

Лекционный курс

«Физические основы
нанотехнологий и их
применение в
нефтегазовой отрасли»

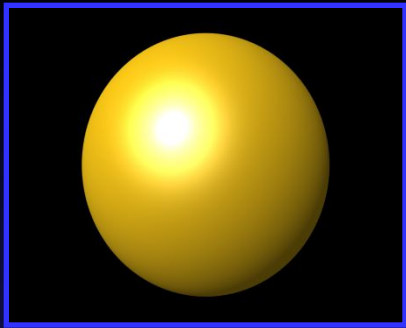


Часть 1

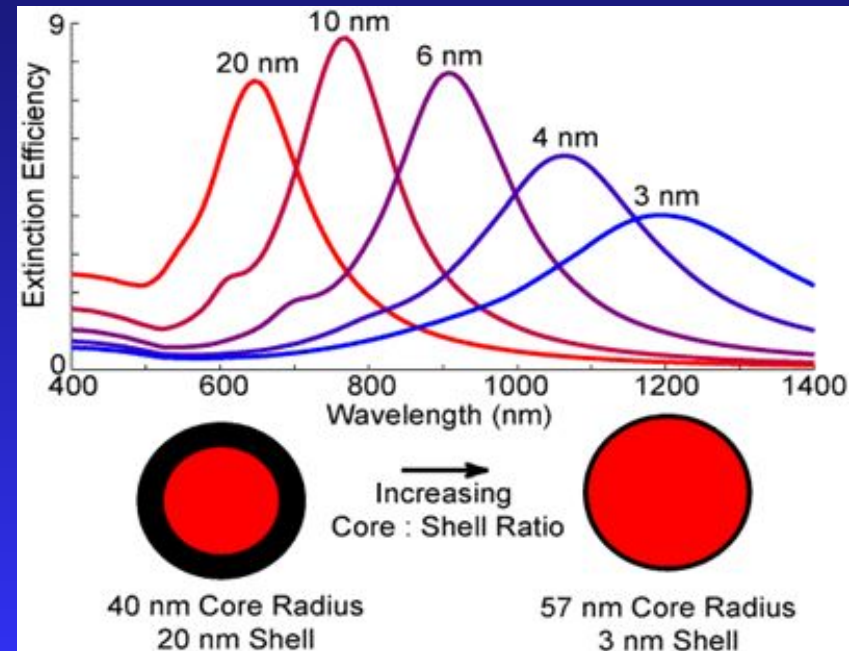
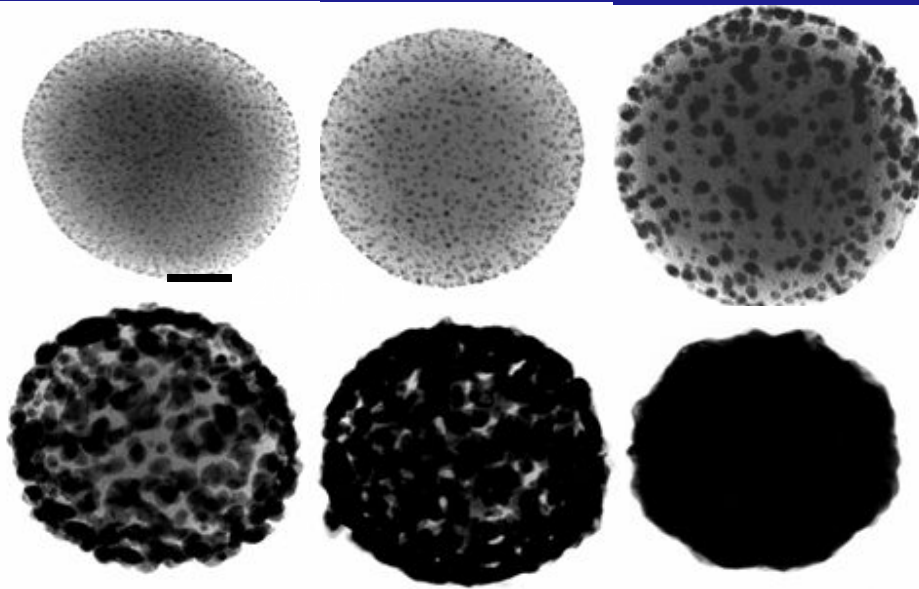
**ДВА ВИДА НАНОТЕХНОЛОГИЙ.
НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ**

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

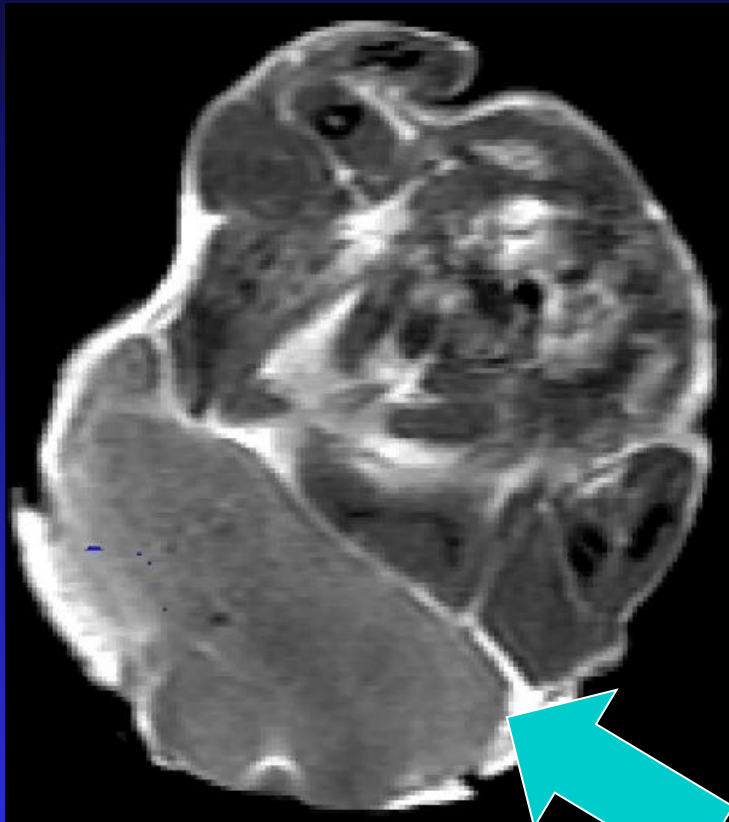
Наноупаковка лекарств для разрушения опухолей



Под действием ИК света
оболочка
наночастиц разрушается



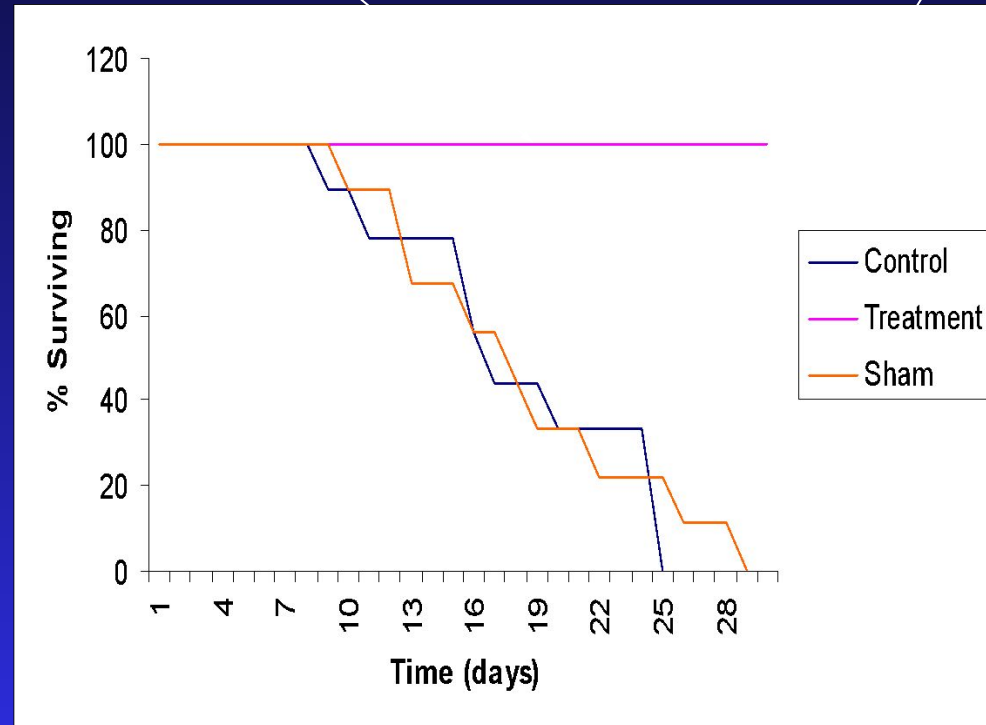
Нанотерапия злокачественных опухолей мышей



Направление
луча лазера

% ВЫЖИВАНИЯ

Нанотерапия Контроль



Дни

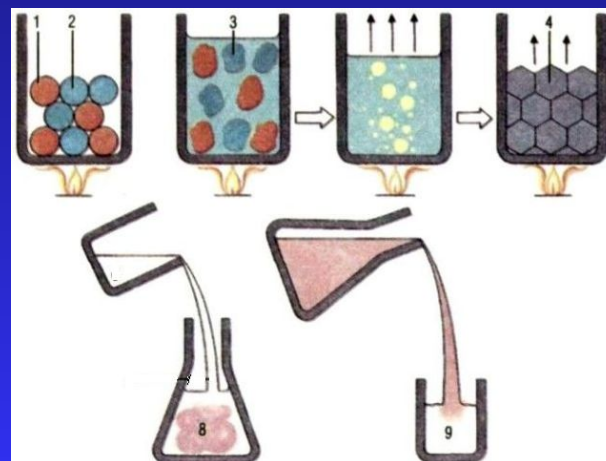
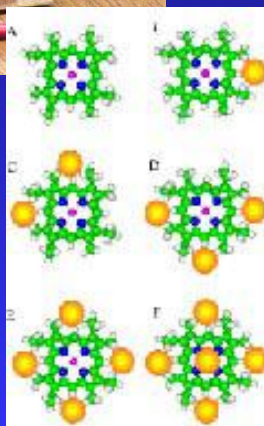
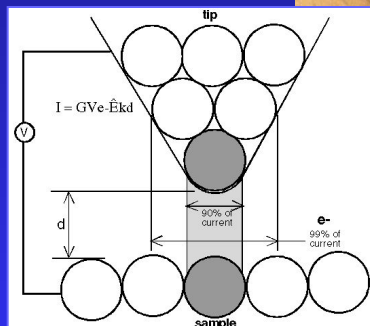
«НАНОТЕХНОЛОГИИ»
«ОБЫЧНОЙ»
И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ
ХИМИИ



«Нанооборудование» и «нанотехнологии»

Механосинтез

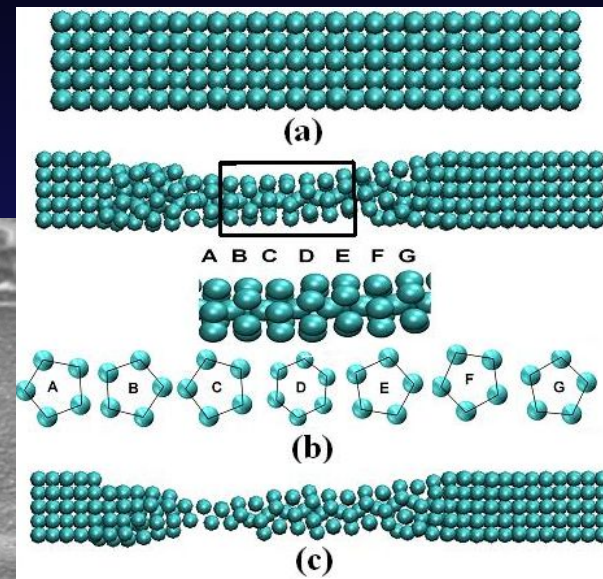
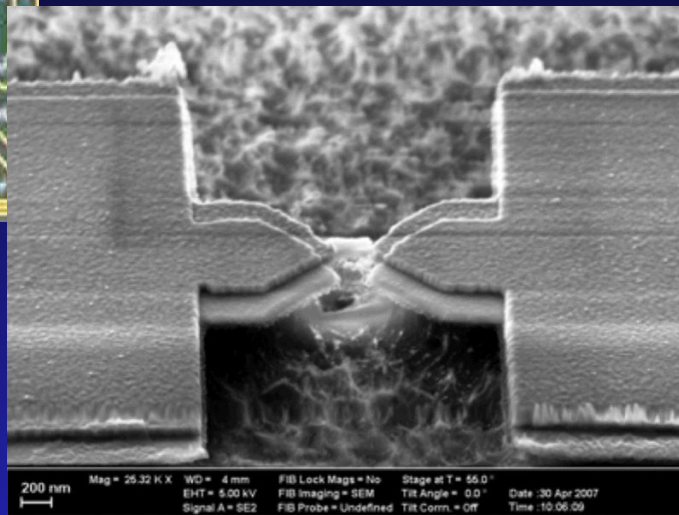
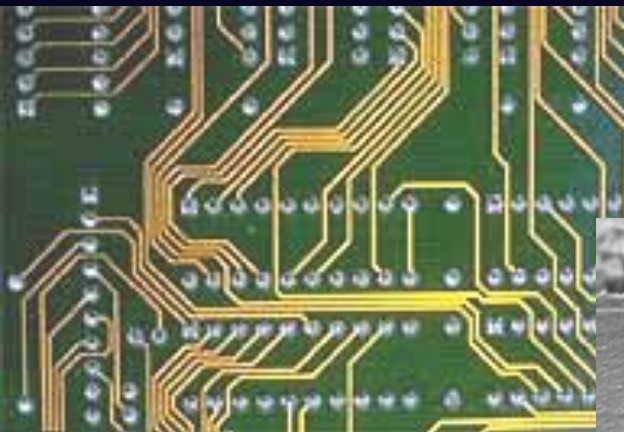
«Обычная» химия и СМХ





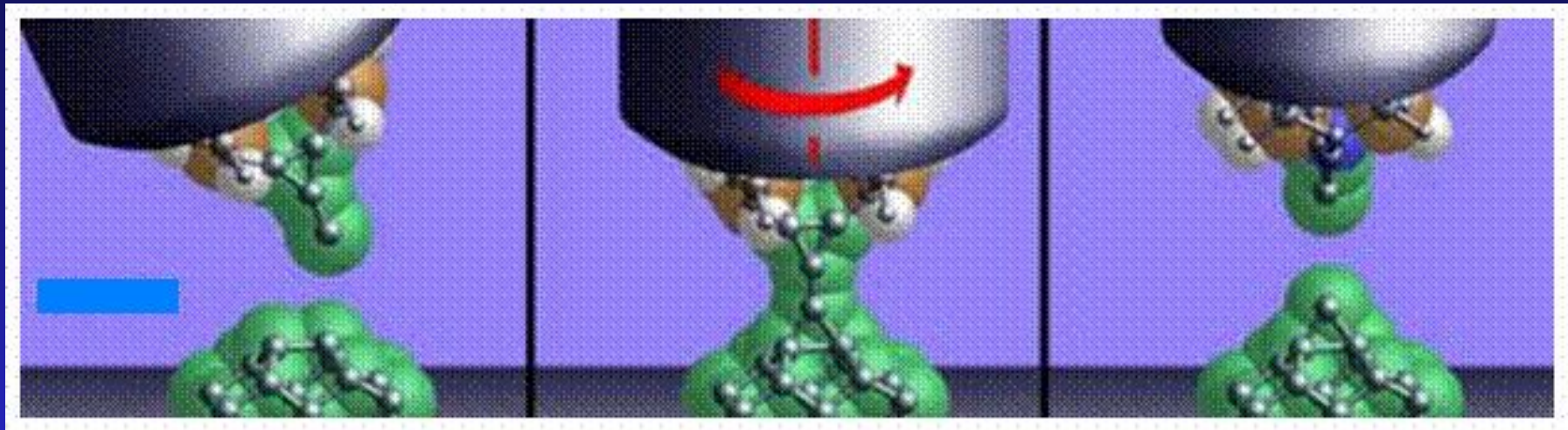
Сульфид меди **CuS**.

