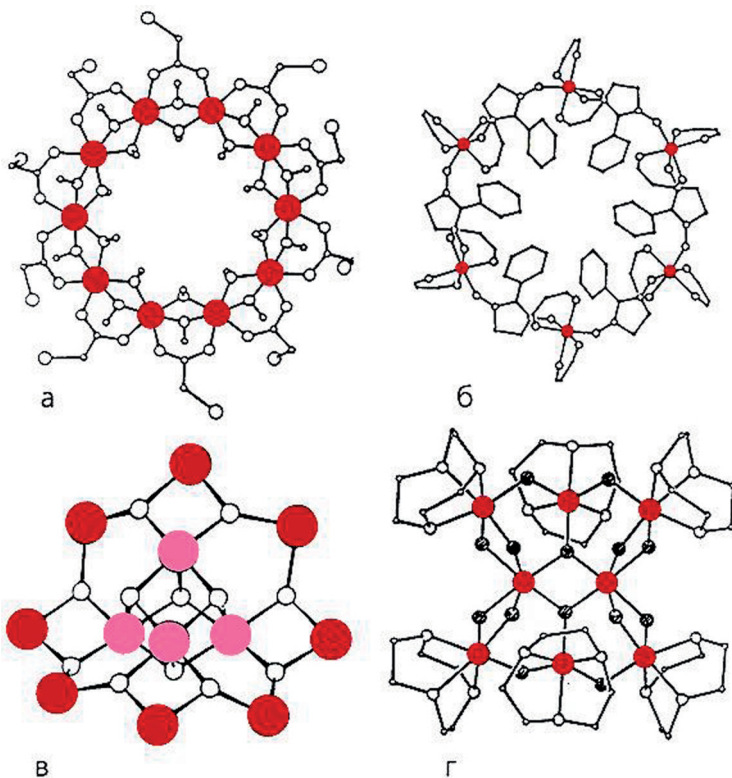


Рис. 18. Высокоспиновые молекулярные кластеры
 (<http://vivovoco.ibmh.msk.su>)

2.3. Примеры уникальных свойств некоторых наночастиц

Серебро. Свойства у наночастиц серебра на самом деле уникальные.

Во-первых, они обладают феноменальной бактерицидной и антивирусной активностью. Об антимикробных свойствах, присутствующих ионам серебра, человечеству известно уже очень давно. Наверняка, многие слышали о целительных способностях цер-

ковной «святой воды», получаемой путем прогонки обычной воды через серебряный фильтр. Такая вода не содержит многих болезнетворных бактерий, которые могут присутствовать в обычной воде. Поэтому она может храниться годами, не портясь и не «зацветая». В медицинской практике иногда назначают «серебряную» воду для лечения ран, язв, болезней мочевого пузыря.

Кроме того, такая вода содержит некоторую концентрацию ионов серебра, способных нейтрализовать вредные бактерии и микроорганизмы, чем и объясняется ее благотворное влияние на здоровье человека.

Установлено, что наночастицы серебра в тысячи раз эффективнее борются с бактериями и вирусами, чем серебряные ионы. Как показал эксперимент, ничтожные концентрации наночастиц серебра уничтожали все известные микроорганизмы (в том числе и вирус СПИДа), не расходуясь при этом (рис. 19).

Кроме того, в отличие от антибиотиков, убивающих не только вредоносные вирусы, но и пораженные ими клетки, действие наночастиц очень избирательно: они действуют только на вирусы, клетка при этом не повреждается!

В настоящее время проводятся исследования возможностей использования наночастиц серебра в фармацевтических препаратах, и они находят достаточно широкое применение.

Так, например, в настоящее время выпускаются зубные пасты с наночастицами серебра, которые не только очищают зубы, но и эффективно защищают от различных инфекций. Также небольшие концентрации наночастиц серебра добавляют в некоторые кремы из серии «элитной» косметики для предотвращения их порчи во время использования. Добавки

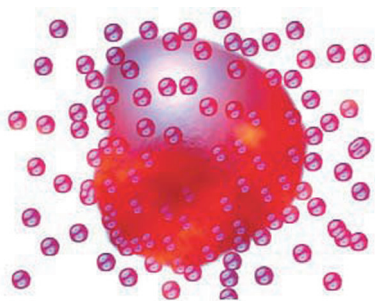


Рис. 19. Вирусы атакуют клетку (Рыбалкина, 2007)

на основе серебряных наночастиц применяются в качестве антиаллергенного консерванта в кремах, шампунях, косметических средствах для макияжа и т.д. При их использовании наблюдается также противовоспалительный и заживляющий эффект.

Текстильные ткани, содержащие наночастицы серебра, обладают самодезинфицирующими свойствами. Такие ткани незаменимы для медицинских халатов, постельного белья и т.д.

Наночастицы способны долго сохранять бактерицидные свойства после нанесения на многие твердые поверхности (стекло, дерево, бумага, керамика, оксиды металлов и др.). Это позволяет создать высокоэффективные дезинфицирующие аэрозоли длительного срока действия для бытового применения. В отличие от хлорки, карболовой кислоты и других химических средств обеззараживания, аэрозоли на основе наночастиц не токсичны и не вредят здоровью людей и животных.

Если добавить в лакокрасочные материалы, покрывающие стены зданий, наночастицы серебра, то на покрашенных такими красками стенах и потолках не может жить большинство патогенных микроорганизмов.

Добавка в угольные фильтры для воды наночастиц серебра существенно увеличивает срок службы таких фильтров, а качество очистки воды при этом возрастает на порядок.

Помимо обеззараживающих свойств, наночастицы серебра обладают также высокой электропроводностью, что позволяет создавать различные проводящие клеи. Проводящий клей может быть использован, например, в микроэлектронике для соединения мельчайших электронных деталей.

Таким образом, крошечные, незаметные, экологически чистые серебряные наночастицы могут применяться везде, где необходимо обеспечить чистоту и гигиену: от косметических средств до обеззараживания хирургических инструментов или помещений.

Оксид цинка. Наночастицы оксида цинка также обладают рядом уникальных свойств (в том числе и бактерицидных), среди которых особый интерес вызывает способность поглощать широ-

кий спектр электромагнитного излучения, включая ультрафиолетовое, инфракрасное, микроволновое и радиочастотное.

Такие частицы могут служить, например, для защиты против УФ-лучей, придавая новые функции стеклам, пластмассам, краскам, синтетическим волокнам и т.д. Эти частицы также можно использовать для приготовления солнцезащитных кремов, масел и других препаратов, так как они безопасны для человека и не раздражают кожу (рис. 20).

Способность наночастиц оксида цинка к рассеянию электромагнитных волн может использоваться в тканях одежды для придания ей свойств невидимости в инфракрасном диапазоне за счет поглощения излучаемого человеческим телом тепла. Это позволяет изготавливать камуфляжи, невидимые в широком диапазоне частот – от радио до ультрафиолета. Такая одежда просто незаменима в военных или антитеррористических операциях, поскольку позволяет вплотную подойти к противнику без риска быть замеченным приборами ночного видения.

Диоксид кремния. Наночастицы диоксида кремния (SiO_2) обладают удивительным свойством: если их нанести на какой-либо материал, то они присоединяются к его молекулам и позволяют поверхности отторгать грязь и воду. Нанопокртия на основе этих частиц защищают стекла, плитку, дерево, камень и т.д. Частицы грязи не могут прилипнуть или проникнуть в защищаемую поверхность, а вода легко стекает с нее, унося любые загрязнения (рис. 21).

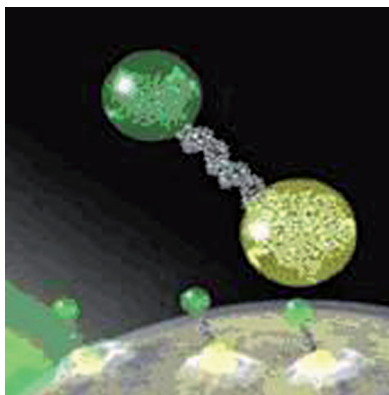


Рис. 20. Наночастицы оксида цинка высокой чистоты, предназначенные для использования в электронике, катализаторах, медицинских продуктах, продуктах личной гигиены (<http://www.polymer.ru>)

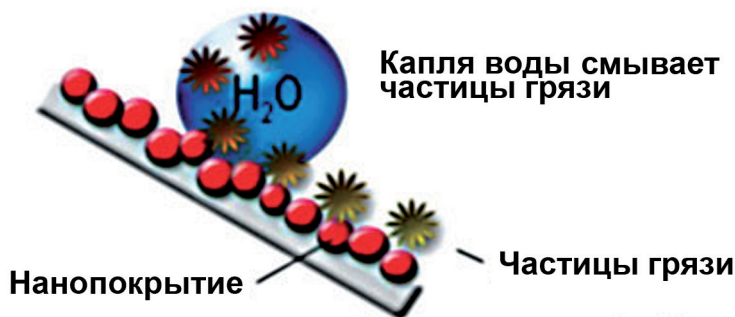


Рис. 21. Принцип действия самоочищающихся нанопокровтий
(Рыбалкина, 2007)

Ткань после нанесения покрытия свободно пропускает воздух, но не пропускает влагу. Можно забыть про трудновыводимые пятна от кофе, жира, грязи и пр. Покрытие устойчиво к трению, гибко, не портится от солнечного света, температуры и стирки.

2.4. Химические нанореакторы

Далее мы рассмотрим химию нанореакторов в основном по группам элементов Периодической системы. При этом обратим внимание не на все элементы, а только на те, для которых получены более четкие и интересные результаты. Нанохимия углерода будет рассматриваться отдельно.

Щелочные и щелочноземельные элементы (нанохимия включает в этот ряд и магний).

Процессы стабилизации и спектральные свойства атомов щелочных и щелочноземельных элементов детально изучены.

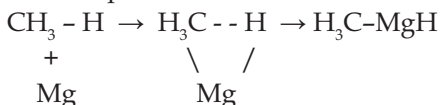
Особым вниманием среди них пользуются наночастицы магния.

Из реакций с участием магния особое внимание уделяется получению реагентов Гриньяра, учитывая важную роль данного реагента в синтезе магнийорганических соединений. Высокая активность атомарного магния была впервые обнаружена при

нагревании соконденсата паров магния и диэтилового эфира. Взамен ожидаемого коллоидного раствора магния в эфире получили неидентифицируемое магнийорганическое соединение. Низкотемпературные соконденсаты галогенбензолов и магния после нагрева и удаления избытка растворителя давали бесцветные кристаллы. При этом было установлено, что при температуре 77 К реагируют частицы магния, которые образуют димеры, а не атомы магния. Это позволяет сделать вывод о протекании нанохимического взаимодействия.

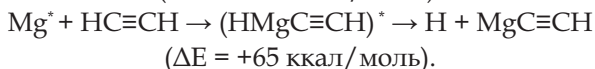
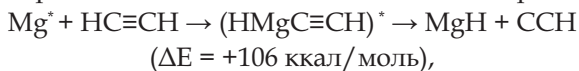
Методом матричной изоляции исследованы и другие щелочноземельные элементы. Все они также образуют димеры из своих атомов; обнаружены и смешанные димеры типа CaMg, BaMg. Димеры щелочноземельных элементов являются ван-дер-ваальсовыми частицами.

Из других интересных реакций с участием магния отметим взаимодействие с метаном и ацетиленом. С метаном в низкотемпературных соконденсатах атомы магния реагируют только в возбужденном состоянии. После облучения соконденсата светом с длиной волны 270-290 нм происходит внедрение атома магния в C-H - связь метана. Процесс идет по схеме:



Образование метилмагнийгидрида подтверждено данными ИК-спектроскопии.

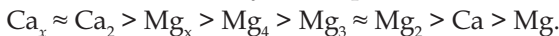
Возбужденный магниий реагирует с ацетиленом, образуя $\text{MgC}\equiv\text{CH}$. Предложено два возможных механизма реакции:



По мнению исследователей, второй механизм предпочтительнее, так как возбужденный атом магния имеет меньшую энергию.

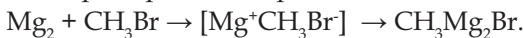
Большой интерес вызывают реакции частиц щелочноземельных металлов с галогенметанами типа CH_3X , где $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ в аргоновых матрицах при температуре 9 К.

Сравнение активности частиц кальция и магния позволяет расположить их в следующий ряд:

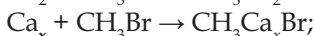
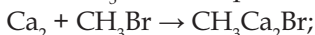
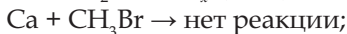
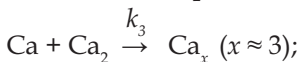
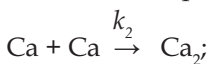


Атом магния оказывается самой неактивной частицей. Необычно изменяется и активность галогенметанов. Они располагаются в ряд: $\text{CH}_3\text{I} > \text{CH}_3\text{F} > \text{CH}_3\text{Br} > \text{CH}_3\text{Cl}$.

Для объяснения полученных результатов было высказано предположение, что по связям углерод-галоген внедряются кластеры магния, а не его атомы. Первые неэмпирические квантово-химические расчеты показали, что реакции с кластером термодинамически более выгодны. Возможно также, что более низкая энергия ионизации кластеров может способствовать начальной передаче электрона, которая предшествует разрыву связи. Процесс, например, идет по реакции:



Более детальная схема возможных реакций приведена ниже:



где k – константа скорости соответствующей реакции.

Возможно выделение атома кальция, например по реакции:



Реакции атомов ограничены кинетически. Важное значение для реакции имеют потенциал ионизации частиц разных размеров, энергия связи металл-металл, энергия связи металл-галоген, сродство к электрону галогенметана. Появление на частицах

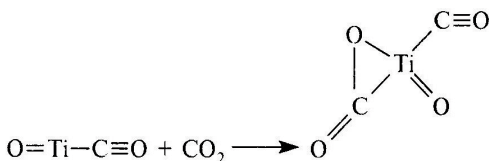
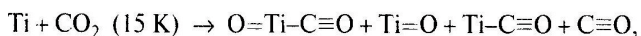
металла заряда от переноса электрона сильно меняет значение энергии связи. Например, в незаряженном димере магния энергия связи Mg – Mg составляет приблизительно 1,2 ккал, и частица представляет ван-дер-ваальсов комплекс. В заряженном димере магния энергия связи возрастает до 23,4 ккал. Осуществлению реакции способствует и энергия образуемых связей металл-галоген.

Одна из основных причин интереса исследователей к изучению частиц магния определяется тем, что, в отличие от большинства элементов, небольшие частицы магния (димеры, тримеры, тетрамеры) связаны слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Основные выводы из развернувшихся теоретических исследований следующие:

- частицы Mg_4 , Mg_{10} , Mg_{20} имеют высокую стабильность;
- изменение металлических свойств с увеличением размера частицы происходит немонотонно.

Переходные металлы III – VII групп Периодической системы. Эти группы включают такие важные элементы, как титан, ванадий, хром, молибден, марганец и другие. Из реакций этих элементов наиболее детально изучено взаимодействие с диоксидом углерода. Когда титан и некоторые другие элементы III – VII групп соконденсируют с диоксидом углерода, то происходит перенос электрона и внедрение металла по связи C – O. Образующееся промежуточное соединение типа O – M – CO может затем реагировать с диоксидом углерода.

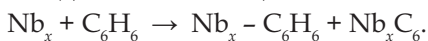
Реакции с титаном при 15 К представлены схемой:



В настоящее время наиболее подробно исследованы в газовой фазе наночастицы Nb_x , где $x = 5, \dots, 20$. Частицы ниобия получали сочетанием лазерного испарения со сверхзвуковым расширением. Был использован импульсный метод и давление гелия 3-5 атм. Столкновение с гелием охлаждало горячие атомы ниобия и уменьшало их скорость. В потоке шло образование кластеров, которые проходили через реактор, где смешивались с различными реагентами (в данном случае с бензолом, вводимом с гелием). Затем смесь расширяли и подвергали селекции на времяпролетном масс-спектрометре.

Самые стабильные частицы образуются при $x = 8$ и $x = 10$. Наблюдающееся резкое возрастание реакционной способности для $x = 4$ и $x = 5$ может быть обусловлено и термодинамикой и катализом.

С подобными частицами проведен ряд химических реакций. Взаимодействие частиц ниобия с бензолом идет по схеме:



Чтобы реакция началась, важно образование какого-то минимального числа связей Nb - C.

На примере взаимодействия Nb_x с BrCN показано, что размер кластера может влиять на селективность процесса. Частица ниобия отрывает от молекулы BrCN или атом брома, или радикал $\bullet CN$:



Небольшие кластеры способствуют отрыву группы CN. При $x \geq 7$ оба направления перестают зависеть от размера частицы. Полученные результаты были объяснены на основе характера столкновения кластера ниобия с молекулой BrCN. Для небольших кластеров доминируют столкновения импульсного типа, для больших предполагается формирование комплексов, разложение которых может вести к образованию обоих продуктов.

На примере наночастиц ниобия показано также влияние размера частиц на направление реакции. Такое влияние наблюдается, если при взаимодействии лиганда с кластером формируется комплекс, который может реагировать с образованием двух раз-

личных продуктов. Подобное явление действительно наблюдается на примере взаимодействия частиц ниобия с галогенолефинами:



$\text{Nb}_x \text{RC}_2\text{R}$ образуется при взаимодействии больших кластеров. По-видимому, малым кластерам легко атаковать бром. Большие кластеры, в свою очередь, вероятно, легче образуют π -комплекс с двойной связью, что и приводит к дегидрированию.

Взаимодействие кластеров Nb_x с углеводородами, такими как циклогексен, циклогексадиен, свидетельствует о чувствительности к ненасыщенным связям. Небольшие кластеры не реагируют с насыщенными углеводородами, но интенсивно дегидрируют алкены и диены. По всей вероятности, большие кластеры необходимы, чтобы управлять энергетическим дегидрированием в конкурирующих реакциях.

Знание физико-химических особенностей изолированных кластеров определенных размеров в газовой фазе важно для понимания свойств частиц, внедренных в матрицу или стабилизированных в ней. При этом наиболее интересны свойства частиц, содержащих несколько атомов, которые определяют химические особенности системы.

Элементы VIII группы Периодической системы. Типичными представителями VIII группы являются железо, кобальт, никель, рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платина.

На примере палладия осуществлен важный цикл работ, связанных с получением наночастиц определенного стехиометрического состава (рис. 22). Получаемые наночастицы палладия относятся к «магическим», т.е. содержащим строго определенное число атомов металла: 13, 55, 147, 309, 561 и т.д. Подобные числа соответствуют целиком заполненным оболочкам кубооктаэдри-

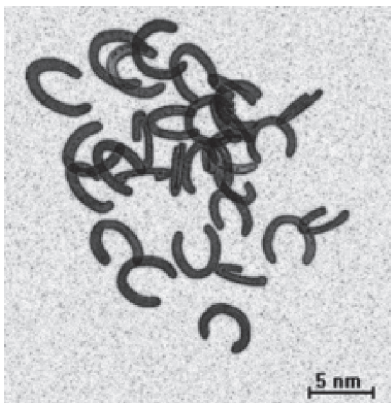


Рис. 22. Микрофотография подковообразных наночастиц палладия (*www.nanometer.ru*)

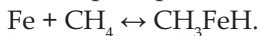
ческих кластеров. Механизм синтеза частиц с фиксированным числом атомов окончательно не выяснен.

С использованием растворителей также получены частицы, включающие два различных металла. Например, система, полученная включением кобальта и марганца, была использована как катализатор гидрирования бутена-1 при температуре 213 К. Оказалось, что скорость гидрирования выше у биметаллического

катализатора, чем у индивидуальных кобальта и марганца. В данном случае наблюдается явление синергизма. Подобные каталитические системы либо активно вводятся в поры цеолитов, либо синтезируются в них.

Для наночастиц металлов VIII группы (Ru, Os, Rh) обнаружены реакции окислительного присоединения. Например, реакции типа $M + CH_4 \rightarrow [M-H-CH_3] \rightarrow CH_3MH$ идут легко, без энергии активации при температуре 10 К в матрице аргона. Реакции способствует высокая энергия связи металл-водород.

Наночастицы кобальта (рис. 23), никеля и железа взаимодействуют с метаном только под влиянием света при длине волны 300 нм, а свет с длиной волны 420 нм приводит к обратной реакции. На примере железа процесс идет по схеме:



Частица металла атакует C-H связь. Возможный механизм реакции связан с образованием σ -комплекса.

Аналогично метану реагируют и другие углеводороды: этан, пропан. Железо взаимодействует с циклопропаном, атакуя связь углерод-углерод; с бензолом обнаружены соединения типа

$\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)$, $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$; в аргоновых матрицах при температуре 12 К и под влиянием света железо взаимодействует с 1,4-циклогексадиеном. Также в аргоновых матрицах наночастицы железа и никеля вступают в реакцию с диазометаном CH_2N_2 . В качестве продуктов образуются частицы $\text{M}=\text{CH}_2$ или N_2MCH_2 . На характер образующихся продуктов влияет свет.

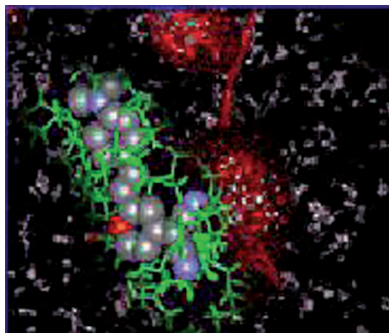
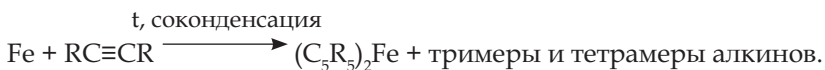


Рис. 23. Магнитные наночастицы кобальта, взвешенные в растворе (<http://www.strf.ru>)

При взаимодействии атомов железа с алкинами получены замещенные ферроцены. Предполагается, что реакция идет по схеме:



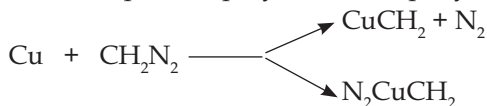
Существует сложная проблема, с которой постоянно сталкивается нанохимия: пока еще трудно записать стехиометрические уравнения реакций и определить количество атомов в наночастице металла, вступающего в химическое взаимодействие. Однако это не должно ограничивать усилия химиков, направленные на изучение новых химических превращений и получение новых соединений.

