

# Лекционный курс

«Физические основы  
нанотехнологий и их  
применение в  
нефтегазовой отрасли»

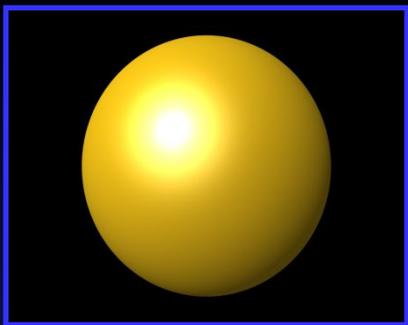


## Часть 1

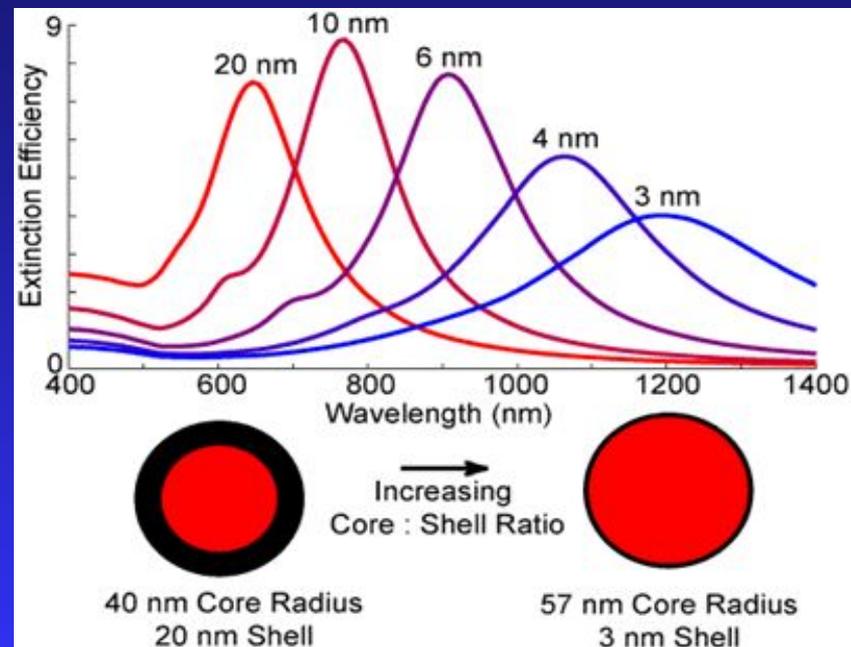
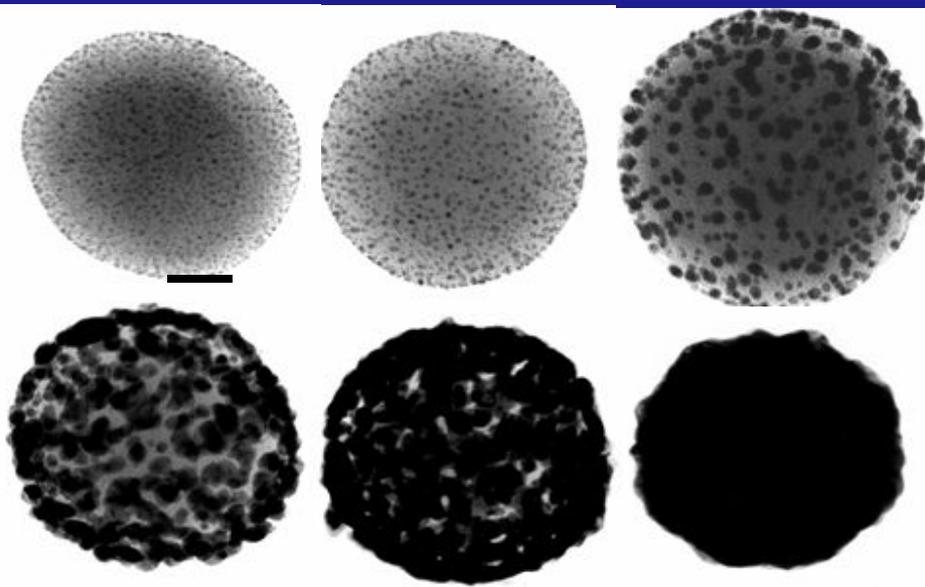
**ДВА ВИДА НАНОТЕХНОЛОГИЙ.  
НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ**

**Тема МЕТОДЫ И ПРОДУКЦИЯ СМХ-НАНОТЕХНОЛОГИЙ  
(«САМОСБОРКИ» МОЛЕКУЛ)**

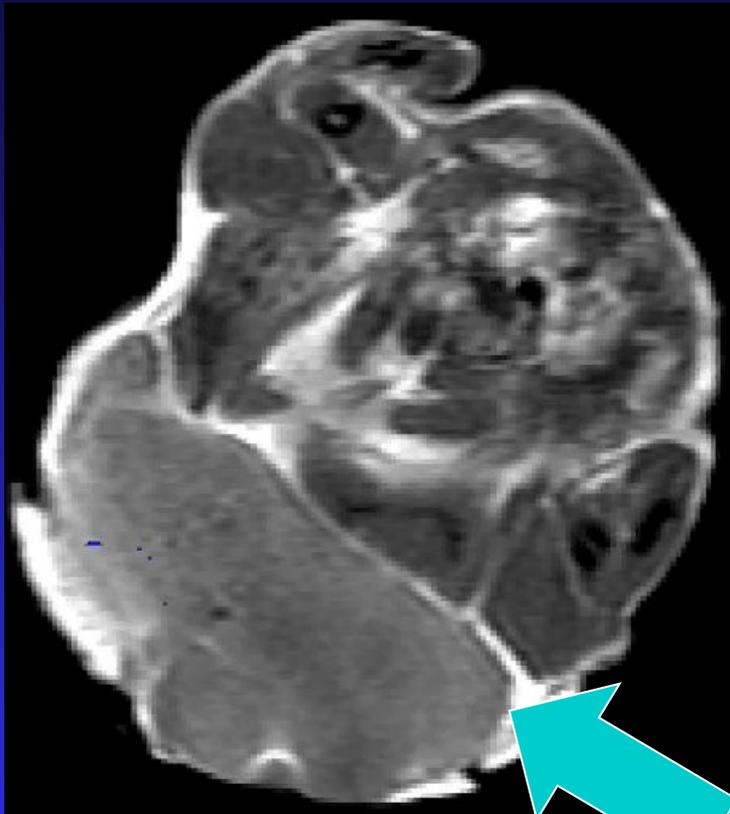
# Наноупаковка лекарств для разрушения опухолей



Под действием ИК света  
оболочка  
наночастиц разрушается



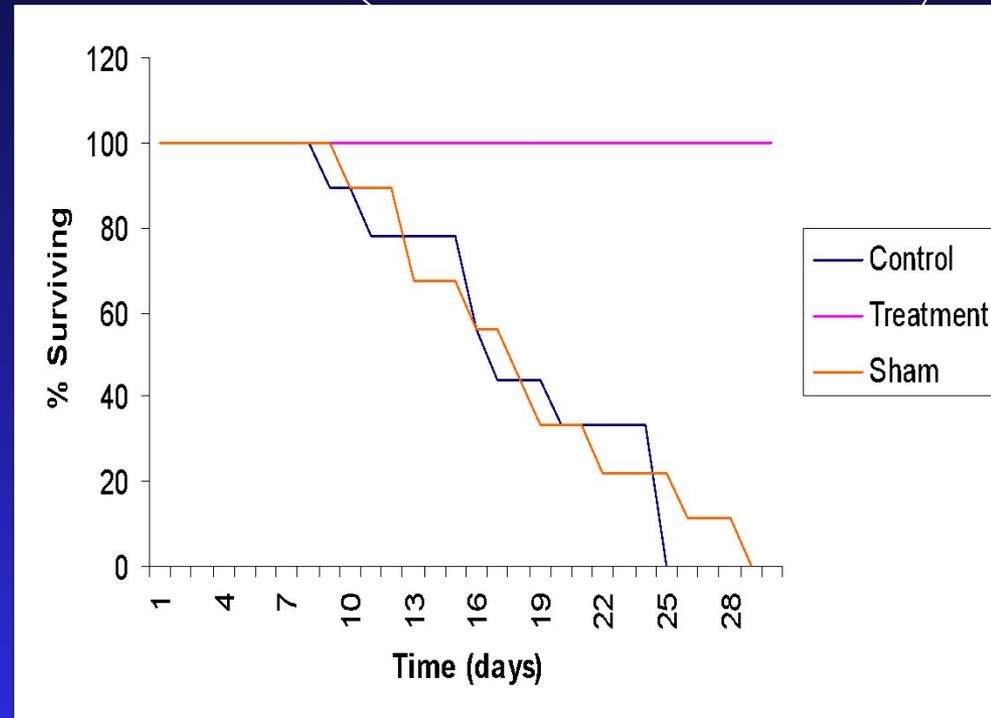
# Нанотерапия злокачественных опухолей мышей



Направление  
луча лазера

% ВЫЖИВАНИЯ

Нанотерапия      Контроль



Дни

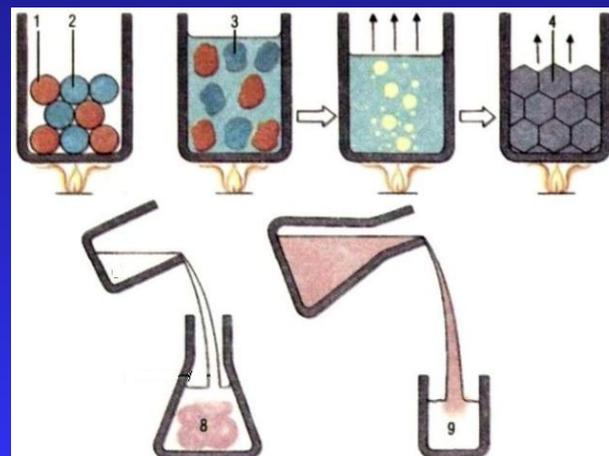
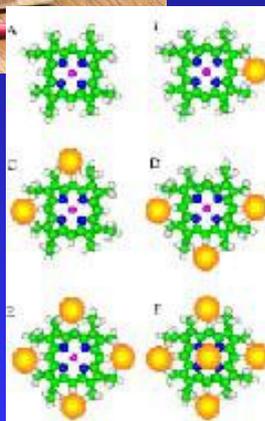
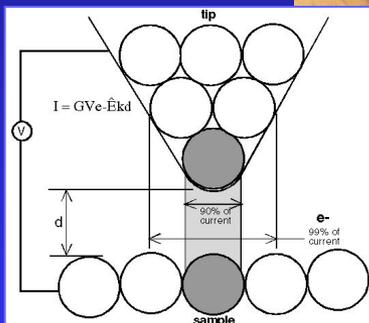
**«НАНОТЕХНОЛОГИИ»**  
**«ОБЫЧНОЙ»**  
**И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ**  
**ХИМИИ**



# «Нанооборудование» и «нанотехнологии»

## Механосинтез

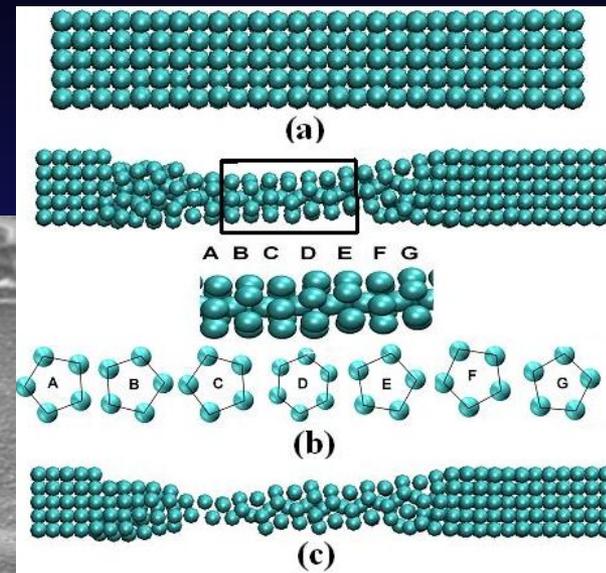
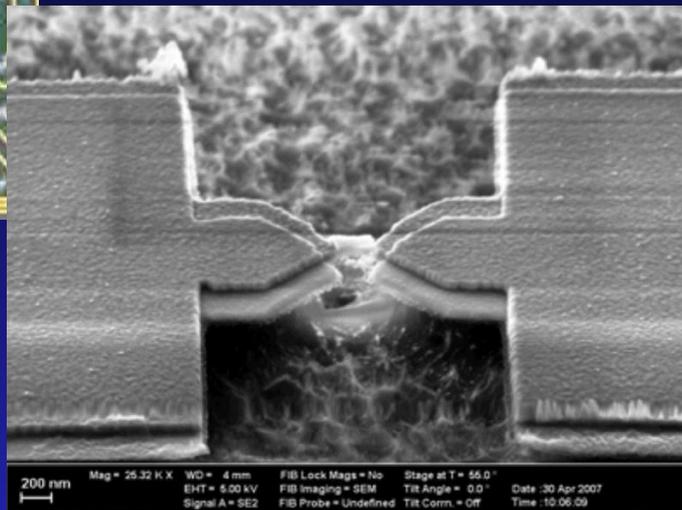
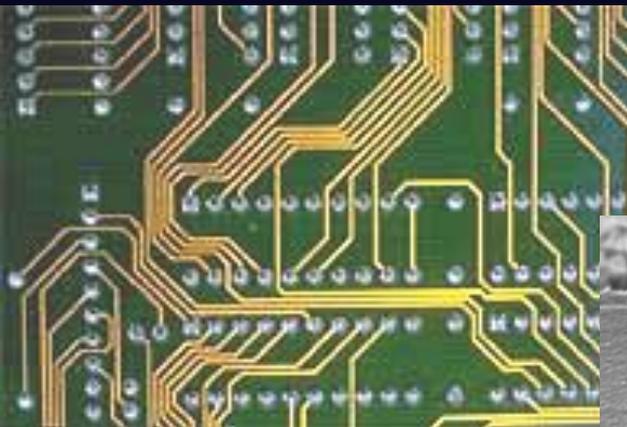
## «Обычная» химия и СМХ





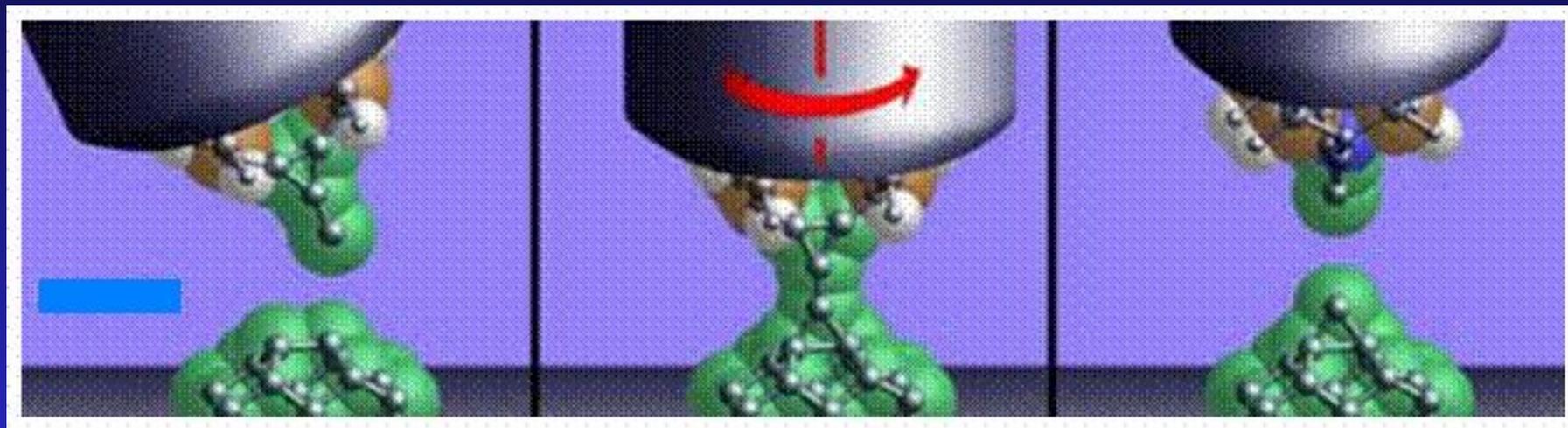
*Сульфид меди* **CuS**.

Встречается в природе в виде ромбических кристаллов минерала **КОВЕЛЛИНА**



Кристаллы сульфида меди **CuS** используют для изготовления многократно программируемых «наномостиков» в логических интегральных микросхемах (ПЛИС).