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



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

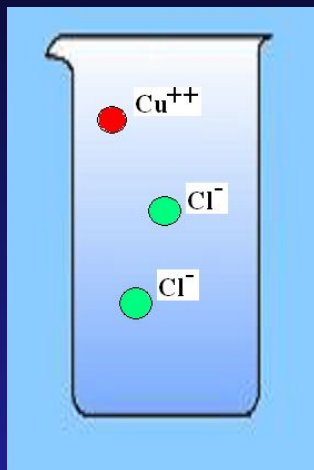
ГИПОТЕТИЧЕСКАЯ НАНОТЕХНОЛОГИЯ МЕХАНОСИНТЕЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО CuS



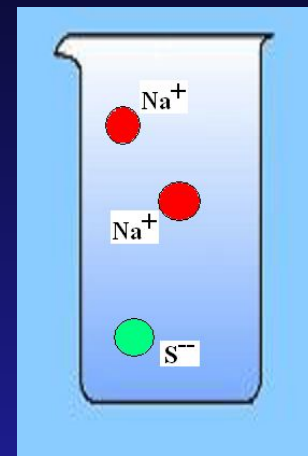
Зонд – манипулятор по-одному перемещает базовые «строительные элементы» (атомы меди и серы) медленно формируя отдельные нанокристаллы CuS

«НАНОТЕХНОЛОГИЯ» ХИМИИ

Заготовка больших количеств базовых «строительных элементов»

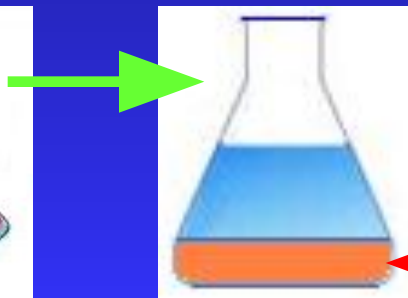
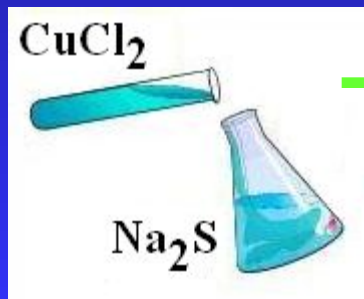


Раствор хлорида меди



Раствор сульфида натрия

Быстрое получение больших количеств молекулярных «наноизделий»



Кристаллы сульфида меди

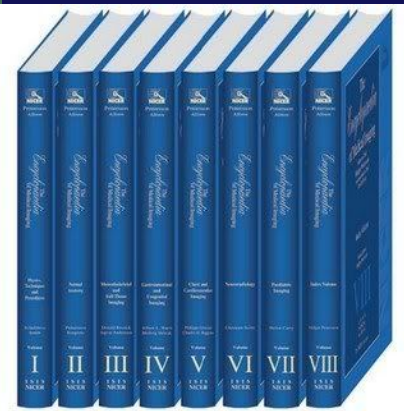
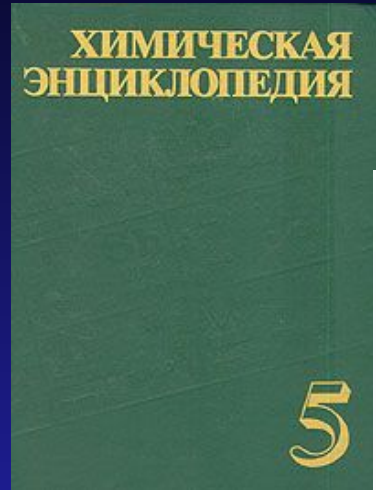
«ОБЫЧНАЯ» ХИМИЯ СИЛЬНЫХ КОВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

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 , RO_4 , RO_5

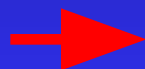
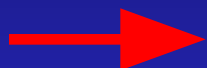
ЛАНТАНОИДЫ: Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu
АКТИНОИДЫ: Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Fm, Md, No, Lr



Ограниченный набор
базовых
«строительных элементов»

Многообразие молекулярных
«наноизделий»

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ХИМИЯ СЛАБЫХ НЕКОВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ



Многообразие базовых
«строительных элементов»

«Вселенная»
супрамолекулярных
«наноизделий»

НАНОТЕХНОЛОГИИ - 2

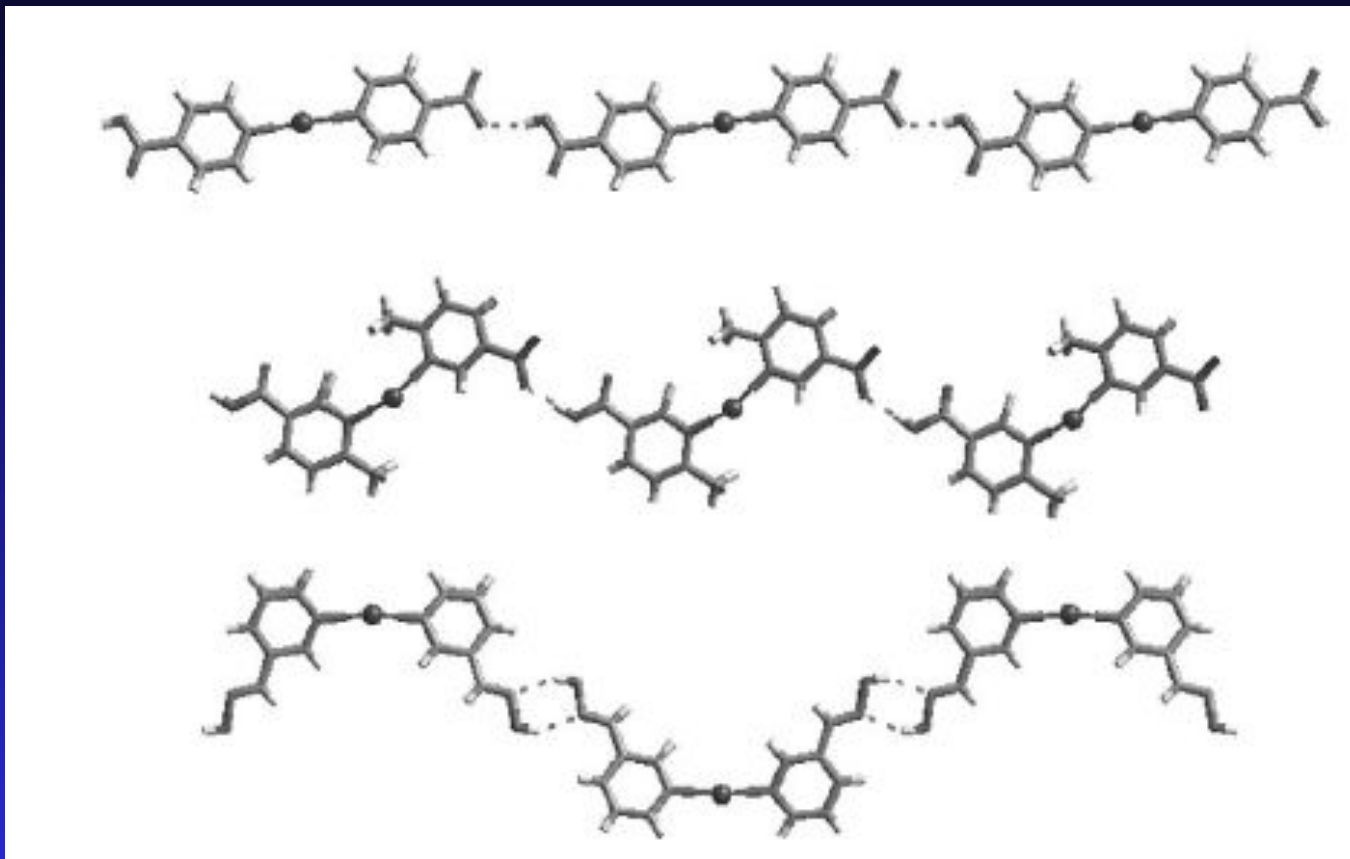
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ХИМИЯ (СМХ)

САМООРГАНИЗАЦИЯ

Супрамолекулярные
(надмолекулярные)
«нанопродукты»
с нековалентными связями

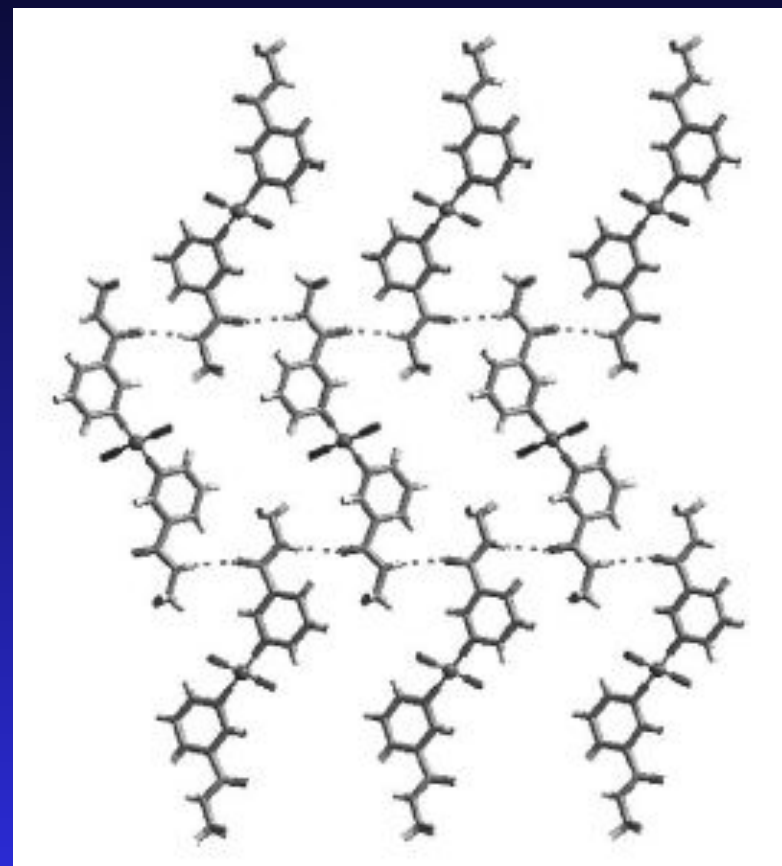
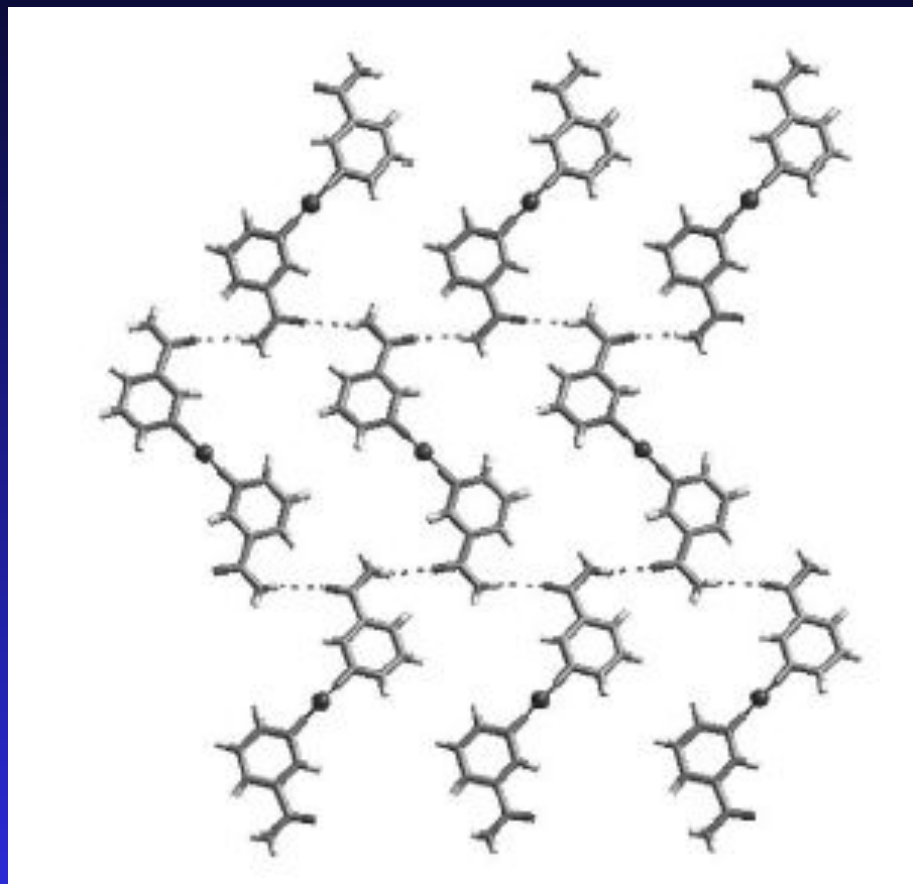
Одномерные (1D) структуры с водородными связями