Подгруппы меди и цинка. В эти подгруппы Периодической системы входят ряд важных и интересных металлов: медь, серебро, золото, цинк, кадмий и ртуть.

Одна из основных особенностей данных металлов состоит в том, что они достаточно легко образуют кластеры, в которых металл находится в нуль-валентном состоянии, что дает возможность работать с ними в различных средах.

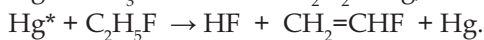
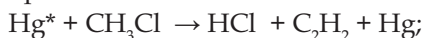
Эти металлы образуют классические коллоиды, некоторые из них, например коллоиды золота, можно использовать для получения пленочных покрытий различной толщины.

Из других реакций элементов подгруппы отметим взаимодействие меди с диазометаном при температуре 12 К. При этом в аргонной матрице образуются два продукта по схеме:



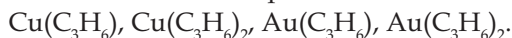
При низких температурах в матрице криптона наночастицы кадмия, цинка и ртути взаимодействуют с галогенэтилами (в газовой и жидкой фазах данная реакция не протекает).

На примере возбужденной ртути найдено различие в реакциях с разными галогеналканами:



Установлено, что атом металла внедряется в связи С-Сl и С-Br и не внедряется в связь С-F. Взаимодействие цинка, кадмия и ртути с галогенэтилами – один из ярких примеров осуществления реакций в твердой фазе при сверхнизких температурах. Образующийся при этом при низких температурах галогенводород связан в комплекс с этиленом, и только при нагревании получают продукты, указанные в первой реакции.

Медь, серебро и золото взаимодействуют с этиленом и пропиленом при температурах 77 и 4 К. В углеводородных матрицах при 77 К обнаружено образование комплексов $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4)$, $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$, $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$, $\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_4)$, $\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$. При температуре 4 К найдены комплексы с пропиленом типа



Наноструктуры на основе частиц золота и серебра находят применение в различных областях науки и техники (рис. 24). Из наиболее интересных можно отметить оптику и катализ, оптоэлектронику и электронику, сенсорную и клиническую диагностику.

Подгруппа бора. В подгруппу входят элементы бор, алюминий, галлий, индий, таллий. Все эти элементы важны, но наиболее подробно исследован алюминий. Для кластеров алюминия

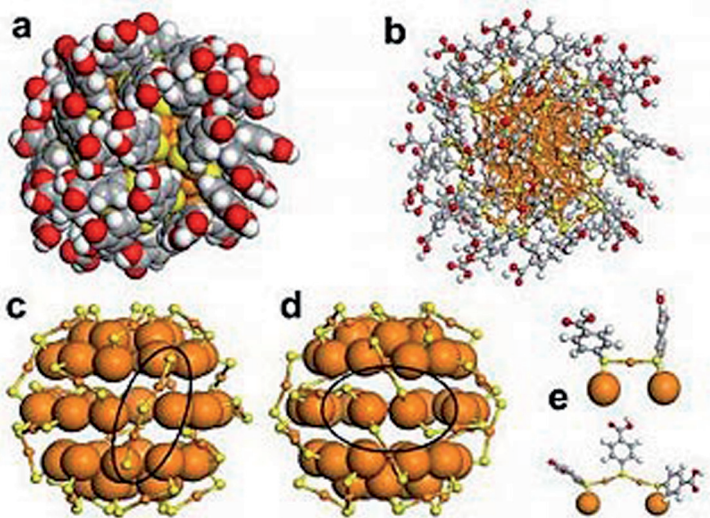


Рис. 24. a, b, c, d – структура наночастицы из 102 атомов золота; e – вид связей атомов внешнего слоя с атомами серы (<http://www.mallex.info>)

изучено влияние размера на энергию связывания. Найдено, что для частиц, содержащих менее 6 атомов, характерна двумерная структура, а для частиц, включающих более 6 атомов, – трехмерная. Для частиц с числом атомов меньше 7 характерно одновалентное, а для частиц, где число атомов больше 7, – трехвалентное состояние алюминия.

Для алюминия изучены реакции его кластерных ионов Al_n^+ с кислородом и дейтерием. Основные продукты химической реакции с дейтерием: для небольших кластеров – это $Al_{n-1}D^+$, Al_{n-2}^+ и Al^+ , для больших кластеров – Al_nD^+ и $Al_{n-1}D^+$.

Нейтральные и заряженные частицы Al_n по-разному реагируют с кислородом. Нейтральный аддукт Al_nO_2 может быть просто кластером алюминия со свободно связанным кислородом.

Рассмотрим новую химию низковалентных соединений алюминия.

При взаимодействии расплавленного алюминия с газообразным хлороводородом при 1200 К идет реакция:



Выход в этой реакции составляет 90%. Образовавшийся газообразный AlCl конденсируют на холодную поверхность криостата. При его нагревании до 180 К имеет место реакция диспропорционирования:



Таким образом, активный твердый AlCl может длительное время существовать только при температуре 77 К. Со конденсация AlCl с бутином-2 приводит к образованию димера 1,4 - диалюминийциклогексадиена. Аналогичные химические превращения отмечены и для галлия.

Контрольные вопросы и задания

1. Какие тела являются объектами нанохимии? Приведите примеры.
2. Приведите классификацию объектов нанохимии.
3. Приведите примеры объектов нанохимических исследований.
4. Опишите наночастицы из атомов инертных газов.
5. Опишите наночастицы металлов.
6. Что Вам известно о применении фуллеренов?
7. Расскажите об уникальных свойствах нанотрубок.
8. Ионные, фрактальные и молекулярные кластеры.
9. В чем уникальность наночастиц серебра?
10. В каких областях, на Ваш взгляд, можно еще использовать наночастицы серебра?
11. В чем состоит особенность наночастиц из оксида цинка? Невидимка – это миф или реальность?
12. Расскажите о наночастицах оксида кремния. Нужны ли в будущем стиральные машины?
13. Вставьте пропущенные слова в следующих предложениях:

- а) Самыми простыми нанообъектами являются наночастицы из атомов
- б) Кластеры, состоящие из молекул, называются
- в) Кластеры, состоящие из ионов, называются
- г) Кластеры с разветвленной структурой называются
14. Расскажите о химических свойствах наночастиц из щелочных и щелочноземельных металлов.
15. Расскажите о химических свойствах наночастиц переходных элементов.
16. Расскажите о химических свойствах наночастиц элементов VIII группы.
17. Расскажите о химических свойствах наночастиц подгрупп меди и цинка.
18. Расскажите о химических свойствах наночастиц подгруппы бора.

Глава 3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. КВАНТОВО-РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ НАНОЧАСТИЦ

Одно из основных отличий нанохимических превращений от химических при обычных условиях проведения реакций проявляется в размерных эффектах. Чтобы понять это, необходимо повторить, что такое химическая связь.

3.1. Химическая связь

Классическая современная химия сформулировала определенные представления о химической связи. **Химическая связь** – это такое взаимодействие атомов, которое соединяет их в молекулы, ионы, радикалы, кристаллы. Доказано, что в образовании химической связи между атомами главную роль играют валентные электроны. Отсюда способность атома образовывать химические связи называется **валентностью**.

Величина силы взаимодействия зависит от электронной конфигурации атома. Атомы вступают в химические связи с единственной целью – приобрести устойчивую электронную конфигурацию.

Образование устойчивой электронной конфигурации может происходить несколькими способами и приводить к молекулам различного строения, поэтому различают несколько типов химической связи: ионная, ковалентная, металлическая, водородная.

Ионная связь представляет собой электростатическое притяжение между противоположно заряженными ионами (частицами, несущими электрический заряд). Одно из свойств ионных соединений – способность образовывать **кристаллическую решетку**, в узлах которой расположены положительные и отрицательные ионы.

Типичный представитель вещества с ионной связью – всем известная поваренная соль (рис. 25). Ее формула NaCl.

Большинство ионных соединений легко разрушаются под внешним воздействием или в химических реакциях.

На рис. 26 показано, что происходит, если на ионный кристалл действует деформирующая сила. Небольшие сдвиги в кристаллической решетке сближают одинаково заряженные ионы. При этом силы отталкивания между одноименными зарядами создают трещины в кристалле.

Ковалентная связь – это химическая связь между атомами, возникающая путем обобществления электронов с образованием общих электронных пар. Электроны, образующие общую пару, называются валентными. Образую ковалентную связь, они занимают одну и ту же орбиталь, а их спины (спин – это квантовое число, которое можно рассматривать как направление вращения электрона вокруг своей оси), согласно принципу Паули, направлены в противоположные стороны. Таким образом, орбитали атомов при ковалентной связи перекрываются между собой (рис. 27). Благодаря этому нелегко оторвать атомы с общей орбиталью друг от друга.

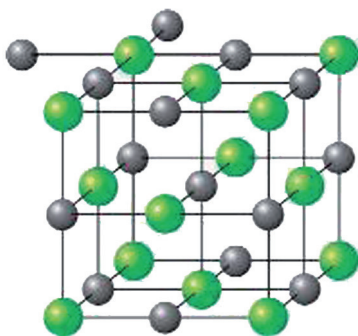


Рис. 25. Модель кристаллической решетки хлорида натрия (Габриелян, 2005)

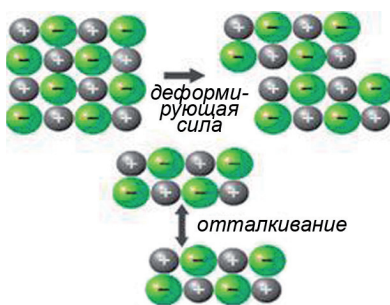


Рис. 26. Схема поведения кристаллической решетки NaCl под действием деформирующей силы (Рыбалкина, 2007)

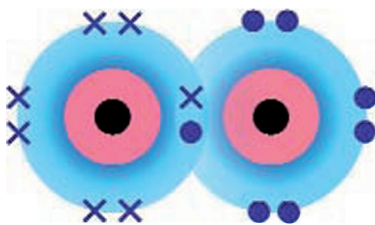


Рис. 27. Схема образования ковалентной связи (Рыбалкина, 2007)

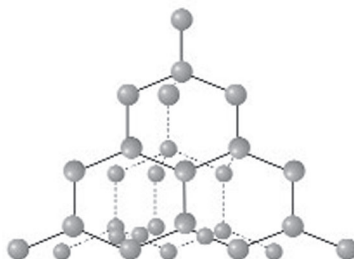


Рис. 28. Структура алмаза (<http://www.referatnik.ru>)

Именно большая энергия ковалентной связи объясняет феноменальную прочность алмаза, в котором каждый атом углерода ковалентно связан с четырьмя другими атомами (рис. 28).

Ковалентная связь наиболее характерна для молекул, состоящих из одинаковых атомов (например, H_2 или Cl_2), либо каркасных структур (алмаз). Двойная и, тем более, тройная ковалентные связи прочнее обычной, так как энергия разрыва этих связей гораздо больше.

Ионная и ковалентная связи являются одними из основных типов реально существующих химических связей, которые в действительности имеют промежуточный характер.

Металлическая связь – связь между положительными ионами в кристаллах металлов, осуществляемая за счет притяжения электронов, свободно перемещающихся по кристаллу. Металлы – очень распространенный материал современной промышленности. Некоторые металлы ковкие (их можно ковать), некоторые тягучие (из них можно вытягивать проволоку). Эти уникальные свойства объясняются металлической связью.

Металлы в твердом состоянии состоят из положительно заряженных ионов, плотно упакованных в кристаллическую решетку и удерживаемых вместе обобществленными валентными электронами (рис. 29).

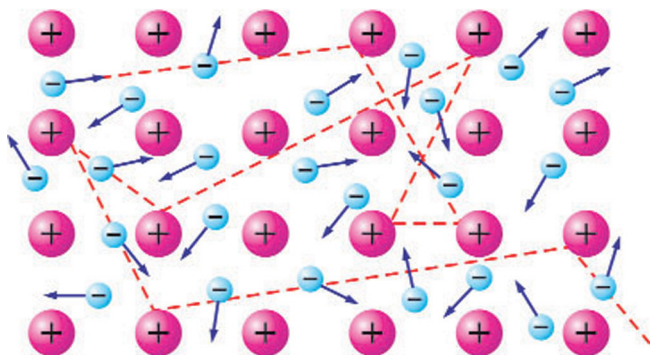


Рис. 29. Кристаллическая решетка металла. Показана траектория одного из свободно движущихся электронов (Рыбалкина, 2007)

Электроны в металлах делокализованы, то есть не принадлежат какому-либо конкретному атому, а распределены по кристаллу равномерно.

Металлическая связь объясняет такие свойства металлов, как их прочность, пластичность, т.е. возможность под действием деформирующей силы изменять форму решетки металла в любом направлении, не давая трещин, в отличие от ионных кристаллов (рис. 30). Это происходит потому, что плотно уложенные слои могут скользить друг относительно друга, не разрушая объединяющих их связей.

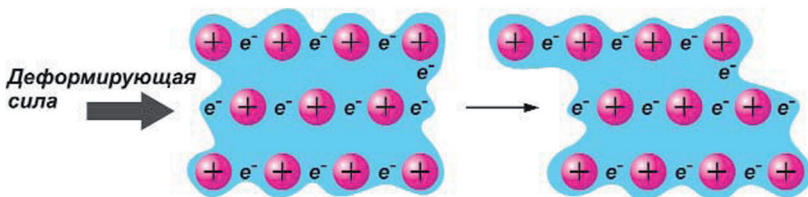


Рис. 30. Действие деформирующей силы на кристаллическую решетку металла (Рыбалкина, 2007)

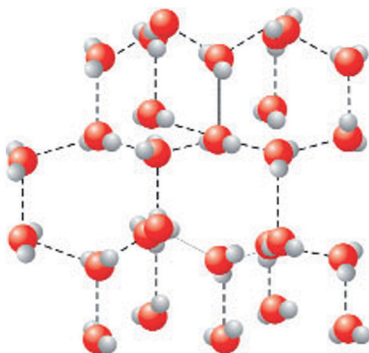


Рис. 31. Схема водородной связи в кристалле льда (Рыбалкина, 2007)

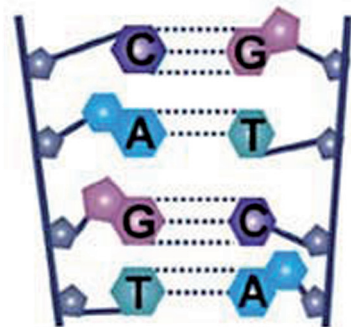


Рис. 32. Схема водородной связи в молекуле ДНК (Рыбалкина, 2007)

Высокая теплопроводность металлов объясняется тем, что если нагреть кусок металла с одной стороны, то кинетическая энергия электронов увеличится. Это увеличение энергии распространится в «электронном море» по всему образцу с большой скоростью.

Водородная связь – связь между положительно заряженным атомом водорода и сильно электроотрицательным атомом (O, F, N). Образование водородной связи существенно влияет на физические и химические свойства веществ.

Водородные связи могут возникать как между различными молекулами (рис. 31), так и внутри молекулы (рис. 32).

Именно водородные связи объясняют многие уникальные свойства воды и льда. Например, вода обладает аномальными физическими свойствами: высокими температурами кипения и плавления, большой теплоемкостью, увеличением плотности при переходе из твердого состояния в жидкое. Эти аномалии играют важнейшую роль в существовании жизни на Земле.

Ван-дер-ваальсовы взаимодействия. Кроме рассмотренных типов химической связи существуют также сравнительно слабые силы Ван-дер-Ваальса. В 1873 году Й.Д. Ван-дер-Ваальс выдвинул предположение о существовании сил межмолекулярного при-

тяжения, подобных тем, что существуют в связях между атомами. В дальнейшем гипотеза подтвердилась – были открыты различные типы межмолекулярного взаимодействия, где наиболее распространено так называемое диполь-дипольное притяжение (рис. 33).

При сближении двух полярных молекул они ориентируются в пространстве таким образом, что положительный заряд одного диполя (диполь – молекула, имеющая два полюса – положительный и отрицательный) располагается рядом с отрицательным зарядом другого диполя, между ними возникает слабая связь.

Ван-дер-ваальсовыми силами определяются такие физические свойства веществ, как температура плавления, температура кипения, адсорбция, растворение, кристаллизация и т.д.

В настоящий момент термин «ван-дер-ваальсовы силы» распространяется на все слабые межмолекулярные силы, кроме водородной связи.

Химическая связь образуется в результате химических реакций. При этом вещества, подвергающиеся превращению, называются **реагентами**, а вновь образующиеся вещества – **продуктами**. Любую реакцию можно записать так:

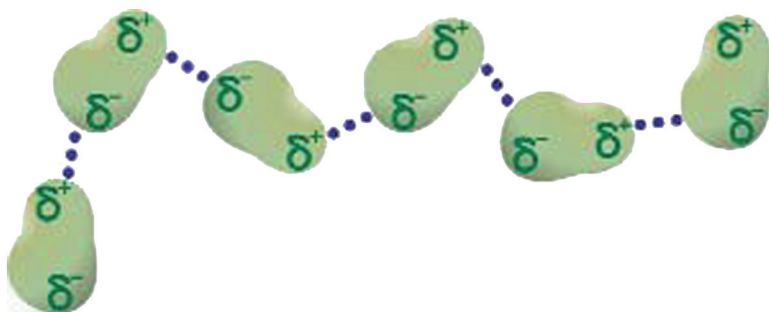
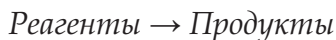


Рис. 33. Схема диполь-дипольного притяжения (Рыбалкина, 2007)

На ход реакции влияет множество факторов: температура, давление, состояние и концентрация исходных веществ и пр.

При переходе к нанообъектам представления классической химии меняются.

3.2. Квантово-размерные эффекты наночастиц

Стремительное развитие электронной техники, в частности сканирующих микроскопов, позволило изучать вещества на уровне отдельных атомов и молекул, связанных друг с другом не традиционными химическими связями, а особыми взаимодействиями, характерными для наномира.

Оказалось, что одно и то же вещество может значительно изменять свои химические свойства и реакционную способность в зависимости от количества атомов в исследуемом образце и его размера.

Первым обратил на это внимание известный ученый XIX века Майкл Фарадей, сумевший получить коллоидную *суспензию*, состоящую из крошечных частиц золота. В отличие от своего компактного состояния, имеющего всем знакомый желтоватый блеск, полученный образец был фиолетового цвета. Это говорит о том, что отражающие свойства золота изменяются при уменьшении размеров его частиц.

Первые опыты по получению наноскопических частиц привели к бурному росту интереса к нанохимии в научных кругах. Оказалось, что частицы нанометровых размеров обладают повышенной химической активностью, и реакции с их участием протекают гораздо быстрее.

Одна из приоритетных задач нанохимии – установление связи между размером наночастицы и ее свойствами.

В нанохимии чрезвычайно велика роль **квантовых размерных эффектов**, вызывающих изменение свойств вещества в зависимости от размера частиц и количества в них атомов или молекул. Роль размерных эффектов настолько велика, что предпринима-

ются попытки создать таблицы зависимости свойств кластеров и наночастиц от их размера и геометрии наподобие Периодической таблицы элементов Д.И. Менделеева. Квантовые размерные эффекты определяют такие свойства вещества, как теплоемкость, электропроводность, некоторые оптические свойства и т.п.

Существенные различия в свойствах наночастиц начинают возникать при размерах частиц 2-30 нм. С энергетической точки зрения, уменьшение размеров частиц приводит к возрастанию роли поверхностной энергии, что приводит к изменению физических и химических свойств малых частиц.

Рассмотрение экспериментальных данных и реакций атомов, кластеров и наночастиц различных элементов Периодической системы позволяет сформулировать определение: **размерные эффекты в химии** – это явление, выражающееся в качественном изменении физико-химических свойств и реакционной способности в зависимости от количества атомов или молекул в частице вещества, происходящее в интервале менее 100 атомно-молекулярных диаметров.

Проявление размерных эффектов представляет одно из основных отличий нанохимии от химических превращений при обычных условиях проведения реакции.

Квантовые размерные эффекты проявляются, когда размеры исследуемых объектов сравнимы с длиной де-бройлевской волны электронов, фотонов и экситонов. Особенно активно всевозможные квантовые эффекты проявляются на уровне кластеров.

Принято различать два типа размерных эффектов: собственный, или внутренний, и внешний. Внутренний связан со специфическими изменениями в объемных и поверхностных свойствах как индивидуальных частиц, так и получаемых в результате их самоорганизации ансамблей. Внешний эффект является размерно зависимым ответом на внешнее поле или действие сил, независимых от внутреннего эффекта.

Уникальные свойства наночастиц, возникающие за счет поверхностных или квантово-размерных эффектов, являются объ-

ектом интенсивных исследований. Особое место в этом ряду занимают *магнитные характеристики наночастиц*. Здесь наиболее отчетливо выявлены различия (иногда очень существенные) между компактными магнитными материалами и соответствующими наночастицами, что вызывает повышенный интерес специалистов различного профиля. Меняя размеры, форму, состав, строение наночастиц, можно в определенных пределах управлять магнитными характеристиками материалов на их основе.

Магнитные наночастицы широко распространены в природе (рис. 34) и входят в состав биологически важных комплексов, играют значительную роль в процессах метаболизма и функционирования живых организмов. Наиболее распространенными в живых организмах магнитными наночастицами следует считать магнетит и ферригидрит (минеральное ядро ферритина).

Ферритин представляет собой водорастворимый белок, состоящий из «неорганического» ядра диаметром 7 нм и белковой оболочки толщиной ≈ 6 нм. Наличие белковой оболочки обеспечивает биосовместимость частиц ферритина (рис. 35). Основная его роль – «депо» железа.