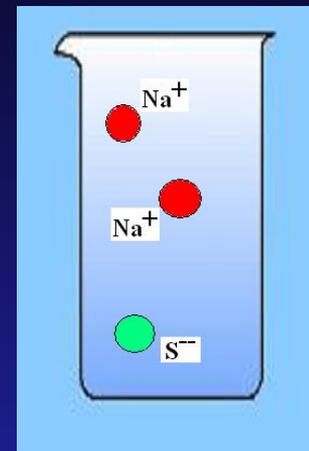
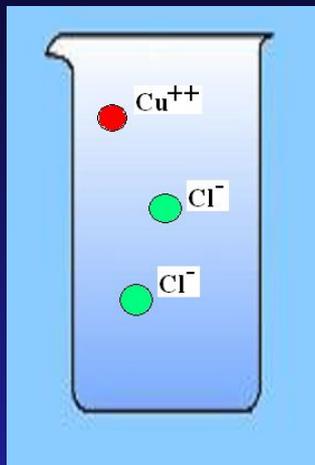
# ГИПОТЕТИЧЕСКАЯ НАНОТЕХНОЛОГИЯ МЕХАНОСИНТЕЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО CuS



Зонд – манипулятор по-одному перемещает базовые «строительные элементы» (атомы меди и серы) медленно формируя отдельные нанокристаллы CuS

# «НАНОТЕХНОЛОГИЯ» ХИМИИ

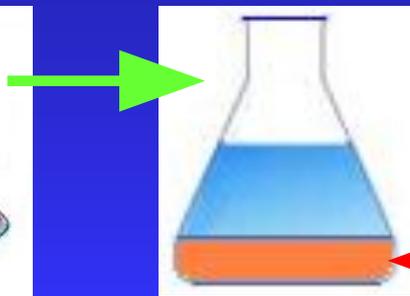
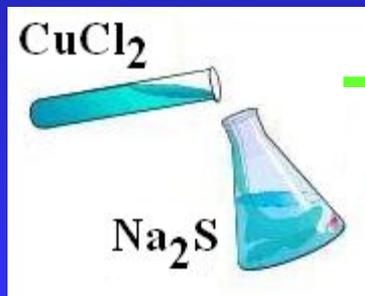
## Заготовка больших количеств базовых «строительных элементов»



Раствор хлорида меди

Раствор сульфида натрия

## Быстрое получение больших количеств молекулярных «наноизделий»



Кристаллы сульфида меди

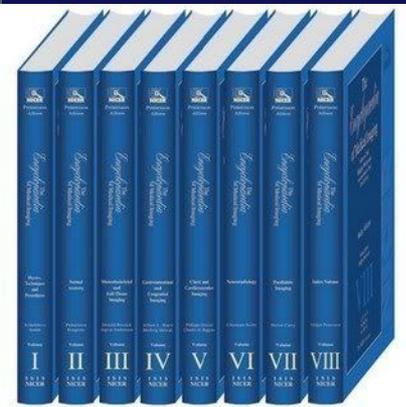
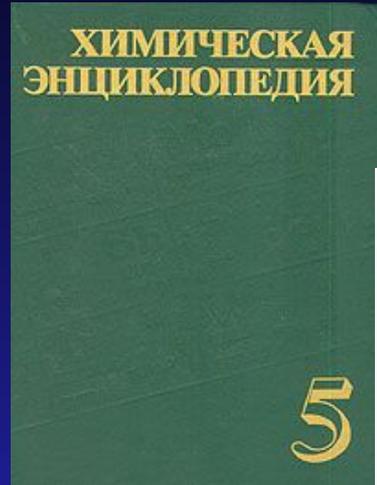
# «ОБЫЧНАЯ» ХИМИЯ СИЛЬНЫХ КОВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

ПЕРИОДЫ	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ															
	A	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	III	IV	V
1	(H)															
2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne								
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar								
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni						
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd						
6	Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt						
7	Fr	Ra	Ac**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt							

Оксиды:  $R_2O$ ,  $RO$ ,  $R_2O_3$ ,  $RO_2$ ,  $RO_3$ ,  $RH_3$ ,  $RH_4$ ,  $RH_5$ ,  $RH_6$ ,  $RH_7$ ,  $RH_8$ ,  $RO_4$

ЛАНТАНОИДЫ: Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu  
АКТИНОИДЫ: Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Fm, Md, No, Lr



Ограниченный набор  
базовых  
«строительных элементов»

Многообразие молекулярных  
«наноизделий»

# СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ХИМИЯ СЛАБЫХ НЕКОВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ



Многообразие базовых  
«строительных элементов»

«Вселенная»  
супрамолекулярных  
«наноизделий»

# НАНОТЕХНОЛОГИИ - 2

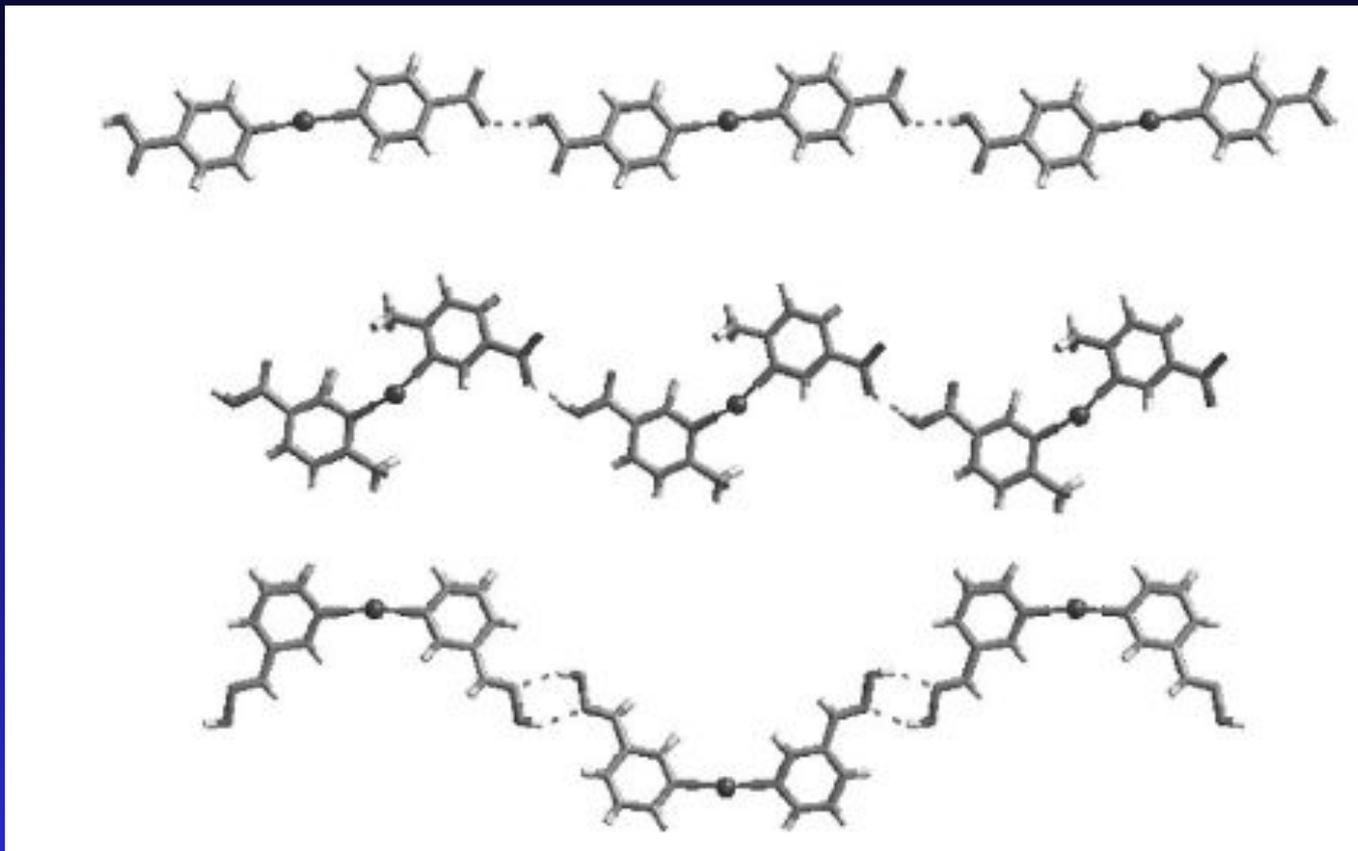
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ХИМИЯ (СМХ)

САМООРГАНИЗАЦИЯ

Супрамолекулярные  
( надмолекулярные )  
«нанопродукты»  
с нековалентными связями

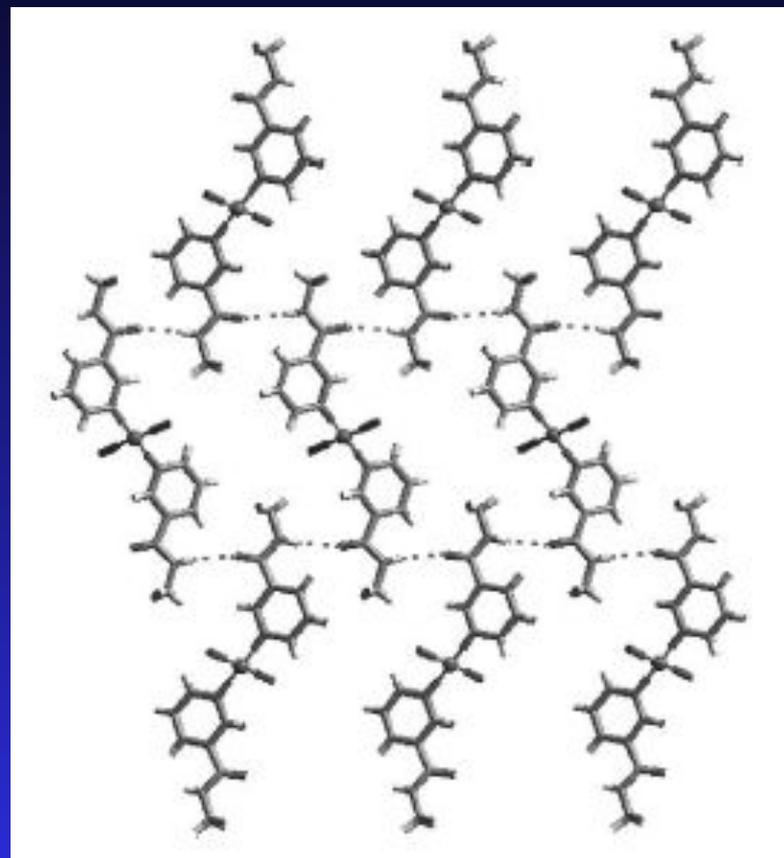
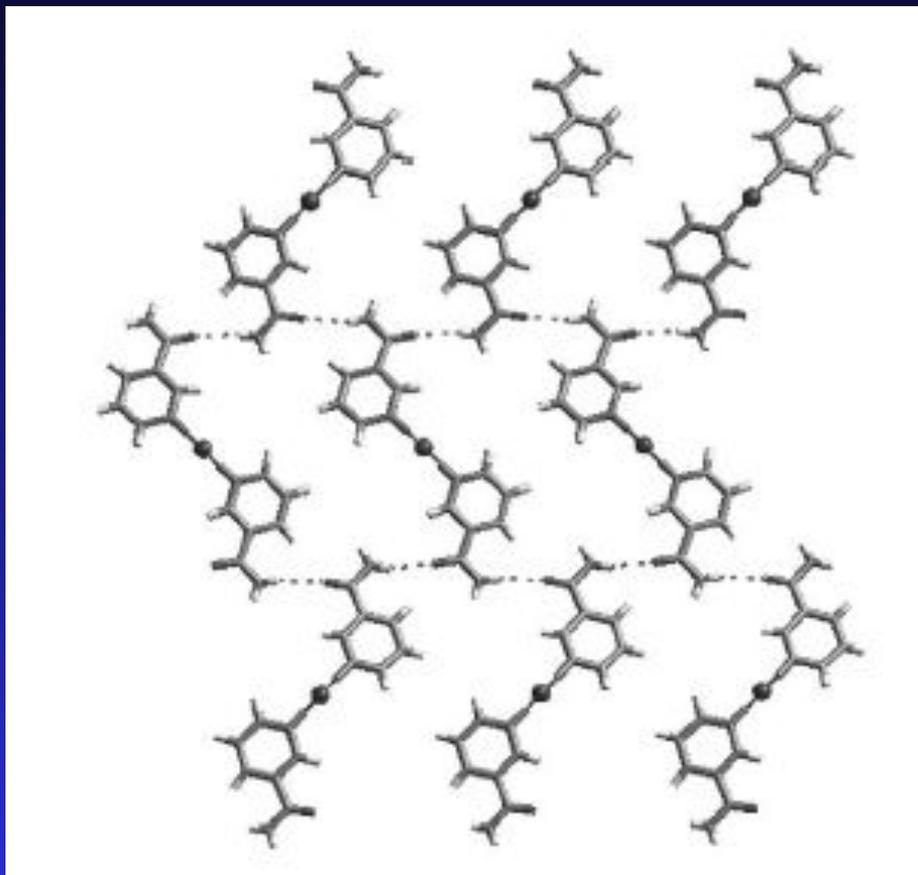
# Одномерные (1D) структуры с водородными связями

*Линейные и зигзагообразные цепочки*



Структуры цепочек определяются геометриями орбиталей атомов металлов и направленным характером водородных связей

# Двумерные (2D) структуры с водородными связями

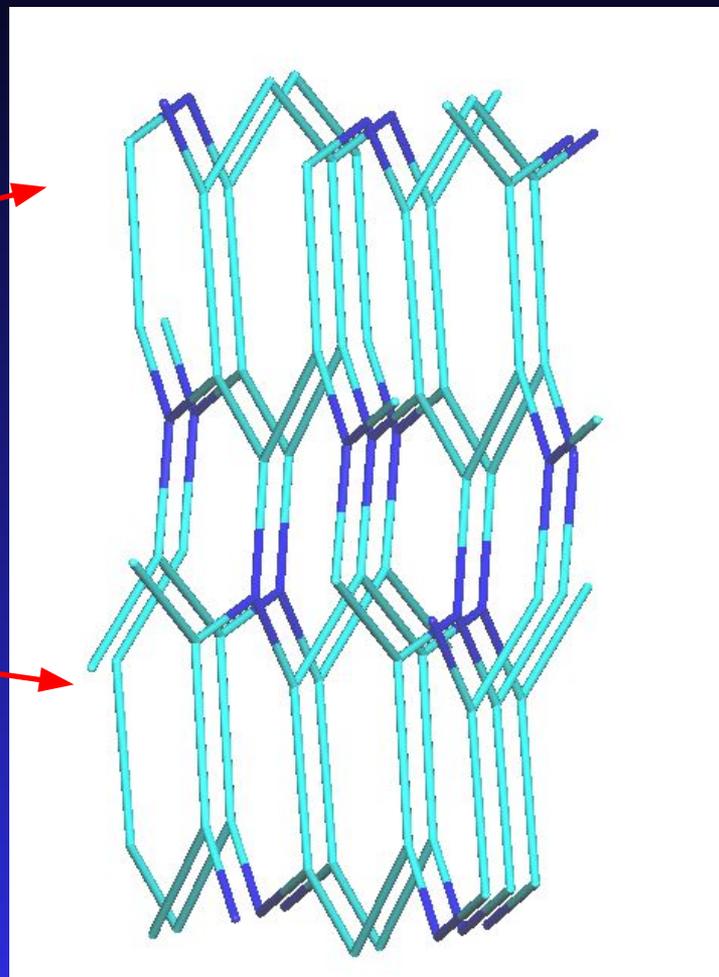
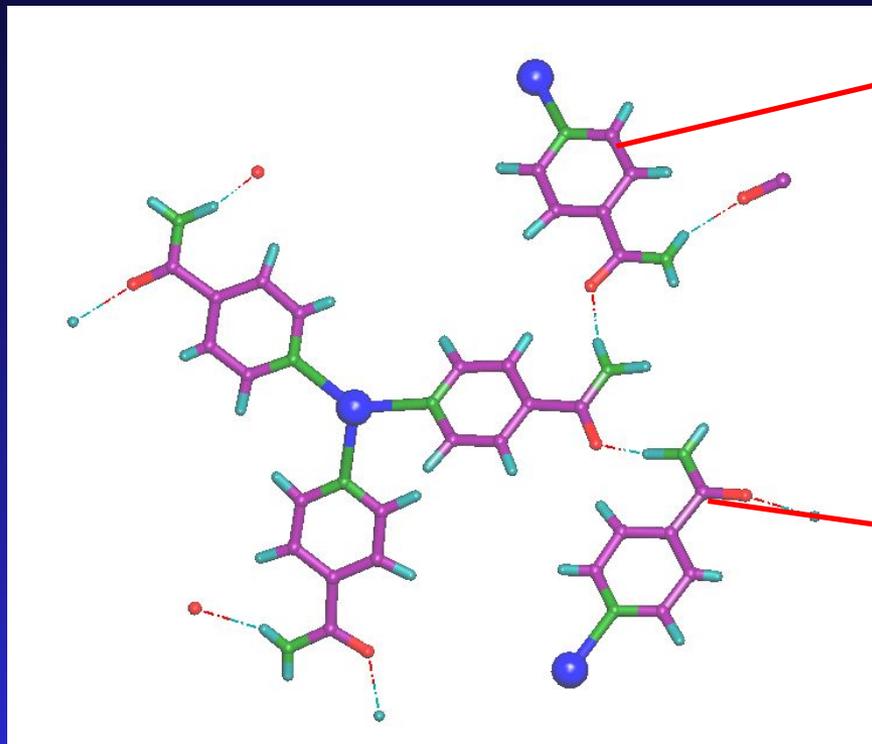


1D



2D

# Трёхмерные (3D) структуры с водородными связями



2D



3D

**СМХ - САМООРГАНИЗАЦИЯ**

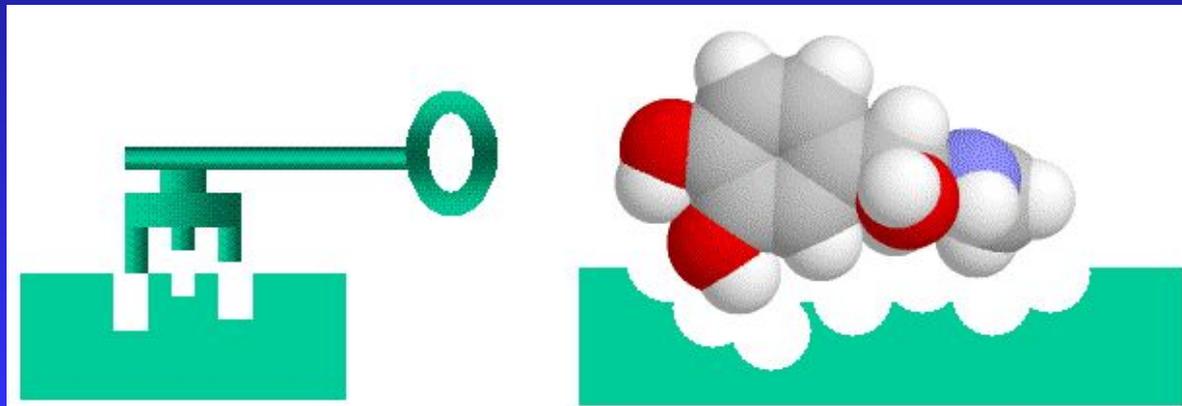
**МОЛЕКУЛЯРНОЕ РАСПОЗНАВАНИЕ**

**СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СТРУКТУРЫ**

**« ХОЗЯИН - ГОСТЬ »**

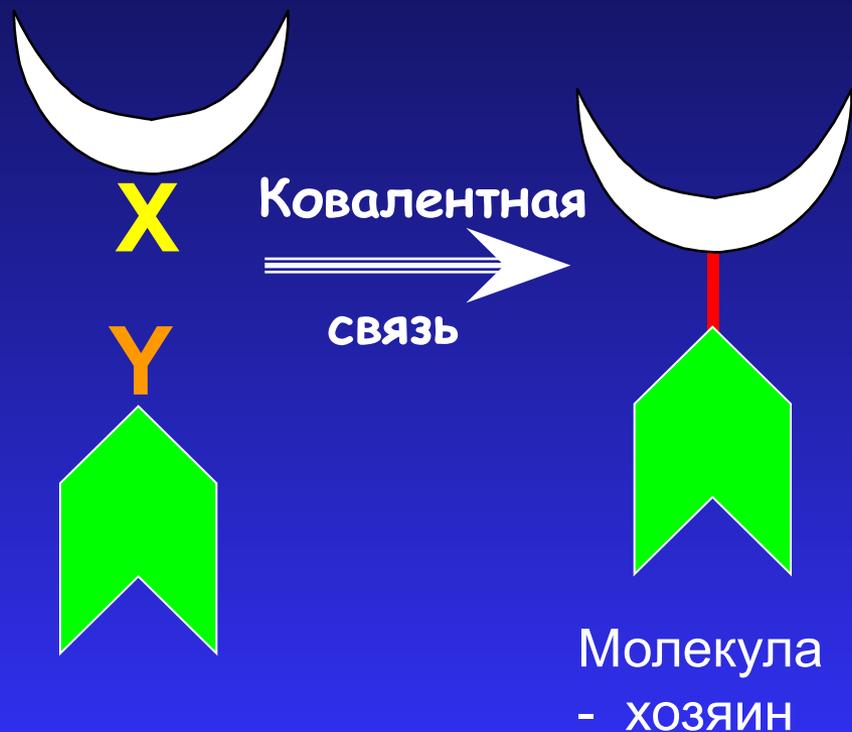
В 1894 году Эмиль Фишер (Emil Fischer) высказал предположение, что форма некоторых молекул (энзимов) является определяющим фактором для нековалентных взаимодействий. Взаимодействия происходят, если формы молекул «подходят» друг к другу – так же как к замку подходит только определенный ключ.