Линейные и зигзагообразные цепочки



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

Двумерные (2D) структуры с водородными связями

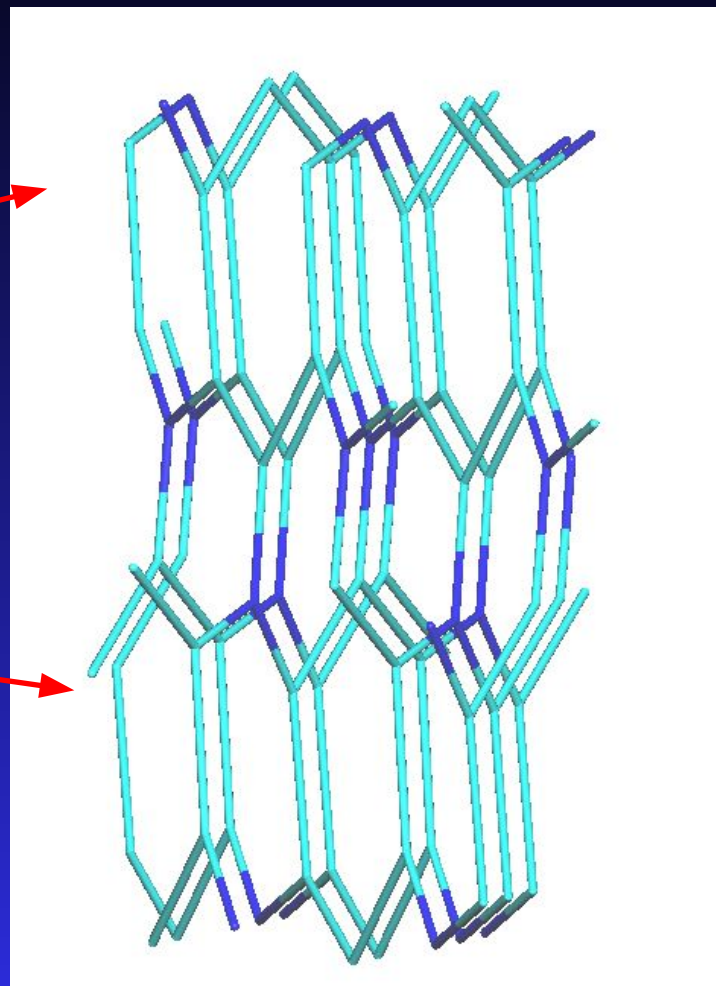
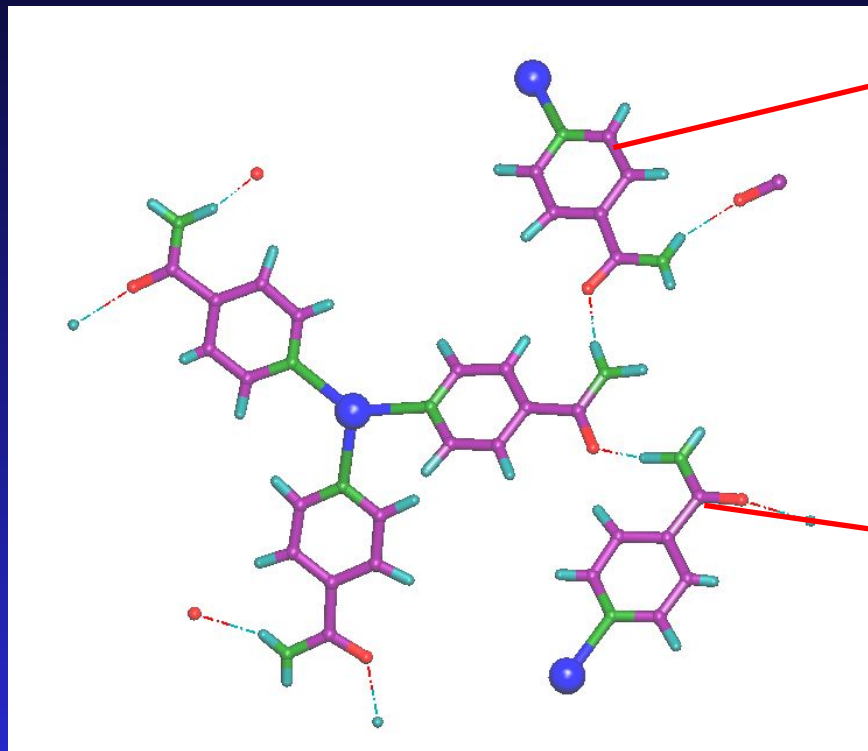


1D



2D

Трёхмерные (3D) структуры с водородными связями



2D



3D

СМХ - САМООРГАНИЗАЦИЯ

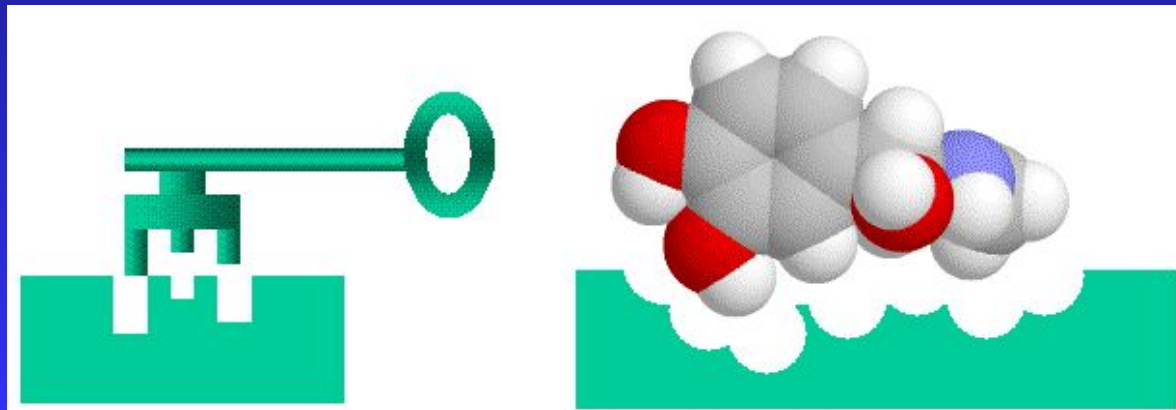
МОЛЕКУЛЯРНОЕ РАСПОЗНАВАНИЕ

**СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СТРУКТУРЫ**

« ХОЗЯИН - ГОСТЬ »

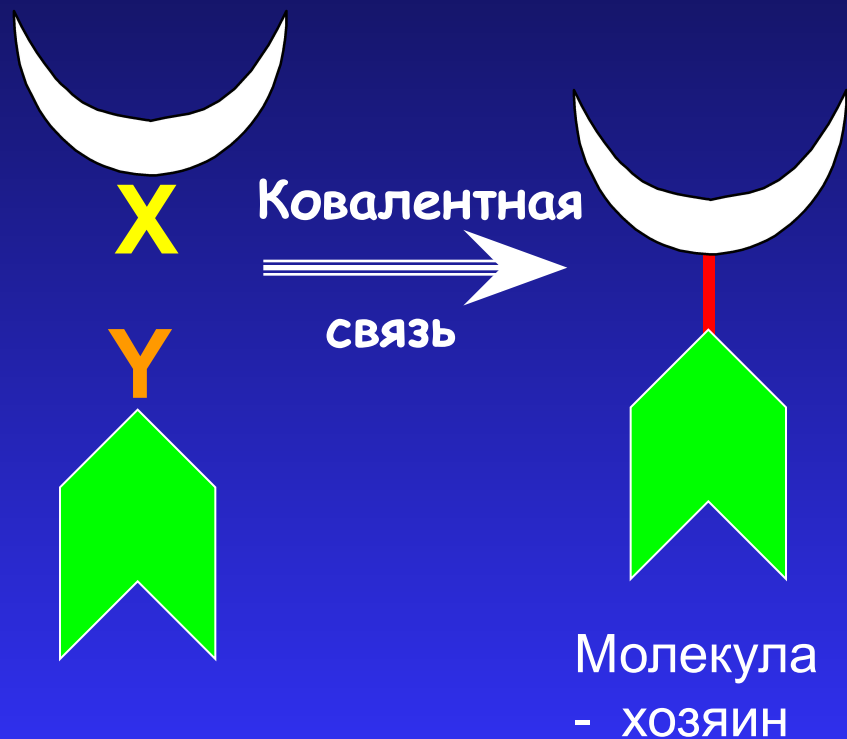
В 1894 году Эмиль Фишер (Emil Fischer) высказал предположение, что форма некоторых молекул (энзимов) является определяющим фактором для нековалентных взаимодействий. Взаимодействия происходят, если формы молекул «подходят» друг к другу – так же как к замку подходит только определенный ключ.

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»..

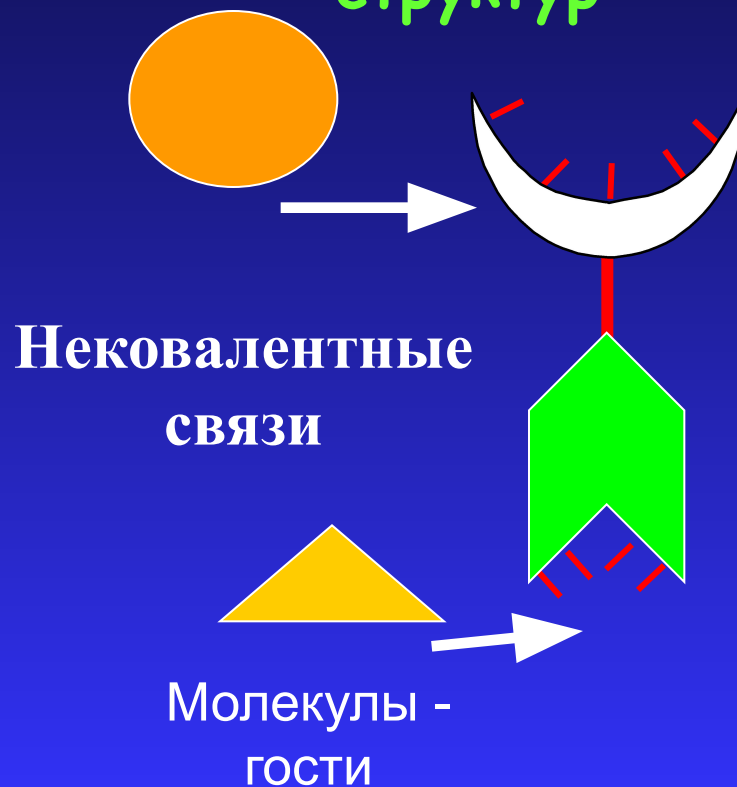


Самосборка структур «хозяин – гость» путем молекулярного распознавания

Формирование
молекулы - хозяина



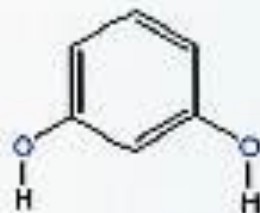
Самосборка
супрамолекулярных
структур



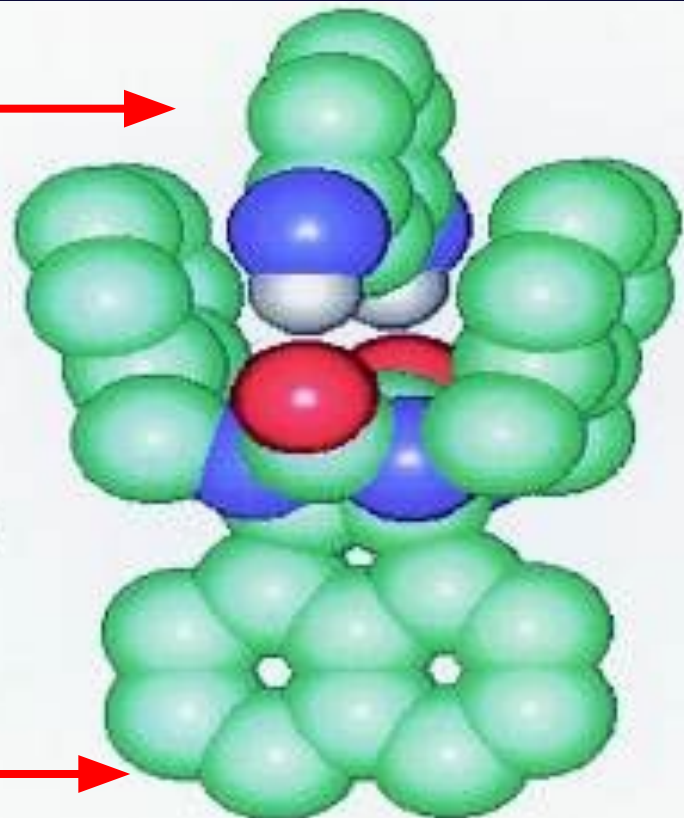
Пример компактной структуры «ХОЗЯИН - ГОСТЬ»



Хозяин.
Молекула -
«прищепка»



Гость.
Молекула
 $C_6H_6O_2$



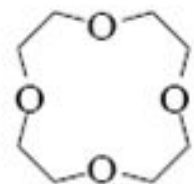
Нобелевская премия по химии 1987 года за исследования молекулярного распознавания «ХОЗЯИН – ГОСТЬ» :

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

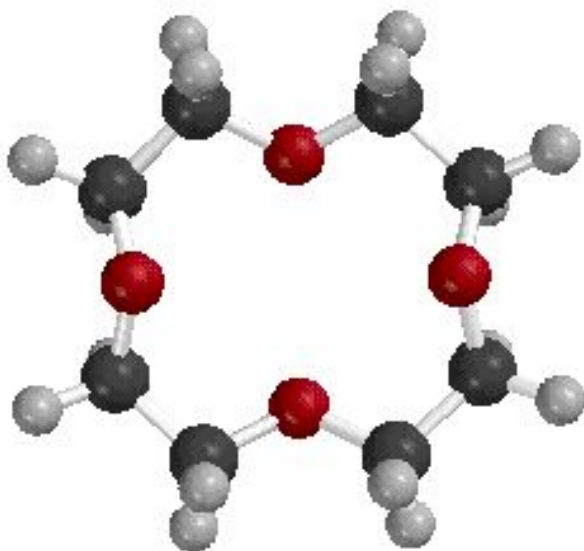
**Термин «супрамолекулярная химия»
впервые использовал Ж.М. Лен
в 1978 году**

« НОБЕЛЕВСКИЕ МОЛЕКУЛЫ » (Педерсен)

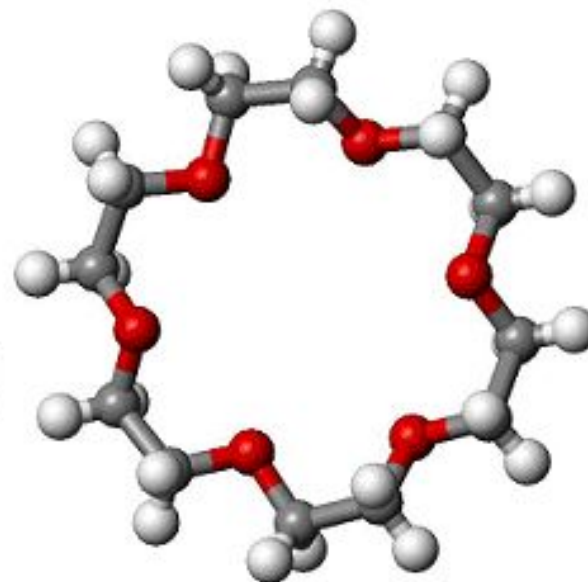
Краун – эфиры (crown-ethers)