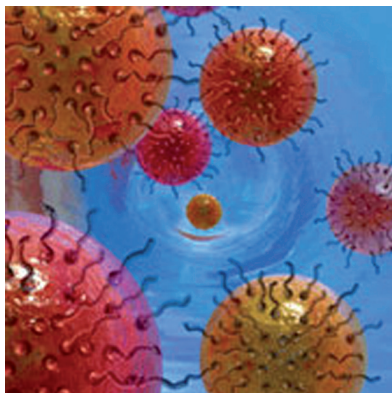


Рис. 34. Магнитные наночастицы ржавчины
(<http://www.physics.uni-altai.ru>)

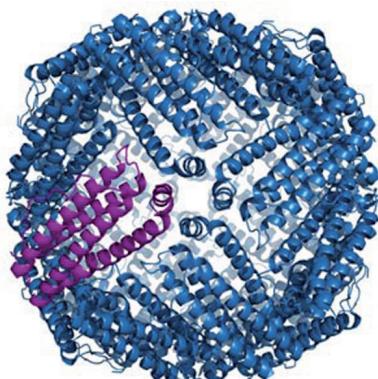


Рис. 35. Ферритин
(<http://www.gizmod.ru>)

Магнитные наночастицы встречаются не только в бактериях, но и в клетках высших организмов.

Считается, что содержащиеся в клетках анизотропные наночастицы магнетита могут взаимодействовать с магнитным полем Земли и передавать соответствующую информацию другим биорецепторам организма. Полагают, что устойчивая пространственная ориентация многих высших живых организмов (например, при сезонной миграции птиц, рыб) связана с их способностью в каждый данный момент определять свое положение относительно магнитного поля Земли.

Контрольные вопросы и задания

1. Что такое химическая связь? Перечислите основные виды химической связи.
2. Что такое ионная связь? Каков механизм ее образования?
3. Что такое ковалентная связь? Каков механизм ее образования?
4. Что такое металлическая связь?
5. В каких соединениях встречается водородная связь?
6. Охарактеризуйте ван-дер-ваальсовы взаимодействия.
7. Перечислите квантово-размерные эффекты наночастиц.
8. Приведите два типа размерных эффектов. Охарактеризуйте их.
9. Что такое магнитные характеристики наночастиц?
10. Примеры магнитных наночастиц в природе.

Глава 4. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ

4.1. Методы получения наночастиц

В настоящее время разработано большое количество методов получения частиц различного размера. Принципиально все методы синтеза наночастиц, как физические так и химические, можно разделить на две большие группы:

- **диспергационные методы**, или методы получения наночастиц путем измельчения обычного макрообразца;
- **конденсационные методы**, или методы «выращивания» наночастиц из отдельных атомов.

Диспергационные методы. При диспергационных методах исходные тела измельчают до наночастиц. Данный подход к получению наночастиц образно называется некоторыми учеными «**подход сверху вниз**». Это самый простой из всех способов создания наночастиц, своего рода «мясорубка» для макротел. Данный метод широко используется в производстве материалов для микроэлектроники, он заключается в уменьшении размеров объектов до нановеличин в пределах возможностей промышленного оборудования и используемого материала.

При диспергационном способе, в условиях достаточного поступления энергии (прежде всего механической), размер фрагментов, на которые распадается монокристалл, уменьшается. Пока приток механической энергии велик, большинство фрагментов имеют нанометровый размер и система остается в наносостоянии. Когда же «мясорубка» останавливается, некомпенсированность поверхностных связей приводит к тому, что нанофрагменты начинают срастаться и укрупняться. Все это продолжается до тех пор, пока в системе не будет воссоздан исходный кристалл.

Чтобы предотвратить этот нежелательный эффект обратной

кристаллизации, в систему вводится некоторый **стабилизатор**, который обычно представляет собой молекулярный раствор белков, полимеров или поверхностно активных веществ (ПАВ). На определенной стадии, когда размер кристалла выходит за рамки нанометровой области, стабилизатор вступает в действие: его молекулы облепляют растущую наночастицу со всех сторон, что препятствует ее дальнейшему росту. Регулируя состав и концентрацию стабилизатора, можно получать наночастицы любого диаметра. Разные стабилизаторы по-разному взаимодействуют с наночастицами.

Таким образом, большинство наносистем, получаемых диспергационными методами, нестабильны, и если не создать необходимых условий для их консервации, они будут стремиться вернуться в свое компактное состояние.

Но как же тогда объяснить стабильность некоторых наночастиц, например фуллеренов и нанотрубок? Ведь, несмотря на свои нанометровые размеры, они превосходно существуют и «поодиночке», отнюдь не стремясь объединяться с себе подобными.

Ввиду этой уникальной особенности, фуллерены, нанотрубки и некоторые другие наночастицы были названы **«магическими»**, а числа входящих в них атомов – **«магическими числами»** (рис. 36 а, б, в). Например, для щелочных металлов магические числа – 8, 20 и 40, для благородных металлов – 13, 55, 137 и 255, для углеродных кластеров – 60, 70, 90 и т.д.

Все атомы «магических» наночастиц крепко связаны между собой.

Измельчать вещество в наночастицы можно не только механически. Российская компания «Передовые порошковые технологии» получает наночастицы, взрывая металлическую нить мощным импульсом тока (рис. 37).

Существуют и более экзотические способы получения наночастиц. Американские ученые в 2003 году выделили с поверхности листьев фигового дерева микроорганизмы *Rhodococcus* и поместили их в золотосодержащий раствор. Бактерии восстанавливали

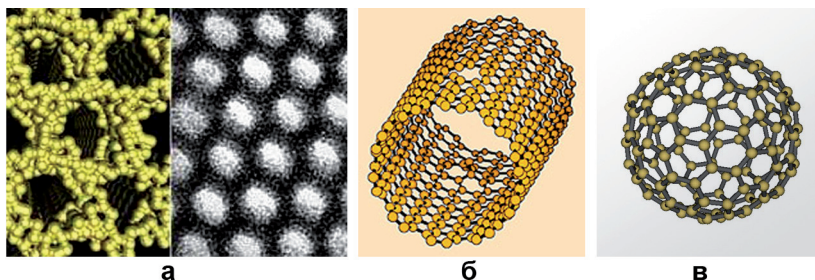


Рис. 36. Наночастицы с «магическими числами»:
 а) наночастицы платины (<http://tesla2.ru>);
 б) однослойная нанотрубка (<http://www.computer-museum.ru>);
 в) фуллерен C₁₄₀ (<http://www.chem.msu.su>)

ионы серебра до атомов, из которых собирали аккуратные наночастицы диаметром около 10 нм. Строя наночастицы, бактерии чувствовали себя нормально и продолжали размножаться.

Конденсационные методы. При конденсационных методах («подход снизу вверх») наночастицы получают путем объединения отдельных атомов. Метод заключается в том, что в контроли-

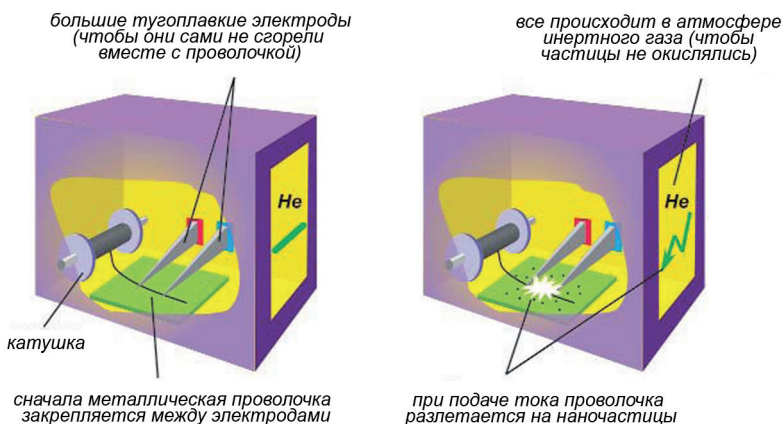


Рис. 37. Электровзрывной метод получения наночастиц (Рыбалкина, 2007)

руемых условиях происходит формирование ансамблей из атомов и ионов. В результате образуются новые объекты с новыми структурами и, соответственно, с новыми свойствами, которые можно программировать путем изменения условий формирования ансамблей. Этот подход облегчает решение проблемы миниатюризации объектов, приближает к решению ряда проблем литографии высокого разрешения, создания новых микропроцессоров, тонких полимерных пленок, новых полупроводников. Методом «снизу-вверх», манипулируя молекулами и атомами, можно создавать искусственные объекты (синтетические молекулы, кластеры, состоящие из сотен атомов), которых не существует в природе, и строить из них блоки наноматериалов. В связи с этим изучение атомов и молекул проводят с точки зрения их функций.

Этот метод основан на феномене конденсации, с которым все хорошо знакомы.

Конденсация (от лат. *condensatio* – уплотнение, сгущение) – это переход вещества из газообразного состояния в конденсированное (твердое или жидкое) вследствие его охлаждения. Если хорошенько подышать на стеклышко, оно запотеет. На самом деле это означает, что на нем образуется множество крошечных, не видимых глазу капелек воды. Если температура воздуха в помещении ниже температуры выдыхаемого нами пара, то при дальнейшем охлаждении микроскопические капельки будут собираться в более крупные и явные капли (рис. 38).

Примерно то же самое происходит и при конденсационном способе получения наночастиц. Исходные макротела сначала испаряют, после чего образующийся пар конденсируют до образования наночастиц нужного размера, варьируя температуру, излучение, давление и так далее. В результате компактное вещество превращается в ультрадисперсное. Нечто похожее происходит и при восстановлении наночастиц из ионных растворов, только при этом используется не пар, а жидкость.

Во всех методах получения наночастиц требуется мощный



Рис. 38. Образование капелек жидкости в процессе конденсации (<http://www.furni-tures.ru>)

приток различных видов энергии (тепловой, электрической, световой) от внешнего источника, поскольку эти методы приводят к получению наночастиц в *неравновесном нестабильном состоянии*. Как только приток энергии прекращается, система стремится вернуться к равновесию. Почему это происходит?

Рассмотрим пример. Монокристалл нагревают до плавления и последующего испарения. Затем образовавшийся пар резко охлаждают. По мере охлаждения зарождаются и укрупняются наночастицы. Они начинают упорядочиваться и объединяться в *наоагрегаты*. Если предоставить такую систему самой себе, то постепенно границы между наночастицами в агрегатах исчезают и они превращаются в микрокристаллы. При длительном выдерживании микрокристаллов в паре наиболее мелкие и дефектные из них испаряются, а более крупные и совершенные продолжают расти. И так до тех пор, пока в системе не воссоздается исходный монокристалл.

В течение всего интервала времени от момента, когда в паре уже накопилось заметное количество наночастиц, до момента, когда большинство наночастиц достигнет размера 100 нм, система находится в *наносостоянии*. Затем она переходит в равновесие, появление наночастиц прекращается. И если не создать искусственные условия для их консервации, то возникшие частицы могут перейти в стадию компактного вещества.

В биохимическом, фотохимическом и радиационно химическом синтезе конденсация наночастиц происходит не из пара, а из раствора в специальных условиях, обеспечивающих защиту наночастиц от слипания и реакций с раствором.

Более подробно стоит остановиться на методах химического синтеза наночастиц.

4.2. Химический синтез наночастиц

Химическое восстановление. Наиболее широко метод химического восстановления используется при получении и стабилизации монодисперсных наночастиц металлов в жидкой фазе, в водных и неводных средах. В качестве соединений металлов обычно используют их соли, в качестве восстановителей – алюмогидриды, борогидриды, гипофосфиты, формальдегид, соли щавелевой и винной кислот. Широкое распространение метода связано с его простотой и доступностью. Данным методом получены наночастицы серебра размером 3,3-4,8 нм, платины (1-2 нм), кобальта (2-4 нм), никеля (2-4 нм) и других металлов.

В качестве примера можно привести получение частиц золота. Готовятся три раствора: а) золотохлористоводородной кислоты HAuCl_4 в воде; б) карбоната натрия в воде; в) гипосульфита натрия в диэтиловом эфире. Затем смесь трех растворов нагревается в течение часа до температуры 70 °С. В результате получают частицы золота диаметром 2-5 нм. Основным недостатком метода является большое количество примесей в получаемой коллоидной системе наночастиц золота, уменьшить которое позволяет использование в качестве восстановителя водорода.

Химическое восстановление является многофакторным процессом. Оно зависит от подбора пары окислитель-восстановитель и их концентраций.

Наиболее часто для восстановления ионов металла используют тетрагидробораты щелочных металлов (MBH_4), которые осуществляют восстановление в кислой, нейтральной и щелочной

водной среде. Тетрагидроборатами щелочных металлов восстанавливается большинство катионов переходных и тяжелых металлов.

Для получения наночастиц наиболее широко применяют органические растворители. Они выполняют функции стабилизаторов. Такие растворители имеют ключевое значение в синтезе наночастиц. Они связывают поверхность растущих кристаллов, образуют комплексы с атомными частицами в растворе, контролируют их реакционную способность и диффузию к поверхности формируемой частицы. Все указанные процессы зависят от температуры и таких величин, как поверхностная энергия нанокристалла, концентрация свободных частиц в растворе и их размеры, соотношение поверхности и объема частицы.

Усилия исследователей также направлены на получение частиц различной формы. Осуществлен синтез с контролируемой формой наночастиц диоксидов титана TiO_2 , кобальта CoO_2 , никеля NiO_2 , теллуридов кадмия и цинка $CdTe$, $ZnTe$.

Реакции в дендримерах. Для получения наночастиц металлов и их соединений используют мицеллы, эмульсии и дендримеры, которые можно рассматривать как своеобразные нанореакторы, позволяющие синтезировать частицы определенных размеров. Как исходные материалы в этом методе используют металлсодержащие соединения.

В качестве примера рассмотрим синтез на дендримерах.

Дендримеры представляют собой сильно разветвленные макромолекулы, включающие центральное ядро, промежуточные повторяющиеся единицы и концевые функциональные группы (рис. 39).

Дендримеры представляют новый тип макромолекул, сочетающих высокие молекулярные массы и низкую вязкость растворов с наличием объемной формы и пространственной структуры. Размеры дендримеров изменяются в пределах от 2 до 15 нм, и они являются естественными нанореакторами. Дендримеры с небольшим числом промежуточных звеньев существуют в «от-

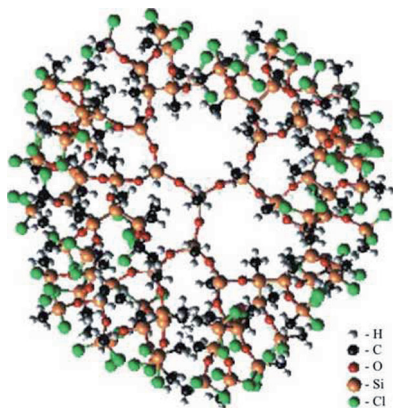
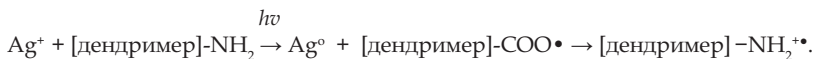
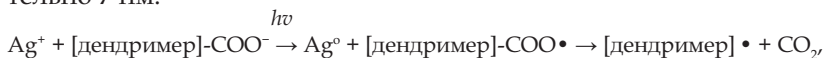


Рис. 39. Схема построения дендримера (<http://www.cor.edu.27.ru>)

карбоксилатными ($-\text{COO}^-$) группами. Возможный механизм образования наночастиц серебра со средним размером приблизительно 7 нм:



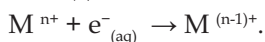
Радиационно-химическое восстановление. Получение наночастиц металлов в условиях воздействия на химическую систему высоких энергий связано с образованием высокоактивных сильных восстановителей типа электронов, радикалов, возбужденных частиц.

Радиационно-химическое восстановление по сравнению с химическим имеет определенные преимущества. Оно отличается большей чистотой образуемых наночастиц, так как отсутствуют примеси, получающиеся при использовании химических восстановителей. Кроме того, при радиационно-химическом восстановлении возможен синтез наночастиц в твердых средах и при низких температурах.

крытой форме», а с большим числом звеньев образуют сферические трехмерные структуры. Концевые группы дендримеров можно заменять гидроксильными, карбоксильными или углеводородными группами.

Использование дендримеров в качестве микрореактора рассмотрим на примере фотохимического восстановления ионов серебра. В данном методе используются дендримеры с концевыми амино- ($-\text{NH}_2$) и

Методом радиационно-химического восстановления (радиолиза) получены активные частицы металлов в необычных степенях окисления. С гидратированным электроном $e^-_{(aq)}$, имеющим высокий окислительно-восстановительный потенциал, процесс происходит по схеме:



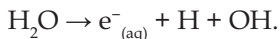
При радиационно-химическом восстановлении вначале образуются атомы и малые кластеры металлов (например: Ag_2^+ , Ag_4^+), которые затем превращаются в наночастицы. Для их стабилизации применяют добавки, аналогичные используемым при химическом восстановлении.

С использованием радиолиза разработаны и методы синтеза биметаллических и триметаллических наночастиц металлов со структурой ядро-оболочка. Наночастицы, состоящие из двух или большего числа разных металлов, представляют собой интерес для создания материалов с новыми свойствами.

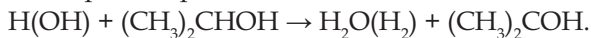
Радиационным восстановлением растворов солей были получены наночастицы, включающие два и три металла. Например, частицы Au-Hg синтезировали в две стадии. Сначала радиационным восстановлением получали частицы золота размером 46 нм. Затем к золю золота добавляли $Hg(ClO_4)_2$ и изопропиловый спирт. Это приводило к осаждению на частицах золота ионов ртути и последующему восстановлению ионов ртути свободными радикалами, образовавшимися при радиолизе.

Фотохимический синтез наносистем также связан с образованием высокоактивных сильных восстановителей типа электронов, радикалов, возбужденных частиц. Метод позволяет получить наночастицы, обладающие высокой чистотой, кроме того синтезировать их в твердых средах и при низких температурах.

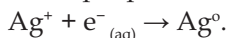
Фотохимическое восстановление в растворах часто применяют для синтеза частиц благородных металлов. При получении подобных частиц из соответствующих солей в качестве среды используют их растворы в воде, спирте и органических растворителях. В этих средах под воздействием света образуются активные частицы:



Реагируя со спиртами, атом водорода и радикал гидроксил дают спиртовые радикалы:



Сольватированный электрон (электрон, окруженный дипольными молекулами растворителя) взаимодействует, например, с ионом серебра и восстанавливает его до металла:

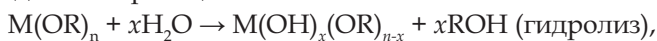


Под влиянием света в результате фотовосстановления не только осуществляются процессы получения наночастиц определенного размера, но и идет формирование более крупных агрегатов (образований). Механизм агрегации связан с возникновением под влиянием света частиц, имеющих заряды разных знаков.

Золь-гель метод относится к химическим методам получения наночастиц оксидов и сульфатов. При этом варианты этого метода могут быть самыми разнообразными, но в основе синтеза лежит процесс гидролитической поликонденсации, в результате которого образование *геля* (дисперсной системы, характеризующейся структурой, придающей механические свойства твердых тел) идет через стадию *золя* (коллоидного раствора наночастиц). Существуют две основные возможности получения золь с дальнейшим получением геля:

- формирование из молекул, способных к полимеризации (поликонденсации) в результате гидролиза;
- формирование из частиц, диспергированных (равномерно распределенных) в жидкой среде трехмерной сетки («частичные гели»). Эти частицы обычно получают из оксидов, производимых промышленностью, а также из алкооксидов осаждением при высоких рН (в щелочной среде).

Схематически процесс синтеза nanoоксидов металлов можно представить реакциями:



$\text{M}(\text{OH})_x(\text{OR})_{n-x} \rightarrow (m/2)\text{MO} + (2x-n)/2 \cdot \text{H}_2\text{O} + (n-x)\text{ROH}$ (конденсация), где М – металл, R – алкильная группа.

Процесс катализирует изменение рН исходного раствора. Чем выше щелочность раствора, тем более разветвленные цепи молекул образуются. Заменяя алкоксиды металлов на соответствующие сульфиды $M(SR)_n$ и производя взаимодействие с сероводородом, можно получить наночастицы сульфидов металлов.

С использованием золь-гель метода могут быть получены материалы с различными функциональными свойствами в твердом агрегатном состоянии.

4.3. Методы получения наночастиц металлов

В настоящее время разрабатываются новые методы получения наночастиц металлов. Атомы металлов обладают высокой химической активностью, которая сохраняется в образующихся из атомов димерах, тримерах, кластерах и наночастицах с большим числом атомов. Исследование подобных активных частиц возможно при использовании различных стабилизаторов. Рассмотрим наиболее интересный из методов.

Получение наночастиц из пересыщенных паров металлов. В основе метода лежит классическая теория нуклеации, основанная на предположении, что зарождающиеся кластеры новой фазы (наночастицы) описываются моделью сферической жидкой капли.

Согласно этой модели наночастица сравнивается с каплей жидкости. Действительно, между каплей жидкости и наночастицей много общего. Главная общая черта заключается в том, что взаимодействие между молекулами жидкой капли, как и между наночастицами, обладает свойством насыщения: каждая молекула окружена лишь вполне определенным числом соседей. Силы взаимодействия между молекулами в капле короткодействующие. Объем капли растет, как и у наночастицы, пропорционально числу молекул. Сравнение наночастицы с каплей наводит еще на одну важную мысль. Капля жидкости обладает поверхностным натяжением. Есть основание считать, что и наночастица-капля обладает этим свойством. Поверхностное натяжение стягивает

каплю и делает ее шарообразной. Поэтому и наночастица, можно сказать, имеет шаровую форму.

Существует несколько вариантов установок для получения наночастиц (кластеров), различающихся способом испарения металла: лазерное испарение, термическое испарение, дуговой разряд, плазма, солнечная энергия, лазерный фотолиз летучих металлсодержащих соединений. Образующиеся при этом наночастицы химически очень чистые, не имеют пор и других морфологических неоднородностей.