Впоследствии, образующиеся супрамолекулярные структуры стали описывать терминами **«ЗАМОК – КЛЮЧ»** и **«ХОЗЯИН – ГОСТЬ»**. При образовании подобных структур происходит **молекулярное распознавание** «хозяином» определенных молекул среди множества разнообразных «гостей»..

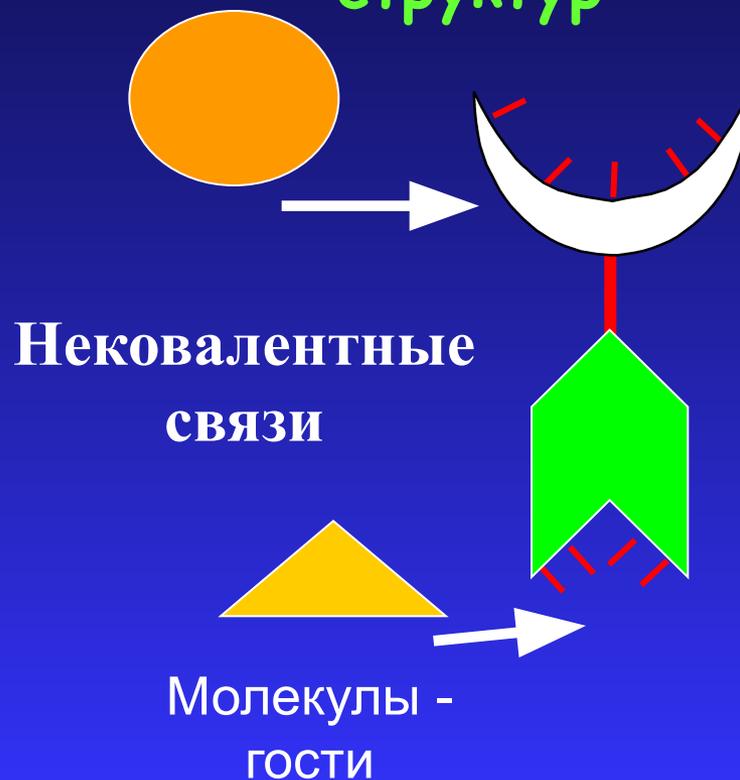


# Самосборка структур «хозяин – гость» путем молекулярного распознавания

Формирование  
молекулы - хозяина



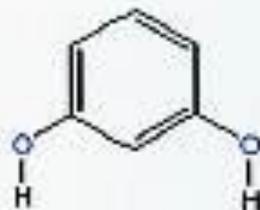
Самосборка  
супрамолекулярных  
структур



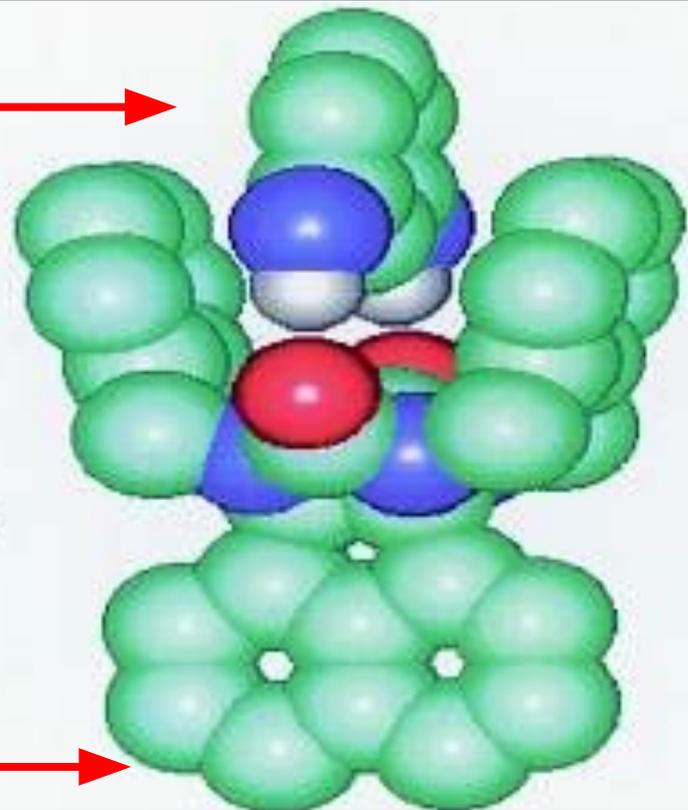
# Пример компактной структуры «ХОЗЯИН - ГОСТЬ»



**Хозяин.**  
Молекула -  
«прищепка»



**Гость.**  
Молекула  
C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>



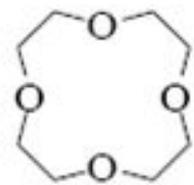
# Нобелевская премия по химии 1987 года за исследования молекулярного распознавания «ХОЗЯИН – ГОСТЬ» :

- \* Дональд Крам (Donald J. Cram, 1919-2001) - США
- \* Жан Лен (Jean-Marie Lehn, 1939-) - Франция
- \* Чарльз Педерсен (Charles J. Pedersen, 1904-1989) - США

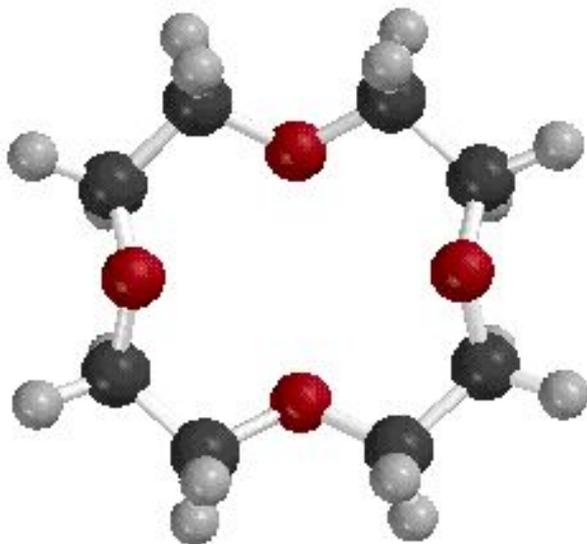
**Термин «супрамолекулярная химия»  
впервые использовал Ж.М. Лен  
в 1978 году**

# « НОБЕЛЕВСКИЕ МОЛЕКУЛЫ » ( Педерсен )

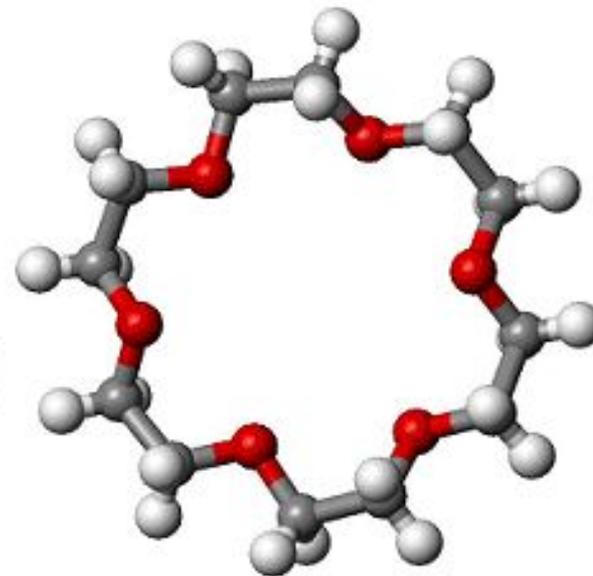
## Краун – эфиры (crown-ethers)



12-Краун-4

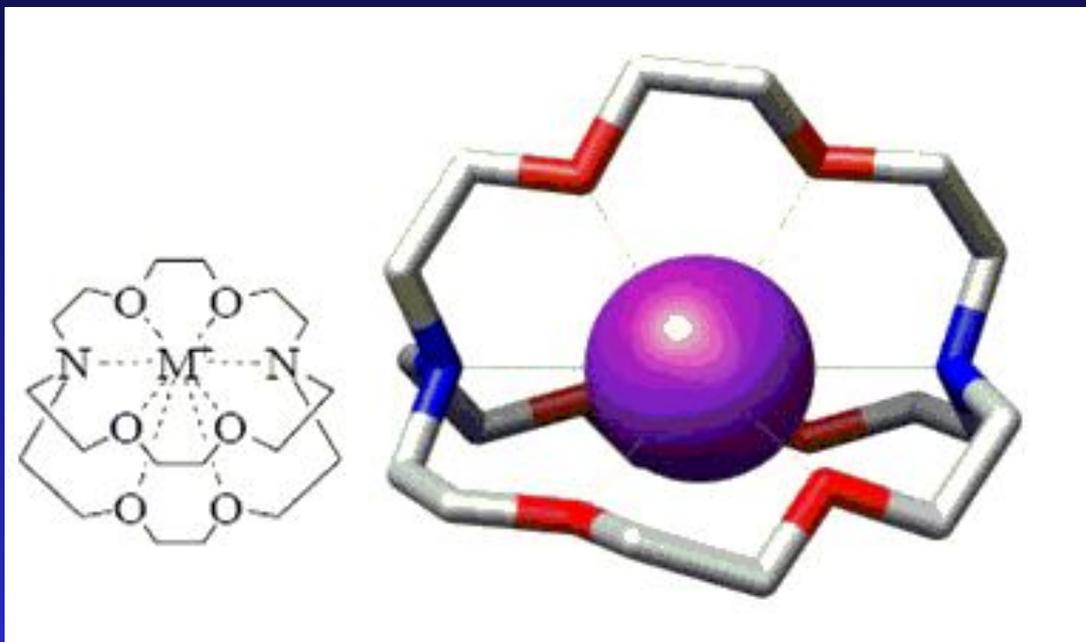


18-Краун-6



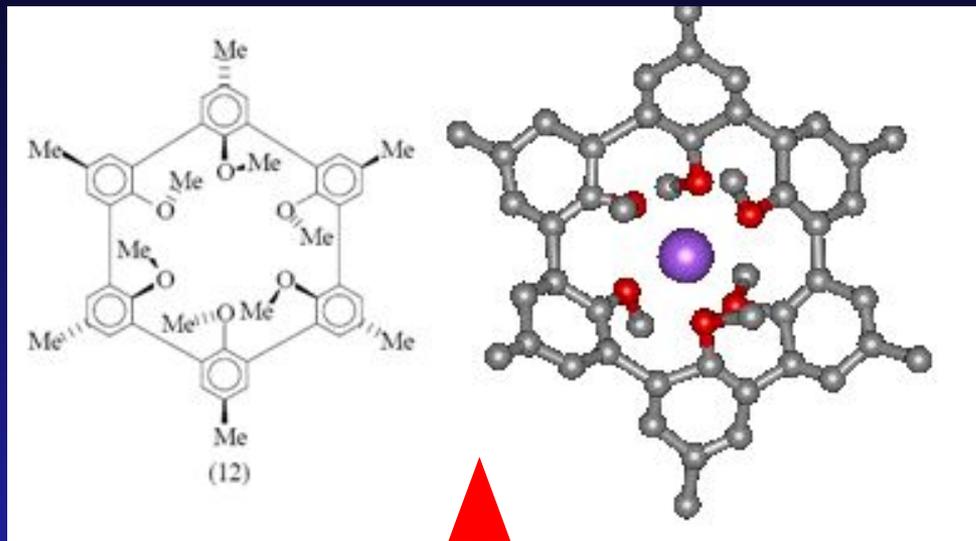
# « НОБЕЛЕВСКИЕ МОЛЕКУЛЫ » ( Лен )

## Криптанды (cryptands)



[2.2.2]-криптан, образующий комплекс «хозяин-гость» с ионом  $\text{Na}^+$  .

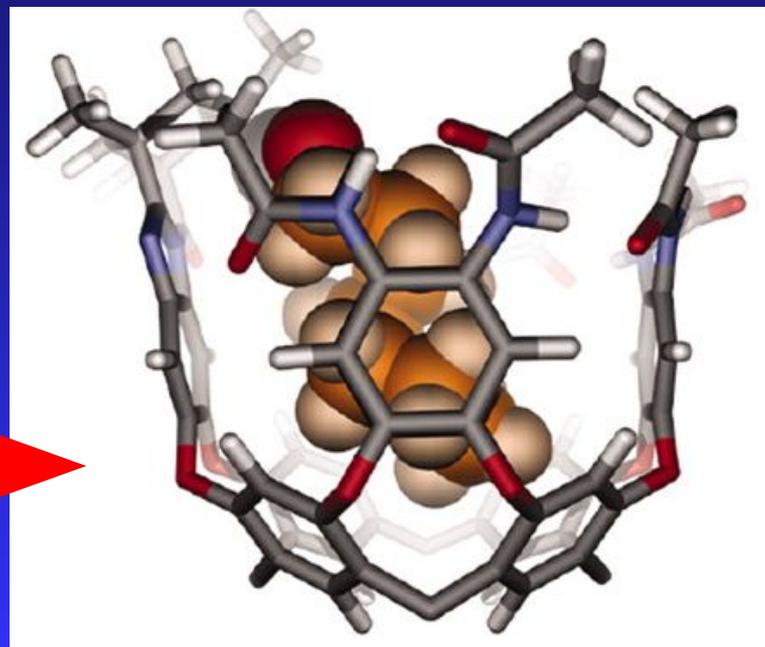
# « НОБЕЛЕВСКИЕ МОЛЕКУЛЫ » ( Крам )



Сферанды  
и  
Кавитанды

«ХОЗЯИН» - сферанд

«ХОЗЯИН» - кавитанд



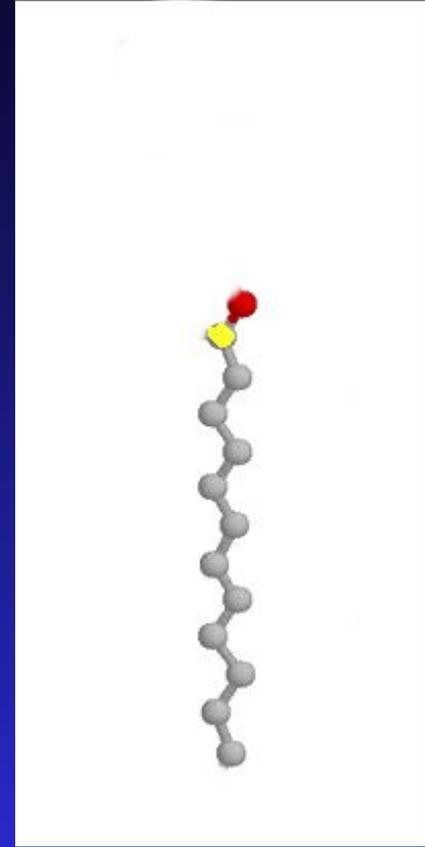
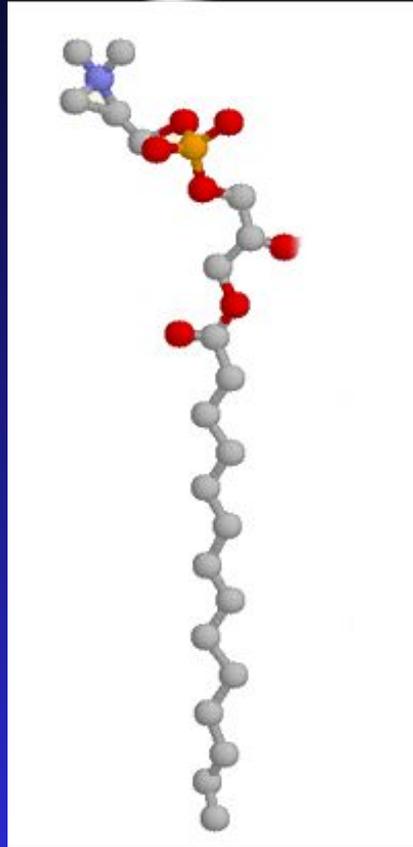
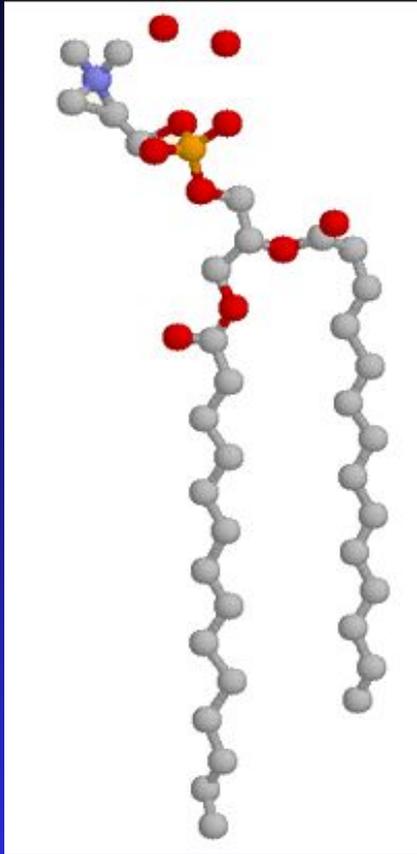
**«СМХ» самоорганизация**

# **Самоорганизующиеся амфифильные системы**

**АССОЦИАТИВНЫЕ (НАНО)КОЛЛОИДЫ**

**СИСТЕМЫ  
ПРОСТЫХ  
АМФИФИЛЬНЫХ  
МОЛЕКУЛ  
( ПАВ )**

# Амфифильные (дифильные) молекулы



Полярная  
группа

Неполярная  
группа

phosphatidyl choline

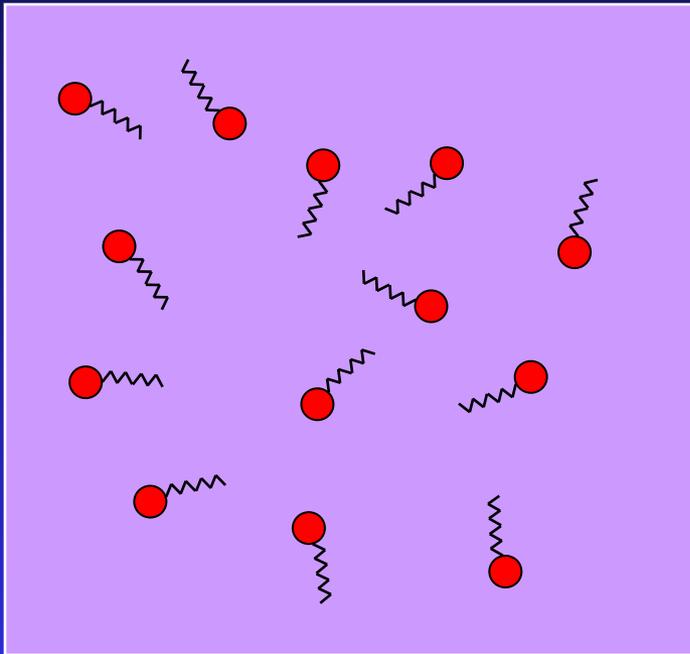
lyso- phosphatidyl  
choline

dodecylsulphate

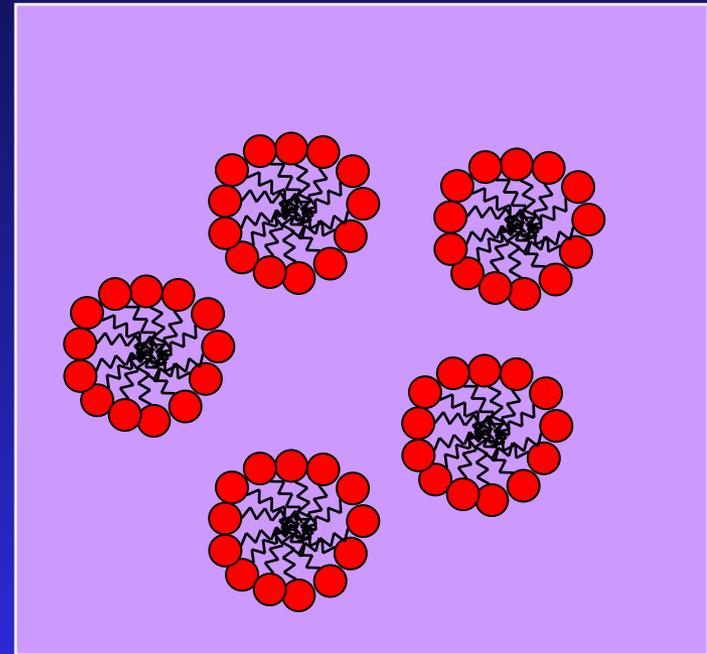
# Мицеллообразование в растворе ПАВ

Образование стабильных (нано)агрегатов при ККМ  
( критической концентрации мицеллообразования )