12-Краун-4

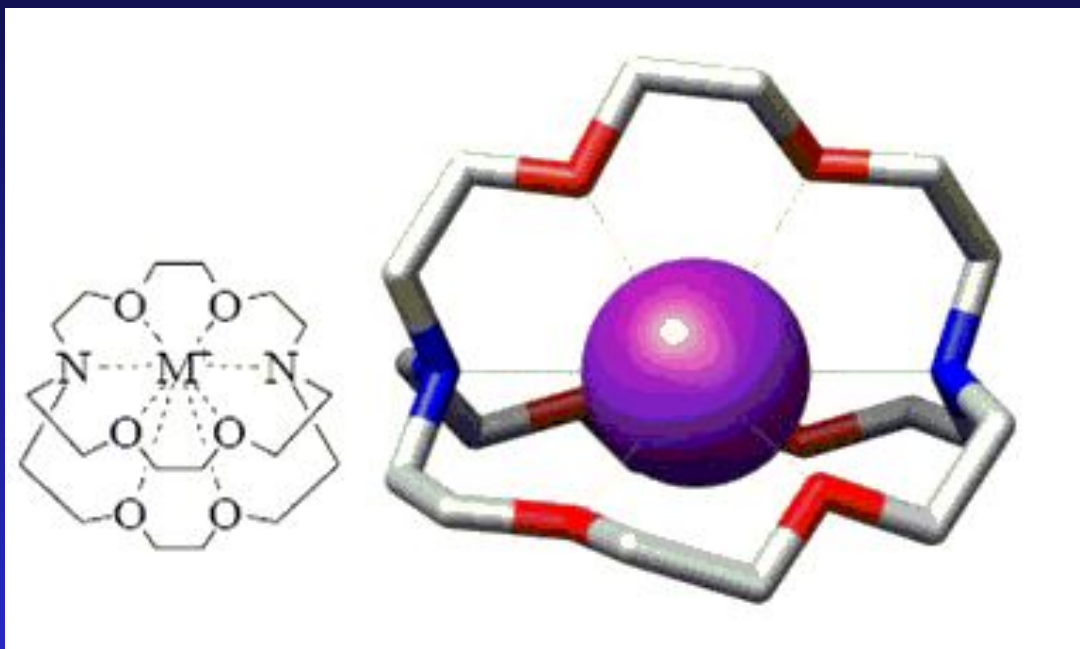


18-Краун-6



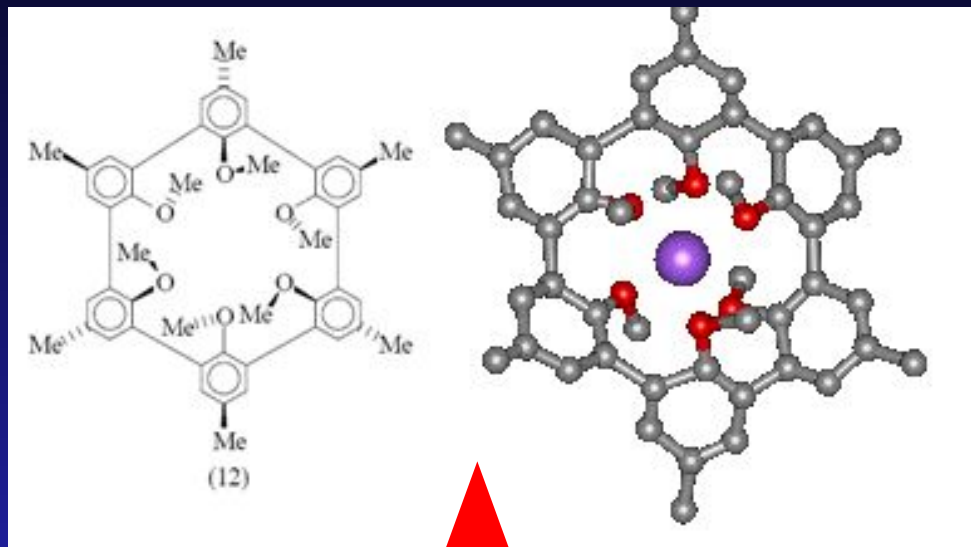
« НОБЕЛЕВСКИЕ МОЛЕКУЛЫ » (Лен)

Криптанды (cryptands)



[2.2.2]-криптан, образующий комплекс
«хозяин-гость» с ионом Na^+ .

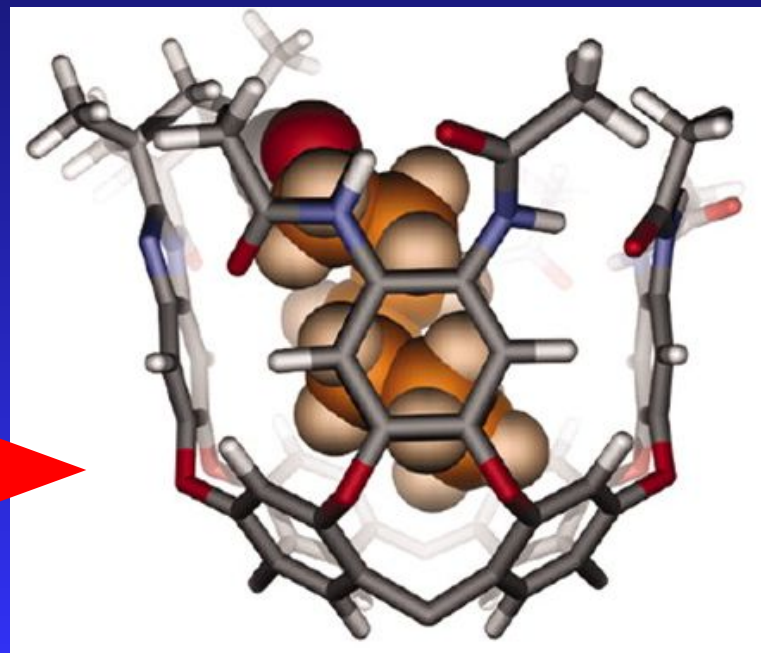
« НОБЕЛЕВСКИЕ МОЛЕКУЛЫ » (Крам)



Сферанды
и
Кавитанды

«ХОЗЯИН» - сферанд

«ХОЗЯИН» - кавитанд



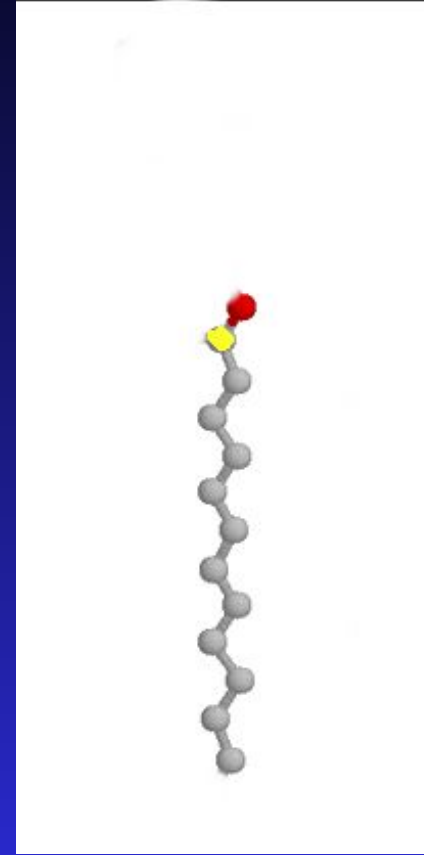
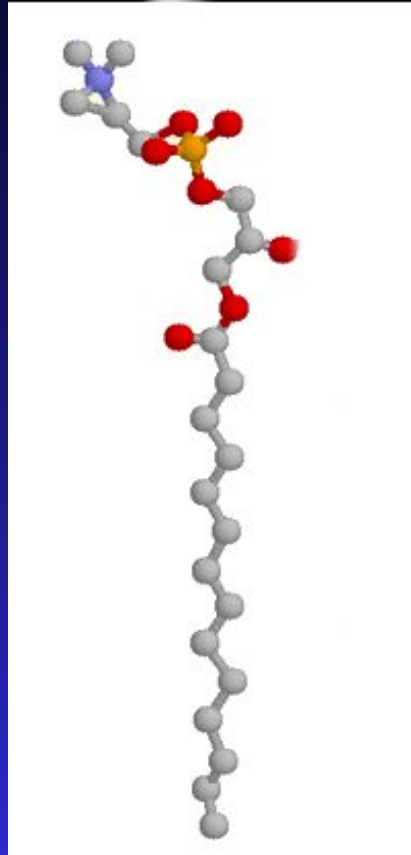
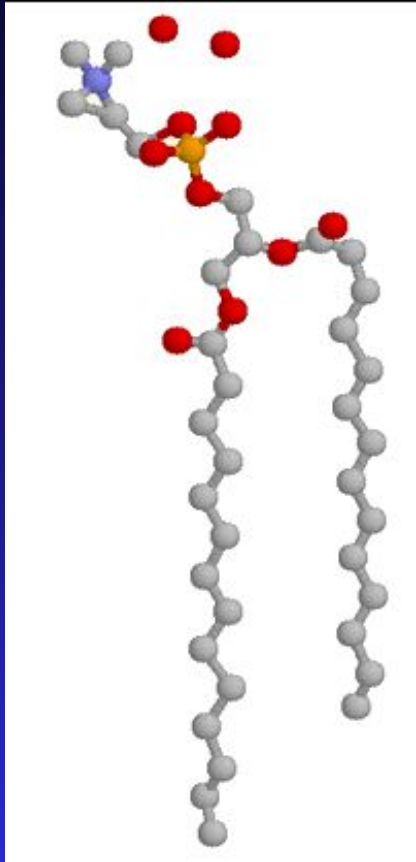
«СМХ» самоорганизация

Самоорганизующиеся амфифильные системы

АССОЦИАТИВНЫЕ (НАНО)КОЛЛОИДЫ

**СИСТЕМЫ
ПРОСТЫХ
АМФИФИЛЬНЫХ
МОЛЕКУЛ
(ПАВ)**

Амфифильные (дифильные) молекулы



Полярная
группа

Неполярная
группа

phosphatidyl choline

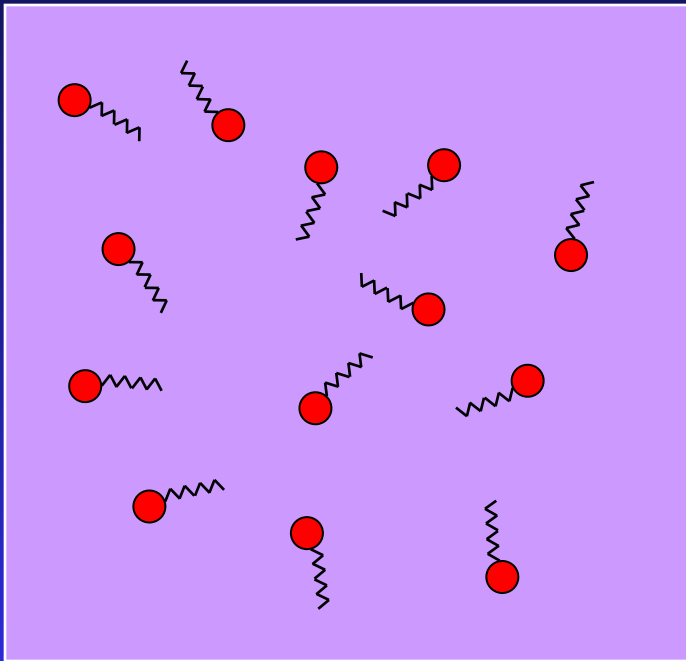
lyso- phosphatidyl
choline

dodecylsulphate

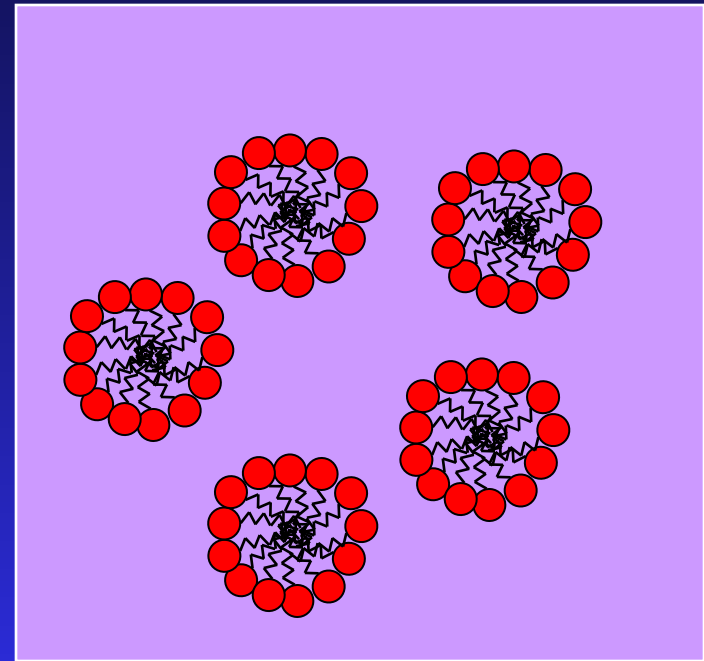
Мицеллообразование в растворе ПАВ

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

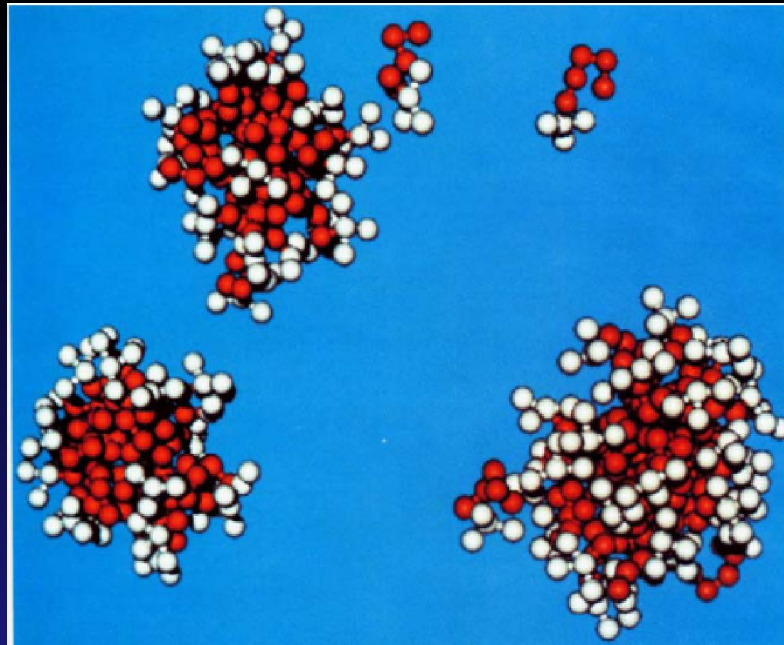
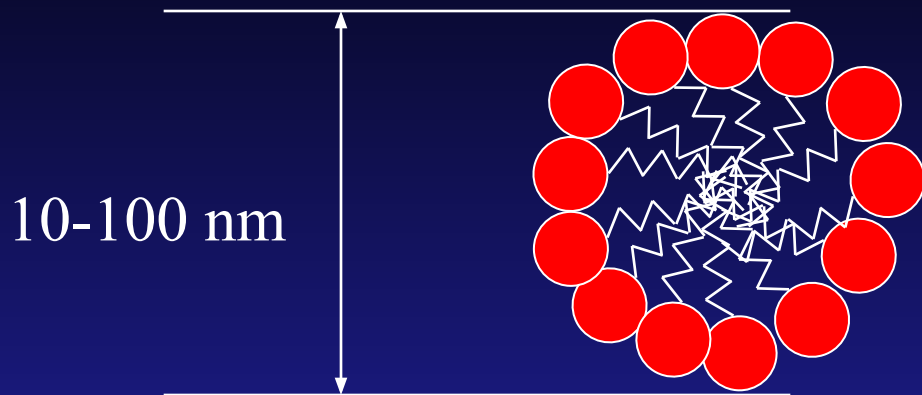
Малые концентрации