Контрольные вопросы и задания

1. Какие существуют методы получения наночастиц?
2. Объясните суть и различие подходов к получению наночастиц «сверху вниз» и «снизу вверх».
3. Что такое конденсация?
4. Опишите процессы, происходящие при конденсационном способе получения наночастиц.
5. Почему при диспергационном способе необходимо стабилизировать наночастицы?
6. Расскажите о золь-гель методе.
7. Что такое модель сферической жидкой капли?
8. Вставьте пропущенные слова в следующих предложениях:
 - а) Методы получения наночастиц путем измельчения обычного макрообразца относят к ... методам.
 - б) Методы «выращивания» наночастиц из отдельных атомов называют
 - в) Переход вещества из газообразного состояния в конденсированное (твердое или жидкое) вследствие его охлаждения называется
 - г) Для предотвращения эффекта обратной кристаллизации при получении наночастиц в систему вводится
 - д) Теория нуклеации основывается на предположении, что зарождающиеся кластеры новой фазы (наночастицы) описываются моделью

Глава 5. НАНОМАТЕРИАЛЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

5.1. Наноматериалы и факторы, определяющие их уникальные свойства

Впервые концепция наноматериалов была сформулирована в 80-х годах XX века Г. Глейтером, который ввел в научный обиход и сам термин – «наноматериал». К наноматериалам относят нанополупроводники, нанополимеры, нанопористые материалы, нанопорошки, многочисленные углеродные наноструктуры, нанобиоматериалы, супрамолекулярные структуры и катализаторы.

Факторами, определяющими уникальные свойства наноматериалов, являются размерные, электронные и квантовые эффекты образующих их кластеров, а также их очень развитая поверхность. Многочисленными исследованиями показано, что значительные и технически интересные изменения физико-механических свойств наноматериалов (прочность, твердость и т.д.) происходят в интервале размеров частиц от нескольких нанометров до 100 нм. Однако в настоящее время уже получены многие наноматериалы с размером кристаллитов около 1-2 нм и менее. Благодаря специфическим свойствам наночастиц, лежащих в их основе, такие материалы часто превосходят «обычные» по многим параметрам. Например, прочность металла, полученного средствами нанотехнологии, превышает прочность обычного в 1,5-3 раза, его твердость больше в 50-70 раз, а коррозионная стойкость – в 10-12 раз.

Наноматериалы, обладающие целым рядом уникальных химических и физических свойств, находят все более широкое применение в промышленности, медицине, сельском хозяйстве и других отраслях человеческой деятельности. Исключительно важным для будущего нашей планеты является то, что переход к наноматериалам позволит снять многие экологические проблемы.

5.2. Нанопорошки

Основные достижения и перспективы использования *нанопорошков* связаны с отработкой технологии получения порошков с особыми свойствами, такими как: низкие температуры спекания ($t < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$), высокая химическая активность, наличие избыточной (запасенной) энергии. В настоящее время разработаны методы получения и исследованы свойства порошковых систем самого различного состава.

Нанопорошки металлов и химических соединений более удобны в обращении, менее пирофорны или непирофорны (не склонны к возгоранию) по сравнению с порошками, полученными другими методами (рис. 40).

На основе наноструктурированных ультрадисперсных металлических порошков создаются принципиально новые высокопрочные и тугоплавкие материалы.

Нанопорошки находятся в аморфном состоянии. **Аморфное состояние** – это конденсированное состояние вещества, главным признаком которого является отсутствие атомной или молекулярной решетки. Аморфное тело изотропно (характеризуется одинаковыми физическими свойствами по всем направлениям) и не имеет точки плавления. При повышении температуры оно размягчается и постепенно переходит в жидкое состояние.

Аморфные твердые тела, включая металлические, обладают упругими и вязкими свойствами. Нанокластеры определяют некристаллическую симметрию аморфного состояния.

Преобразование аморфного состояния материала в нано-

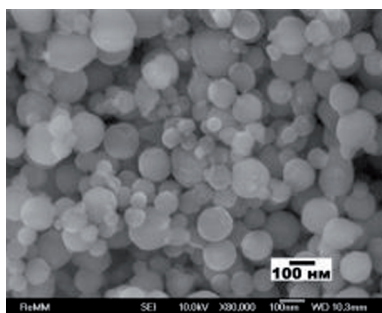


Рис. 40. Микрофотография нанопорошка алюминия (<http://www.nanometer.ru>)

кристаллическое осуществляется путем кристаллизации. Ее механизм определяет типы и морфологию продуктов нанокристаллизации (рис. 41).

Аморфно-нанокристаллическое состояние характеризуется аномально высокой прочностью и высокой магнитной проницаемостью. На этом принципе основано создание нового поколения магнитно-мягких аморфно-нанокристаллических сплавов на основе железа, уникальные магнитные свойства которых превосходят таковые для аморфных ферромагнетиков.

Особый интерес к нанопорошкам связан с их применением в качестве исходного сырья при производстве керамических, магнитных и композиционных материалов, сверхпроводников, солнечных батарей, фильтров, присадок к смазочным материалам, компонентов низкотемпературных высокопрочных припоев и др. Существенно расширяется использование нанопорошков в промышленности (технологии диффузионной сварки, создание защитных и антифрикционных покрытий, восстановление из-

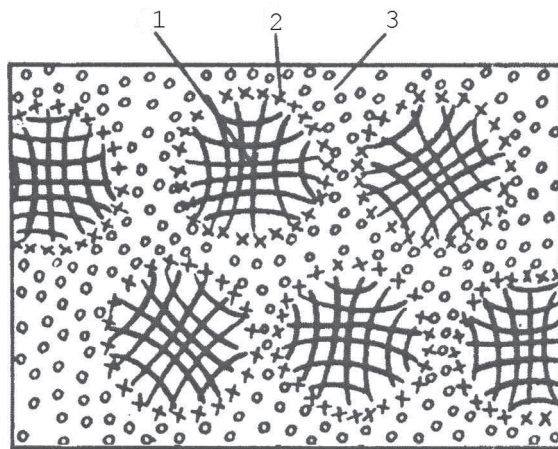


Рис. 41. Структурная модель аморфно-нанокристаллического состояния, сформировавшегося после закалки из расплава со скоростью, близкой к критической: 1 – нанокристаллы; 2 – переходная область; 3 – прослойки аморфной фазы (Глезер, 2002)

ношенных деталей механизмов). Электроника, оптика и обрабатывающая промышленность потребляют более 70% мирового производства нанопорошков. С каждым годом увеличивается интенсивность использования нанопорошков в сельском хозяйстве и природоохранительной отрасли (включая добычу полезных ископаемых и их обработку, получение электроэнергии и водоочистку), а также в медицине и косметологии.

5.3. Нанопористый углерод

Нанопористый углерод (NPC – nanopores carbon) обладает рядом уникальных свойств: однородным распределением нанопор по размерам от 0,6 до 4 нм, удельной поверхностью 600-1500 м²/г, сорбционной емкостью от 0,50 до 0,73 см³/см³. Изделия из нанопористого углерода имеют высокую электро- и теплопроводность.

Этот наноматериал применяется для извлечения паров органических веществ из атмосферы, очистки водных растворов от гидразина и его метил- и диметил производных и других вредных веществ. Эти вещества заполняют в объеме нанопоры углерода. Нанопористый углерод является перспективным электродным материалом, его также можно использовать в качестве холодных катодов для дисплеев и рентгеновских трубок.

5.4. Полимерные нанокompозиты

Полимеры – это высокомолекулярные соединения, гигантские молекулы которых построены из множества периодически повторяющихся элементарных звеньев. Для них характерны очень большие значения молекулярной массы – от десятков тысяч до нескольких миллионов. Примеры полимеров, получаемых реакциями полимеризации и поликонденсации, представлены в таблицах 3 и 4 .

Таблица 3

Полимеры, получаемые реакцией полимеризации





ПОЛИМЕР			ПОЛИМЕР		
Название	Формула	Формула мономера	Название	Формула	Формула мономера
Полиэтилен	$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Полибутадиен	$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-)_n$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
Полипропилен	$(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$ CH_3	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$			
Полистирол (поливинилбензол)	$(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$ 	$\text{CH}_2=\text{CH}-$ 	Полиизопрен	$(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-)_n$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$
Тефлон	$(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	Полихлоропрен	$(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{Cl})-\text{CH}_2-)_n$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})-\text{CH}=\text{CH}_2$
Полиметилметакрилат	$(-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-)_n$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)$	Бутадиен-стирольный каучук (СКС) сополимер бутадиена и стирола	$(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-)_n$	

Таблица 4

Полимеры, получаемые реакцией поликонденсации

ПОЛИМЕР		Формулы мономеров	
Название	Формула		
Лавсан	$[-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-]_n$	$\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$	$\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$
Капрон (полиамид-6)	$[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{C}(=\text{O})-]_n$	$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ (поликонденсация)
Найлон (полиамид-6,6)	$[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O})-]_n$	$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$	$\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$
Феноло-формальдегидные смолы	$\left[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2 \right]_n$ ковалак, резол		$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$
	$\left[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3 \right]_n$ резит		

Одно из интереснейших и перспективных направлений в науке о полимерах последних лет – разработка принципов получения **полимерных нанокомпозитов**. **Композиционными материалами**, состоящие из двух или более фаз с четкой межфазной границей. На практике это – системы, которые содержат усиливающие элементы (волокна, пластины) с различным отношением длины к сечению (что и создает усиливающий эффект), погруженные в полимерную матрицу. Удельные механические характеристики (плотность, модуль упругости, прочность) нанокомпозитов заметно выше, чем у исходных компонентов.

Именно благодаря усиливающему эффекту нанокомпозиты отличаются от наполненных полимерных систем, в которых роль наполнителя ведет к удешевлению цены конечного продукта, но при этом заметно снижаются механические свойства материала.

Ассортимент наполнителей нанокомпозитных материалов очень широк. Это различные нанотрубки, наноглины, наночастицы, нановолокна с нанопористой матричной структурой, состоящие из органических и неорганических объектов, фибриллы (многостенные нанотрубки с закрытыми концами), нанопластины (хлопья толщиной менее 5 нм), нанопроводники и нанонити.

В нанокомпозитных материалах часто используются смолы. Например, эпоксидные смолы, полиуретан, полиэфиримид, полибензоксазин, полистирол, поликарбонат, полиметилметакрилат, поликапролактон, полиакрилонитрил, полиэтиленгликоль, полибутадиен, сополимеры и жидкокристаллические полимеры.

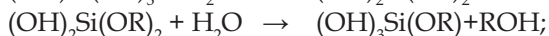
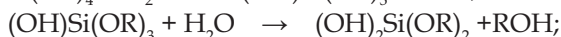
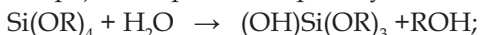
Механические свойства нанокомпозитов зависят от структуры и свойств межфазной границы. Так, сильное межфазное взаимодействие между матрицей и волокном-наполнителем обеспечивает высокую пластичность материала, а значительно более слабое – ударную прочность. Нанокомпозиты на основе полимеров сочетают в себе качества составляющих компонентов: гибкость, упругость, перерабатываемость полимеров, твердость, устойчи-

вость к износу, высокий показатель светопреломления. Благодаря такому сочетанию улучшаются многие свойства материалов по сравнению с исходными компонентами.

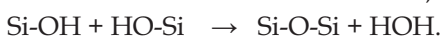
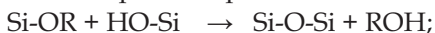
Используя сверхчистый диоксид углерода, ученым удалось внедрить наночастицы в больших концентрациях, что привело к значительному улучшению свойств полимерных материалов, таких как модуль упругости и относительная деформация при сжатии.

Нанокompозиты с сетчатой структурой. Для их получения используют золь-гель технологию, в которой исходными компонентами служат алкоголяты некоторых химических элементов и органические олигомеры (полимеры, состоящие их 10 мономерных единиц).

Сначала алкоголяты кремния (титана, циркония, алюминия или бора) подвергают гидролизу:



а затем проводят реакцию поликонденсации гидроксидов:



В результате образуется керамика из неорганической трехмерной сетки. Поскольку золь-гель реакция, протекающая обычно в спиртовых растворах мономера и алкоголятов неорганического предшественника $\text{M}(\text{OR})_n$, не требует высокой температуры, в реакционные схемы удается включать органические соединения как в виде активных олигомеров, так и готовых полимеров.

Слоистые нанокompозиты. Их создают на основе керамики и полимеров, но с использованием природных слоистых неорганических структур, таких как монтмориллонит или вермикулит, которые встречаются, например, в глинах. Слой монтмориллонита толщиной ~1 нм в ходе реакции ионного обмена насыщают мономерным предшественником с активной концевой группой

(ε-капролактамом, бутадиеном, акрилонитрилом или эпоксидной смолой), а затем проводят полимеризацию (рис. 42):

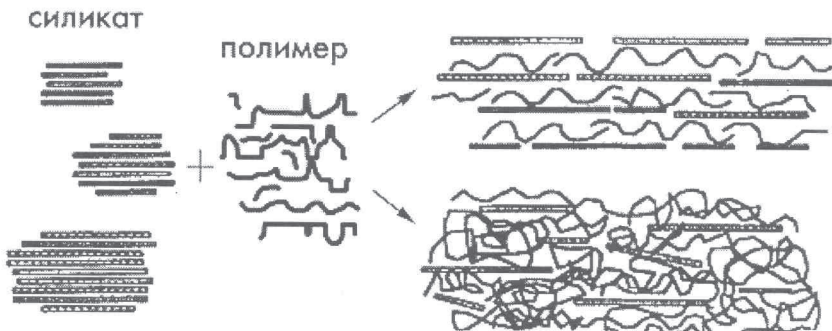


Рис. 42. Слоистые нанокompозиты на основе алюмосиликата и полимера с низким его содержанием (справа сверху) и высоким (справа внизу) (Чвалун, 2000)

Так получают слоистые нанокompозиты с высоким содержанием керамики. Эти материалы характеризуются высокими механическими свойствами, термической и химической стабильностью. Но даже и небольшое количество алюмосиликата значительно улучшает механические и барьерные свойства полимера.

Нанокompозиты, содержащие металлы или полупроводники. Они привлекают внимание, прежде всего, уникальными свойствами входящих в их состав кластеров, образованных разным количеством атомов металла или полупроводника – от десяти до нескольких тысяч (рис. 43). Типичные размеры такого кластера – от 1 нм до 10 нм, что со-

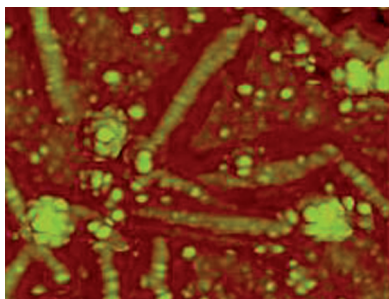


Рис. 43. Нанокompозит с наночастицами серебра (<http://www.nanorf.ru>)

ответствует огромной удельной поверхности. Подобные наночастицы отличаются по свойствам как от блочного материала, так и индивидуального атома или молекулы, причем полупроводниковые особенно сильно, даже если размер частицы достигает сотен нанометров. Оптические свойства нанокластеров позволяют создавать на их основе управляемые квантовые светодиоды для применения в микроэлектронике и телекоммуникации.

Молекулярные нанокомпозиты построены из гибкой полимерной матрицы и жестких полимерных волокон. Уже в начале 80-х годов XX века молекулярные нанокомпозиты получали, смешивая растворы жесткого и гибкого полимеров, которые образовывали трехфазную систему. Интерес к молекулярным нанокомпозитам чрезвычайно велик. В настоящее время ведутся работы по разным направлениям: подбору смесей, поиску сополимеров, созданию материалов на основе аморфных и жидкокристаллических полимеров.

Неуклонно растет объем применения полимерных нанокомпозитных материалов, особенно в автомобилестроении, производстве упаковочных материалов и электронной технике.

Автомобильная промышленность лидирует по применению нанокомпозитных материалов. Например, электропроводные нанополимеры стали основными композитными материалами для топливных трубопроводов, в которых они заменили традиционную сталь для предотвращения накопления статических зарядов. Были созданы также электропроводные полимеры для покрытия внешних кузовных деталей.

Введение небольшого количества наноглин приводит к значительному улучшению барьерных свойств газовых мембран. Композиты с наноглинами применяются при производстве упаковочных материалов (сосуды, пленки) для пищевых продуктов. Использование нанокомпозитных материалов значительно продлевает срок хранения многих пищевых продуктов.

Интенсивно разрабатываются нанокомпозитные материалы с полимерной основой для применения в электронной технике,

например, в тонкопленочных конденсаторах интегральных схем, твердых полимерных электролитах для гальванических элементов, оптических микрокоммутаторах, интеллектуальных наноразмерных коммутаторах, а также датчиках.

Общепризнано, что появление нанокompозитных материалов с наполнителями из наноглин, позволяющими повысить упругость и прочность при растяжении, а также деформационную теплостойкость, в дальнейшем приведет к замене применяемых в настоящее время технических термопластов. Нанокompозитные модификации усовершенствованных технических термопластов, в свою очередь, займут место металлов и стекол применяемых сегодня во множестве областей.

5.5. «Умные» наноматериалы

Помимо улучшения свойств привычных промышленных материалов, развитие нанохимии ведет к распространению так называемых «умных» наноматериалов. Они активно реагируют на изменения окружающей среды и изменяют свои свойства в зависимости от условий.

Уже довольно давно изобрели «потеющий» металл для защиты промышленных объектов от высоких температур. Этот «умный» материал представляет собой пористую сталь с вкраплениями множества нано- и микрочастиц меди. Так как температура плавления меди меньше, чем стали, то, как только внешняя температура достигает некоторого критического предела, металл начинает активно «потеть»: медь расширяется и сквозь поры выходит на поверхность, унося излишек тепла из системы. При остывании капельки меди снова «всасываются» стальными капиллярами и материал возвращается в исходное состояние.

В настоящее время ведутся работы по созданию **биомиметических наноматериалов (биомиметиков)** – материалов, подражающих биологическим тканям (рис. 44).

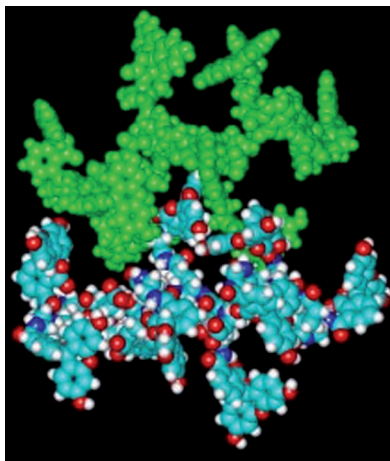


Рис. 44. Биомиметические наноматериалы (<http://www.kti.ru>)

Затем эти белковые блоки можно соединять между собой, «цеплять» к ним другие молекулы – красители, фотоактивные, электроактивные, люминесцирующие и т.д., – всякий раз получая материалы с новыми уникальными свойствами.

Искусственные биомиметики, сходные по своим качествам с природными белками, также проявляют «разумность» в ответ на слабые внешние раздражители: облучение, тепло, электроток, вредные вещества. На их основе уже сконструированы оптические сенсорные материалы для наноустройств, производящих экологический мониторинг.

Особый интерес представляют *биodeградируемые наноматериалы*. Среди них уникален упаковочный биоматериал, способный быстро разлагаться на естественные природные компоненты по истечении определенного времени (например, срока хранения продукта), не загрязняя окружающую среду, как это делают металлические и пластиковые упаковки.

Сегодня уже существует *ферромагнитная жидкость*, способная принимать определенную форму под действием электромагнит-

Основу всех биомиметиков составляют искусственные белки. Подобно природным белкам, они также состоят из аминокислот, но синтезируются не рибосомой, а человеком. Причем если обычные белки имеют уникальную последовательность из 20 различных аминокислот, то белки для биомиметиков могут ограничиться одной многократно повторяющейся аминокислотой. Так получаются аналоги белков – полиаминокислоты, построенные на основе одного

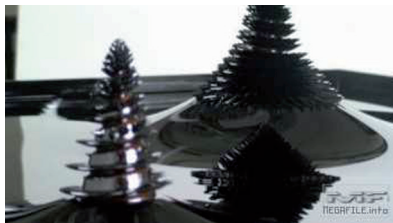


Рис. 45. Ферромагнитная жидкость (<http://megafile.info>)

ного поля. Ферромагнитная жидкость представляет собой трехкомпонентную систему, состоящую из дисперсионной среды, магнитной фазы и стабилизатора (рис. 45).

В качестве дисперсионной среды может выступать любая жидкая среда: вода, масло, различные растворы. В качестве магнитной составляющей обычно используются наночастицы, обладающие сильными ферромагнитными свойствами. Введение же в жидкость стабилизатора, прочно связывающегося с поверхностью магнитных частиц и препятствующего их агрегации, обеспечивает устойчивость такой жидкости. Ферромагнитные жидкости – это совершенно новый обширный класс магнитных материалов, и их, несомненно, ждет широкий спектр применений в технике и промышленности.

«Умные» наноматериалы не только активно реагируют на изменения окружающей среды, но и поддаются управлению. Их поведение можно запрограммировать заранее. «Умные» наноматериалы следующего поколения представляют собой программно аппаратный комплекс из всевозможных сенсоров, миниатюрных компьютеров и исполнительных наноустройств.

Контрольные вопросы

1. Определите понятие «наноматериалы» и назовите их виды.
2. Перечислите факторы, определяющие уникальные свойства наноматериалов.
3. Охарактеризуйте аморфно-нанокристаллическое состояние.
4. Назовите области применения нанопорошков.
5. В чем заключаются уникальные свойства нанопористого углерода?
6. Определите понятия «полимеры» и «композиционные материалы».

7. Расскажите о полимерных нанокompозитах.
8. Приведите примеры «умных» наноматериалов.
9. Предложите возможные варианты использования наноматериалов в своей повседневной жизни.
10. Заполните пропуски в следующих предложениях:
 - а) Впервые ... была сформулирована в 80-х годах XX века Г. Глейтером, который ввел в научный обиход и сам термин.
 - б) Превращение аморфного состояния материала в нанокристаллическое осуществляется путем
 - в) Механические свойства композитов зависят от структуры и свойств ... границы.
 - г) Основу всех ... составляют искусственные белки.
 - д) Ферромагнитная жидкость способна принимать определенную форму под действием ... поля.