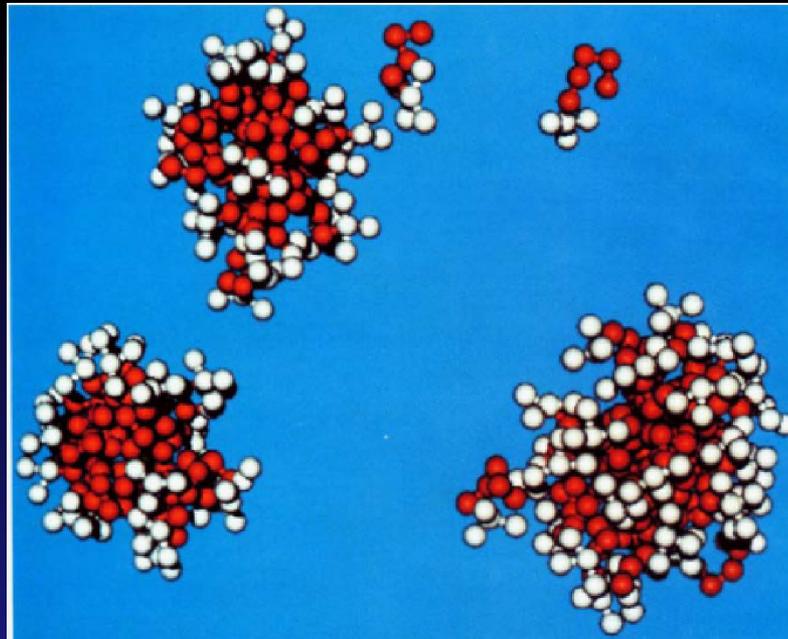
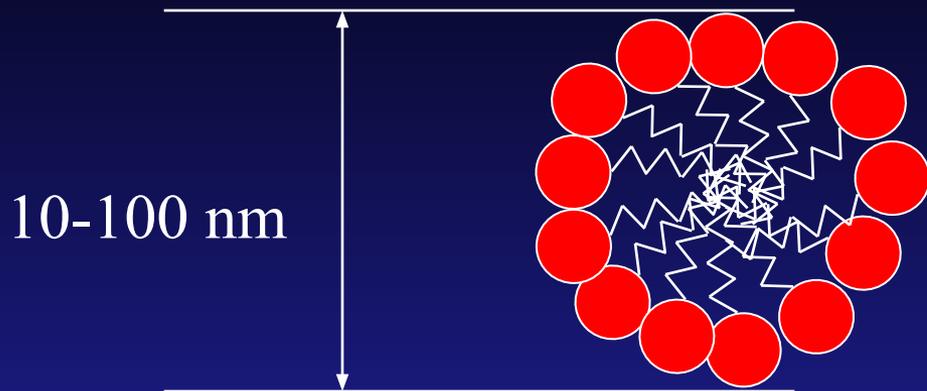
*Малые концентрации*



*Высокие концентрации*

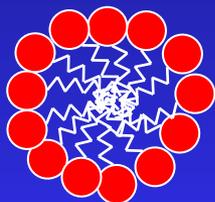


# МИЦЕЛЛЫ

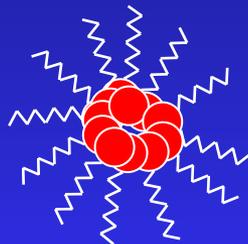


## Устаревшая модель

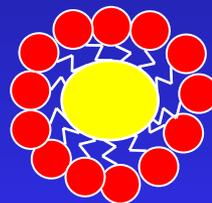
*«Прямые» мицеллы  
в воде*



*«Обратные»  
мицеллы  
в масле*



*Солюбилизация*



**Нанореакторы**

**Добыча нефти**

**«Упаковка»  
лекарств**

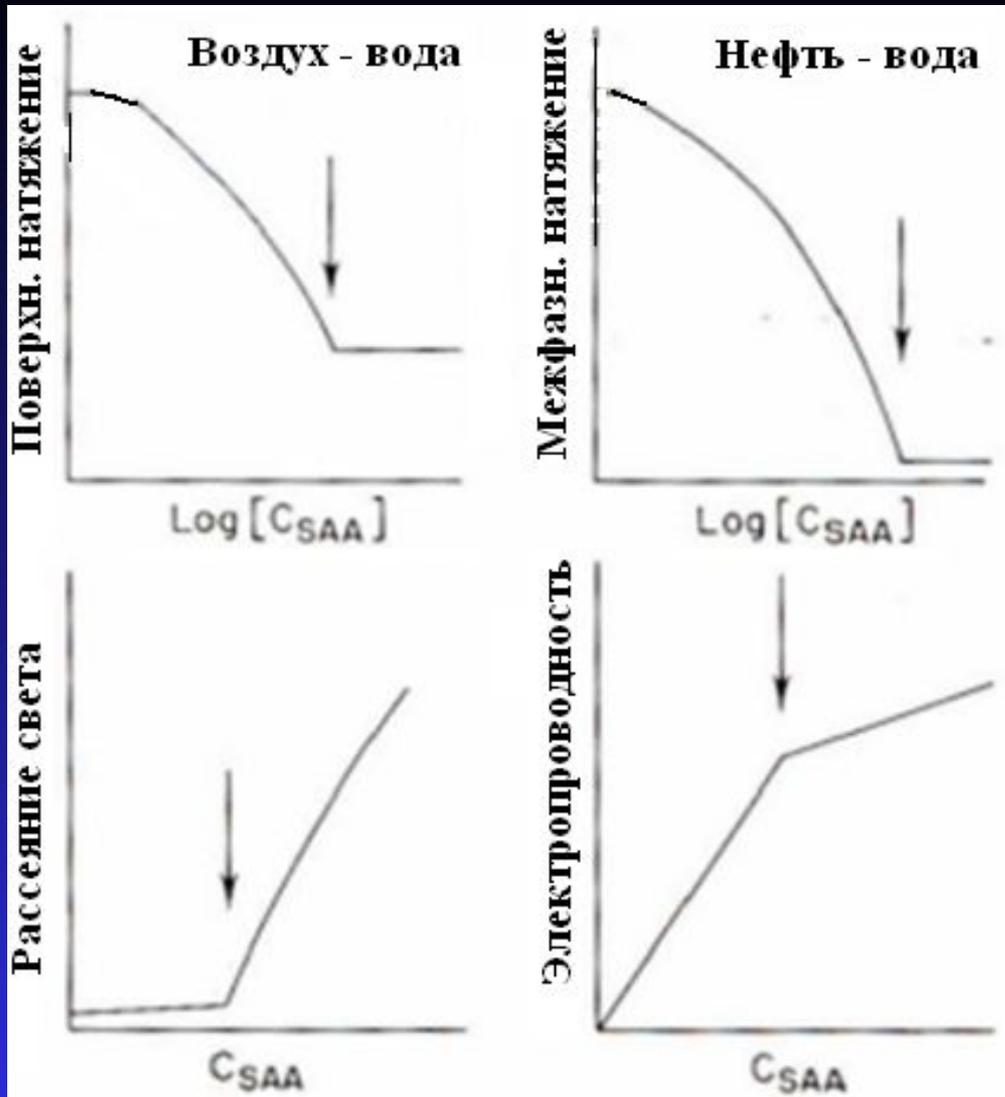
# Резкие изменения свойств жидкости вблизи ККМ

В идеальных (модельных) системах:

Выше ККМ –

концентрация мономеров постоянна.

Форма мицелл не меняется



# Простая фазовая диаграмма модельных ионных ПАВ



Раствор додецилсульфата натрия (SDS)

*СИСТЕМЫ  
АМФИФИЛЬНЫХ  
БЛОК - СОПОЛИМЕРОВ*

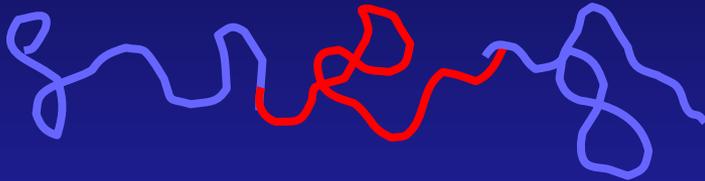
## Диблочные сополимеры

AB

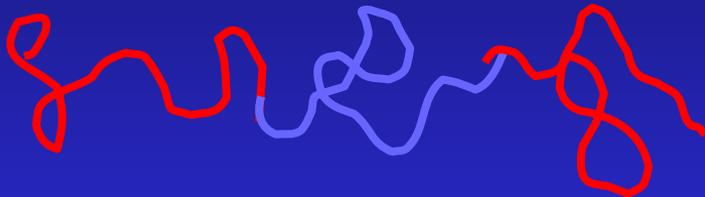


## Триблочные сополимеры

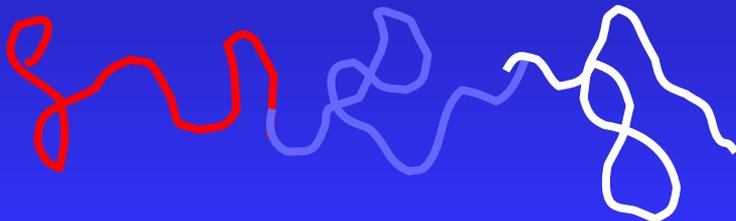
$ABC=(A)_x(B)_y(C)_z$



$ABA=(A)_x(B)_y(A)_z$



$ABC=(A)_x(B)_y(C)_z$



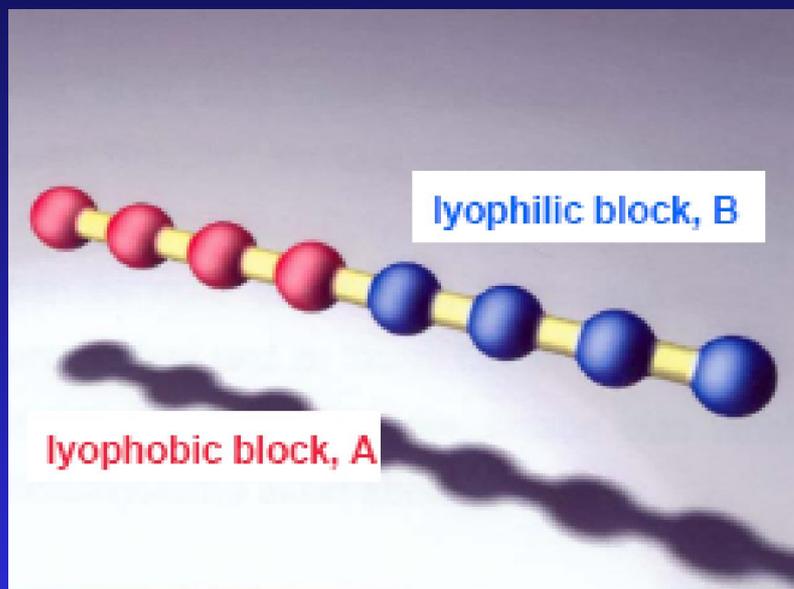
## Блок - сополимеры:

Амфифильные  
макромолекулы, состоящие  
из двух (и более) различных  
мономеров (блоков).

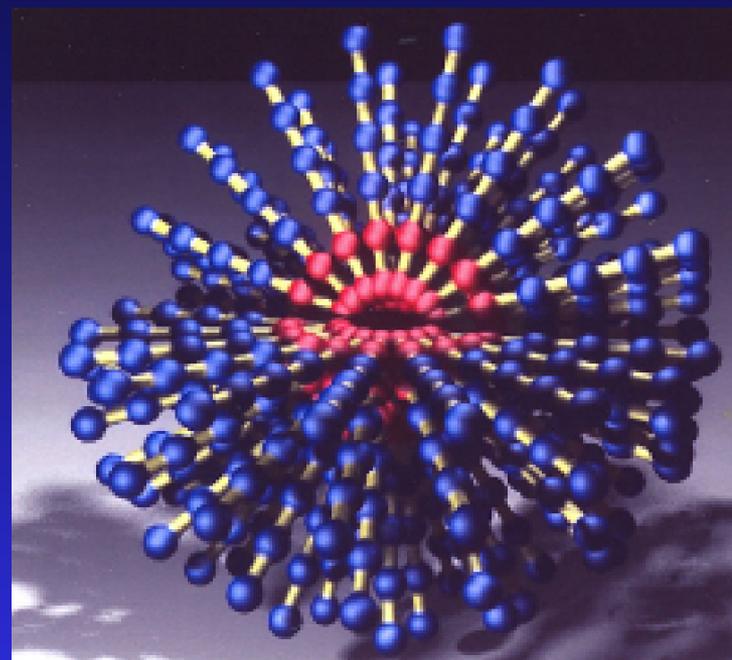
(AB, ABA, ABC...)

# ДИБЛОЧНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ

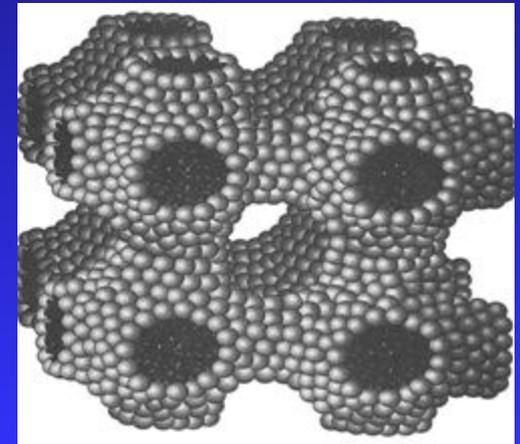
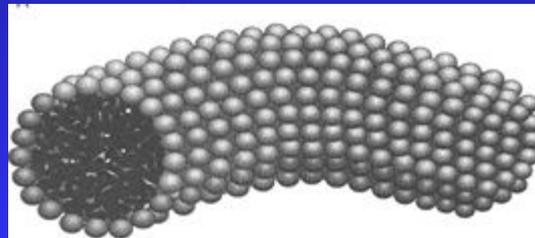
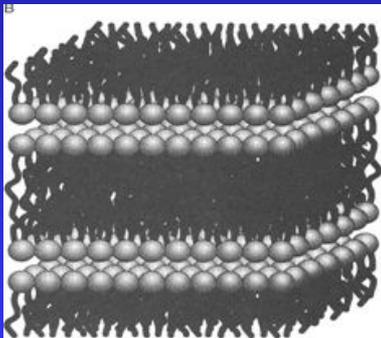
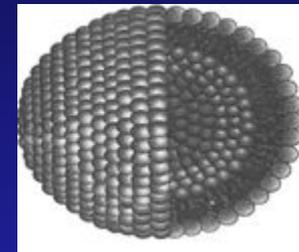
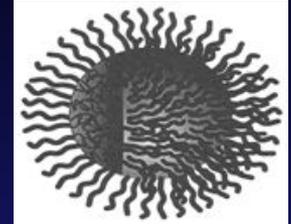
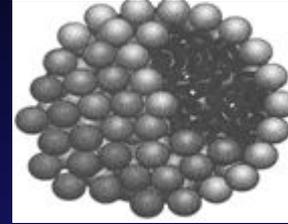
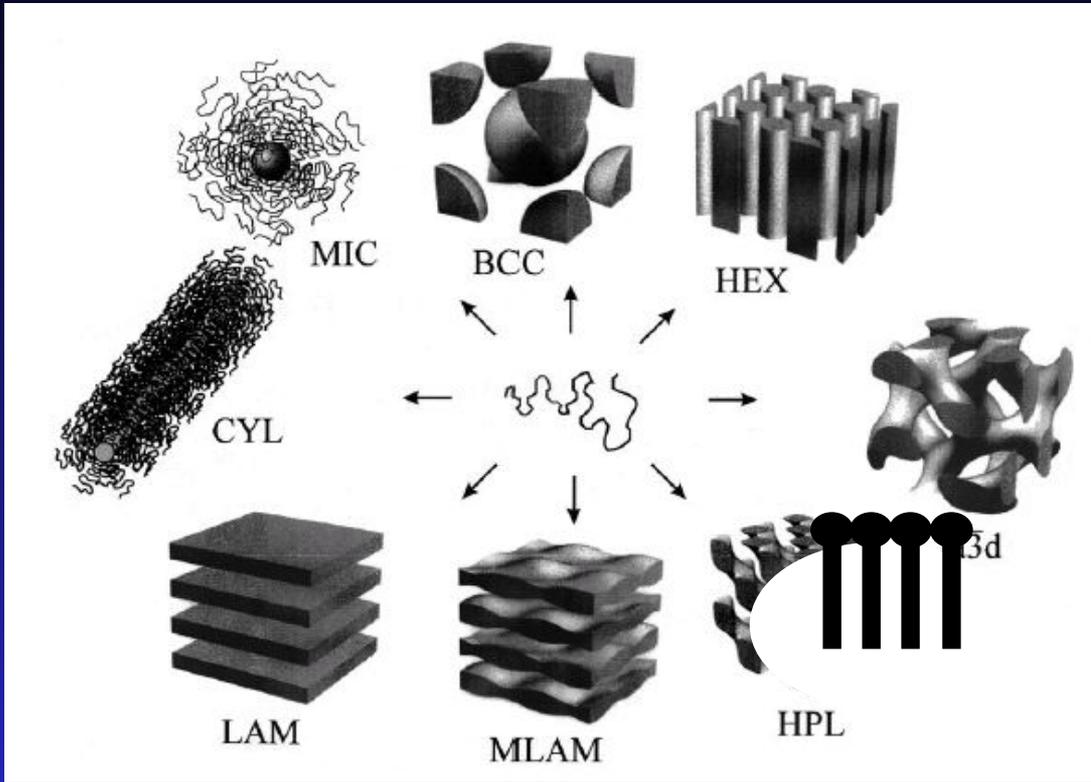
МОЛЕКУЛА