Высокие концентрации

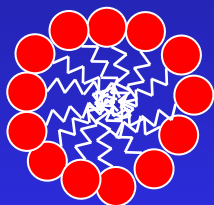


МИЦЕЛЛЫ

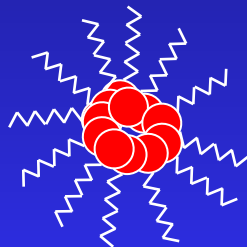


Устаревшая модель

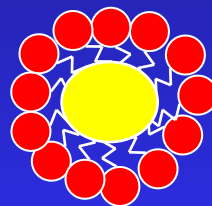
*«Прямые» мицеллы
в воде*



*«Обратные»
мицеллы
в масле*



Солюбилизация



Нанореакторы

Добыча нефти

«Упаковка»

лекарств

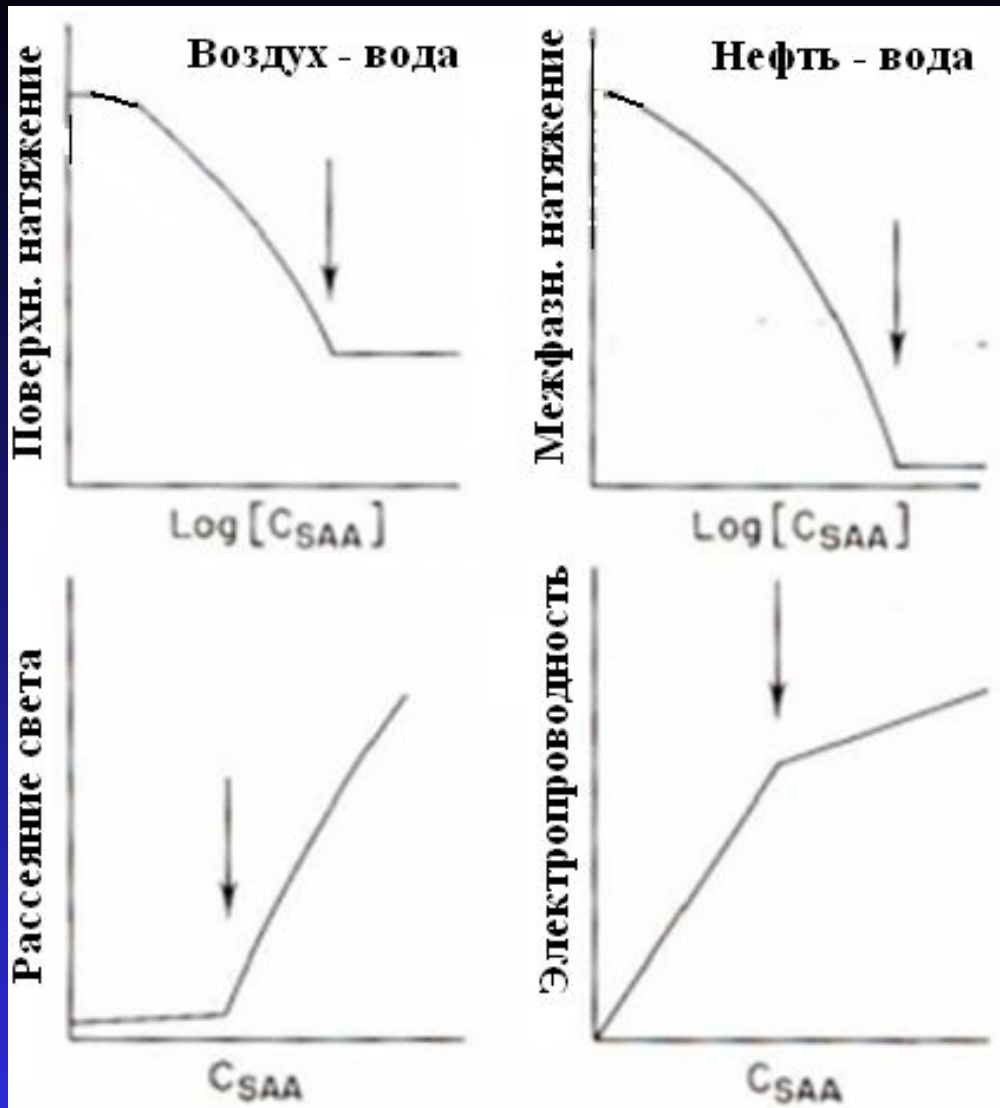
Резкие изменения свойств жидкости вблизи ККМ

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*

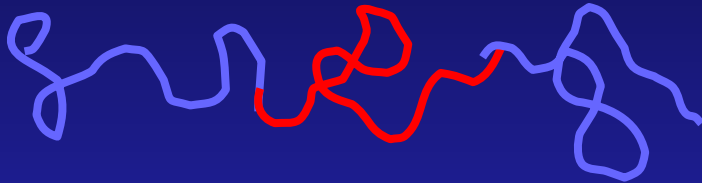
Диблочные сополимеры

AB

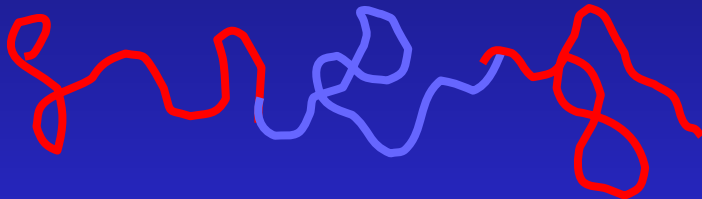


Триблочные сополимеры

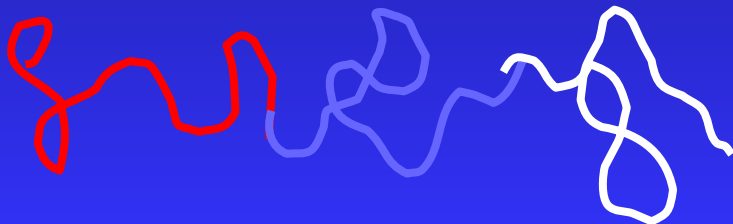
$ABC=(A)_x(B)_y(C)_z$



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



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



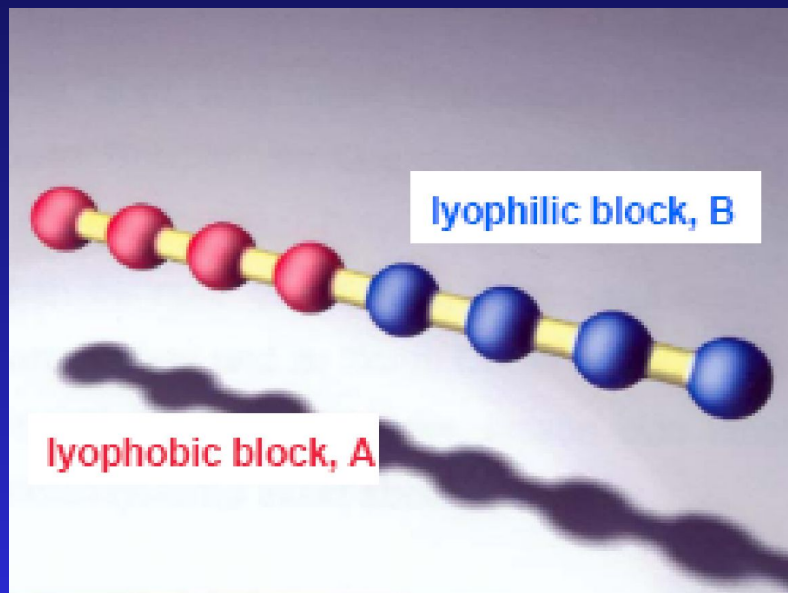
Блок - сополимеры:

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

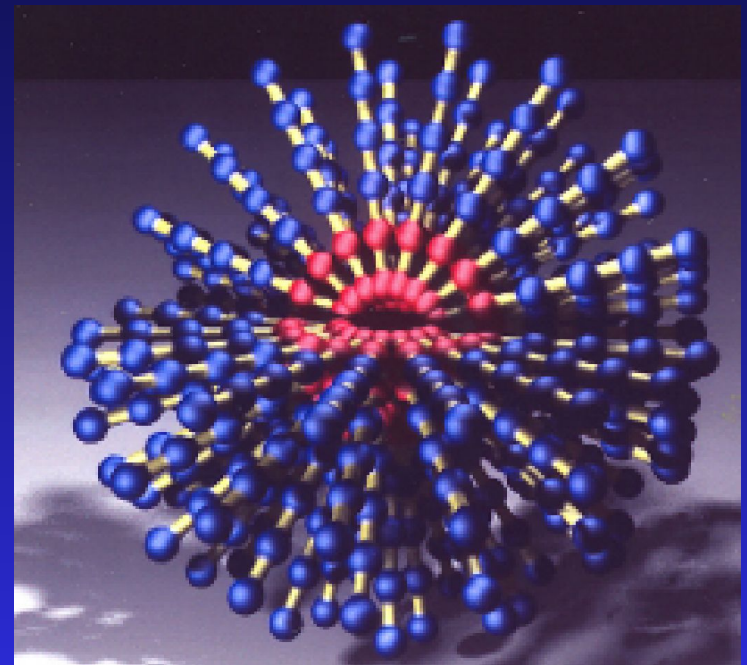
(AB, ABA, ABC...)

ДИБЛОЧНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ

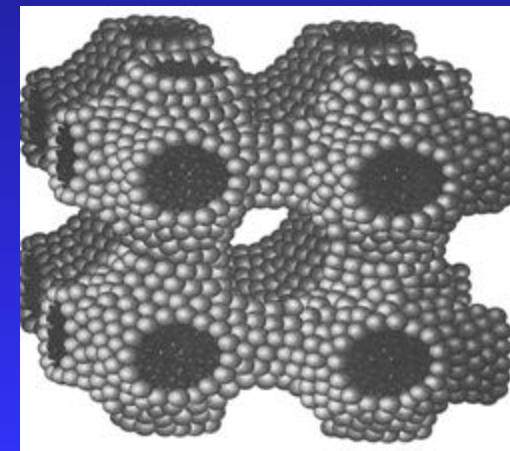
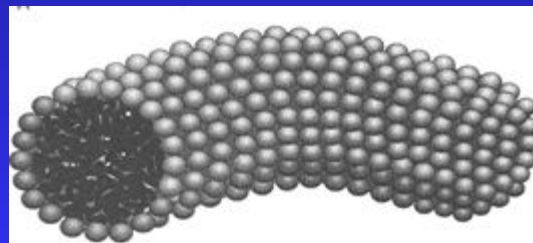
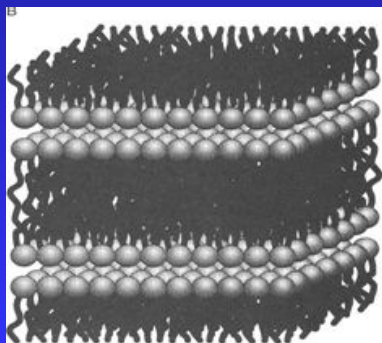
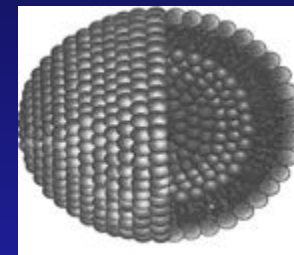
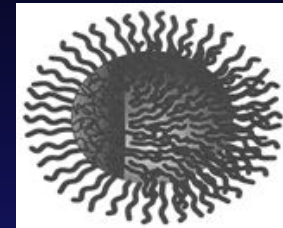
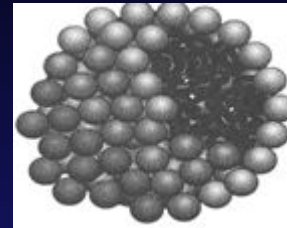
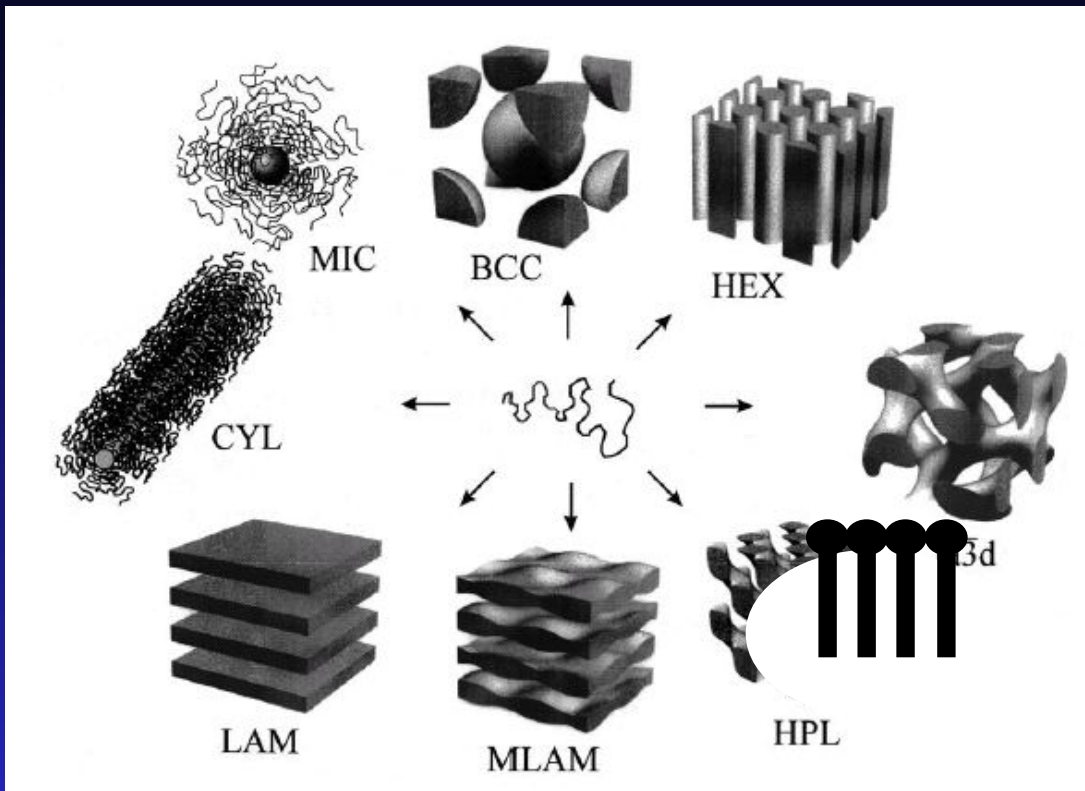
МОЛЕКУЛА