Глава 6. ОСОБАЯ РОЛЬ УГЛЕРОДА В НАНОМИРЕ

6.1. Фуллерены

Открытие **фуллеренов** – новой формы существования углерода, признано одним из удивительных и важнейших открытий в науке XX столетия. Классическим считается фуллерен, содержащий 60 атомов углерода, расположенных на сфере с диаметром приблизительно в 1 нм, и напоминающий футбольный мяч (рис. 46 а). Атомы углерода образуют 12 правильных пятиугольников и 20 правильных шестиугольников.

В 90-х годах XX века были найдены методы получения и выделения фуллеренов в чистом виде. Вскоре после этого были определены важнейшие структурные и физико-химические характеристики фуллерена C_{60} – наиболее легко образующегося соединения среди известных фуллеренов. За открытие фуллеренов состава C_{60} и C_{70} (1985 год) Р. Керл, Р. Смолли и Г. Крото в 1996 году были удостоены Нобелевской премии по химии.

Фуллерены подразделяются на два типа: более стабильные и менее стабильные. Границу между ними позволяет провести правило изолированных пятиугольников. Наиболее стабильными являются те фуллерены, в которых пятиугольники не касаются друг друга, и каждый из них окружен пятью шестиугольниками. Если располагать фуллерены в порядке увеличения числа атомов углерода n , то C_{60} является первым представителем, удовлетворяющим этому правилу, а C_{70} – вторым (рис. 46 б). Среди молекул фуллеренов с $n > 70$ всегда есть изомер, подчиняющийся указанному правилу, число таких изомеров быстро возрастает с ростом числа атомов. Найдено 5 изомеров для C_{78} , 24 – для C_{84} и 40 – для C_{90} . Изомеры, имеющие в своей структуре смежные пятиугольники, менее стабильны.

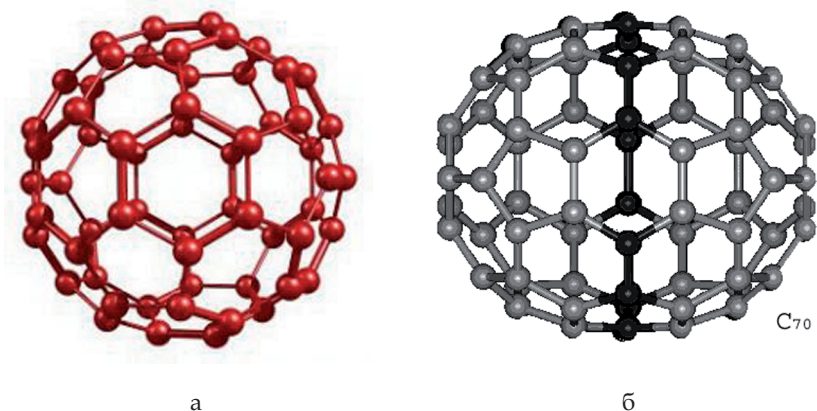


Рис. 46. Молекулы фуллеренов:
 а) C_{60} (<http://www.nanometer.ru>), б) C_{70} (<http://kristall.lan.krasu.ru>)

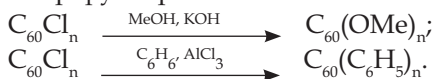
На основе фуллеренов уже синтезировано более 10000 новых соединений. Бурное развитие данной области нанохимии связано с особенностями строения фуллеренов и наличием большого числа двойных сопряженных связей на замкнутой углеродной сфере. Комбинация фуллерена с представителями множества известных классов веществ открыла для химиков-синтетиков возможность получения многочисленных производных этого соединения.

Среди реакций получения неорганических производных фуллерена наиболее важными являются процессы галогенирования и получения простейших галогенпроизводных, а также реакции гидрирования.

При фторировании фуллерена C_{60} обнаружен полный набор соединений $C_{60}F_n$, где n принимает четные значения (вплоть до 60). Фторпроизводные с n от 50 до 60 называются перфторидами и обнаружены среди продуктов фторирования масс-спектрально в чрезвычайно малых концентрациях. Существуют также гиперфториды, то есть продукты состава $C_{60}F_n$, $n > 60$, где углеродный каркас фуллерена оказывается частично разрушенным.

Активное изучение процессов хлорирования фуллеренов в различных условиях началось в 1991 году. К настоящему времени выделено и охарактеризовано несколько индивидуальных хлоридов фуллеренов C_{60} и C_{70} , полученных путем применения различных хлорирующих агентов. Как правило, присоединяется 24 атома хлора. При температуре 400 °С полихлорфуллерены дехлорируются в исходный фуллерен.

Хлор фуллерена можно заместить:



Первые попытки бромирования фуллерена были предприняты также в 1991 году. Фуллерен C_{60} помещенный в чистый бром при температуре 20 и 50°С, увеличивал массу на величину, соответствующую присоединению 2-4 атомов брома на одну молекулу фуллерена. Дальнейшие исследования бромирования показали, что при взаимодействии фуллерена C_{60} с молекулярным бромом в течение нескольких дней получается ярко-оранжевое вещество состава $C_{60}Br_{28}$. Впоследствии было синтезировано несколько бромпроизводных фуллеренов, отличающихся широким набором значений числа атомов брома в молекуле.

Создание биологически активных производных фуллерена, которые могли бы найти применение в биологии и медицине, связано с приданием его молекуле гидрофильных свойств. Одним из методов синтеза гидрофильных производных является введение гидроксильных групп и образование фуллеренолов или фуллеролов, содержащих до 26 групп OH, а также кислородные мостики, аналогичные наблюдаемым в оксидах. Такие соединения хорошо растворимы в воде и могут быть использованы для синтеза новых производных фуллерена.

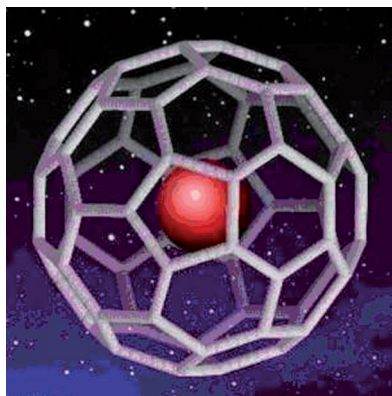
Оксиды фуллеренов ($C_{60}O$ и $C_{70}O$) всегда присутствуют в исходных смесях фуллеренов в экстракте в небольших количествах. Они хорошо разделяются методом колончатой хроматографии на колонках с различными адсорбентами, что позволяет контро-

лирование чистоты образцов фуллеренов, отсутствие или присутствие оксидов в них. Однако низкая стабильность оксидов фуллеренов препятствует их систематическому изучению.

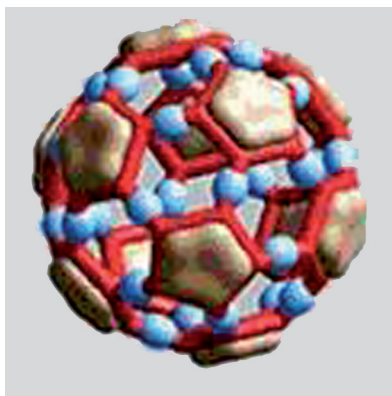
В фуллерены удалось внедрить частицы металлов. Для таких фуллеренов предложена следующая символика: для атомов металла внутри фуллерена – $M@C_n$ (рис. 47 а), а для атомов металлов снаружи – MC_{60} (рис. 47 б). Первое получение таких частиц основано на лазерном испарении смесей лантана и графита. В высокотемпературной плазме ионы лантана восстанавливаются до атомов и включаются внутрь клетки фуллерена во время ее формирования. К настоящему времени получен и ряд соединений фуллеренов с металлами типа M_xC_{60} . Интерес к этим соединениям связан с тем, что они обладают сверхпроводимостью.

С использованием высоких температур (650 °С) и давления (3000 атм) осуществлено внедрение инертных газов и небольших молекул в полость фуллерена C_{60} .

В органической химии фуллерен C_{60} проявляет склонность к реакциям радикального, нуклеофильного и циклоприсоеди-



а)



б)

Рис. 47. Фуллерен C_{60} с частицами металла:
а) внутри (<http://www.himhelp.ru>),
б) на поверхности (<http://www.img.gazeta.ru>)

нения. Особенно перспективными в плане функционализации фуллереновой сферы являются разнообразные реакции циклоприсоединения.

Молекулы C_{60} могут образовать кристалл фуллерит с границентрированной кубической решеткой и достаточно слабыми межмолекулярными связями. В этом кристалле имеются октаэдрические и тетраэдрические полости, в которых могут находиться посторонние атомы. Если октаэдрические полости заполнены ионами щелочных металлов, то при температурах ниже комнатной структура этих веществ перестраивается и образуется новый полимерный материал. Если заполнить также и тетраэдрические полости, то образуется сверхпроводящий материал с критической температурой 20-40 К. Существуют фуллериты и с другими присадками, дающими материалу уникальные свойства. Например, C_{60} -этилен имеет ферромагнитные свойства.

6.2. Углеродные нанотрубки

Углеродные нанотрубки – протяженные цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров; состоят из одной или нескольких свернутых в трубку гексагональных графитовых плоскостей (графенов) и заканчиваются обычно полусферической головкой.

Точная дата открытия углеродных нанотрубок неизвестна. Еще в 1952 году отечественными учеными Л.В. Радужкевичем и В.М. Лукьяновичем были сделаны первые предположения о существовании углеродных нанотрубок, однако данные исследования не были продолжены. Общеизвестным является факт наблюдения структуры многослойных нанотрубок С. Ииджимой в 1991 году.

Углеродные нанотрубки характеризуются большим разнообразием форм. Они могут быть одностенными или многостенными (однослойными или многослойными), прямыми или спираль-

ными, длинными или короткими и т.д. (рис. 48 а, б). Различают также проводниковые и полупроводниковые нанотрубки.

Нанотрубки необыкновенно прочны на растяжение и на изгиб. Под действием больших механических напряжений нанотрубки не рвутся, не ломаются, а просто перестраивается их структура.

Химия углеродных нанотрубок отличается от химии фуллеренов и графита вследствие особенностей их строения. Фуллерены способны образовывать молекулярные кристаллы, графит представляет собой сложный полимерный кристалл, а нанотрубки являются промежуточным состоянием между ними. Фуллерены имеют небольшой объем внутренней полости, в котором может поместиться лишь несколько атомов других элементов, а углеродные нанотрубки обладают большим внутренним объемом.

Значительный раздел нанохимии углеродных нанотрубок посвящен получению различных функциональных групп на их боковых поверхностях. Для модификации боковых поверхностей трубки активно используется фторирование. С увеличением глубины фторирования диаметр трубок и межслоевые расстоя-

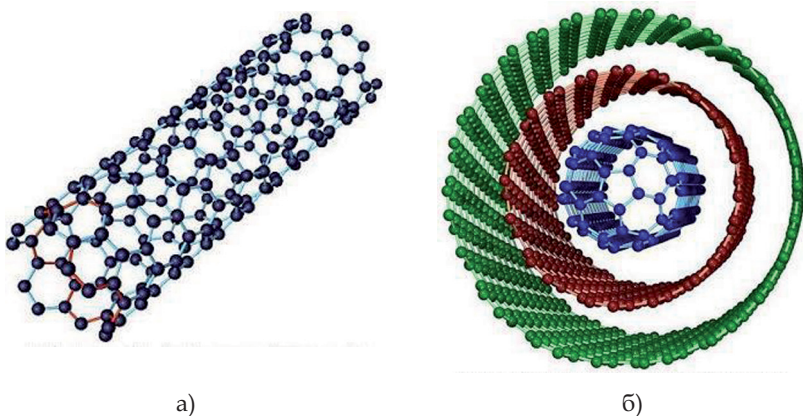


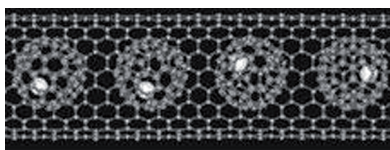
Рис. 48. Модели углеродных нанотрубок:
а) одностенная, б) многостенная (<http://www.ixbt.com>)

ния растут, при достижении критической степени внешние слои разворачиваются и образуются многослойные плоские частицы. Углеродные нанотрубки применяются в качестве матриц для получения наночастиц металлов с узким распределением по размерам.

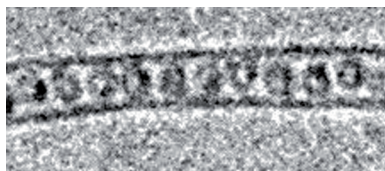
В однослойные и многослойные нанотрубки можно внедрить различные наночастицы (рис. 49).

В многослойных нанотрубках эти частицы располагаются между отдельными слоями. В однослойных нанотрубках они проникают в межтрубное пространство. Свойства таких нанотрубок значительно отличаются от свойств полых нанотрубки.

Углеродные нанотрубки применяются как в виде массивных изделий, так и в виде миниатюрных устройств. В первом случае используют множество трубок в качестве наполнителей для композитов, источников токов, сверхпрочных нитей, адсорбентов или аккумуляторов газов. Во втором случае нанотрубки применяют для изготовления различных электронных устройств, полевых эмиттеров (излучателей) электронов, сверхпрочных зондов микроскопов, сенсоров и т.д.



а)



б)

Рис. 49. Гадолиний в фуллерене внутри однослойной нанотрубки ($Gd@C60@SWNT$): а) схематическое изображение; б) электронно-микроскопическая фотография (<http://nature.web.ru>)

6.3. Графен

Графен – слой атомов углерода, соединенных посредством sp^2 связей в гексагональную двумерную кристаллическую решетку

(рис. 50). Его можно представить как одну плоскость графита, отделенную от объемного кристалла.

Поскольку графен был получен лишь в начале XXI века, его химические и физические свойства изучены недостаточно. Однако результаты первых проведенных исследований указывают на его уникальные свойства и перспективность его

использования. Графен обладает большой механической жесткостью и хорошей теплопроводностью.

Графен рассматривается как будущая основа нанoeлектроники. Подвижность электронов в графене в сотни раз превосходит таковую в кристаллическом кремнии, который является самым распространенным материалом современной микроэлектроники.

Другая область применения графена заключается в его использовании в качестве очень чувствительного сенсора для обнаружения отдельных молекул химических веществ. Принцип действия этого сенсора заключается в том, что разные молекулы могут выступать как доноры и акцепторы электронов, что в свою очередь ведет к изменению сопротивления графена. Графен используют и для изготовления электродов в ионисторах (суперконденсаторах) в качестве перезаряжаемых источников тока.

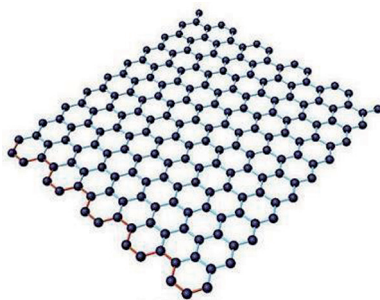


Рис. 50. Модель графена
(<http://www.ixbt.com>)

6.4. Получение углеродных наноструктур

В настоящее время разработано много методов получения углеродных наноструктур с разными размерами и свойствами. Фуллерены и нанотрубки образуются в результате химических превращений углеродсодержащих материалов в условиях повышенных температур. Рассмотрим наиболее известные методы.

Электродуговое распыление графита. Это самый распространенный метод. В камере, заполненной инертным газом, между графитовыми электродами возникает электрический разряд, ионизирующий атомы газа. Катод и стенки камеры охлаждаются при помощи воды или жидкого азота. При токе дуги порядка 100 А, давлении газа в несколько раз меньше атмосферного и напряжении на электродах 25-35 В, температура образующейся между электродами плазмы достигает 4000 К. При такой температуре поверхность графитового анода интенсивно испаряется. В результате резкого перепада температур атомы углерода уносятся из горячей в более холодную область плазмы и конденсируются в осадок на стенках камеры и поверхности катода. Рассматривая этот осадок в электронный микроскоп, можно увидеть, наряду с сажей и графитом, новые структуры – фуллерены и нанотрубки. При этом часть осадка, содержащая графит, сажу и фуллерены, осаждается на холодные стенки камеры, а часть, содержащая графит и нанотрубки, – на катод (рис. 51).

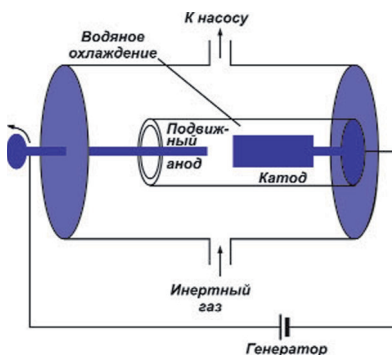


Рис. 51. Схема установки для получения углеродных наноструктур (Рыбалкина, 2007)

Лазерное испарение графита. В этом методе испаряемый лазером графит конденсируется на охлаждаемом коллекторе (рис. 52).

Графитовая мишень расположена в длинной кварцевой трубке внутри цилиндрической печи с температурой 1000 °С. Вдоль трубки с невысокой скоростью прокачивается буферный газ (гелий или аргон), в среде которого проводится реакция. Мишень облучают лазером с энергией 140 мДж, длительностью импульса 8 нс и диаметром сфокусированного пучка около 1,6 мм.

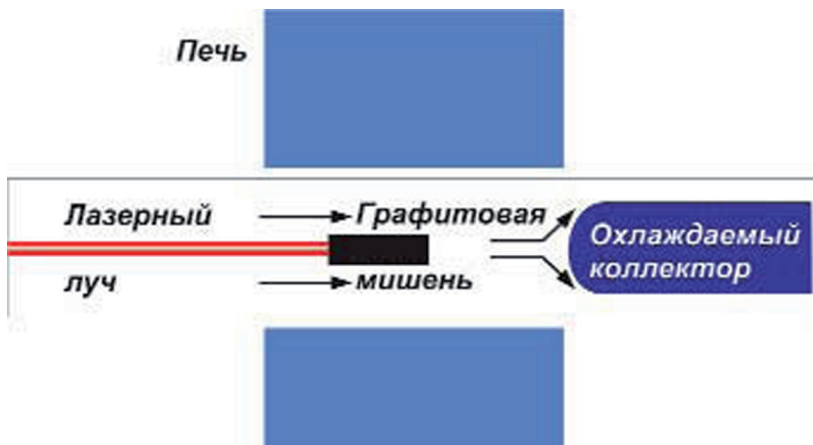


Рис. 52. Схема установки для получения углеродных наноструктур лазерным испарением графита (Рыбалкина, 2007)

Продукты термического распыления графита уносятся из горячей области и осаждаются на поверхности охлаждаемого коллектора. В получаемом осадке, помимо наночастичек графита, обнаруживаются также фуллерены и нанотрубки. Диаметр нанотрубок прямо зависит от мощности излучения. Это дает возможность получения нанотрубок с заданными структурными параметрами. К недостаткам этого метода следует отнести его относительно невысокую производительность и трудность масштабирования.

Метод химического осаждения из пара (каталитическое разложение углеводородов). Это наиболее практичный и массовый способ получения углеродных наноструктур. Он основан на термохимическом осаждении углеродсодержащего газа на поверхности горячего металлического катализатора. Углеродсодержащая газовая смесь (обычно смесь ацетилена C_2H_2 или метана CH_4 с азотом) пропускается сквозь кварцевую трубку, помещенную в печь при температуре около 700-1000 °С. В трубке находится керамический тигель с катализатором – металлическим порошком. Разложение углеводорода, происходящее в результате

химической реакции атомов газа с атомами металла, приводит к образованию на поверхности катализатора фуллеренов и нанотрубок с внутренним диаметром до 10 нм и длиной до нескольких десятков микрон. Геометрические параметры нанотрубок в существенной степени определяются условиями протекания процесса (время, температура, давление, тип буферного газа), а также степенью дисперсности и сортом катализатора (рис. 53).

В последнее время получение углеродных наноструктур методом каталитического разложения углеводородов развивается особенно интенсивно. Он позволяет получать большое количество одинаковых нанотрубок. Это открывает путь крупномасштабному получению фуллеренов и нанотрубок и созданию на их основе промышленного производства разнообразной нанопродукции.

Графен получают при **механическом воздействии** на высокоориентированный пиролитический графит. Используя **химические методы**, графен также получают из графита. Микрокристаллы графита подвергают действию смеси серной и соляной кислот. Графит окисляется, и на краях образца появляются карбоксильные группы графена. Их превращают в хлориды при помощи тионилхлорида. Затем под действием октадециламина в растворах тетрагидрофурана, тетрахлорметана и дихлорэтана они переходят в графеновые слои толщиной 0,54 нм.

Следует упомянуть еще два метода получения графена: **радиочастотное плазмохимическое осаждение из газовой фазы и рост при высоком давлении и температуре**. Из этих методов только последний можно использовать для получения графеновых пленок большой площади.

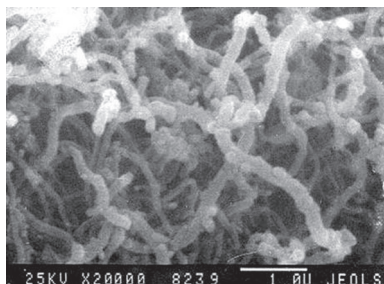


Рис. 53. Микрофотография нанотрубок, полученных химическим осаждением из пара (Рыбалкина, 2007)

При всех методах получения углеродных наноструктур конечный материал содержит часть шлака – сажу, частицы аморфного графита, а в случае использования катализаторов – частицы металлов. Для повышения чистоты полученного продукта используют различные методы очистки – как механические (фильтрация, обработка ультразвуком, центрифугирование), так и химические (промывание в химически активных веществах, нагревание и пр.). Сегодня ученые пытаются найти наиболее выгодный экономически метод, который позволит получать углеродные наноструктуры пусть не массово, но с минимумом примесей.