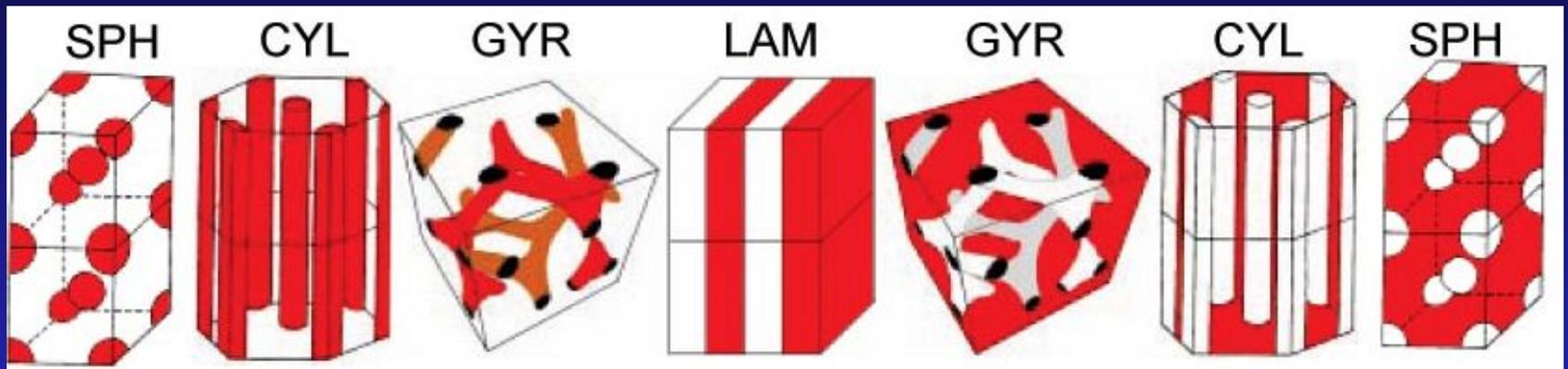
ПРОСТЕЙШАЯ  
НАНОСТРУКТУРА  
«МИЦЕЛЛА»



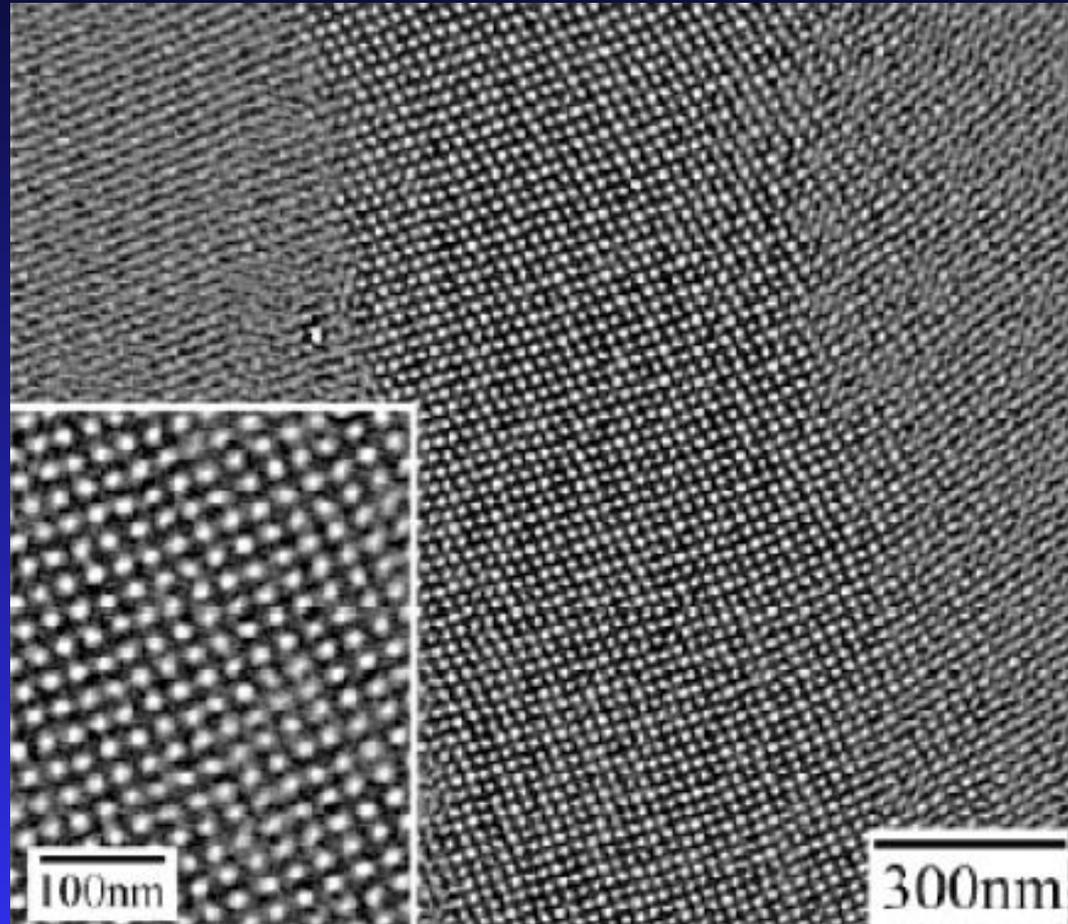
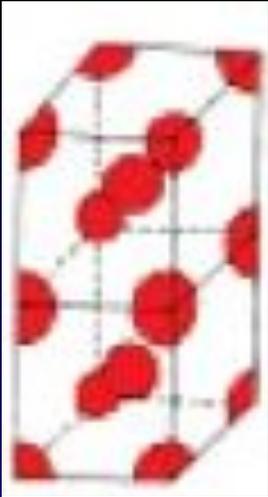
# РАЗНООБРАЗИЕ НАНОСТРУКТУР (НАНОФАЗ), образуемых при самоорганизации блок-сополимеров



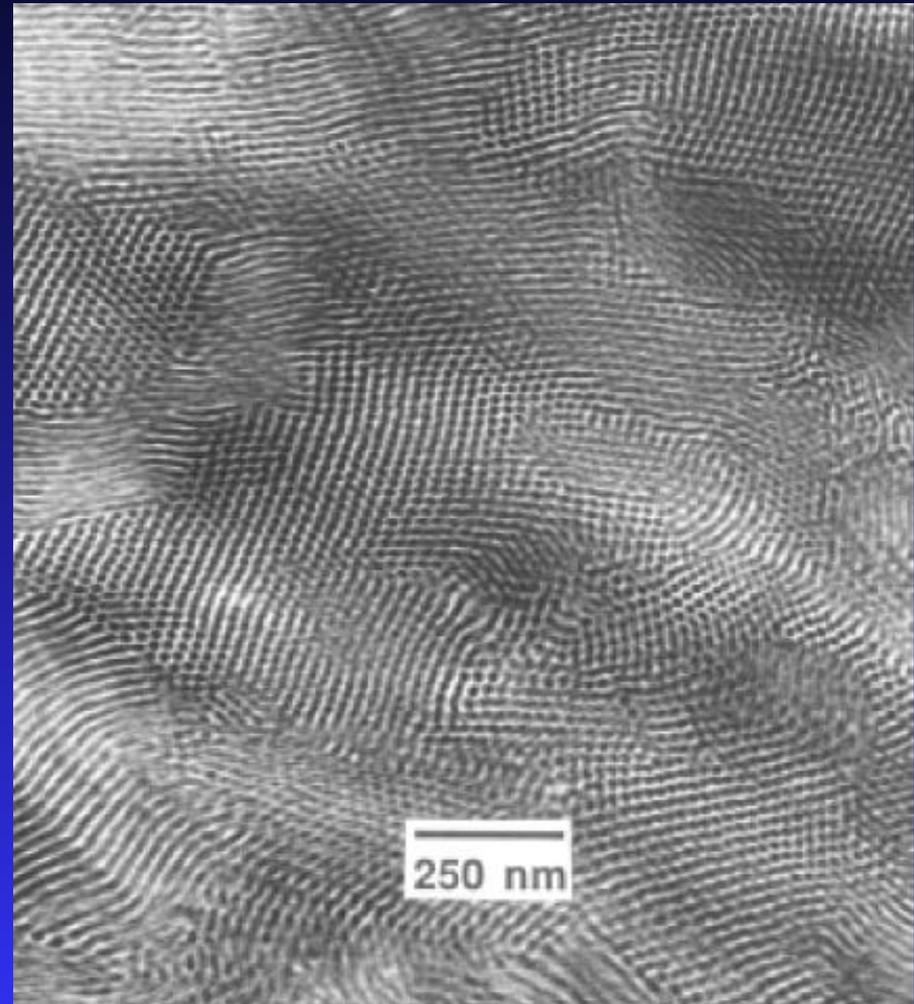
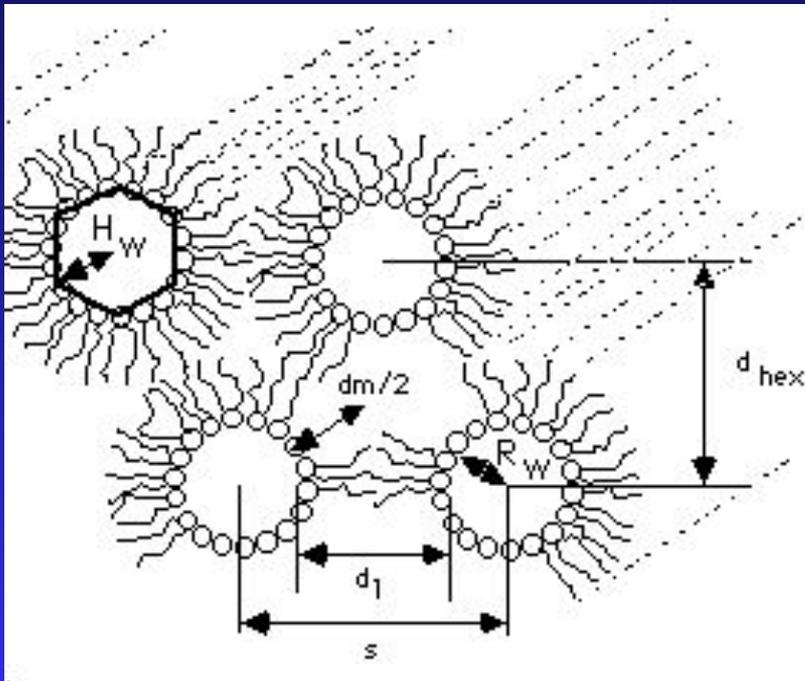
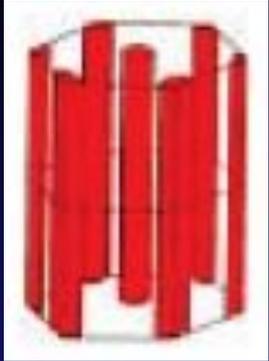
# СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ НАНОФАЗ



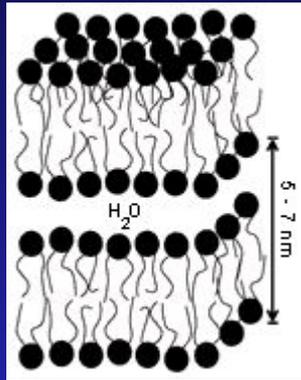
# ГЦК нанопфаза сферических элементов



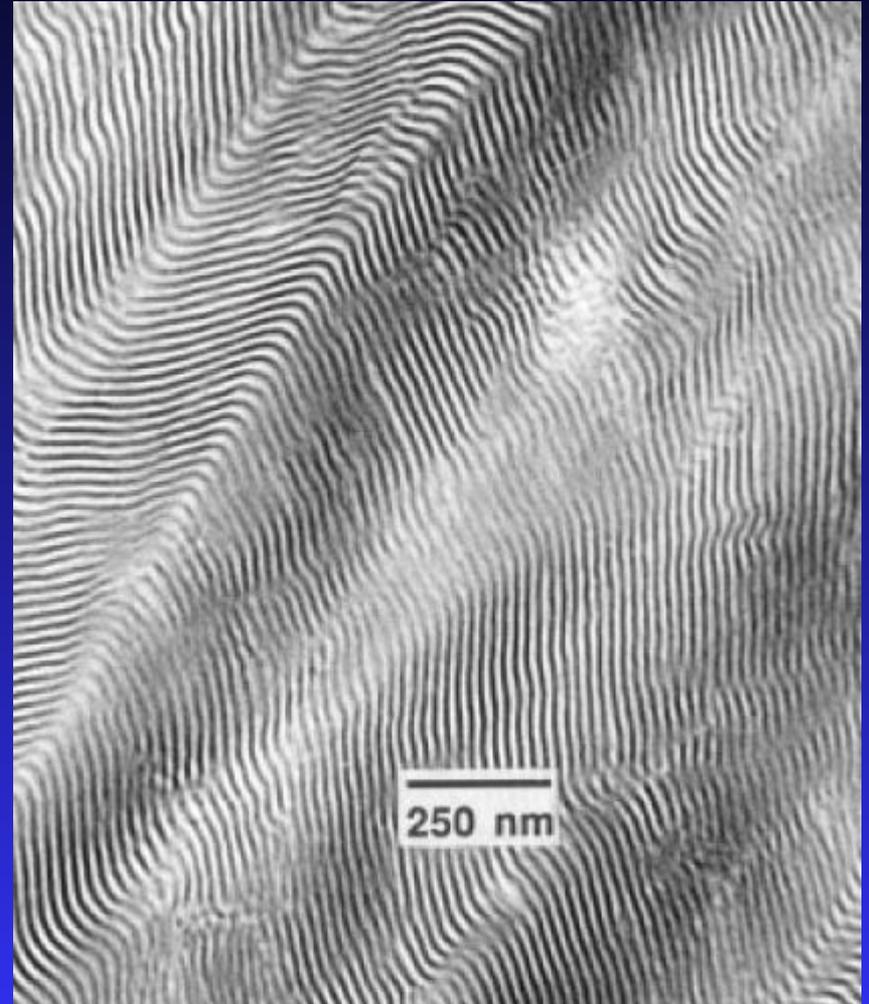
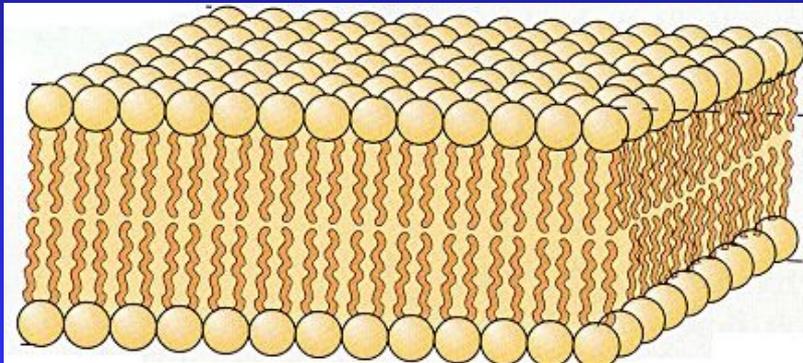
# Гексагональная нанофаза цилиндрических элементов



# Ламеллярная нанофаза

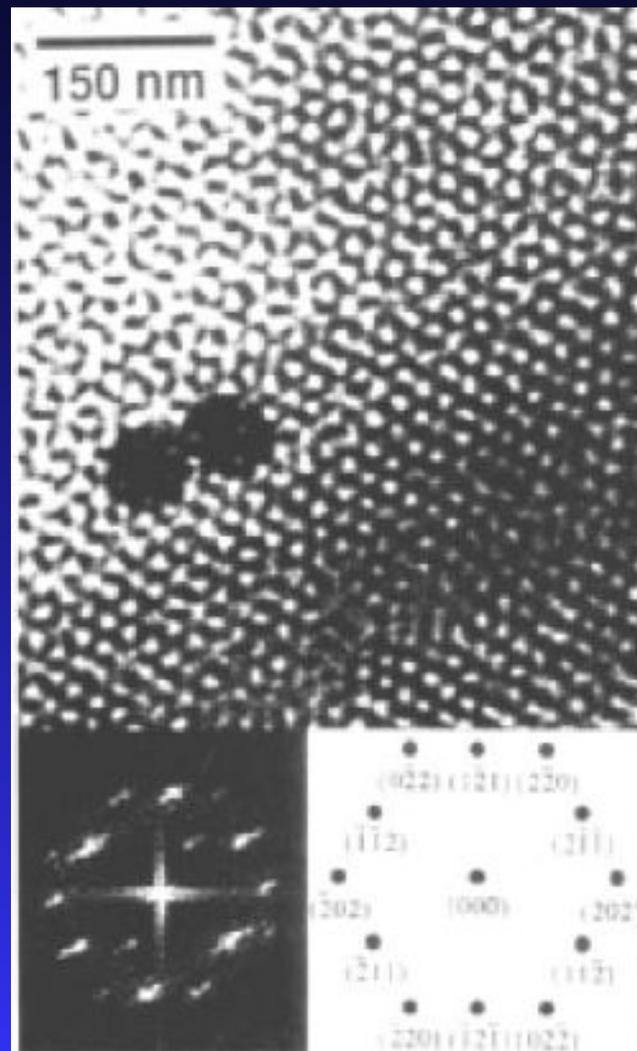
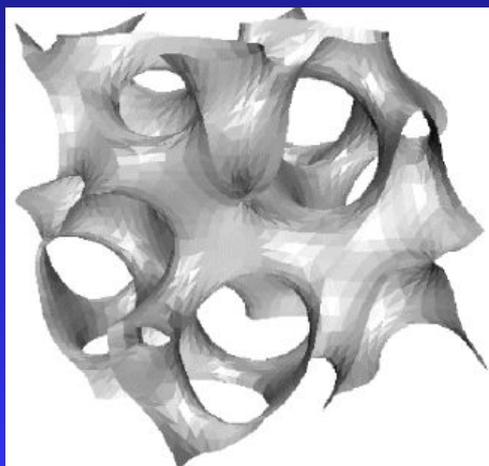
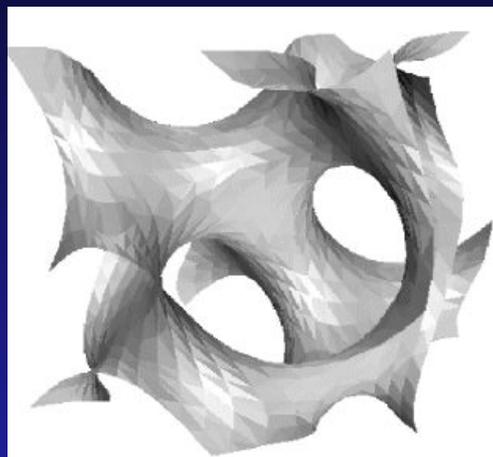