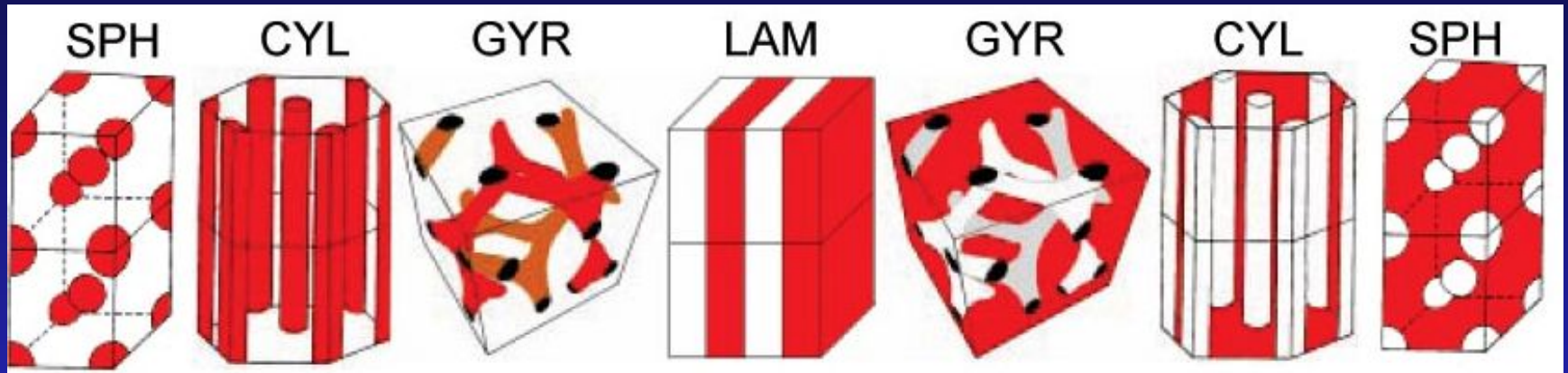
ПРОСТЕЙШАЯ
НАНОСТРУКТУРА
«МИЦЕЛЛА»



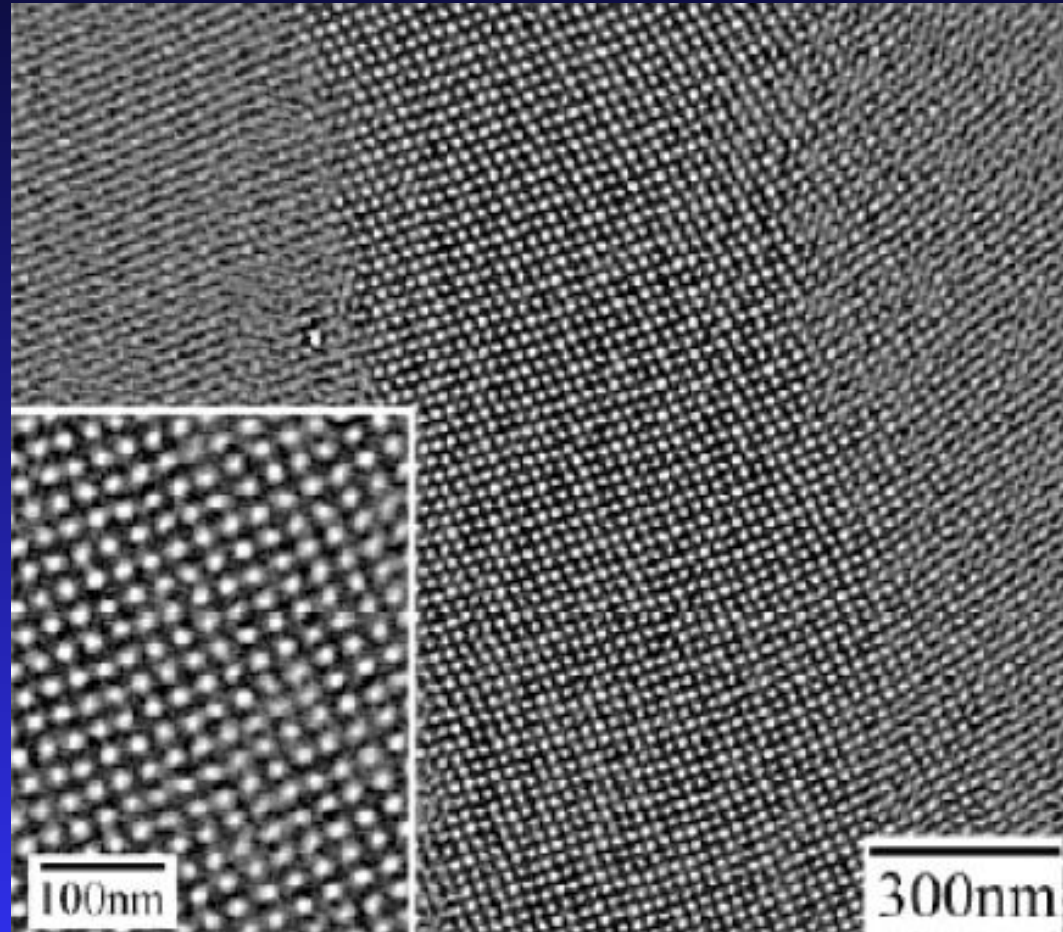
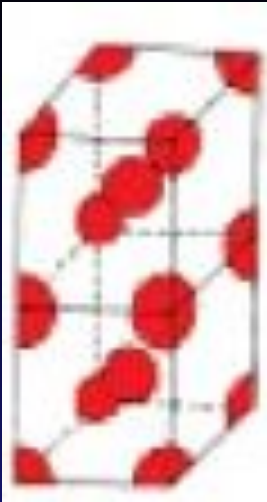
РАЗНООБРАЗИЕ НАНОСТРУКТУР (НАНОФАЗ), образуемых при самоорганизации блок-сополимеров



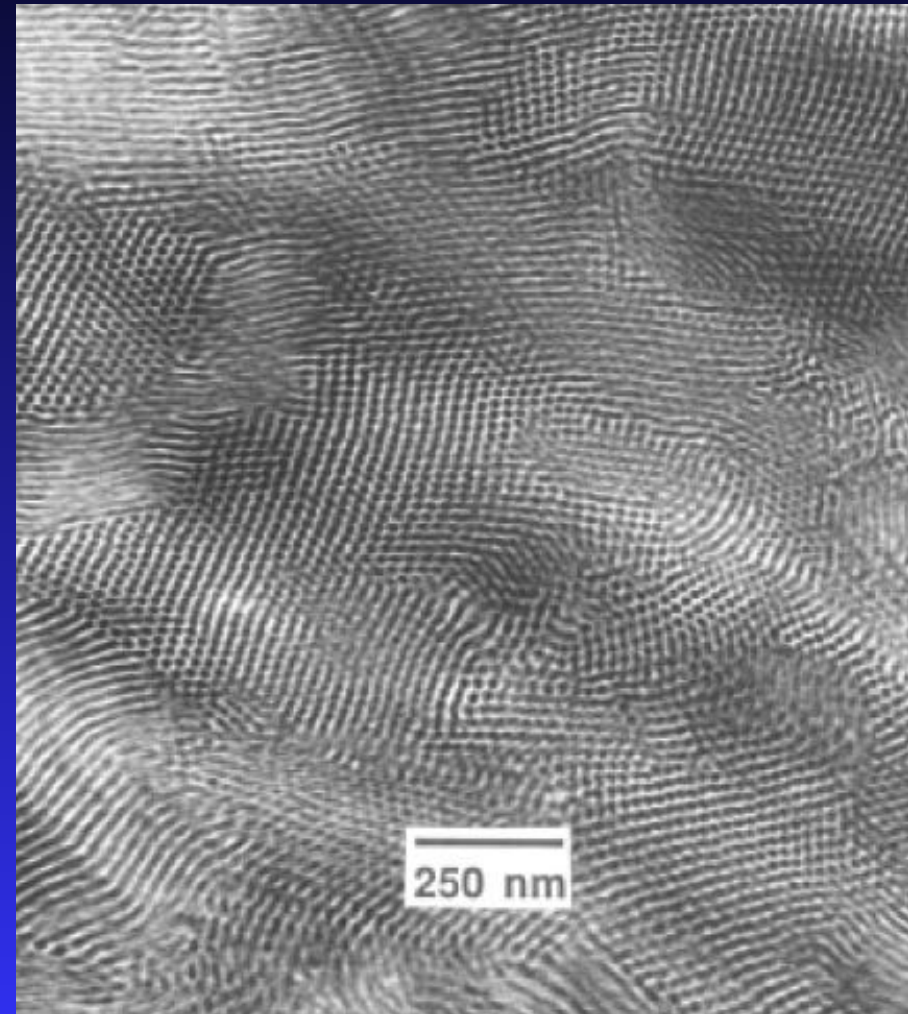
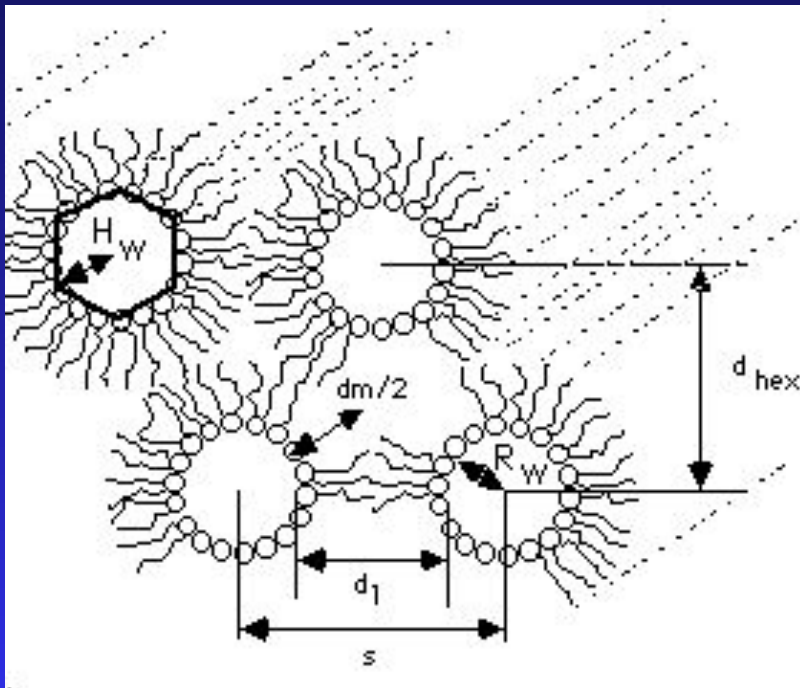
СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ НАНОФАЗ



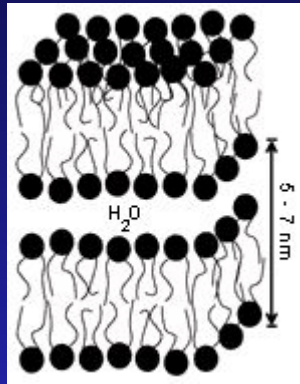
ГЦК нанопфаза сферических элементов



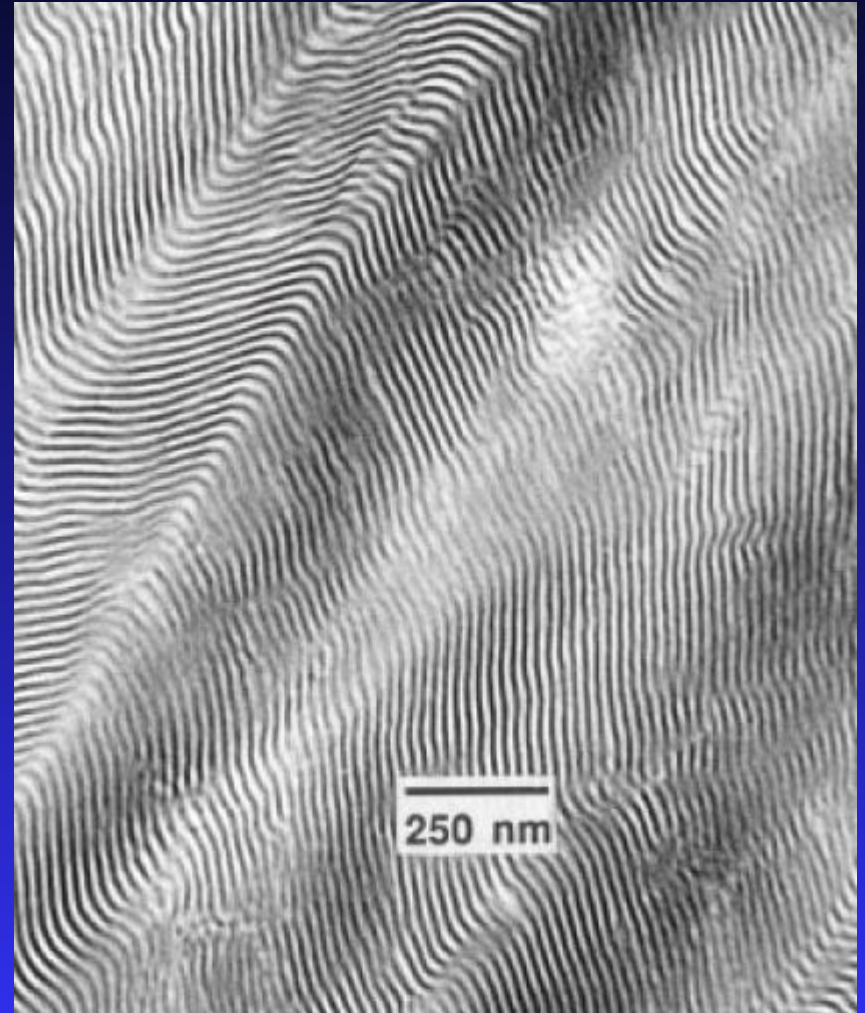
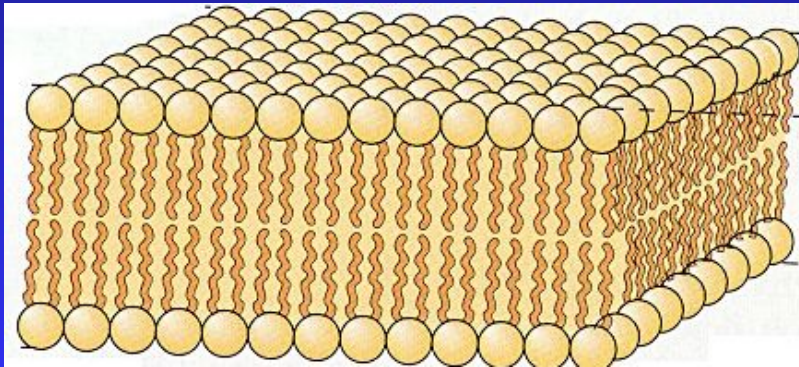
Гексагональная нанофаза цилиндрических элементов