Контрольные вопросы

1. Каковы особенности строения фуллеренов?
2. Расскажите о реакциях галогенирования фуллеренов.
3. Определите понятие «углеродная нанотрубка» и охарактеризуйте ее химические свойства.
4. Назовите области применения графена.
5. Перечислите методы получения углеродных наноструктур.
6. Заполните пропуски в следующих предложениях:
 - а) Открытие ... – новой формы существования углерода, признано одним из удивительных и важнейших открытий в науке XX столетия.
 - б) Наиболее стабильными являются те фуллерены, в которых пятиугольники не касаются друг друга, и каждый из них окружен пятью ...
 - в) В органической химии фуллерен C_{60} проявляет склонность к реакциям ..., ... и
 - г) Под действием больших механических напряжений нанотрубки не рвутся, не ломаются, а просто ... их структура.
 - д) Графен можно представить как одну плоскость ..., отделенную от объемного кристалла.
 - е) Фуллерены и нанотрубки образуются в результате химических превращений ... материалов в условиях повышенных температур.

Глава 7. МЕДИЦИНСКАЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ НАНОХИМИЯ

В последнее время медицина все чаще рассматривается как одна из наиболее перспективных областей применения нанотехнологий. Сегодня можно констатировать появление нового направления медицинской науки – **молекулярной наномедицины**. С ней связывают такие уникальные вещи, как: лаборатории на чипе, адресная доставка лекарств к пораженным клеткам, диагностика заболеваний с помощью квантовых точек, новые бактерицидные и противовирусные средства, нанороботы для ремонта поврежденных клеток и многое другое. Официально наномедицину определяют как «область применения макромолекул и наночастиц для диагностики и лечения болезней, а также репарации (восстановления) поврежденных тканей».

Веками человек искал волшебное средство для избавления от многочисленных болезней и ран. Многие современные исследователи верят, что нанотехнология может стать гигантским шагом человечества к этой цели. Еще одной задачей молекулярной наномедицины является оценка возможного токсического воздействия на организм человека наночастиц или установление его отсутствия. Важно также решить этические проблемы, которые появятся в ходе развития наномедицины. Возможные медицинские достижения, которые станут доступными с помощью нанотехнологии, простираются от диагностики до терапии.

7.1. Диагностика

За последние десятилетия визуализация (возможность с помощью приборов видеть изменения органов и тканей) стала решающим инструментом в постановке диагноза болезни. Магнитный резонанс и компьютерная томография – превосходные методы, но нанотехнология обещает создать чувствительные и чрезвы-

чайно точные инструменты для диагностики с возможностями, находящимися далеко за пределами современного оборудования. Основная цель такой диагностики состоит в том, чтобы позволить врачам идентифицировать болезнь как можно раньше. Ожидается, что нанотехнология сделает возможным постановку диагноза на клеточном и даже субклеточном (органоидном) уровне.

Сегодня стало возможным применение в визуализации *квантовых точек*. В последние годы обнаружено, что эти нанокристаллы позволяют исследователям изучить процессы в клетке на уровне отдельной молекулы. Это может значительно улучшить качество постановки диагноза и лечение раковых образований. Флуоресцентные полупроводниковые квантовые точки чрезвычайно полезны для визуализации клетки с высокой разрешающей способностью.

На рисунке 54 приведена фотография темнопольного изображения нативных (не подвергавшихся никакому воздействию) эритроцитов человека (рис. 54 а) и изображение тех же самых клеток

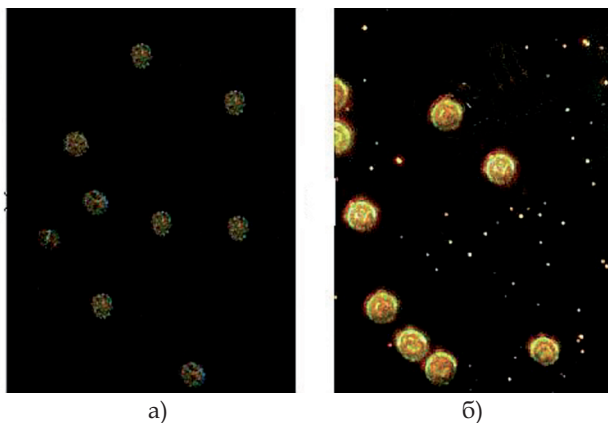


Рис. 54. Визуализация эритроцитов с помощью квантовых точек: а – темнопольное изображение нативных эритроцитов человека; б – изображение тех же самых клеток после декорирования их золотыми наноболочками (<http://www.nanojournal.ru>)

после декорирования их золотыми наноболочками (рис. 54 б). Очевиден разительный контраст в качестве изображения.

Таким образом, квантовые точки могли бы совершить революцию в медицине, но, к сожалению, в большинстве своем они токсичны. Однако защитные покрытия для квантовых точек могут устранить этот недостаток.

Доказано, что квантовые точки достаточно биосовместимы (не оказывают негативного влияния на клетки). Кроме того, установлено, что при клеточном делении эти частицы переходят в обе родственные клетки, таким образом потери метки не происходит. Использование меток может быть дополнено применением магнитных наночастиц для доставки лекарств и их введения с помощью магнитного поля в пораженные ткани. Каждый тип наночастиц обладает своими особенностями: полупроводники хороши как флуоресцентные метки, а металлы и их оксиды – как магнитные.

Учеными были получены уникальные флуоресцентные квантовые точки, причем разного цвета. Эти точки дают намного более мощный отблеск света, чем традиционные красители, и обладают особым биоинертным (не оказывающим влияния на биологические объекты) покрытием, которое, с одной стороны, защищает сами квантовые точки от действия ферментов и других биологических молекул организма, а с другой – не дает возможность токсичным веществам попасть в организм, что очень важно для диагностики заболеваний. Активно развиваются работы по применению различных типов квантовых точек в качестве меток для клеток, тканей, бактерий и вирусов, хотя в некоторых случаях (например, квантовые точки CdSe) отмечена их токсичность.

Большинство людей считает, что перекись водорода – это только дезинфицирующее средство из домашней аптечки. Но с помощью наночастиц она может служить индикатором болезней в организме.

Созданы наночастицы, способные обнаружить и определить

количество перекиси водорода в организме животных. Эти наночастицы в будущем могут использоваться как простой, универсальный диагностический инструмент для обнаружения самых ранних стадий любой болезни, которая приводит к хроническому воспалению: от рака и болезни Альцгеймера до болезней сердца и артрита.

Считается, что клетки на ранних стадиях большинства болезней производят перекись водорода. Синтезированные наночастицы могут стать ключом к лучшему пониманию роли перекиси водорода в течении многих болезней и сыграть важную диагностическую роль. Такие наночастицы невероятно чувствительны и позволяют обнаружить наномолярные концентрации перекиси водорода. Это особенно важно, потому что медики пока не имеют точных данных о том, какое же количество перекиси водорода присутствует при различных болезнях.

Наночастицы можно будет вводить иглой в определенную область тела (например, сердце). Если наночастица столкнется с молекулой перекиси водорода, она будет излучать свет. Если доктор увидит значительное свечение в исследуемой области, то он будет знать, что это ранние признаки болезни.

Наночастицы проникают глубоко в ткани и испускают свет на большой длине волны, что делает их чувствительными индикаторами перекиси водорода, произведенной при любом воспалении.

Оболочка наночастиц сделана из полимера эфира пероксала, содержащим является флуоресцентная краска (пентацен) (рис. 55). Когда наночастица сталкивается с перекисью водорода, краска переходит в возбужденное состояние и испускает фотоны (свет), которые могут быть обнаружены простым детектором. Полимерная оболочка позволяет изолировать реагирующие вещества (пентацен и перекись) в естественных условиях, но при этом расположить их всего в нескольких нанометрах друг от друга.

Шведскими учеными создан новый тип внутриклеточного наносенсора, который измеряет уровень клеточного pH (пока-

затель кислотности среды). В здоровых клетках этот показатель должен быть близок к значению, характерному для нейтральных растворов, и равному 7. Если рН сдвинут в кислую (ниже 7) или щелочную (для клеток, как правило, выше 7,5), это свидетельствует о нарушении нормального состояния клетки. Внутриклеточный сенсор поможет быстро определить, здорова клетка или нет.

В роли наносенсора выступают нанощтыри из оксида цинка (ZnO), чувствительные настолько, что могут определять отдельные химические соединения в разных областях живой клетки (рис. 56).

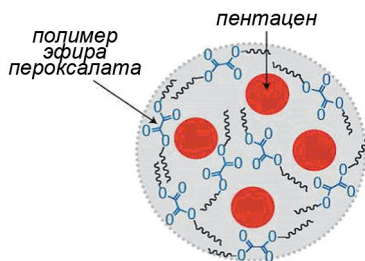


Рис. 55. Схема наночастицы для обнаружения перекиси водорода (<http://www.nanowerk.com>)

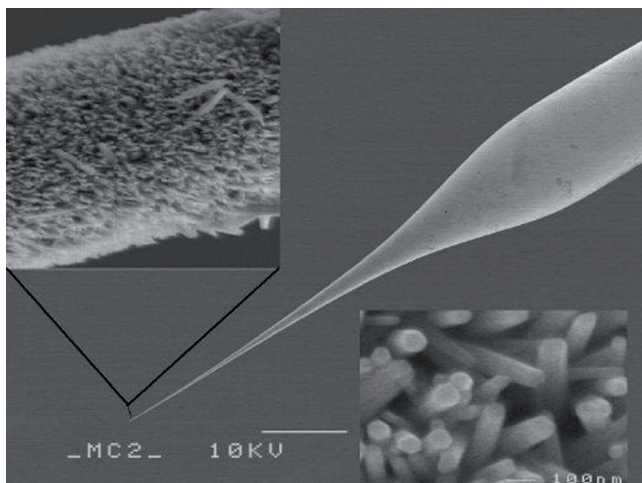


Рис. 56. Наносенсор на основе нанощтырей ZnO (<http://www.nanonewsnet.ru>)

Традиционный биосенсор состоит из основы и нанесенного на ее поверхность ряда биологических маркеров, реагирующих на различные вещества. В данном случае вместо сложной составной системы один кристалл из оксида цинка, который работает непосредственно в качестве детектора химических соединений.

Сенсор представляет собой иглу, на конце которой расположен зонд диаметром 1,4 микрона, состоящий из наноштырей ZnO диаметром 80-100 и длиной до 900 нм.

Благодаря небольшому размеру наноштырей, кончик зонда может свободно проникать в живую клетку и измерять уровень pH в реальном времени. Вследствие большого количества отдельных наноштырей зонд имеет высокую чувствительность, что позволяет измерять даже слабый электрохимический потенциал, вызванный присоединением различных биологических молекул к наноштырям на зонде.

Более того, наносенсор достаточно чувствителен для того, чтобы получать сигналы от отдельных органелл, чего ранее было невозможно достичь. Также зонд не делает большие проколы в клеточной мембране, что позволяет сохранить жизнеспособность клетки после измерений.

Квантовые точки широко применяются в диагностических целях. Например, их можно присоединить к биомолекулам типа антител, пептидов, белков или к ДНК. Эти комплексы, в свою очередь, могут быть спроецированы так, чтобы обнаруживать другие молекулы (например, типичные для поверхности раковых клеток).

Применение квантовых точек может существенно расширить диагностические возможности медицины. Можно сконструировать сотни разновидностей квантовых точек, соединяющихся в организме с различными биомолекулами или антигенами, и таким образом находить участки со специфическим сочетанием признаков заболевания. Диагностика заболеваний с помощью квантовых точек основана на отслеживании перемещения внутри человека различных веществ (лекарств, токсинов, крови).

Определив эти движения, можно узнать степень распределения и введения новых препаратов. Кроме того, новые квантовые точки, соединенные с набором биомолекул, будут не только находить и показывать опухоли, но и осуществлять точную адресную доставку новых поколений лекарств.

Экспресс-анализаторы. Многие проекты нанотехнологий только разрабатываются, но есть и те которые являются реальными средствами современной медицины. Например, *экспресс-анализаторы*, называемые еще «лаборатории на чипе». Один чип размером порядка 4×4 см может заменить целый комплекс оборудования, необходимого для анализа ДНК/РНК, установления родства, определения генетически модифицированных организмов, ранней диагностики онкологических заболеваний, количественного определения белков и многого другого. При этом кроха-лаборатория умеет анализировать одновременно до 12 разных образцов, а время анализа, занимавшего раньше недели, сокращается до 15-30 минут.

Примером такого устройства может служить миниатюрный и быстродействующий экспресс-анализатор, созданный учеными Калифорнийского университета, США (рис. 57).

Это устройство размером с мобильный телефон, которое может всего-лишь по одной капле крови выдать ее полноценный анализ и представляет собой биологическую лабораторию на чипе на основе углеродных нанотрубок. Капля крови поступает в смешительный резервуар, в котором она смешивается с антикоагуляторами, препятствующими ее свертыванию, затем – в специальный контейнер, где

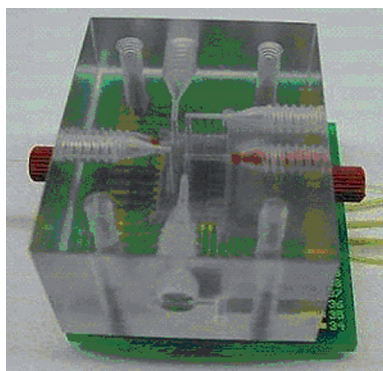


Рис. 57. Экспресс-анализатор
(<http://www.nanonewsnet.ru>)

кровь «разжижается», что позволяет посчитать отдельные клетки. После разбавления крови образец поступает в сепаратор, где клетки отделяются друг от друга по размерам и направляются по отдельным конвейерам далее. Сепарация осуществляется благодаря гидродинамическим свойствам крови как жидкости.

Устройство разрабатывалось в первую очередь для космонавтов. При длительных полетах дает информацию об образце в среднем за две минуты.

Анализатор можно переоборудовать для идентификации разных молекул, вирусов и бактерий, что позволит получить более полную информацию о крови чем та, которую можно получить с помощью традиционного анализа. Можно даже проводить онкологические тесты раннего обнаружения рака, если добавить к счетчикам белковые маркеры раковых клеток.

7.2. Терапия

В области терапии наиболее существенным результатом применения нанотехнологий является решение проблем доставки препаратов и регенерации тканей. Наночастицы позволяют врачам доставлять лекарство точно к месту болезни, увеличивая эффективность и сводя к минимуму побочные эффекты; обеспечивают возможности для контролируемого вывода терапевтических веществ и их метаболитов (продуктов превращения лекарств в ходе естественных процессов обмена веществ в организме); могут использоваться для стимулирования врожденных механизмов иммунитета и регенерации (основное внимание здесь сосредоточено на искусственной активации и управлении взрослыми стволовыми клетками).

Активно проводятся работы по созданию **нанокапсул** и **наносфер** для целенаправленной доставки лекарственных препаратов в организме человека (онкологическая, противогепатитная и анти-ВИЧ-терапия). Лекарства, содержащиеся внутри наночастиц, размер которых в 70 раз меньше, чем красные кровяные

тельца, переносятся с током крови к определенному органу, где происходит пролонгированное (постепенное) выделение препарата. Для достижения эффективности лекарства необходимо, чтобы его молекулы попали к нужным клеткам: антидепрессанты – в мозг, противовоспалительные средства – в места воспалений, противоопухолевые препараты – в опухоль и т.д. Способность молекул вещества поступать в теле пациента туда, где они необходимы, называется **биологической усвояемостью**. Биологическая усвояемость – камень преткновения всей современной фармацевтики.

Сегодня ведутся активные работы по **адресной доставке лекарств**, которые будут точно попадать в цель, не повреждая других органов. Для доставки лекарственных веществ непосредственно в больные органы и ткани могут быть использованы полимерные наноразмерные капсулы. В настоящее время получены нанокapsулы со средним диаметром от 10 до 5000 нм, включающие матрицу из воска или текстильного волокна и активного вещества.

На рис. 58 представлена схема такой капсулы.

Указанная структура позволяет обеспечить стабильное выделение лекарства в течение длительного периода и, если в дендримеры будут встроены миниатюрные датчики, – постоянный контроль состояния пациента, позволяющий регулировать поступление лекарства.

Обычная бактерия обладает естественной способностью проникать в живые клетки и может работать в качестве «транспортного средства» по доставке лекарств, что открывает новые возможности в области генной терапии. Наночастицы размером от 40 до

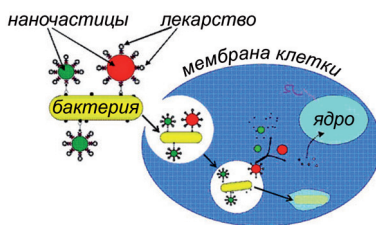


Рис. 58. Доставка наночастиц с лекарствами или фрагментами ДНК (генами) с помощью бактерии для лечения клеток (<http://kbogdanov1.narod.ru>)

200 нм прикрепляют на поверхность бактерии специальными молекулами-линкерами. На одной бактерии можно разместить до нескольких сотен наночастиц, расширив таким образом количество и «типы» грузов, которые нужно доставить.

Одним из направлений развития нанохимии является **криохимия**. Криохимические методы открывают новые возможности для получения и производства лекарственных препаратов. Биофармацевтическая и терапевтическая активность лекарств зависит от их полиморфной модификации, молекулярной организации, структурной упорядоченности, размера и формы частиц. В настоящее время нанохимия занимается получением структурно-модифицированных (видоизмененных) лекарственных средств. При исследовании различных органических соединений установлено, что в низкотемпературных конденсатах формируются особые неравновесные состояния, на основе которых предложены новые способы производства лекарственных препаратов. Низкие температуры (криомодификация лекарств) позволяют обойтись без использования растворителей и исключают загрязнение окружающей среды.

Фуллерены, нанотрубки, наносферы и другие наночастицы способны повышать качество имплантантов – биосовместимость, механическую прочность, срок службы (например, для искусственных клапанов сердца).

Наноматериалы оказались перспективными и для зубоврачебной практики. Наночастицы оксидов металлов с амфотерными свойствами (титана, олова, тантала, ниобия и индия), содержащие дополнительно фосфор-, сера- или кремний-функциональные группы при сополимеризации с акрилатными или метакрилатными мономерами образуют нанокомпозиты, которые полимеризуются уже при комнатной температуре с образованием очень прочных твердых материалов.

Широкое применение в медицинской практике находят наночастицы благородных металлов, в частности серебра и золота (рис. 59). Свойства наночастиц серебра уникальны, для них харак-

терна феноменальная бактерицидная и противовирусная активность.

В отличие от антибиотиков, убивающих не только вредоносные вирусы, но и пораженные ими клетки, действие наночастиц очень избирательно: они действуют только на вирусы, клетка при этом не повреждается.

Это объясняется тем, что оболочка микроорганизмов состоит из особых белков, кото-

рые при поражении наночастицами серебра перестают снабжать бактерию кислородом, поэтому микроорганизм больше не может окислять глюкозу и гибнет, оставшись без источника энергии. Вирусы вообще не имеют никакой оболочки, поэтому погибают сразу. Клетки же человека и животных имеют более «высокотехнологичные» стенки, и наночастицы им не страшны.

Серебряные наночастицы – не единственные наноматериалы, пригодные для борьбы с бактериями. Недавно был создан нанокатализатор, который производит углеродные нанотрубки одинакового размера и заставляет их собираться в структуру, напоминающую ковер. При добавлении к «ковру» различных биологических агентов он меняет свой цвет – от красного до желтого. Самым удивительным оказалось то, что этим «наноковром» можно убивать различные микроорганизмы. В эксперименте на бактериях отдельные нанотрубки «ковра» проткнули их клеточные мембраны, чем вызвали гибель микроорганизмов.

«Наноковер» может быть использован в качестве биологического детектора либо бактерицидной поверхности для применения в терапии, а также в фильтрах для очистки воды и воздуха.

Нанокристаллические оксиды, в частности оксид магния,

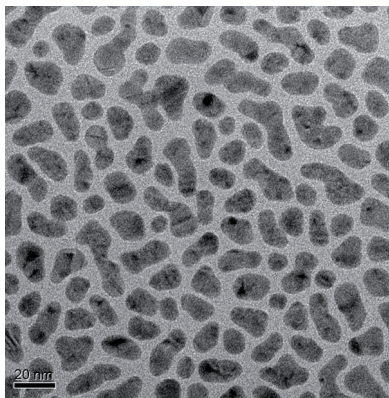


Рис. 59. Наночастицы серебра на подложке (<http://www.uni-u.ru>)

также были использованы для уничтожения различных бактерий, вирусов, токсинов, при применении хлорированных аддуктов. Механизм взаимодействия и гибели биологически активных частиц при реакции с системой наноразмерный оксид-хлор нуждается в дальнейших исследованиях, которые представляют интерес для борьбы с биологическим оружием и различными биотоксикологическими заболеваниями.

7.3. Нанотехнологии в борьбе с онкологическими заболеваниями

Проблема избавления человечества от патологического страха, вызываемого диагнозом «рак», является одной из важнейших для современной медицины. Для этого необходимо добиться ранней диагностики заболевания и разработать безопасные методы терапии. К сожалению, пока эти проблемы решаются недостаточно быстрыми темпами. Идеальных средств борьбы с раком пока не создано. Лучевая терапия, убивая раковые клетки, повреждает и эпителиальный слой, вызывая целый ряд побочных эффектов, таких как выпадение волос. Химиотерапия наносит сильный удар по почкам, сердцу, печени и может стать причиной частичной потери слуха и язвенной болезни органов пищеварения. Многие проблемы позволяют решить нанотехнологии.

В настоящее время методы использования наночастиц в диагностике и лечении опухолей стремительно приближаются к внедрению в клиническую практику. Биомедицинское направление нанохимии предполагает разработку способов воздействия на клетки биологических тканей наноманипуляторами, а также методов создания наносистем непосредственно в биологических тканях.