БИСЛОИ  
МОЛЕКУЛ

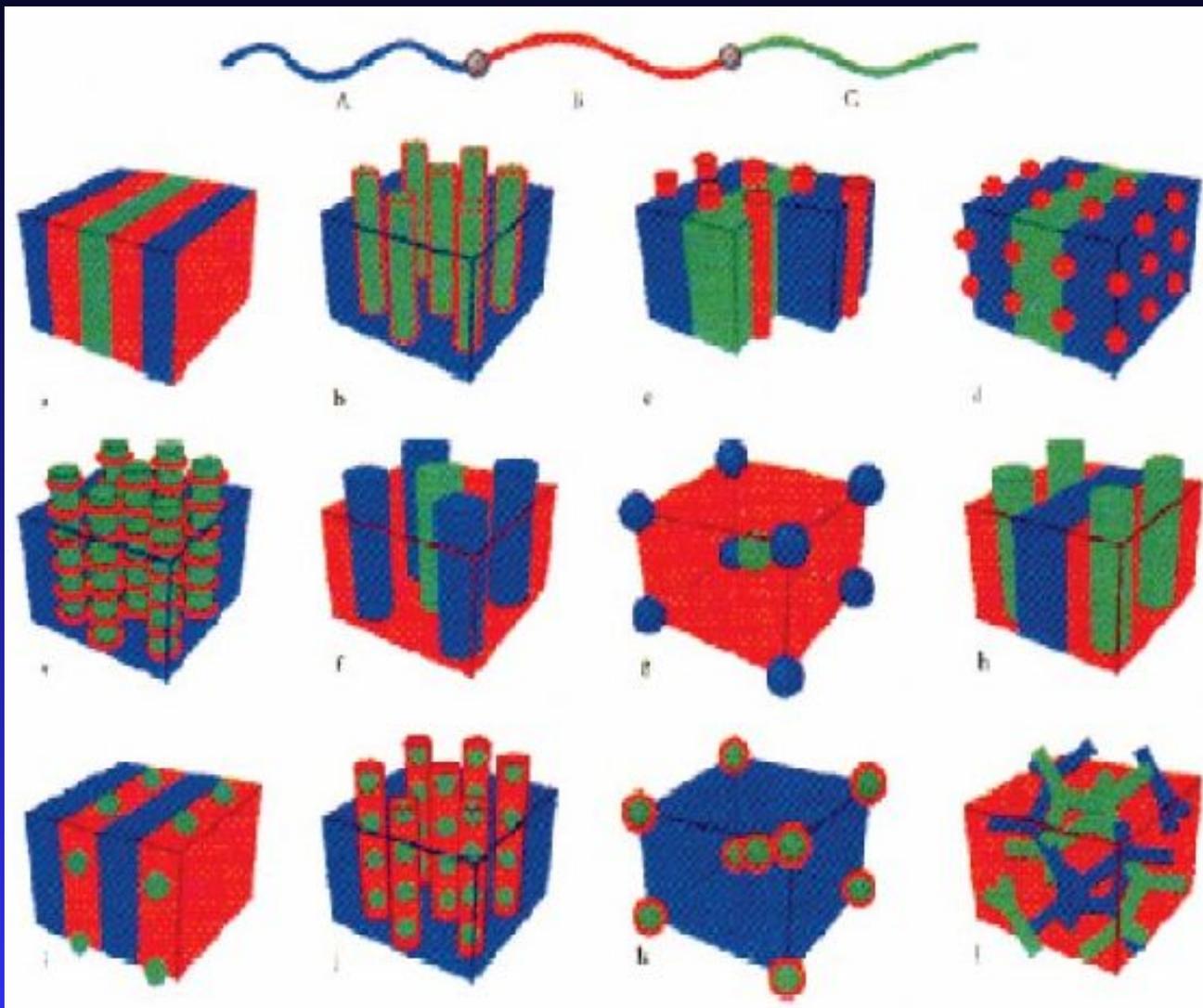




# Биконтинуальные нанофазы



# Структуры нанофаз, образуемых при самоорганизации триблочных сополимеров



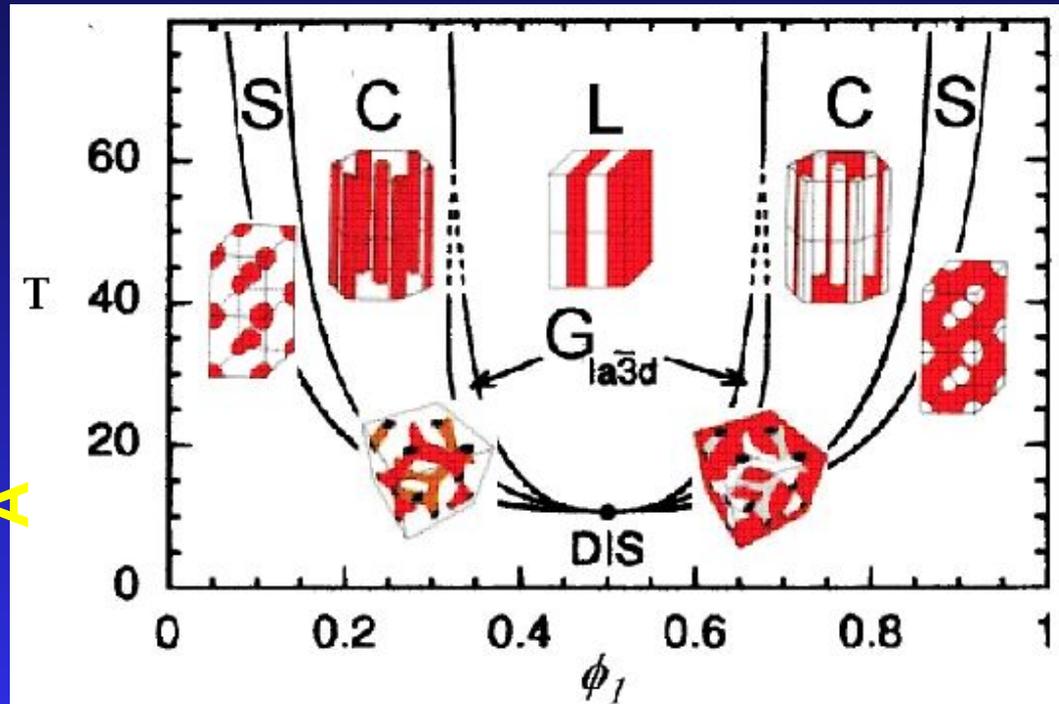
**Установлены  
диаграммы  
состояния  
нанофаз**

**ПРИ НАЛИЧИИ  
САМООРГАНИЗАЦИИ  
И  
ЗНАНИИ  
ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ**

**«НАНОТЕХНОЛОГИЯ»**



**ПОСТРОЕНИЕ  
НУЖНЫХ  
НАНОСТРУКТУР  
ПУТЕМ  
ПРОСТОГО  
ИЗМЕНЕНИЯ  
ВНЕШНИХ  
УСЛОВИЙ**



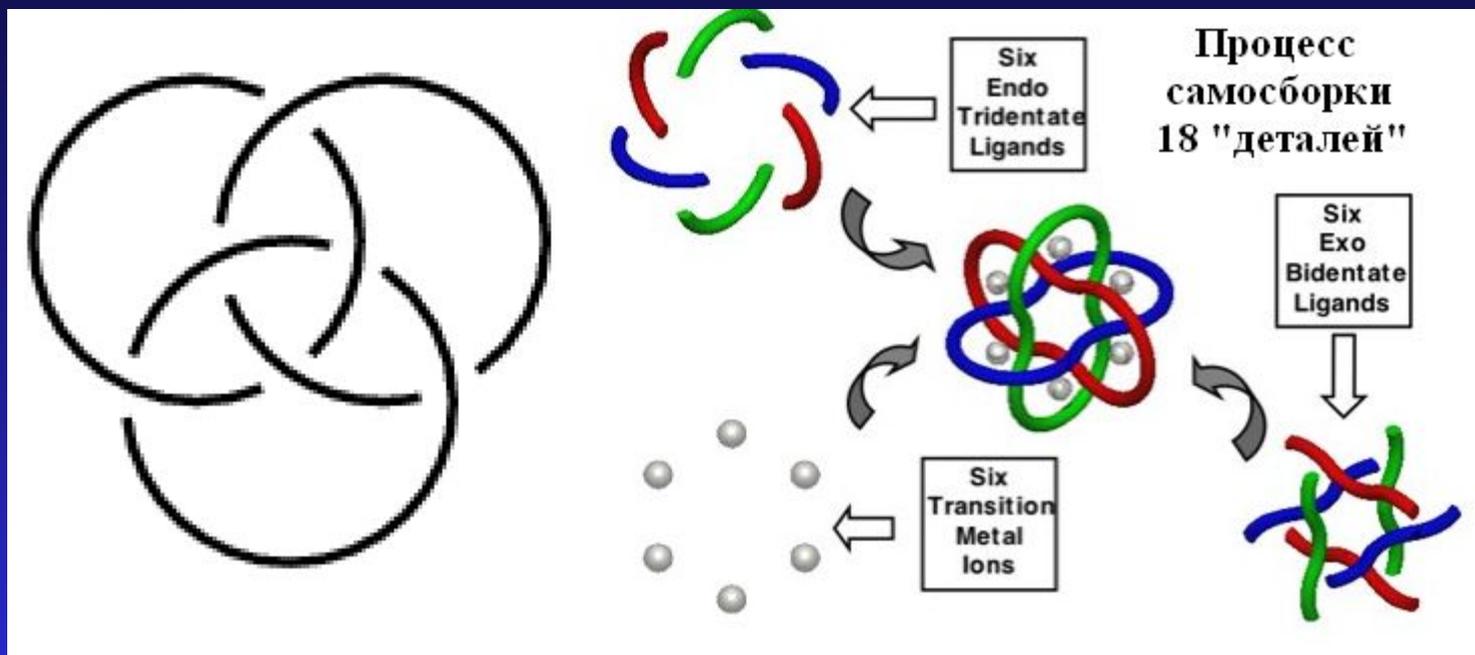
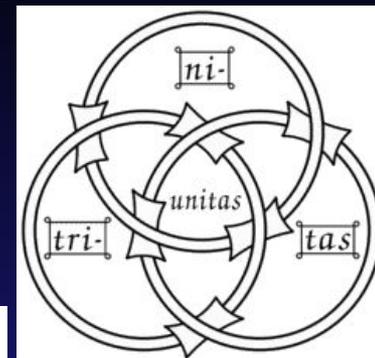
**КОНЦЕНТРАЦИЯ**

**ТЕМПЕРАТУРА**

**A**

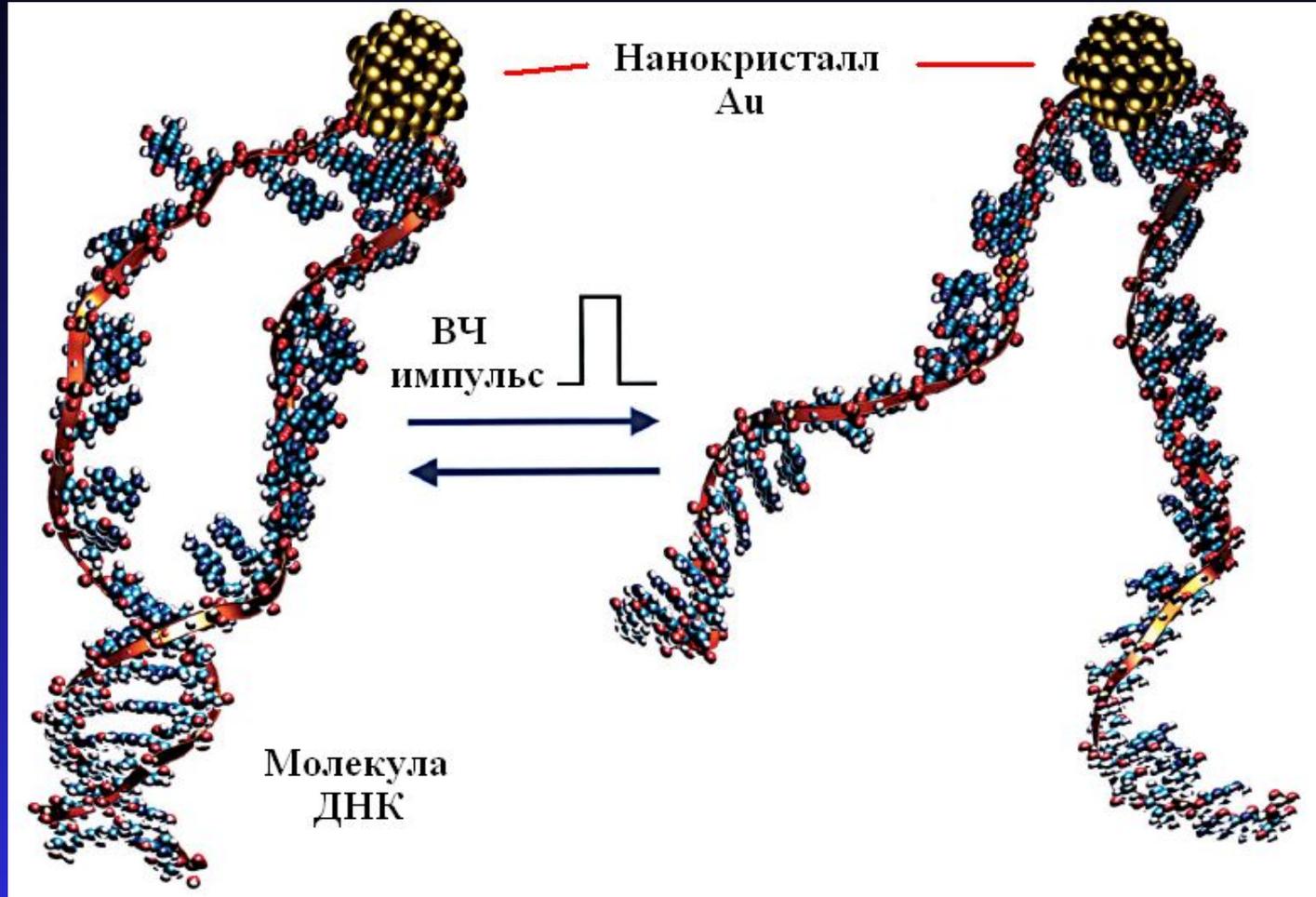
**ПРИМЕРЫ  
НАНООБЪЕКТОВ  
И НАНОСТРУКТУР,  
ПОЛУЧАЕМЫХ  
МЕТОДАМИ  
СМХ - САМООРГАНИЗАЦИИ**

# Самосборка топологически сложного нанобъекта – «молекулярных колец Борромео»



Молекулярные «детали»: 6 ионов переходного металла  $Zn^{2+}$   
6 молекул тридентантного лиганда (2,6-diformylpyridine);  
6 молекул бидентантного лиганда диамина;

# НАНОБЪЕКТЫ С УПРАВЛЯЕМОЙ СТРУКТУРОЙ



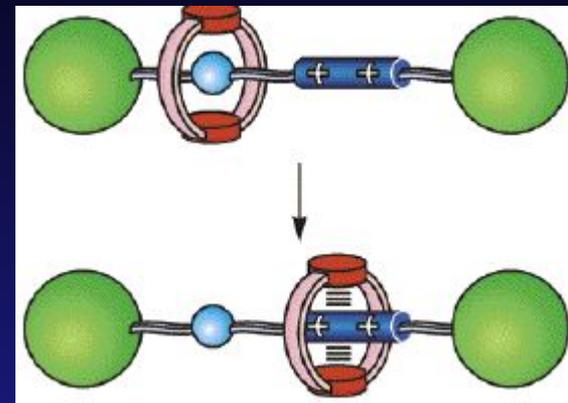
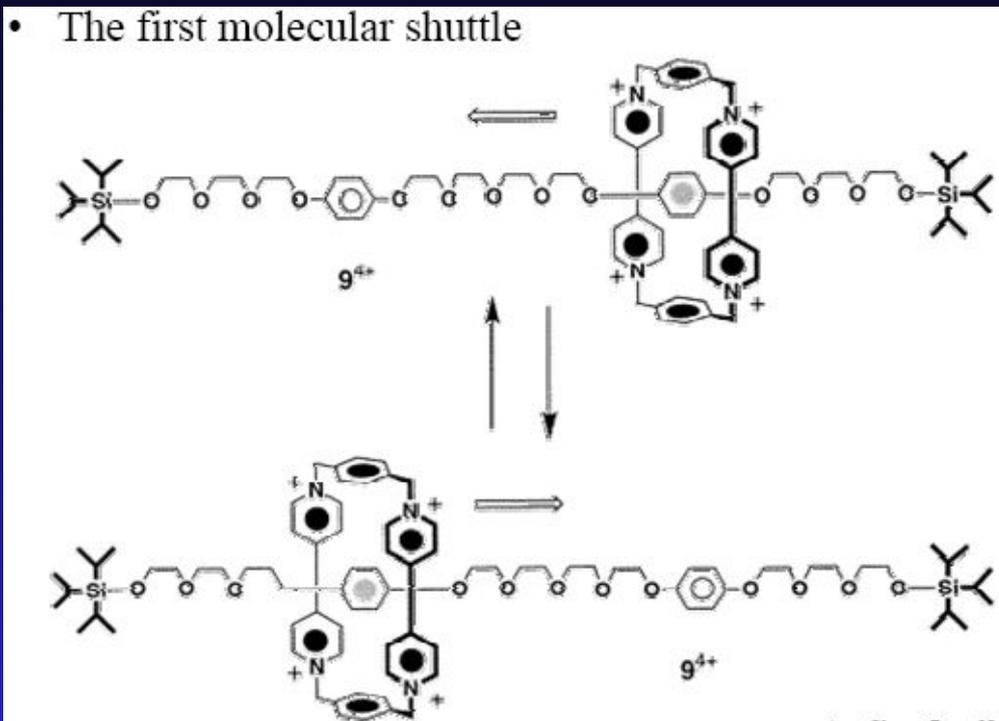
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ – в системах обработки информации, датчиках и т.п.