Ламеллярная нанофаза

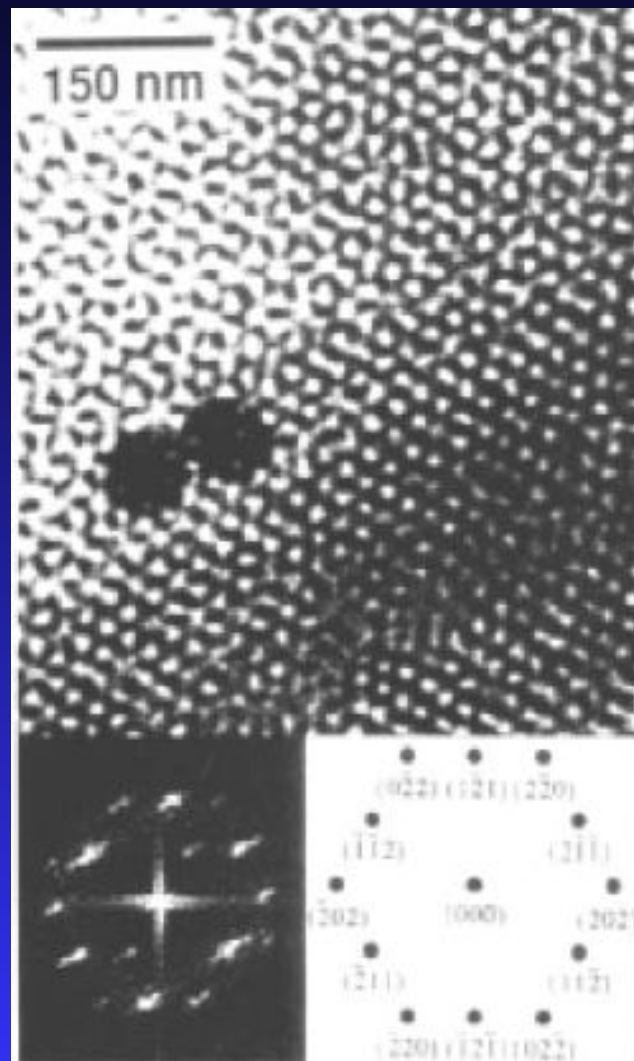
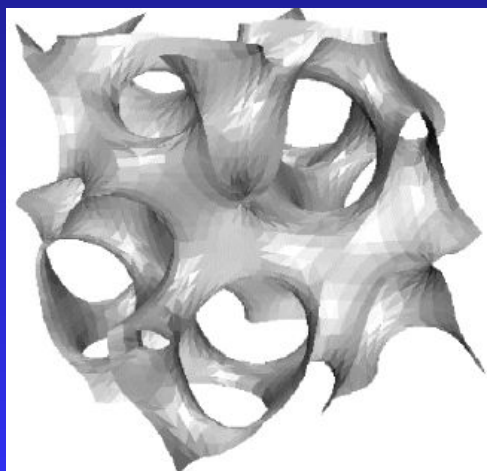
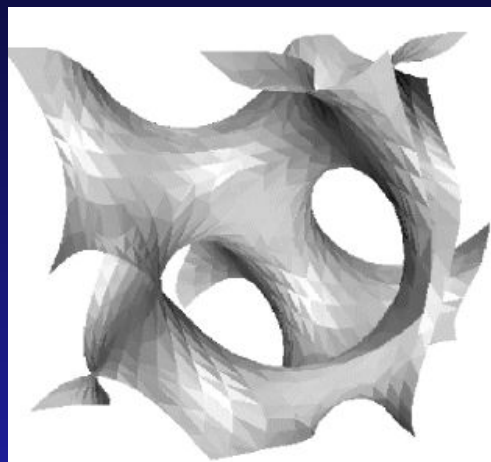


БИСЛОИ
МОЛЕКУЛ

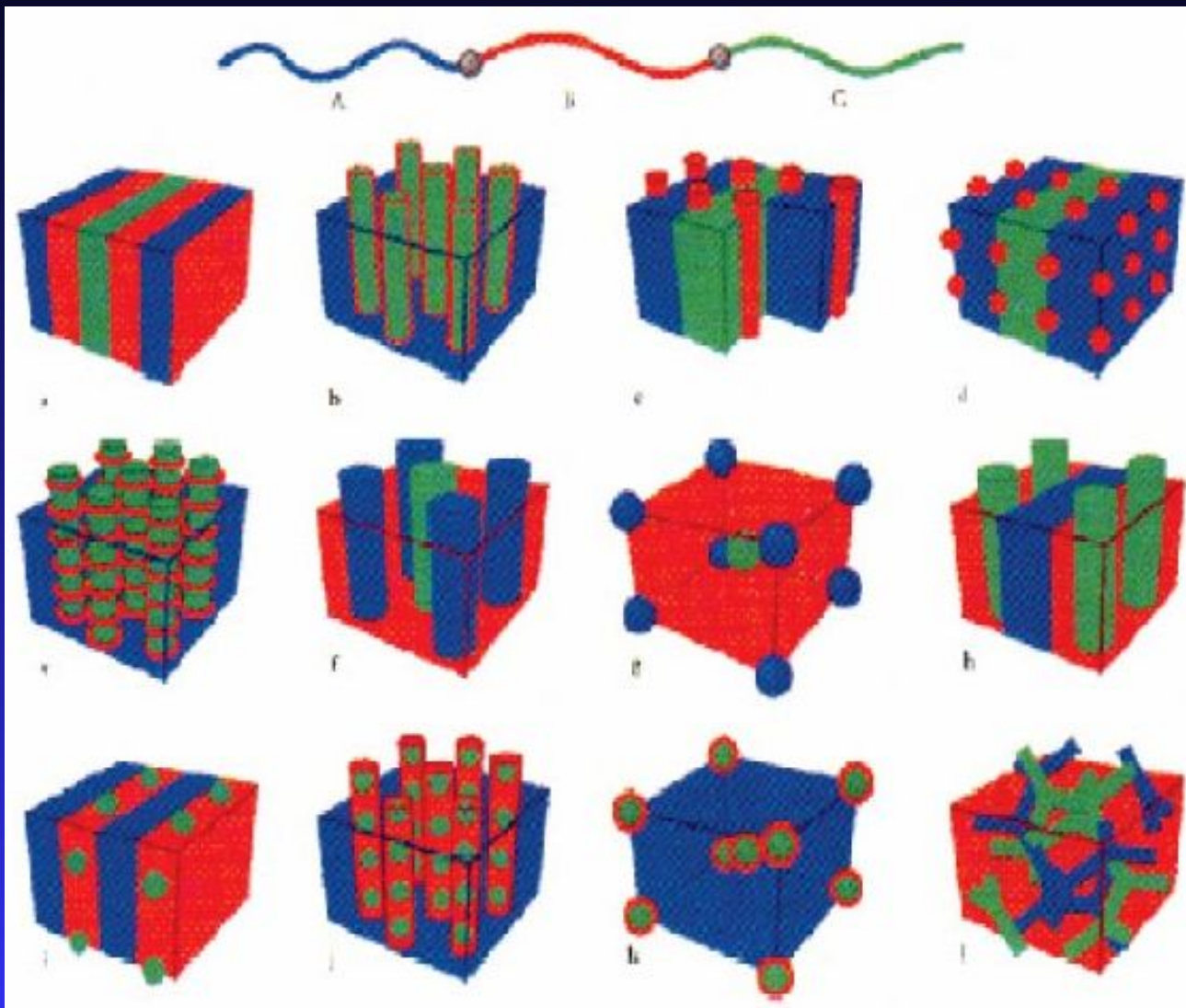




Биконтинуальные нанофазы



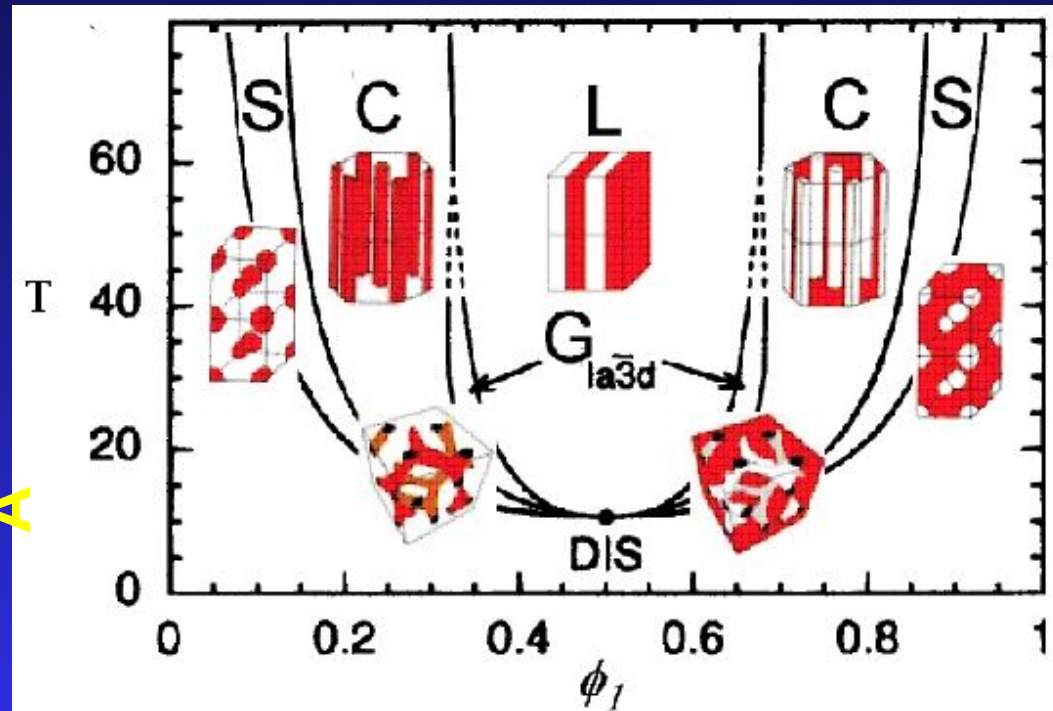
Структуры нанофаз, образуемых при самоорганизации триблочных сополимеров



Установлены диаграммы состояния нанофаз

ПРИ НАЛИЧИИ
САМООРГАНИЗАЦИИ
И
ЗНАНИИ
ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ

«НАНОТЕХНОЛОГИЯ»



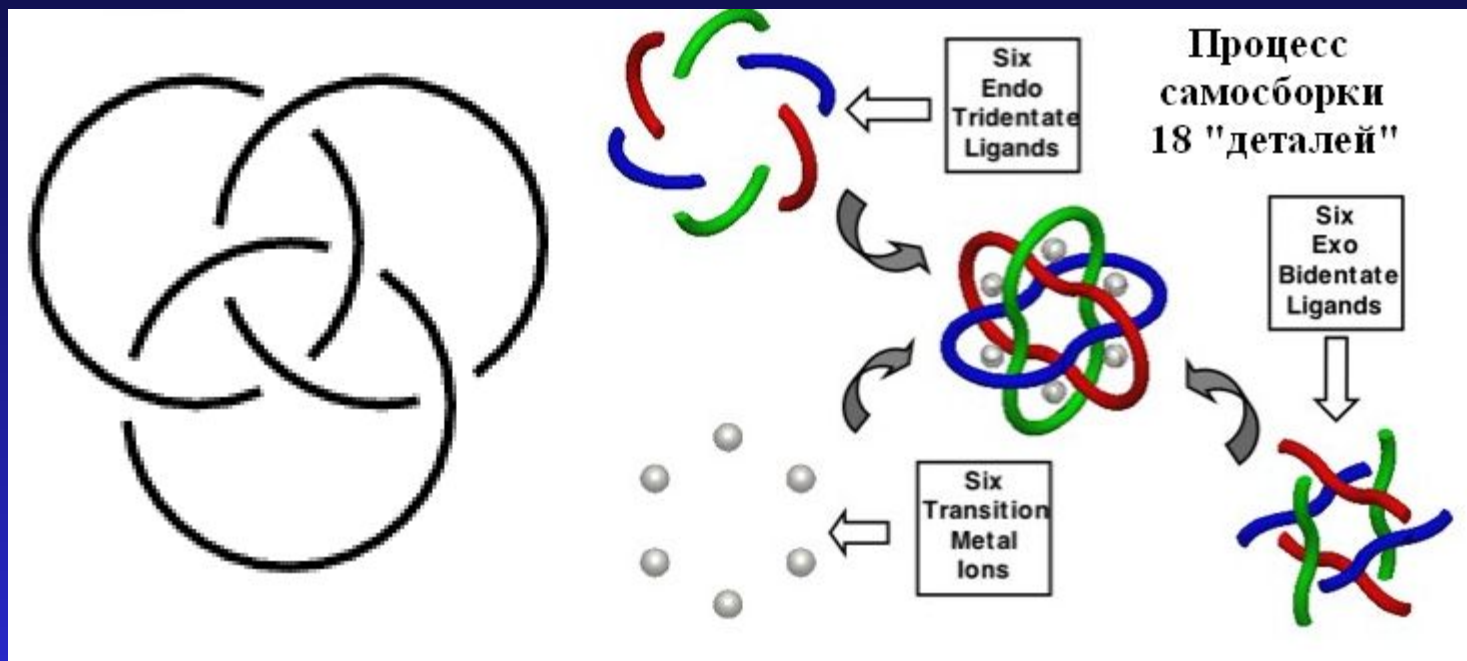
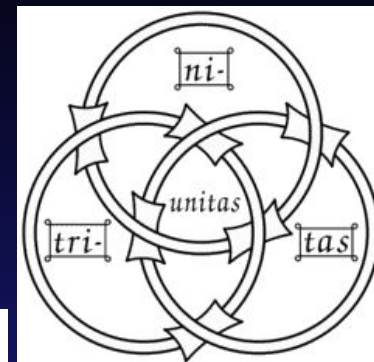
↓
ПОСТРОЕНИЕ
НУЖНЫХ
НАНОСТРУКТУР
ПУТЕМ
ПРОСТОГО
ИЗМЕНЕНИЯ
ВНЕШНИХ
УСЛОВИЙ