Лабораторные эксперименты показали, что процедуру ввода в полимерное тело реагентов, при взаимодействии которых формируются наночастицы гетита или гидроксипатита, можно организовать таким образом, чтобы возникшие в объеме тела на-

ночастицы почти не влияли на структуру полимера. Если после образования наночастиц на тело наложить акустическое поле, то оно нагреется до 43 °С в течение времени, за которое тело без наночастиц почти не изменит температуру. Это позволило предположить, что если найти вещества, наночастицы которых могут формироваться в раковых клетках со значительно большей вероятностью, чем здоровые ткани, то раковые клетки можно будет селективно нагреть и «убить». И такие вещества были найдены. Были получены интересные результаты действия одного из них (терофтала) на развитие раковой опухоли у мышей. Стало очевидным, что сами по себе наночастицы терофтала не влияют на развитие опухоли, а акустическое поле лишь слабо замедляет ее рост. Но если поле наложить после образования наночастиц терофтала, причем всего на 10 минут, объем опухоли в течение недели уменьшится на 80%. Эти факты подчеркивают перспективность изучения эволюции наносистем в биологических средах.

Пресс-конференция «Достижения нанотехнологии в диагностике и лечении рака», проводившаяся в рамках международной конференции «Молекулярные мишени и методы терапии рака» с 14 по 18 ноября 2007 года в Пенсильвании, США, была полностью посвящена развитию этого нового направления в медицине. Ниже изложены наиболее перспективные разработки в этой области.

Однослойные углеродные нанотрубки с адсорбированными антителами для обнаружения клеток рака. Антитела, своего рода управляемые снаряды, специфичные к рецептору инсулиноподобного фактора роста I (IGF1R) – особому белку на поверхности большинства злокачественных клеток), – находят эти клетки и связываются с ними. При помещении образующегося комплекса между электродами происходит изменение его электропроводимости, причем оно прямо пропорционально количеству рецепторов на поверхности клеток.

Результаты этих разработок могут лечь в основу метода обнаружения опухолевых клеток в крови, как в случае образования

новой опухоли, так и в случае рецидива опухоли или метастазов, оставшихся после проведенного ранее лечения. Важным достоинством этого метода является то, что он позволяет определить злокачественность клеток в течение нескольких минут, в отличие от нескольких часов или даже дней, требующихся для применяемых в настоящее время методов.

Иммунонаносферы для избирательной фототермической терапии рака и обнаружения опухолей. Новый подход к лечению рака, основанный на двух приемах, которые безвредны сами по себе, но при совместном использовании губительны для опухолевых клеток.

Используются наносферы, представляющие собой микроскопические силиконовые шарики, покрытые тончайшим слоем золота, а также свет длинноволновой инфракрасной области спектра (рис. 60).

Наносферы нетоксичны и выводятся из организма без каких-либо побочных эффектов, а длинноволновое ИК-излучение, испускаемое лазером, практически не взаимодействует с тканями организма. При введении наносфер экспериментальным животным, больным раком, происходит их накопление в опухоли. Последующее воздействие длинноволнового ИК-света разогревает золотую оболочку частиц, что приводит к гибели опухолевых клеток.

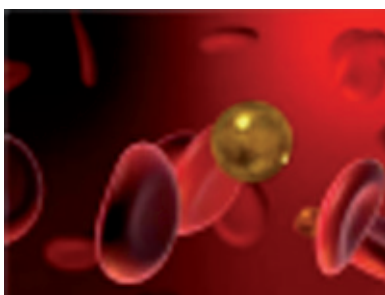


Рис. 60. Силиконовая наносфера, покрытая золотом
(<http://www.old.nanonewsnet.ru>)

Для доставки наночастиц к опухолям были сконструированы «иммунонаносферы» – наносферы, к которым, поверх золотого слоя, прикрепляются антитела, специфичные к опухолевым маркерам и позволяющие обнаружить опухоль в любой части тела.

Лечение рака груди с помощью комбинации люлибе-рина, цитотоксического бел-

ка и наночастиц оксида железа. С учетом большого количества рецепторов к гормону люлиберину на клетках рака молочной железы создали молекулярный комплекс, состоящий из люлиберина, цитотоксического химического препарата Гекат и суперпарамагнитной частицы оксида железа диаметром 10 нм. Комплекс эффективно уничтожает опухолевые клетки лишь в том случае, когда люлиберин и Гекат наносятся на наночастицу по отдельности, а не в виде комплекса, так как для полноценной реакции необходим контакт обоих соединений с клеточной мембраной. Обнаружение опухолевых клеток в организме и связывание с ними происходит за счет наличия на поверхности наночастицы гормона люлиберина. Кроме рака груди, он может быть использован при опухолях толстого кишечника, легких, яичников, а также меланомы.

Опухоль-ориентированные системы доставки. Созданы липосомные (собранные из молекул липидов) наночастицы, которые благодаря антителам, покрывающим их поверхность, способны находить опухоль в любой части организма. Внутри липосом содержится ген p53, кодирующий белок, запускающий апоптоз (процесс самоуничтожения клетки в случае ее генетического повреждения). При связывании антител с рецепторами трансферрина (белка, переносящего ионы железа), в избытке присутствующими на поверхности раковых клеток, содержащее липосом перемещается внутрь клеток, что приводит к их гибели. В более чем 50% случаев злокачественные клетки имеют мутацию в гене p53, являющемся «охранником» генома, так как он обеспечивает избавление от генетически измененных клеток.

Таким образом, нет оснований сомневаться, что в недалеком будущем многие проблемы диагностики и лечения онкологических заболеваний лягут на плечи маленьких, но эффективных наночастиц.

Лечение раковых метастаз. Раковые метастазы традиционно гораздо хуже поддаются лечению, чем первичная опухоль, и, в конечном счете, именно они становятся причиной смерти

большинства пациентов. Поскольку рост метастаз существенно зависит от развития новых кровеносных сосудов (ангиогенеза), антиканцерогенный препарат, направленный на поражение таких сосудов, влияет больше на метастазы, а не на первичную опухоль. Исследователи Гарвардской Медицинской школы сообщают о разработке перорально принимаемого препарата, получившего название лодамин (Lodamin) и являющегося ингибитором ангиогенеза. Этот комплекс также производится на основе наночастиц, улучшающих нацеливание активного ингредиента на пораженные клетки. Оказалось также, что лодамин нетоксичен, что позволяет использовать его для профилактики развития рака у пациентов, находящихся в зоне особого риска. Кроме того, лодамин оказывает положительный эффект при лечении других заболеваний, связанных с аберрантным ростом кровеносных сосудов, например, старческой дегенерации желтого пятна и артритов.

В клинических тестах на мышах лодамин обладал существенным временем жизни в кровотоке, избирательно накапливался в ткани опухоли, блокировал ангиогенез и существенно ингибировал рост первичной опухоли, меланомы и рака легких. При употреблении эффективных доз препарата не наблюдалось заметных побочных явлений. Кроме того, лодамин накапливался в печени, не вызывая ее поражения, препятствуя развитию метастаз в ткани печени и продлевая жизнь подопытных организмов.

Применение фуллерена C_{60} незадолго до облучения или же в течение 30 минут после процедуры позволяет снизить повреждение внутренних органов на 50-60%. Помимо общего воздействия, фуллерен C_{60} успешно защищает от последствий облучения почки и некоторые части нервной системы, а возможность точной настройки лекарства за счет привязки к фуллереновым наночастицам дополнительных молекул позволяет надеяться на создание терапий, нацеленных на защиту строго определенных тканей и органов (рис. 61).

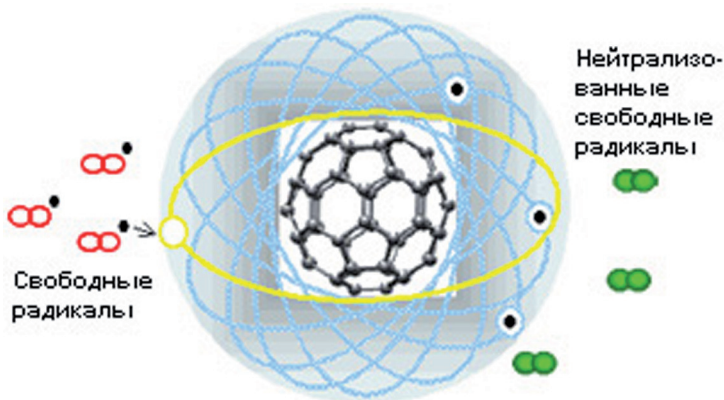


Рис. 61. Схема нейтрализации фуллереном свободных радикалов
(<http://elementy.ru>)

В медицине «золотые наночастицы» – маленькие частицы кремния, покрытые золотом, или золотые частицы, введенные в раковую опухоль, – при воздействии на них лазерного или микроволнового излучения могут находить и уничтожать раковые клетки.

Были проведены успешные тесты на материале рака груди человека. Оболочки наночастиц абсорбируют энергию излучения и затем преобразовывают ее в тепловую энергию.

Для того чтобы наночастица присоединилась только к больным клеткам, эти оболочки имеют маркеры раковых клеток. Нагревая раковые клетки до 50-55 °С, можно разрушить их мембрану, вызывая гибель клетки. Главным преимуществом новой технологии станет лечение раковых опухолей с помощью лазерного излучения, без хирургического вмешательства. По мнению исследователей, новые наночастицы безвредны для здоровых тканей человека. Специалисты уверены, что благодаря им можно будет лечить даже очень маленькие метастазы, которые на сегодняшний день нельзя определить медицинскими методами.

7.4. Нанохимические технологии и охрана окружающей среды

Экологическое направление нанохимии во многом связано с изучением поведения наночастиц в окружающей среде. Как выяснилось, значительная часть веществ окружающей среды перемещается в пространстве в виде наночастиц и их агрегатов. В атмосфере и гидросфере непрерывно образуются природные и техногенные аэрозоли и коллоиды. Они формируются и мигрируют в многофазных природных системах при циклическом изменении свойств среды. Выявление многофазности и циклическости, а также решение задач о миграции конкретных веществ в окружающей среде – основные цели экологического направления. К этому направлению можно отнести также разработку способов очистки воздуха от аэрозолей и воды от коллоидов. Существующие способы обеспечивают очистку в 10^3 - 10^4 раз, а для обезвреживания аварийных выбросов на химических производствах или АЭС нужна очистка в 10^5 - 10^6 раз.

Глубокой очистки от наночастиц пытаются добиться с помощью фильтров, химически связывающих наночастицы, а также путем соосаждения с носителем. Например, установлено, что частицы CsI, которые могут образовываться при авариях на АЭС, можно извлечь из воздуха с помощью хлорида аммония. Если воздух, содержащий наночастицы, смешать с хлороводородом и аммиаком, то в смеси сформируются кристаллы NH_4Cl , которые захватят наночастицы. Кристаллы быстро осядут, что приведет к очистке воздуха от наночастиц.

Для очистки газовых выбросов разрабатываются фильтрующие мембраны из наноструктурированных пористых материалов на основе оксида-гидроксида алюминия или оксида железа с размером наночастиц 10-500 нм. При прохождении воздуха через такую мембрану происходит каталитическое окисление органических примесей, обезвреживание бактерий, вирусов и пестицидов.

Рост темпов добычи нефти наносит непоправимый ущерб экологии. Аварии нефтяных танкеров, содержимое которых покрывает токсичной пленкой огромные площади в Мировом океане, несут катастрофическую опасность для всех биологических видов, обитающих в районе загрязнений (рис. 62). Даже если предотвратить все



Рис. 62. Нефтяная пленка на поверхности воды (<http://www.og.ru>)

аварии, ситуация улучшится ненамного, ведь только ежегодный объем утечки нефти с буровых платформ и из многочисленных скважин оценивается в 100 тыс. т. Между тем всего 100-200 л нефти могут покрыть 1 кв. км поверхности моря пленкой толщиной 0,1 мм, вязкость которой уже через сутки увеличивается настолько, что образуются смолообразные комки. Пока не придумано действенных способов сокращения попадания нефти в моря и океаны, ученые изобретают средства борьбы с уже разлившейся нефтью.

Создано особое «нанополотенце», эффективно очищающее воду от нефти и других углеводородных загрязнений. Оно состоит из специальных нановолокон, абсорбирующих количество нефти, в 20 раз превышающее собственный вес. Нановолокна состоят из множества мельчайших пор, которые по своей структуре напоминают капилляры, что позволяет им впитывать и удерживать жидкость. Водоотталкивающее покрытие не дает воде проникнуть через мембрану, но пропускает гидрофобные маслянистые жидкости, такие как нефть.

При этом технология производства «нанополотенцев» достаточно проста. Они создаются примерно по тому же алгоритму, что и обычная бумага: суспензия из нановолокон высушивается, прессуется и получается тонкое бумажное полотенце. Автор изобретения Франческо Стеллаччи добился того, что новый матери-

ал можно оставить в воде на месяц или два, и он будет оставаться сухим. Но в то же время, если в эту воду попадут загрязняющие вещества, они тут же будут абсорбированы. Если покрыть таким «полотенцем» наиболее рискованные зоны в районе нефтяных вышек, то экологическая безопасность обеспечивается заблаговременно, а не восстанавливается в экстренном порядке уже после разлива нефти.

Контрольные вопросы и задания

1. Что такое наномедицина?
2. «Лаборатория на чипе» – реальность или миф?
3. Каково значение квантовых точек в визуализации клетки?
4. Для чего используют нанокапсулы и наносферы в медицине?
5. Охарактеризуйте криохимические методы, открывающие новые возможности для получения и производства лекарственных препаратов.
6. В чем заключается уникальность свойств наночастиц серебра?
7. Заполните пропуски в следующих предложениях:
 - а) Сегодня можно констатировать появление нового направления медицинской науки –
 - б) Нанокристаллы могут позволить исследователям изучить процессы в клетке на уровне отдельной
 - в) Квантовые точки – удобные клеточные
 - д) Свойства наночастиц серебра уникальны, для них характерна феноменальная ... и ... активность.
8. В чем заключается действие наночастиц терофтала на развитие раковой опухоли?
9. На чем основано применение фуллеренов в борьбе с онкологическими заболеваниями?
10. Заполните пропуски в следующих предложениях:
 - а) Однослойные ... с адсорбированными антителами для обнаружения клеток рака.

б) ... микроскопические силиконовые шарики, покрытые тончайшим слоем золота.

в) Фуллерен C_{60} успешно ... от последствий облучения почки и некоторые части нервной системы.

11. Каковы задачи экологической нанохимии?

12. В каких случаях возможно применение хлорида аммония для очистки воздуха? Напишите уравнение данного процесса.

13. Для чего используется «нанополотенце»? Охарактеризуйте принцип его функционирования.

Глава 8. НАНОХИМИЯ И НАНОБИОТЕХНОЛОГИЯ

8.1. Направление развития нанобиотехнологии

Нанобиотехнология занимается биообъектами и биопроцессами на молекулярном и клеточном уровне и способствует решению многих проблем экологии, медицины, здравоохранения, сельского хозяйства и национальной безопасности. В рамках этой отрасли науки на основе биологических наноструктур создаются нановещества, среди которых особенно интересны примеры образования нановещества в белковых телах.

Современная нанохимия не ограничивается созданием новых видов металлов и кристаллов, а вплотную приближается к решению проблем биотехнологии и биологии. Данное направление включает разработку новых технологий, включающих синтез и применение комбинированных систем, состоящих из наночастиц металлов и биологических молекул (ДНК, пептидов, олигонуклеотидов).

Нанобиотехнологии развиваются в двух принципиально разных направлениях, условно именуемых «сухие нанотехнологии» в механической традиции и «мокрые нанотехнологии» в биологической традиции.

«Сухие нанотехнологии» чаще всего опираются на уже имеющиеся технологии, прежде всего сканирующую микроскопию, которые позволяют перемещать отдельные атомы и молекулы в одной плоскости. Задача укладывания молекул друг на друга с образованием трехмерных структур будет решена в ближайшие годы.

В настоящее время исследователями Гарвардского университета сконструирован первый «нанопинцет», состоящий из 2 электрически управляемых углеродных нанотрубок. С помощью этого механизма удастся манипулировать 300-нанометровыми класте-

рами полистироловых микросфер или извлекать единственный 20-нанометровый полупроводниковый провод из массы аналогичных перепутанных проводов. В ближайшем будущем ученые надеются создать столь малый нанопинцет, чтобы захватывать отдельные крупные молекулы.

8.2. Получение искусственных наноструктур на основе биомолекул

Основное внимание «**мокрых технологий**» обращено на конструирование и модификацию белковых молекул, известных своими способностями к самосборке. В белковых структурах, представляющих собой не что иное как биологические наноструктуры, происходят самые важные биологические реакции, протекающие в живой клетке. Примером белковой наноструктуры может служить пигмент-белковый комплекс реакционного центра фотосинтеза, в котором шесть молекул пигмента (хлорофилла) встроены в белковую матрицу с повторяющейся точностью до десятых долей ангстрема. Эти пигменты осуществляют процесс преобразования солнечной энергии в энергию разделенных зарядов с эффективностью 100% за счет исключительно быстрого переноса электрона между пигментами. Такая эффективность недоступна ни одному из современных технических устройств.

Природные биологические наноструктуры можно выделять, очищать, кристаллизовать и изучать, используя весь арсенал физических и химических методов. Экспериментальные исследования таких наноструктур сопровождаются квантово-физическими расчетами молекулярной динамики и взаимодействия электронов. Полученные таким образом знания о биологических наноструктурах и их устройстве можно использовать при синтезе их химических моделей, необходимых для нанотехнологий.

Способность биологических молекул объединяться в различные нанорхитектурные ансамбли может обеспечивать превра-

щение содержащейся в них информации в физико-химические сигналы. Поэтому выработанные в процессе эволюции принципы создания сложных функциональных систем можно применять для получения новых материалов. Биологические структуры могут быть использованы как поверхностные детекторы для организации связывания больших органических и неорганических блоков.

Вместе с тем надо помнить, что между агрегацией (сборкой) наночастиц биологического происхождения в биологические надструктуры и образованием искусственных атомарных или молекулярных наноагрегатов существует и принципиальное различие. Форма, химическое строение и рельеф поверхности биологических наноблоков (белков, нуклеиновых кислот), как правило, весьма строго определяют размеры и форму биологических надмолекулярных структур, возникающих в результате самосборки, в особенности если она происходит в живом организме (*in vivo*). В небиологической материи эти определяющие факторы выражены гораздо слабее, и их значение может колебаться в широких пределах.

Живые системы используют множество молекулярных машин, таких как молекулярные моторы (биомолекулы, регулирующие функционирование других биомолекул). Поэтому логично попытаться приспособить к нашим потребностям уже имеющиеся в природе механизмы, используя их для приведения в движение крошечных насосов, рычагов, зажимов. Концепцию «мокрых нанороботов» иногда именуют микробиороботами.

Американским исследователям, избравшим «подход самосборки», удалось синтезировать комплементарные нити ДНК, которые самоорганизуются в сложные структуры желаемой конфигурации.

Используя аналогичный подход, ученые генетически модифицировали природный биомотор, в естественных условиях встречающийся в ферменте аденозинтрифосфатазе. В результате был изготовлен первый гибридный наномотор с небио-

логическими элементами из 100-нанометровых полос азотистого кремния (рис. 63). Подобно микроскопическому пропеллеру, он вращается со скоростью 200 оборотов в минуту.

Как показывают предварительные оценки, механические системы смогут обеспечить более высокие скорости работы и большую эффективность управления нанороботом, нежели системы биологические. Однако важным преимуществом последних является то, что зачастую их функциональные компоненты можно частично или целиком брать из уже имеющихся естественных живых систем, тем самым существенно сокращая время разработки.

Производство нанороботов сегодня затруднено по двум причинам: недостаточная разрешающая способность современных приборов и сложность проектирования схмотехнических решений. Эти проблемы возможно решить только при помощи самих нанотехнологий, т.е. для массовой сборки нанороботов нужны нанороботы, так как только они по своему предназначению могут предоставить необходимый инструментарий. На сегодняшний день разработки в этом направлении возможны лишь теоретически. Однако уже существуют макроскопические роботы, способные собрать себе подобного, а затем запрограммировать его.

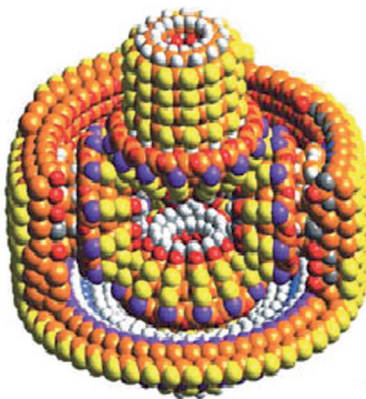


Рис. 63. Наномотор с небιологическими элементами из 100-нанометровых полос азотистого кремния (<http://ru.wikipedia.org>)

8.3. Генная инженерия

Генная инженерия является очень важным разделом и практическим инструментом биотехнологии. Она осуществляет создание искусственных генетических программ, с помощью которых вне организма (*in vitro*) конструируются молекулы генов с последующим их введением в живой организм. Синтез генов первоначально осуществляли химическим путем, соединяя отдельные дезоксирибонуклеотиды с помощью фосфодиэфирной связи, характерной и для природных полидезоксирибонуклеотидов. В настоящее время существует целый ряд методов получения генов вне организма, основанных на химическом или биохимическом (с помощью ферментов) выделении генов, определении их структуры (секвенировании) и конструировании нужного генетического материала (рекомбинантной ДНК). Такие рекомбинантные ДНК встраивают в геном (ДНК) клеток-реципиентов, которые будут осуществлять синтез новых для них белков согласно введенной генетической информации. Таким путем получают ферменты, гормоны, интерфероны, антибиотики и другие белки для применения в медицине, животноводстве и растениеводстве.

Новые возможности для генной инженерии может открыть применение методов нанотехнологии и в первую очередь нанохимии. В настоящее время осуществляется разработка таких методов.

8.4. Методы введения биоматериалов в живые клетки

Традиционные методы введения рекомбинантных ДНК в качестве *векторов* (агенты, обеспечивающие проникновение ДНК в реципиентную клетку) используют вирусы, плазмиды (небольшие кольцевые молекулы ДНК бактерий) или космиды (искусственные конструкции на основе плазмид и вирусов). Нанохимия предлагает новый метод введения биоматериалов в живые

клетки, основанный на электрораспылении частиц металла, несущего большой электрический заряд и высокую скорость. Металлические частицы, поверхность которых покрыта генетическим материалом (плазмидами), диспергировали с помощью разработанной аппаратуры, при этом они дезинтегрировались в жидких каплях под влиянием внешнего неоднородного поля. Получаемые при этом фрагменты гена обладали зарядом того же знака, что и частицы металла, и характеризовались высокой концентрацией.