# СИСТЕМЫ «ХОЗЯИН – ГОСТЬ»

*Rotaxanes*

## Молекулярный переключатель

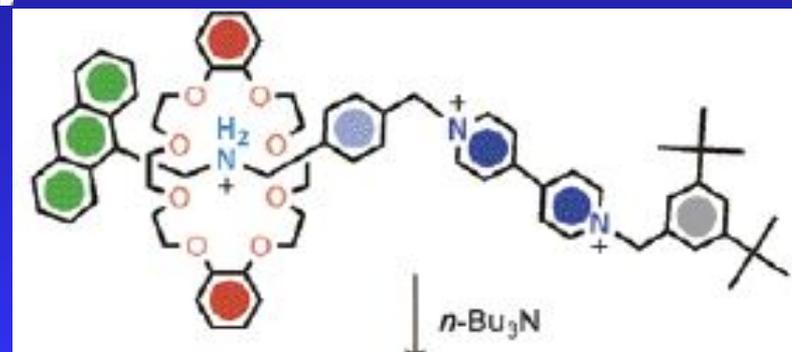
• The first molecular shuttle



ЛОГИЧЕСКИЕ ОПЕРАЦИИ

$0 \leftrightarrow 1$

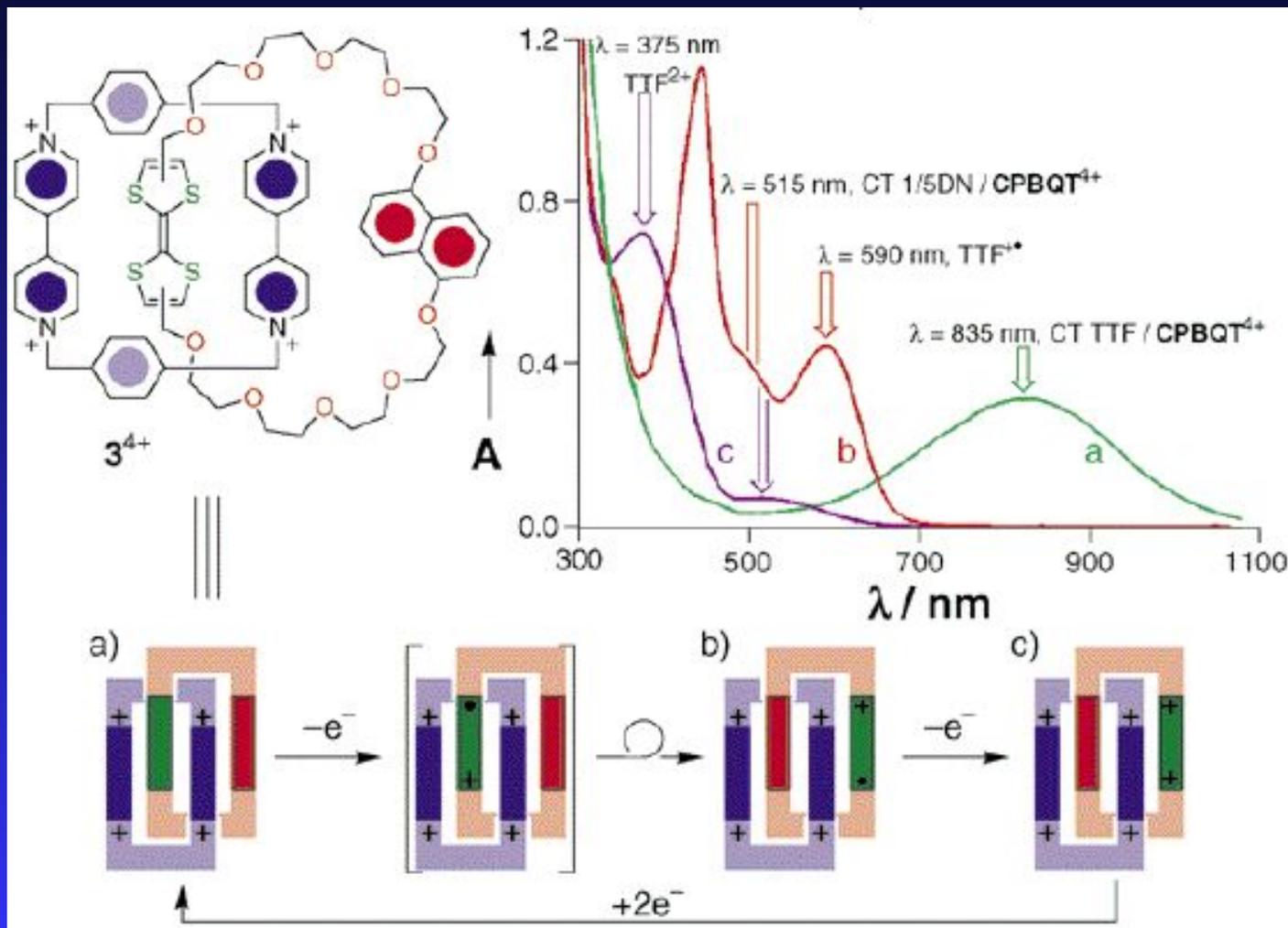
Переключение – при  
изменении  
кисотно – щелочного  
баланса среды



# СИСТЕМЫ «ХОЗЯИН – ГОСТЬ»

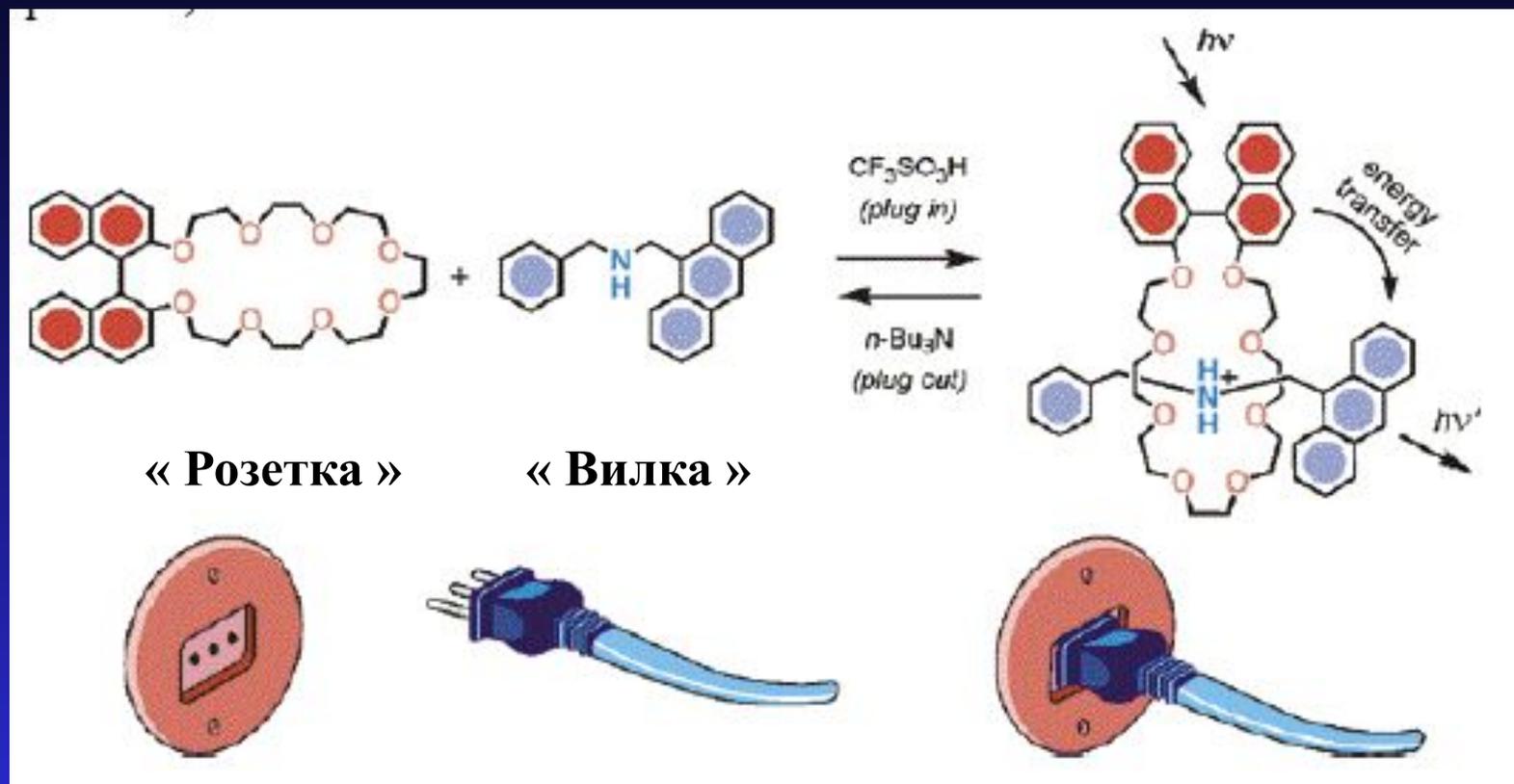
*Catenanes*

## Оптически управляемый молекулярный переключатель



# СИСТЕМЫ «ХОЗЯИН – ГОСТЬ»

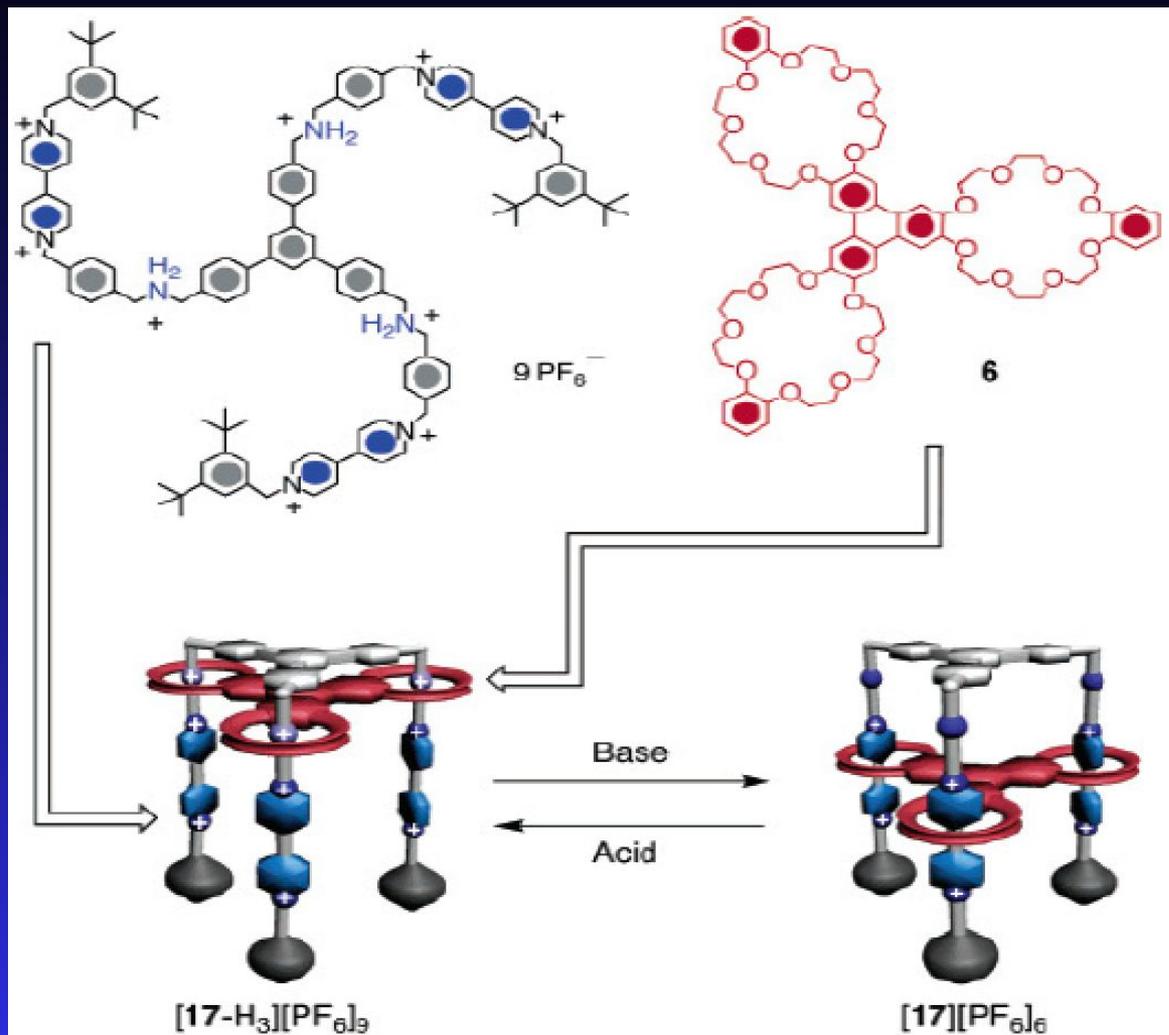
## Молекулярный разъем



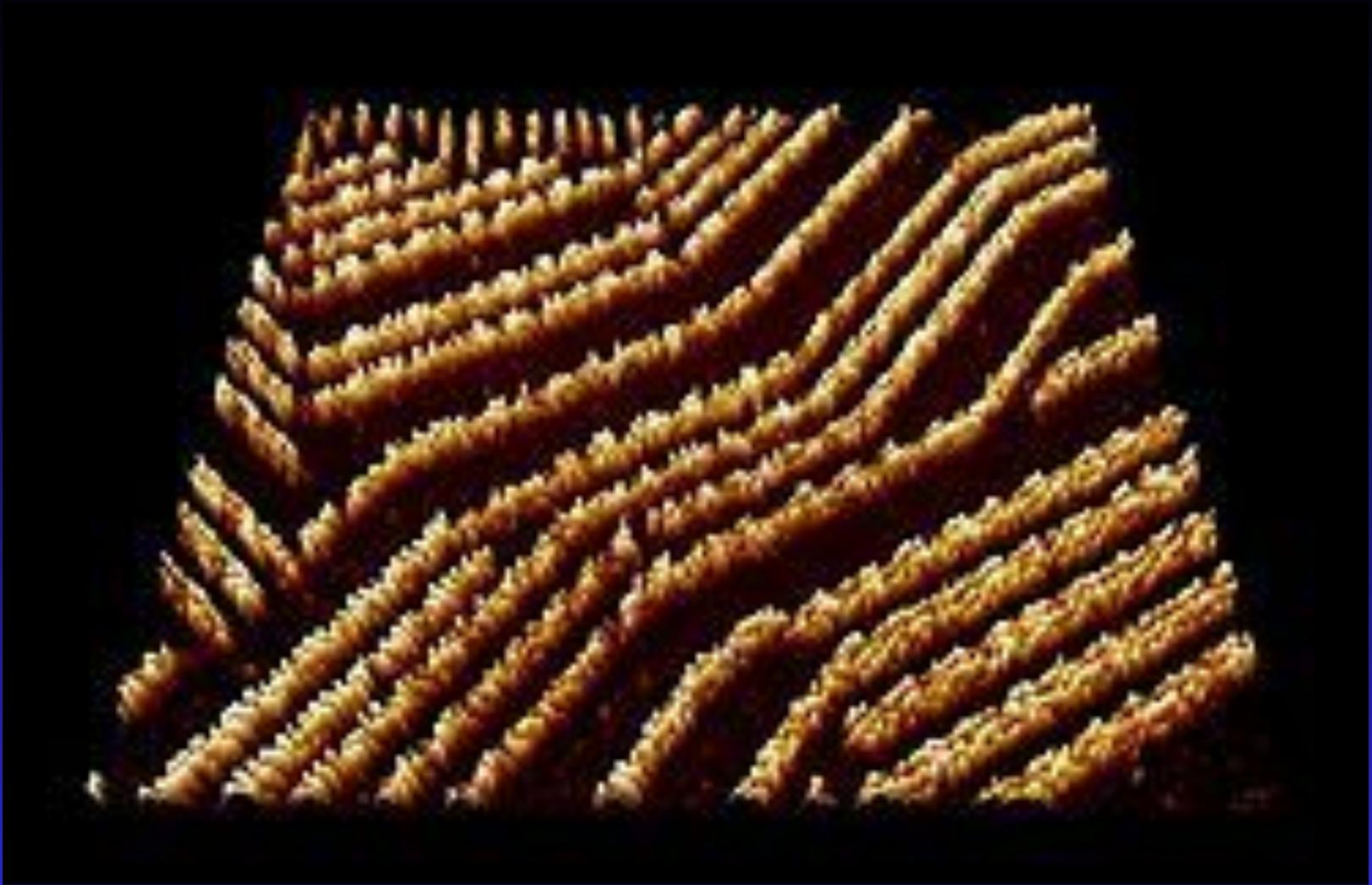
Включение – выключение передачи энергии фотовозбуждения  
– при изменении кислотно – щелочного баланса среды

# СИСТЕМЫ «ХОЗЯИН – ГОСТЬ»

## Молекулярный лифт

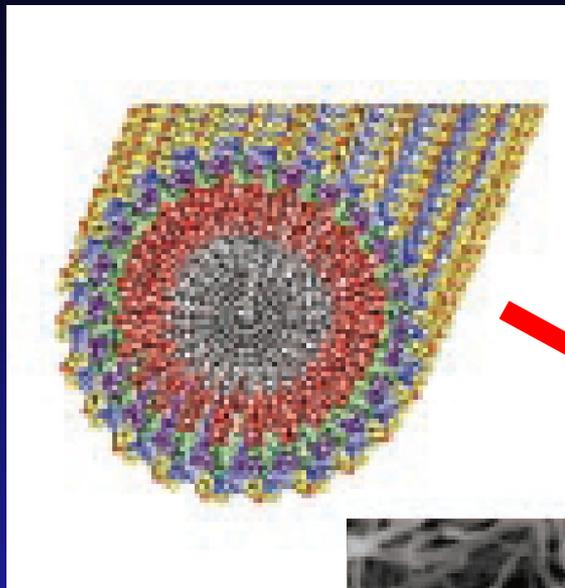


Спуск/подъем – при изменении кислотно – щелочного баланса среды

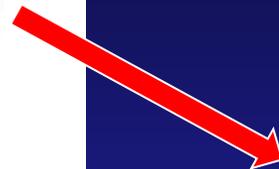


Самоорганизация молекулярных цепочек органического полупроводника на поверхности графита (СТМ изображение)

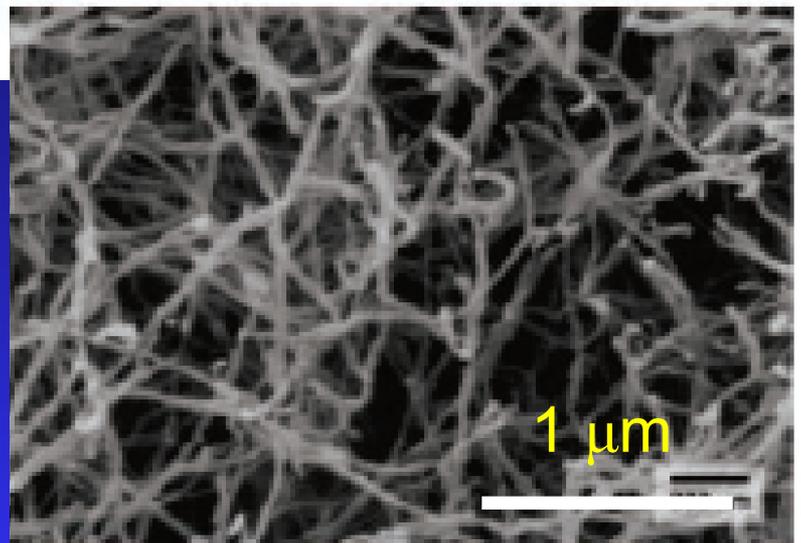
# САМООРГАНИЗАЦИЯ ГЕЛЕВЫХ СТРУКТУР ИЗ «НАНОВОЛОКОН»



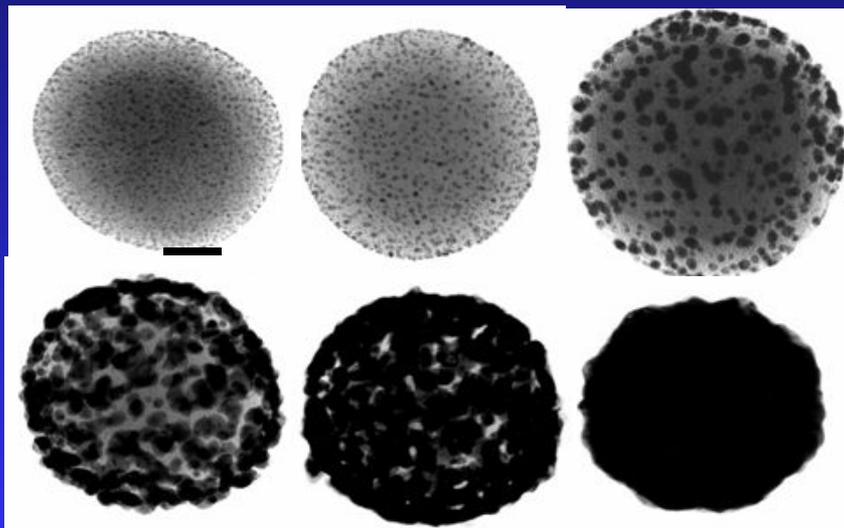
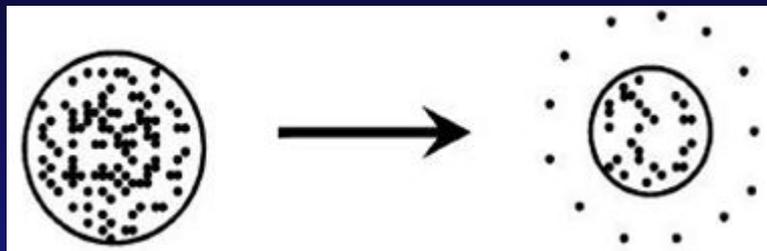
Самоорганизация  
геля

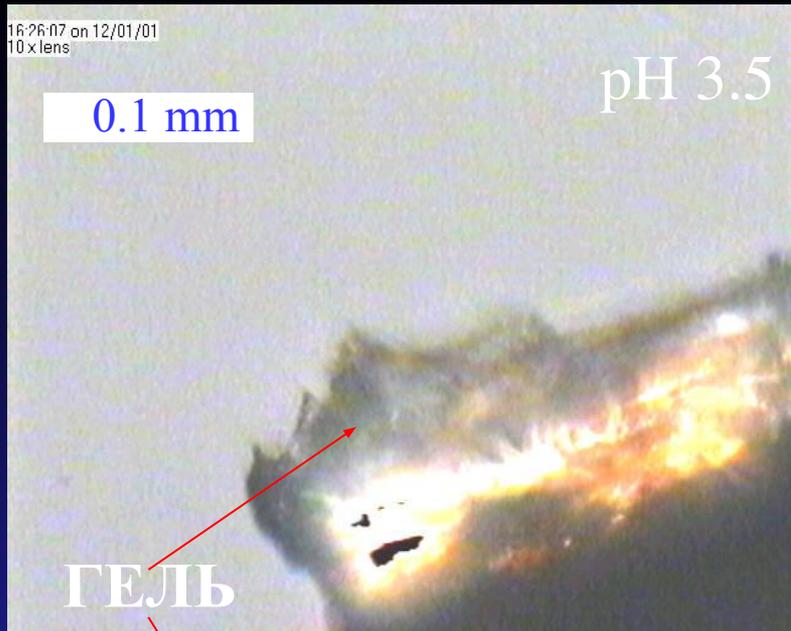


Самоорганизация  
«нановолокна»

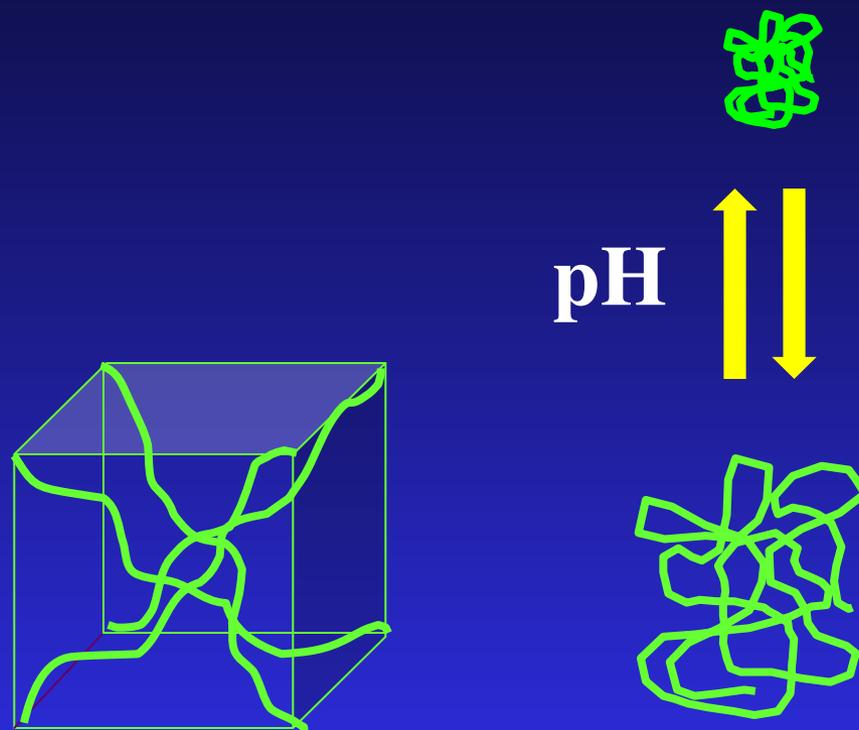


# Наногелевая «упаковка» лекарств для разрушения опухолей



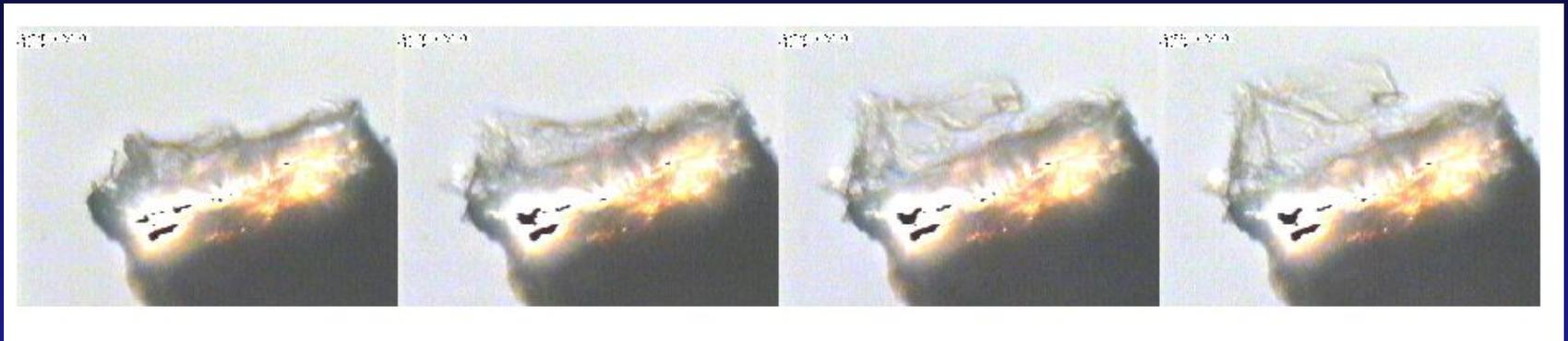


# Наногелевый «поршень»



Управление – изменением кислотно-щелочного баланса среды (pH)

# Периодический режим работы «поршня» («наногелевый двигатель»)



t = 0

125

177

219 s



0.17  
mm

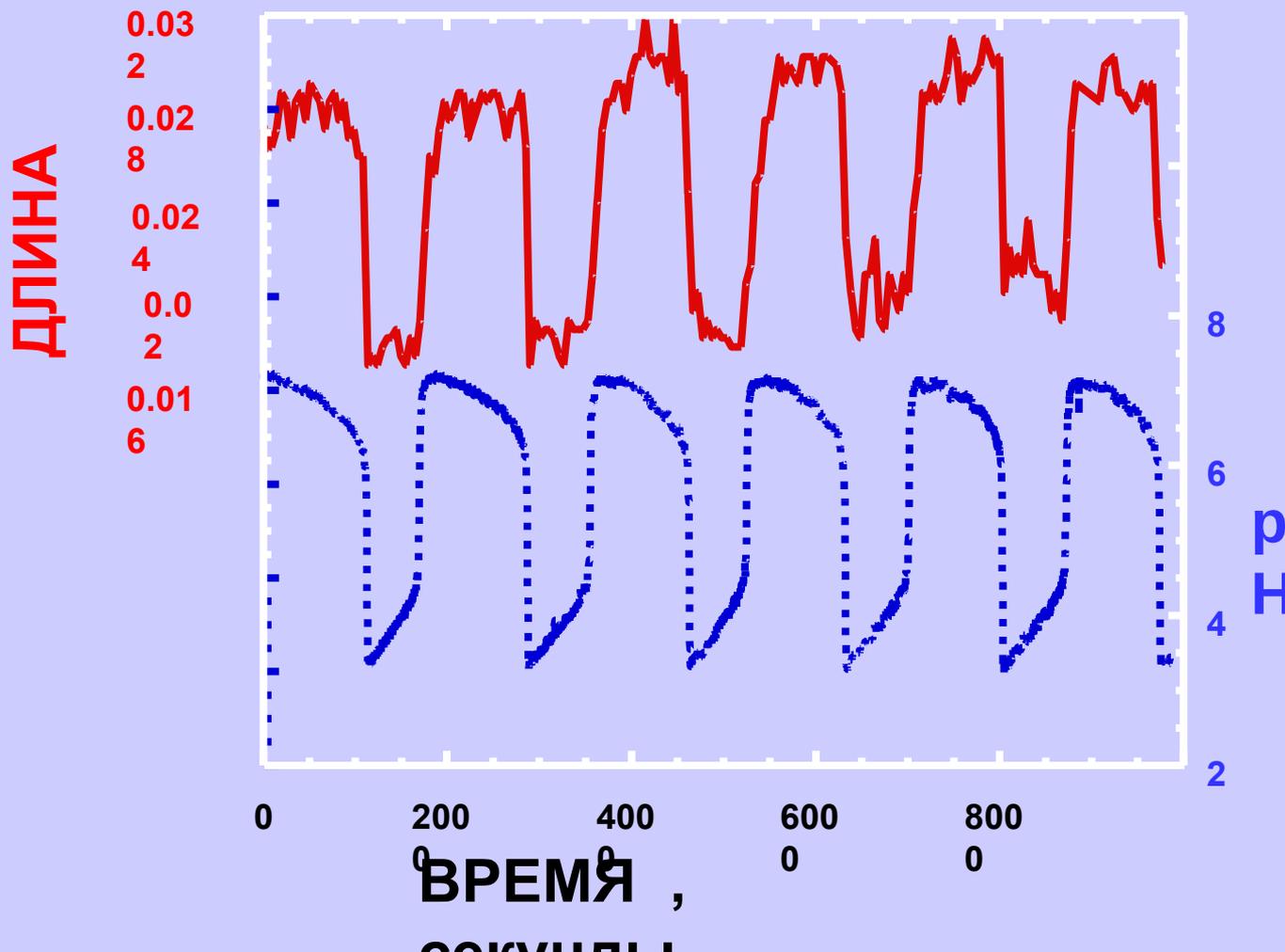
t = 0

52

72

114 s

# ЦИКЛЫ РАБОТЫ «НАНОГЕЛЕВОГО ДВИГАТЕЛЯ»



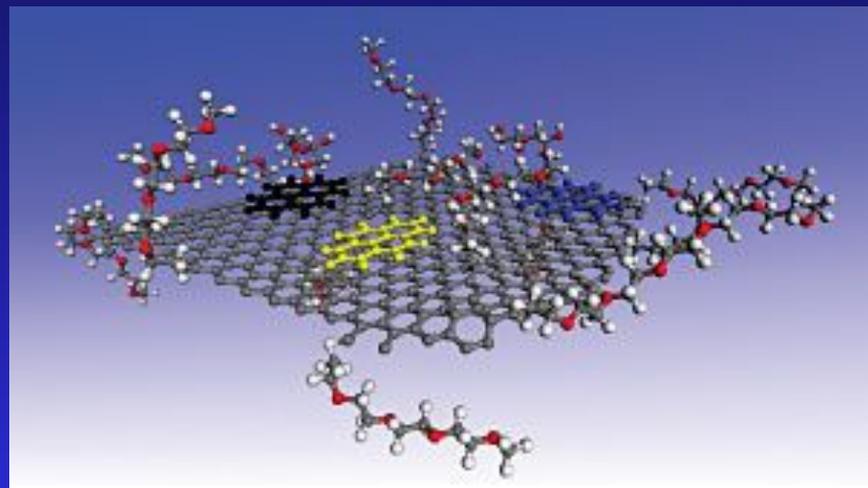
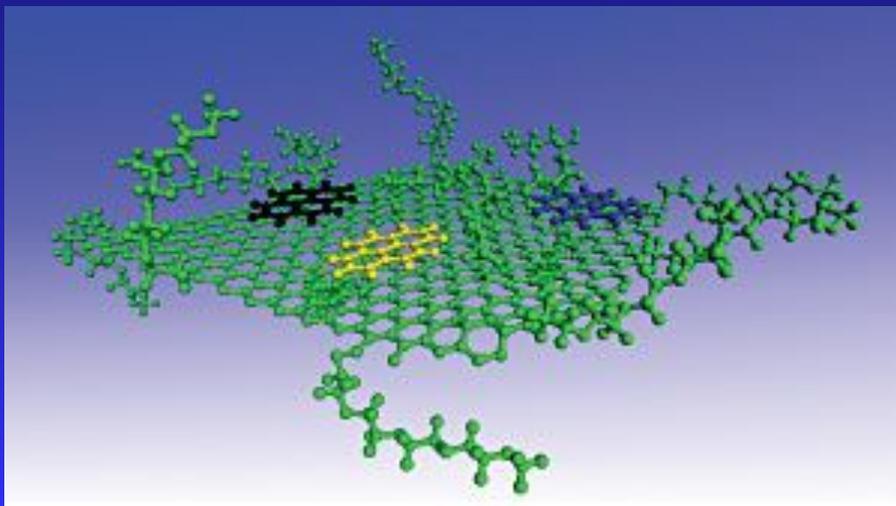
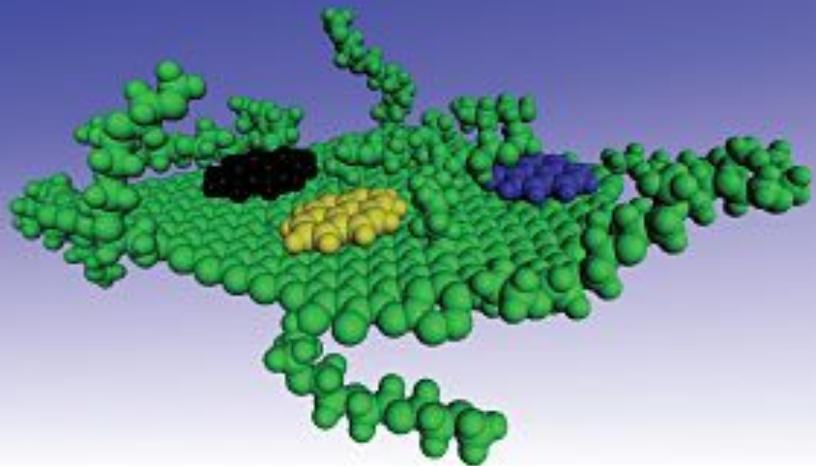
**«... Тысячи нанороботов  
пройдут  
по нефтяному пласту...»**



# Гипотетические продукты нанотехнологий механосинтеза



# Реальные продукты супрамолекулярных нанотехнологий

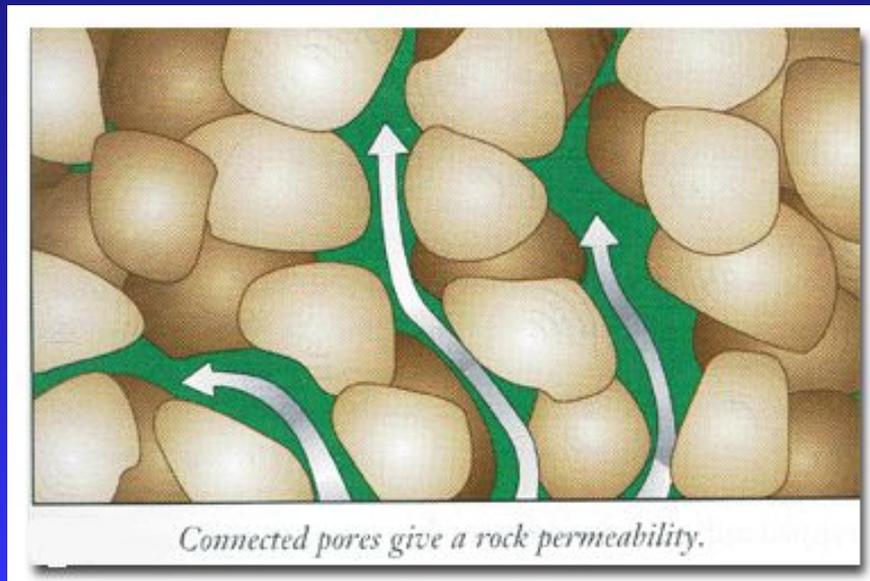
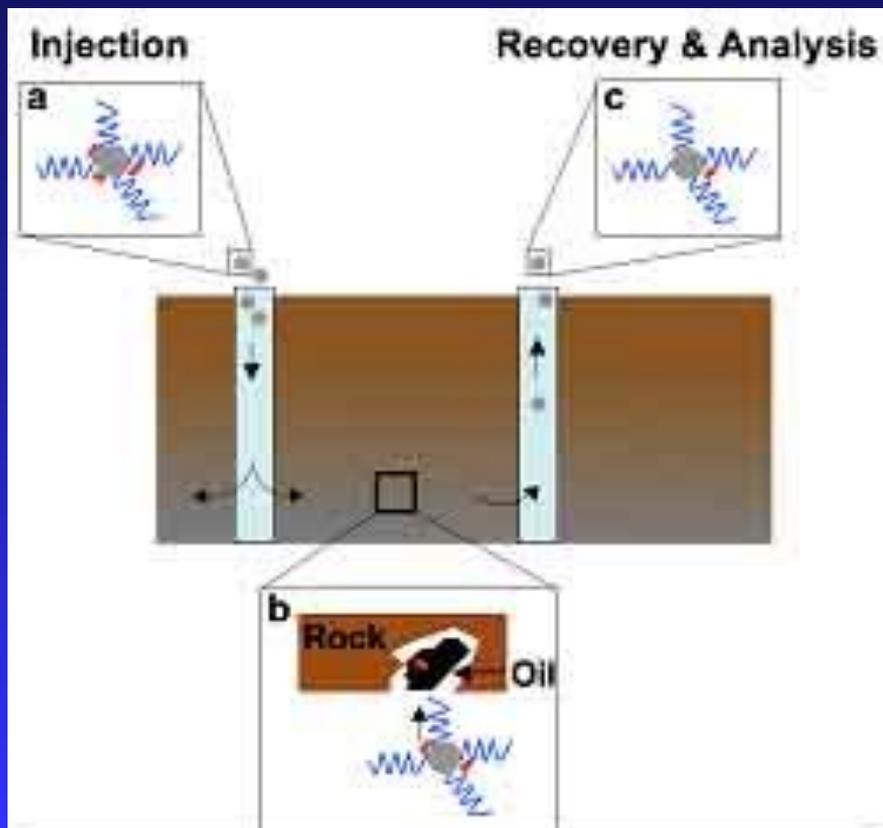


# «Нанороботы»

В

порах пласта

Более 100 000 000 «нанороботов»



**КОНЕЦ**

**ЛЕКЦИИ**