В качестве живых клеток-реципиентов были использованы клетки фибробластов обезьян, а в качестве биоматериалов – меченные флуоресцирующим белком суспензии плазмид, а также плазмид, нанесенных на наночастицы золота размером 5-10 нм. Суспензия наночастицы плазмид проникает в клетку. Особенно важно, что при этом в клетку проникает и внедряется в ее ДНК также суспензия плазмид, не содержащая золота, что значительно снижает расход ценного металла.

Данный пример наглядно показывает, что достигнутые в последние годы успехи генетических подходов не только в изучении структуры нуклеиновых кислот и белков, но и в направленном изменении их функциональных свойств, ставят на повестку дня создание и эффективное производство на базе биологических макромолекул дешевых высокоорганизованных наноструктур с заранее заданными свойствами и функциями.

8.5. Моделирование наноструктур с использованием молекул нуклеиновых кислот

Нанохимические технологии на основе нуклеиновых кислот – это направленное создание сложных трехмерных конструкций с регулируемыми свойствами, строительными элементами в которых являются двухцепочечные молекулы ДНК, предоставленные нам самой природой и обладающие уникальной структурой, физическими и химическими свойствами.

Очевидно, что создание подобных структур возможно только при высокоразвитой биотехнологической промышленности, которая обеспечит наличие синтетических молекул ДНК с известными свойствами, систем ферментативного расщепления, сшивания молекул ДНК, выбора, молекулы для сшивки и т. д.

Российские ученые предлагают использовать готовую молекулу ДНК и создавать на ее основе пространственную упорядоченную структуру, в которой содержится ряд молекул ДНК, упорядоченных спонтанно относительно определенных слоев. В силу физических свойств молекул ДНК такая система закручивается, образуя так называемый холестерический жидкий кристалл. Задача заключается в том, чтобы внутрь жидкого кристалла внести управляемый элемент. Осуществить ее можно, построив между молекулами ДНК плоский мост из комбинации молекул антибиотиков и ионов меди. Расстояние между молекулами может регулироваться. Важную роль в этой структуре играет комбинация из ионов меди, окруженных 4 атомами кислорода. У такой комбинации существуют специфические ферромагнитные свойства. Если такую конструкцию удастся создать, то все ее нанопараметры будут регулируемы и контролируемы. В результате реализации описанного подхода должны возникнуть структуры, состоящие из слоев молекул ДНК. В результате ранее жидкие кристаллы молекул ДНК становятся твердыми, трехмерными, но при этом сохраняются их аномальные оптические свойства. Возникают структуры с иными физическими свойствами по сравнению с исходными, ими можно будет управлять при помощи различных факторов. В частности, можно встраивать разные ионометаллы, антибиотики, причем процесс встраивания поддается регулированию.

Поскольку сконструированная система твердая, то ее изображение можно наблюдать в атомно-силовой микроскоп. Они представляют собой слегка вытянутые структуры, имеющие размер порядка 500 нм. В каждой такой частице могут содержаться гигантские концентрации молекул ДНК, антибиотика и ионов металла.

Такие наноструктуры могут применяться как биодатчики для определения соединений взаимодействующих с ДНК, как носители генетической информации, антибиотиков или иных встроенных элементов.

Контрольные вопросы и задания

1. Какова роль нанохимии в развитии нанобиотехнологии?
2. В чем заключается различие «сухих» и «мокрых» нанотехнологий?
3. Приведите пример осуществления «сухих нанотехнологий».
4. Приведите пример осуществления «мокрых нанотехнологий».
5. Почему сейчас затруднено производство нанороботов?
6. На чем основаны методы введения биоматериалов в живые клетки?
7. В чем заключается американский подход к созданию сложных наноструктур на основе ДНК?
8. Что предлагают российские ученые для создания наноструктур на основе ДНК?
9. Перечислите возможные области применения наноструктур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Передовые технологии и материалы всегда играли значимую роль в истории цивилизации, выполняя не только производственные, но и социальные функции. Достаточно вспомнить, как сильно отличались каменный и бронзовый века, век пара и век электричества, атомной энергии и компьютеров. По мнению многих экспертов, XXI век будет веком нанонауки и нанотехнологий, которые и определят его лицо. Воздействие нанотехнологий на жизнь обещает приобрести всеобщий характер, изменить экономику и затронуть все стороны бытия.

Наноэнергетика сделает мир более чистым в результате разработки новых типов двигателей, топливных элементов и транспортных средств. Сформируется новая экономика, основанная на нанотехнологиях и нанопродуктах, электронно-информационный бизнес уступит лидирующие позиции нанотехнологическому бизнесу. Быстрое развитие нанопромышленности потребует коренной перестройки системы образования на всех уровнях.

Манипуляции с самыми маленькими физическими субстанциями – атомами и молекулами, – по прогнозам специалистов, уже в ближайшем будущем откроют перед цивилизацией беспрецедентные перспективы и станут ключом к жизнеобеспечению человечества во всех сферах его деятельности. Новые технологии могут в корне изменить медицину, энергетику, биотехнологии, электронику и другие отрасли.

Сегодня нанохимия – гармонично развивающаяся область науки, в которой теория и эксперимент сочетаются с планомерным поступлением научной информации в прикладные направления. В настоящее время развитие нанотехнологий и разработка методик создания и изучения нановещества может быть названа одной из важнейших областей науки XXI века. Как говорил еще 30 лет назад знаменитый физик Р.Ф. Фейнман, проникновение в наномир – это бесконечный путь человека, на котором он практически не ограничен материалами, но следует лишь за собственным разумом.

СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ

Аморфное состояние – это конденсированное состояние вещества, главный признак которого – отсутствие атомной или молекулярной решетки.

Биологическая усвояемость – способность молекул вещества поступать в теле пациента туда, где они необходимы.

Биомиметические наноматериалы (биомиметики) – материалы, подражающие биологическим тканям.

Валентность – способность атома образовывать химические связи.

Валентные электроны – электроны, находящиеся на внешней (валентной) оболочке атома и принимающие участие в образовании химической связи.

Ван-дер-ваальсовы силы – все слабые межмолекулярные силы.

Векторы – агенты, обеспечивающие проникновение ДНК в реципиентную клетку.

Водородная связь – связь между атомами водорода и сильно электроотрицательным атомом (O, F, N).

Гель – дисперсная система, характеризующаяся структурой, обладающей механическими свойствами твердых тел.

Графен – слой атомов углерода, соединенных посредством sp^2 -связей в гексагональную двумерную кристаллическую решетку.

Двумерные нанообъекты (2D) – покрытия или пленки толщиной в несколько нанометров на поверхности блочного материала; в этом случае только одно измерение (толщина) нанометровое.

Дендримеры – сильно разветвленные макромолекулы, включающие центральное ядро, промежуточные повторяющиеся единицы и концевые функциональные группы.

Дисперсионные методы – методы получения наночастиц путем измельчения обычного макрообразца.

«Золотые наночастицы» – маленькие частицы кремния, покрытые золотом.

Золь – коллоидный раствор наночастиц.

Интеркаляция – внедрение, вклинивание, появление новых структур и процессов в уже сложившейся системе.

Ионная связь – это химическая связь между противоположно заряженными ионами.

Ионные кластеры – кластеры, состоящие из веществ с ионной кристаллической решеткой.

Квазинульмерные нанообъекты (0D) – это наночастицы (кластеры, коллоиды, нанокристаллы и фуллерены), содержащие от нескольких десятков до нескольких тысяч атомов, сгруппированных в связки или ансамбли в форме клетки; в этом случае все три измерения нанометровые.

Квазиодномерные нанообъекты (1D) – цилиндрические объекты с одним измерением в несколько микрон и двумя нанометровыми.

«Квантовые точки» – наночастицы, способные удерживать электроны и управлять их движением за счет ярко выраженной разности энергии их составных частей.

Кластеры – минимальные строительные «кирпичики» наночастиц.

Ковалентная связь – это химическая связь за счет общей электронной пары.

Композиционные материалы – материалы, состоящие из двух или более фаз с четкой межфазной границей; системы, которые содержат усиливающие элементы с различным отношением длины к сечению, погруженные в полимерную матрицу.

Конденсационные методы – методы «выращивания» наночастиц из отдельных атомов.

Конденсация – это переход вещества из газообразного состояния в конденсированное (твердое или жидкое) вследствие его охлаждения.

Металлическая связь – это химическая связь из положитель-

но заряженных ионов, плотно упакованных в кристаллическую решетку и удерживаемых вместе обобществленными валентными электронами.

Молекулярная наномедицина рассматривает возможности применения макромолекул и наночастиц для диагностики и лечения болезней, а также репарации (восстановления) поврежденных тканей.

Молекулярные кластеры – кластеры, состоящие из молекул.

Наноматериалы – материалы, основные физические характеристики которых определяются свойствами содержащихся в них нанообъектов; кристаллические или аморфные системы с размером частиц или кристаллитов менее 100 нм.

Наносистемы – множество тел, окруженных газовой или жидкой средой, при этом размер систем остается в пределах 0,1-100 нм.

Наносферы – микроскопические силиконовые шарики, покрытые тончайшим слоем золота.

Нанотехнология – это новая междисциплинарная область науки, которая занимается созданием, производством и применением структур, устройств и систем, размеры и формы которых контролируются в нанометровой области.

Нанотрубки – это полые внутри молекулы, состоящие примерно из 1 000 000 атомов углерода и представляющие собой однослойные трубки диаметром около нанометра и длиной в несколько десятков микрон.

Нанохимия – это наука, которая занимается изучением свойств различных наноструктур, а также разработкой новых способов их получения, изучения и модификации.

Наночастицы – это частицы, размеры которых не превышают 100 нм и состоят из 10^6 или меньшего количества атомов.

Объекты нанохимии – тела с такой массой, что их эквивалентный размер (диаметр сферы, объем которой равен объему тела) остается в пределах наноинтервала (0,1-100 нм).

Полимеры – это высокомолекулярные соединения, гигантские молекулы которых построены из множества периодически

повторяющихся элементарных звеньев.

Полупроводник – вещество, удельная электрическая проводимость которого меньше, чем у металлов и больше, чем у диэлектриков.

Проводник – вещество, обладающее высокой удельной проводимостью.

Размерные эффекты в химии – это явление, выражающееся в качественном изменении физико-химических свойств и реакционной способности в зависимости от количества атомов или молекул в частице вещества, происходящее в интервале менее 100 атомно-молекулярных диаметров.

Теплопроводность – один из видов переноса теплоты (энергии теплового движения микрочастиц) от более нагретых частей тела к менее нагретым, приводящий к выравниванию температуры.

Углеродные нанотрубки – протяженные цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров, состоящие из одной или нескольких свернутых в трубку гексагональных графитовых плоскостей (графенов) и заканчивающиеся обычно полусферической головкой.

«Умные» наноматериалы – материалы, активно реагирующие на изменения окружающей среды и изменяющие свои свойства в зависимости от обстоятельств.

Ферромагнитная жидкость – жидкость, способная принимать определенную форму под действием электромагнитного поля.

Фрактальные кластеры – это объекты с разветвленной структурой.

Фуллерены – полые внутри частицы, образованные многогранниками из атомов углерода, связанных ковалентной связью.

Фуллерит – кристалл, образуемый молекулами фуллерена C_{60} .

Химическая связь – это сила, удерживающая вместе определенное количество атомов, ионов, молекул.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Андриевский Р.А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы / Р.А. Андриевский // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2002. Т. XLVI, № 5. С. 50-56.
2. Асеев А.Л. Наноматериалы и нанотехнологии / А.Л. Асеев // Нано- и микросистемная техника. 2005. № 3. С. 2-9.
3. Болтали́на О.В. Прямое фторирование фуллеренов / О.В. Болтали́на, Н.А. Галева // Успехи химии. 2000. Т. 69, № 7. С. 661-674.
4. Болтали́на О.В. Эндоэдральные металлопроизводные и экзоэдральные фторпроизводные фуллеренов / О.В. Болтали́на, Л.Н. Сидоров // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 4. С. 307-329.
5. Генералов М.Б. Криохимическая нанотехнология / М.Б. Генералов. М.: «ИКЦ «Академкнига», 2006. 325 с.
6. Глезер А.М. Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы / А.М. Глезер // Рос. хим. журн. (Журнал Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2002. Т. XLVI, № 5. С. 57-63.
7. Гольдт И. Фуллерены [Электронный ресурс] / И. Гольдт // <http://www.nanometer.ru>
8. Губин С.П. Химия кластеров. Основы классификации и строения / С.П. Губин. М.: Наука, 1987. 262 с.
9. Губин С.П. Что такое наночастица? Тенденции развития нанохимии и нанотехнологии / С.П. Губин // Рос. хим. журн. 2000. Ч. 2, № 6. С. 23-30.
10. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы / А.И. Гусев, А.А. Ремпель. М.: Физматлит, 2000. 224 с.
11. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки / А.В. Елецкий // Успехи физ. наук. 1997. Т. 167, № 9. С. 945-961.
12. Ершов Б.Г. Радиационно-химическое восстановление ионов Pd²⁺ и коагуляция металла в водном растворе / Б.Г. Ершов,

- Н.Л. Сухов, Д.А. Троицкий // Журн. физической химии. 1994. Т. 68, № 5. С. 820-824.
13. Иванов И.П. Углеродные нанотрубки: их свойства и применение [Электронный ресурс] / И.П. Иванов // <http://nature.web.ru>
 14. Ивановский А.Л. Моделирование нанотубулярных форм вещества / А.Л. Ивановский // Успехи химии. 1999. Т. 68, № 2. С. 119-135.
 15. Крылов О.В. Катализ на пороге XXI века. Некоторые прогнозы / О.В. Крылов // Успехи химии. 2000. № 1. С. 53-57.
 16. Литманович О.Е. Температурная устойчивость макромолекулярных экранов, стабилизирующих наночастицы металла, сформированные в растворе полимера / О.Е. Литманович, А.А. Литманович, И.М. Паписов // Высокомолекулярные соединения. 2000. Т. 42, № 4. С. 670-675.
 17. Лучин В.В. Введение в индустрию наносистем / В.В. Лучин // Нано- и микросистемная техника. 2005. № 5. С. 2-10.
 18. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С.П. Губин и др. // Успехи химии. 2005. Т. 74, № 6. С. 539-574.
 19. Марголин В.И. Физические основы микроэлектроники: учебник для студентов высших учебных заведений / В.И. Марголин. М.: Издательский центр «Академия», 2008. 400 с.
 20. Мелихов И.В. Закономерности кристаллизации с образованием нанодисперсных твердых фаз / И.В. Мелихов // Неорганические материалы. 2000. Т. 36, № 3. С. 350-359.
 21. Мелихов И.В. Направления развития нанохимии [Электронный ресурс] / И.В. Мелихов // <http://www.library.mephi.ru>.
 22. Мелихов И.В. Тенденции развития нанохимии / И.В. Мелихов // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2002. Т. XLVI, № 5. С. 7-14.
 23. Москвичев Ю.А. Химия в нашей жизни (продукты органического синтеза и их применение) / Ю.А. Москвичев, В.Ш. Фельдблюм. Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2007. 411 с.

24. Наноматериалы. Нанотехнологии. Наносистемная техника: мировые достижения за 2005 год / под ред. П.П. Мальцева. М.: Техносфера, 2006. 150 с.
25. Нанотехнология в ближайшем десятилетии / под ред. М.К. Роко. М.: Мир, 2002. 292 с.
26. Общая химия: учебник для 11 классов общеобразовательных учреждений с углубленным изучением химии / О.С. Габриелян, И.Г. Остроумов, С.Н. Соловьев, Ф.Н. Маскаев. М.: Просвещение, 2005. 384 с.
27. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы / Ю.И. Петров. М.: Наука, 1986. 366 с.
28. Помогайло А.Д. Наночастицы металлов в полимерах / А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд. М.: Химия, 2000. 627 с.
29. Пустовалов В.К. Нанотехнологии: состояние, проблемы, перспективы [Электронный ресурс] / В.К. Пустовалов // [http:// belisa.org.by.ru](http://belisa.org.by.ru).
30. Раков Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок / Э.Г. Раков // Успехи химии. 2001. Т. 70, С. 934-973.
31. Рыбалкина М.А. Нанотехнологии для всех / М.А. Рыбалкина. М.: Nanotechnology News Network, 2005. 444 с.
32. Сергеев Г.Б. Нанохимия / Г.Б. Сергеев. М.: Книжный дом университет, 2007. 336 с.
33. Синтез при высоком давлении, структура и физические свойства сверх- и ультратвердых фуллеритов / В.Д. Бланк и др. // Физика и техника высоких давлений. 2000. Т. 10, № 4. С. 127-132.
34. Суздаев И.П. Нанокластеры и нанокластерные системы / И.П. Суздаев, П.И. Суздаев // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 3. С. 203-240.
35. Суздаев И.П. Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И.П. Суздаев. М.: КомКнига, 2006. 590 с.
36. Уваров Н.Ф. Размерные эффекты в химии гетерогенных си-

- стем / Н.Ф. Уваров, В.В. Болдырев // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 4. С. 307-329.
37. Чвалун С.Н. Полимерные нанокompозиты [Электронный ресурс] / С.Н. Чвалун // <http://vivovoco.rsl.ru>
 38. Шека Е.Ф. Квантовая нанотехнология и квантовая химия / Е.Ф. Шека // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2002. Т. XLVI, № 5. С. 15-21.
 39. Штыков С.Н. Наноматериалы и нанотехнологии в химических и биохимических сенсорах, возможности и области применения / С.Н. Штыков, Т.Ю. Русанова // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2002. Т. LI, № 2. С. 92-101.
 40. Alivisatos A.P. The use of nanocrystals in biological detection // Nature Biotechnology. 2004. Vol. 22. P. 47-52.
 41. Bimetallic palladium-gold dendrimer encapsulated catalysts / Wilson O.M. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2004. Vol. 126. P. 15583-15591.
 42. Chlorination and bromination of fullerenes. Nucleophilic methoxylation of polychlorofullerenes and their aluminum trichloride catalyzed Friedel-Crafts reaction with aromatics to polyarylfullerenes / G.A. Olah et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1991. Vol. 113. P. 9387-9388.
 43. Diffusion dynamics of glycine receptors revealed by single-quantum dot tracking / M. Dahan et al. // Science. 2003. Vol. 302. P. 442-445.
 44. Hodak J.H. Photophysics and spectroscopy of metal particles / J.H. Hodak, A. Henglein, G.V. Hartland // Pure Appl. Chem. 2000. Vol. 72. P. 189-197.
 45. Klabunde K.J. Ground State Metal Atoms and Clusters in Low Temperature C-H and C-C Activation. Periodic Trends and Unusual Structural Effects, invited paper for Carbon-Hydrogen Activation volume in book series Molecular Structure and Energetics / K.J. Klabunde, G.H. Jeong, A.W. Olsen // Selective Hydrocarbon Activation / J.A. Davies, P.L. Watson, A. Greenburg,

- J.F. Liebman; VCH Publishers. New York, 1990. P. 433-463.
46. Mohamed M.M. Spectroscopic Identification of Adsorbed Intermediates Derived from the CO+H₂O Reaction on Zeolite-Encapsulated Gold Catalysts / M.M. Mohamed, T.M. Salama, M. Ichikawa // J. Colloid and Interface Sci. 2000. Vol. 224. P. 366-371.
 47. Multiplexed Toxin Analysis Using Four Colors of Quantum Dot Fluororeagents / E.R. Goldman et al. // Anal. Chem. 2004. Vol. 76. P. 684-688.
 48. Nam J.-M. Bio-bar-code-based DNA detection with PCR-like sensitivity / J.-M. Nam, S.I. Stoeva, C.A. Mirkin // J. Amer. Chem. Soc. 2004. Vol. 126. P. 5932-5933.
 49. Rao B.K. Design of High-Energetic Materials at the Nanoscale / B.K. Rao, P. Jena // J. Chem. Phys. 1999. Vol. 111. P. 1890-1904.
 50. Ringler P. Self-Assembly of Proteins into Designed Networks / P. Ringler, G.E. Schulz // Science. 2003. Vol. 302. P. 106-109.
 51. Siegel R.W. Nanophase materials, synthesis, structure and properties // Springer series in materials sciences / R.W. Siegel; ed. Fujita F.E. Springer. Verlag, 1994. P. 65-105.
 52. Silver Nanoparticles by PAMAM-Assisted Photochemical Reduction of Ag⁺ / S. Keki et al. // J. Colloid and Interface Sci. 2000. Vol. 229. P. 550-553.
 53. Synthesis, characterization, and structure-selective extraction of 1-3-nm diameter AuAg dendrimer-encapsulated bimetallic nanoparticles / O.M. Wilson et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2005. Vol. 127. P. 1015-1024.

Учебное издание

Коллектив авторов:

*Л.К. Каменек, Г.Т. Брынских, Л.А. Иванова,
Л.А. Михеева, В.М. Каменек, Н.В. Келасьева,
Д.В. Каменек, С.В. Пантелеев, О.Ю. Шроль*

ВВЕДЕНИЕ В НАНОТЕХНОЛОГИИ

Модуль «Химия»
Элективный курс

Под общей редакцией
д.б.н., профессора Л.К. Каменек

Редакторы О.А. Кириченко, Е.Г. Туженкова
Оформление обложки Н.В. Пеньковой
Оформление оригинал-макета М.А. Водениной

Подписано в печать 14.10.2008.

Формат 60x84/16. Гарнитура Book Antigua.

Усл. печ. л. 7,4. Уч.-изд. л. 7,0. Тираж 300 экз.

Заказ №95/

Оригинал-макет подготовлен в Издательском центре
Ульяновского государственного университета
432000, г. Ульяновск, ул. Л. Толстого, 42

Отпечатано в типографии ООО «Колор-Принт»
432063, Россия, г. Ульяновск, ул. Ленина, 75