КОНЦЕНТРАЦИЯ

ТЕМПЕРАТУРА

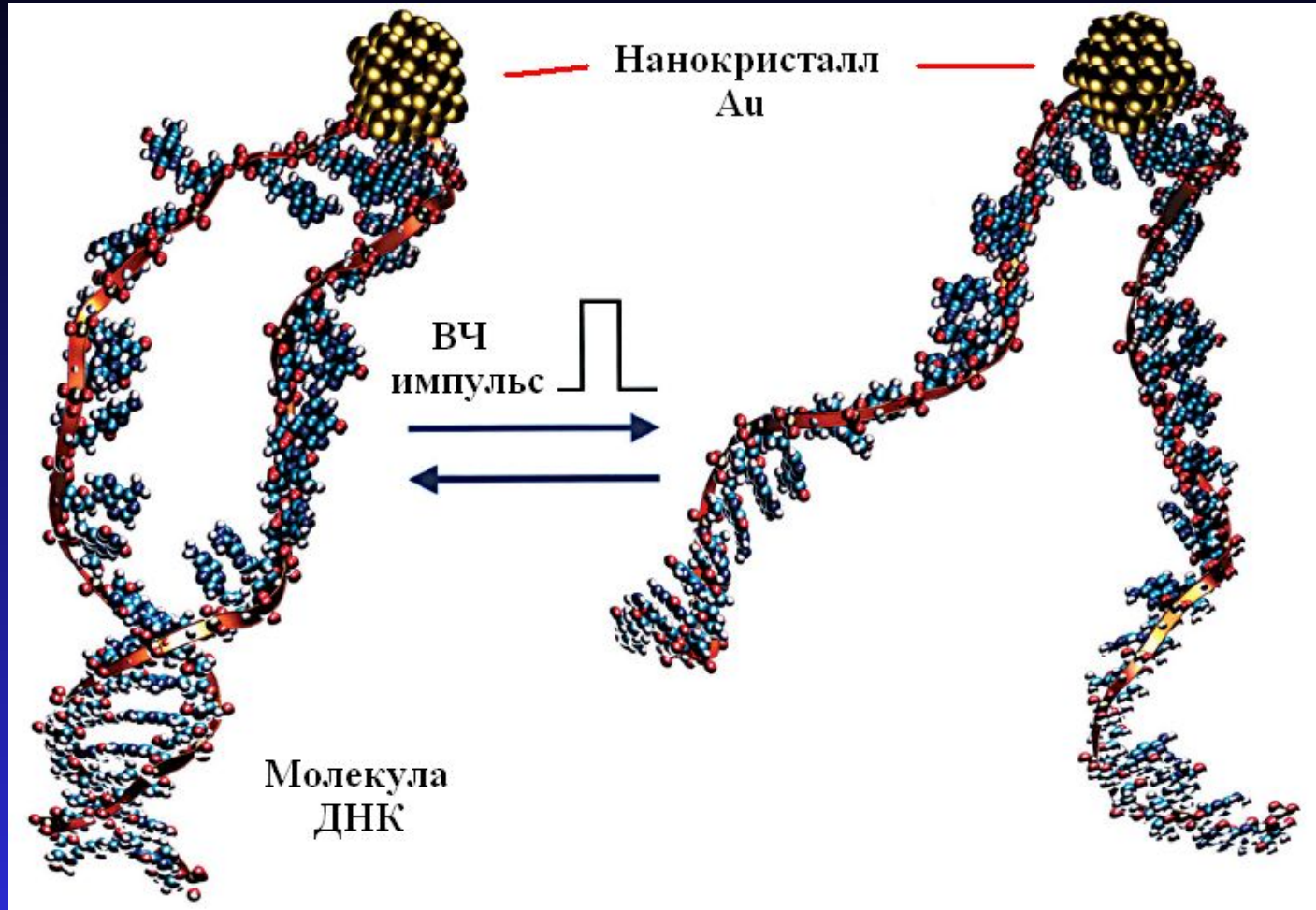
**ПРИМЕРЫ
НАНООБЪЕКТОВ
И НАНОСТРУКТУР,
ПОЛУЧАЕМЫХ
МЕТОДАМИ
СМХ - САМООРГАНИЗАЦИИ**

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



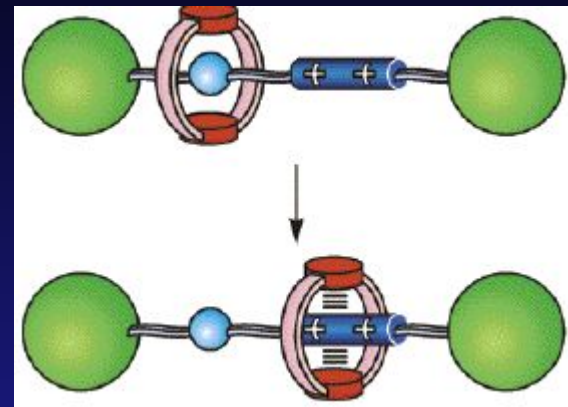
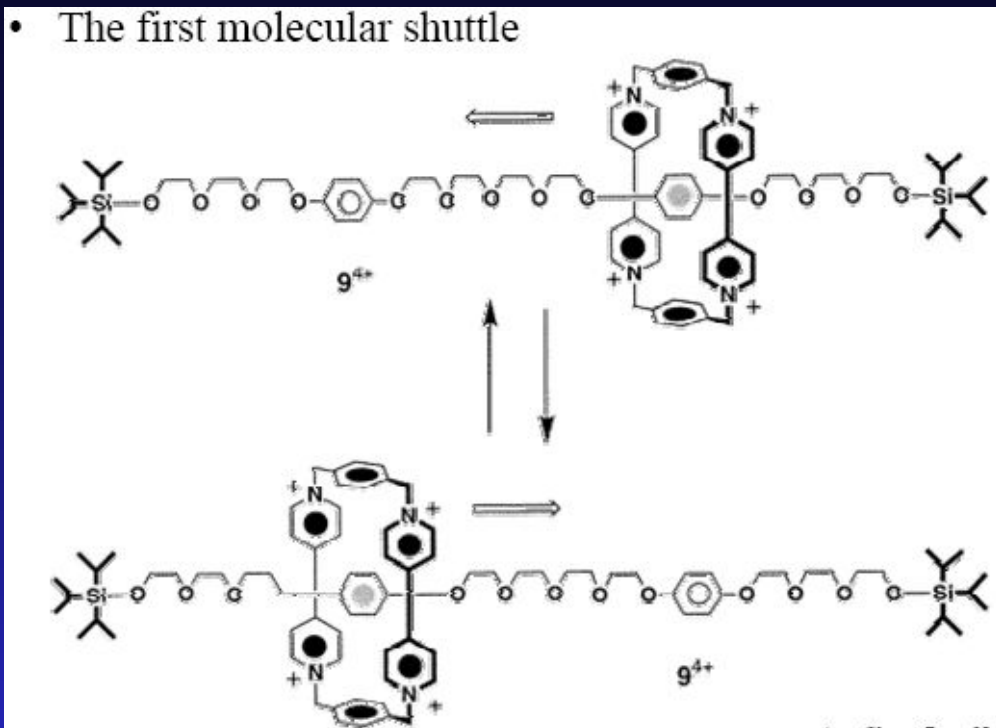
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ – в системах обработки информации, датчиках и т.п.

СИСТЕМЫ «ХОЗЯИН – ГОСТЬ»

Rotaxanes

Молекулярный переключатель

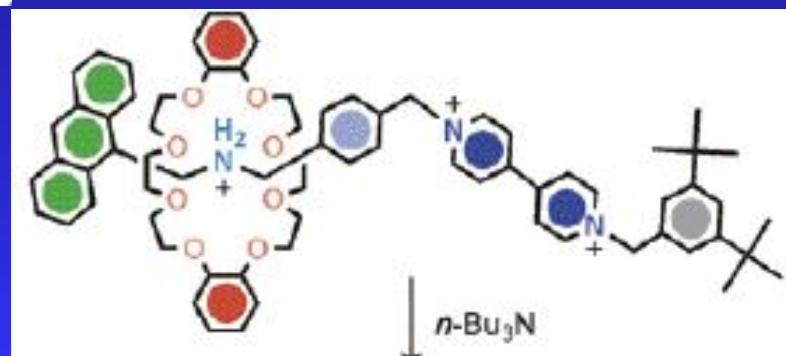
• The first molecular shuttle



ЛОГИЧЕСКИЕ ОПЕРАЦИИ

$0 \leftrightarrow 1$

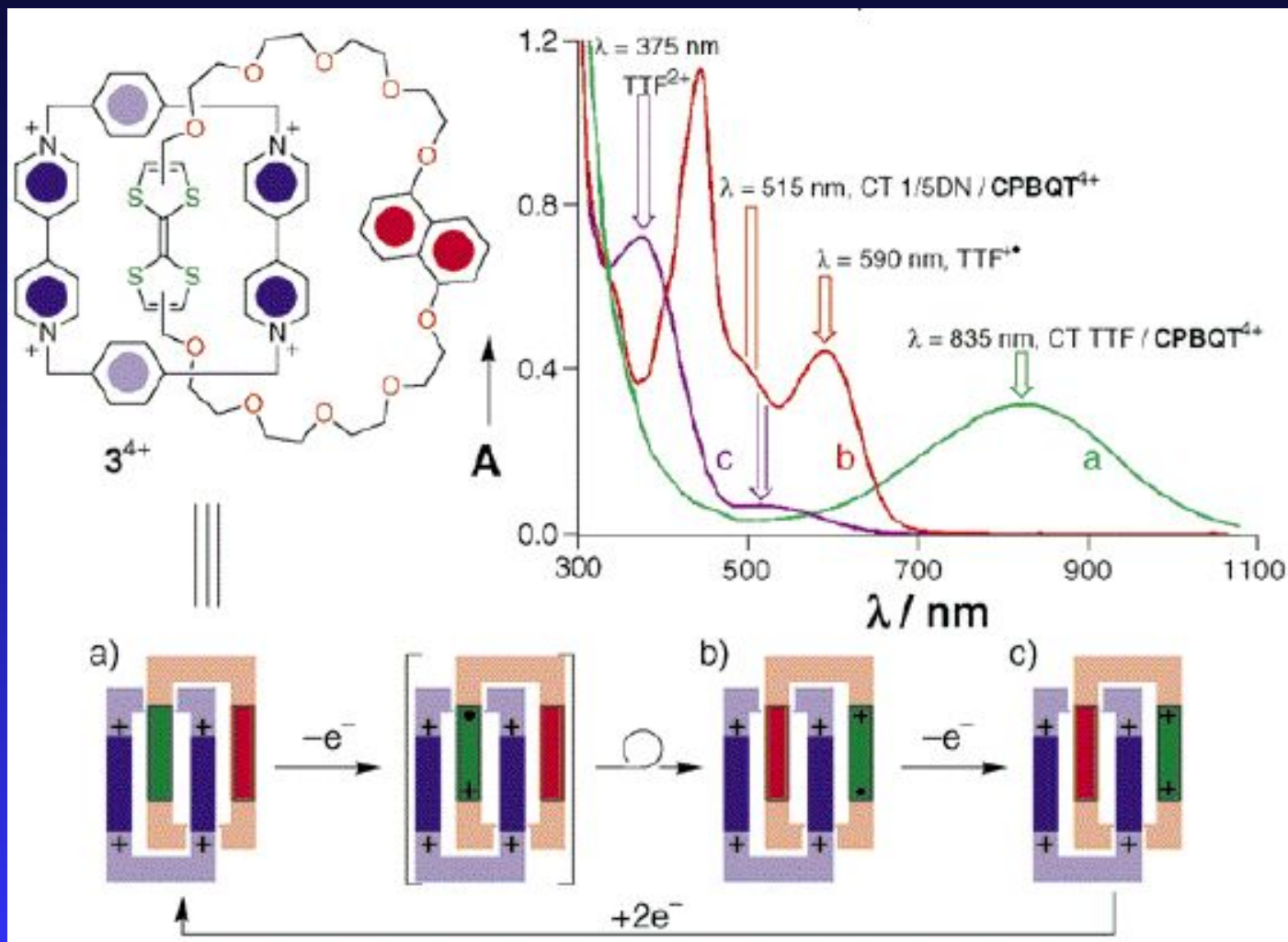
Переключение – при
изменении
кисотно – щелочного
баланса среды



СИСТЕМЫ «ХОЗЯИН – ГОСТЬ»

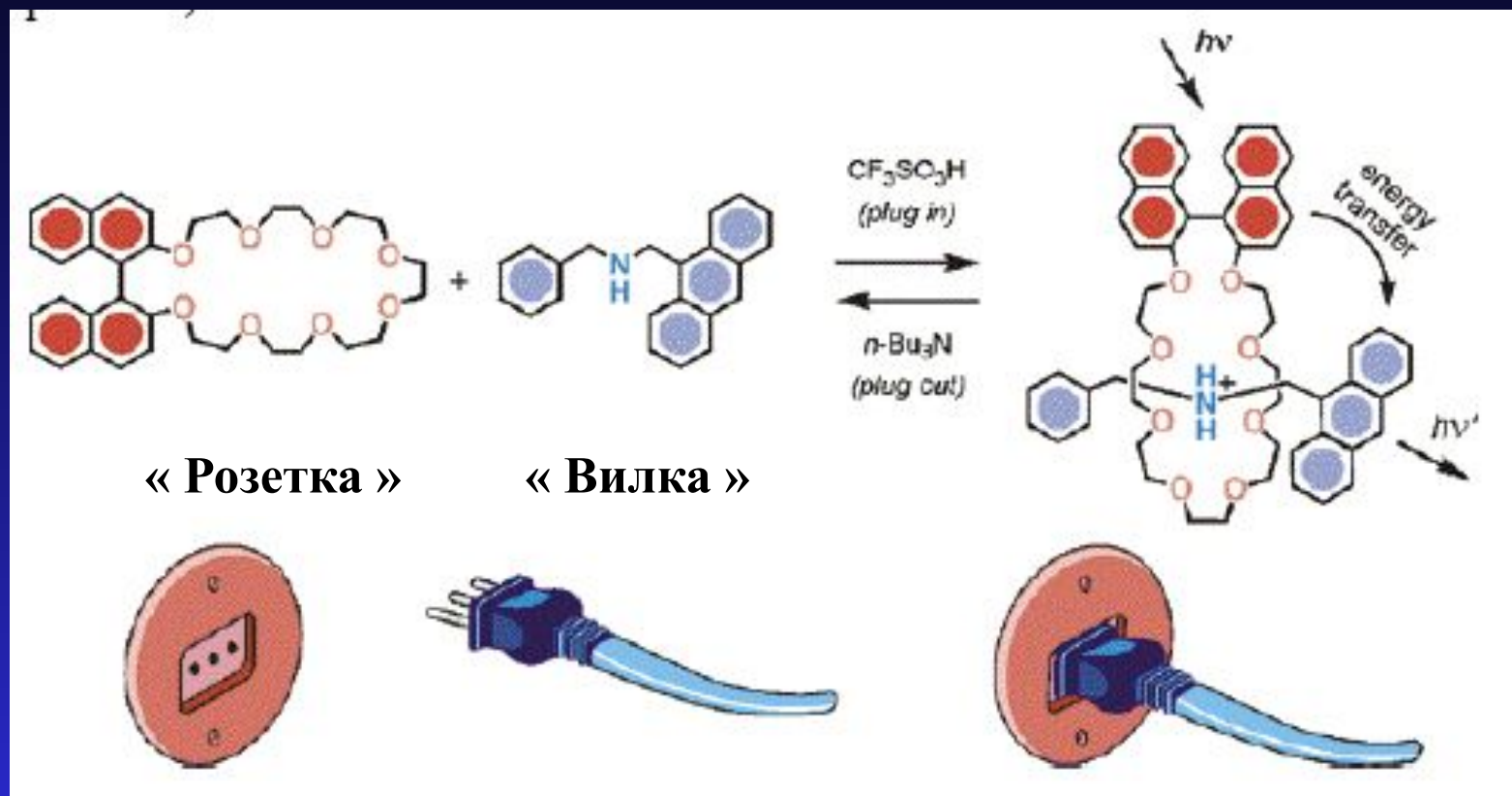
Catenanes

Оптически управляемый молекулярный переключатель



СИСТЕМЫ «ХОЗЯИН – ГОСТЬ»

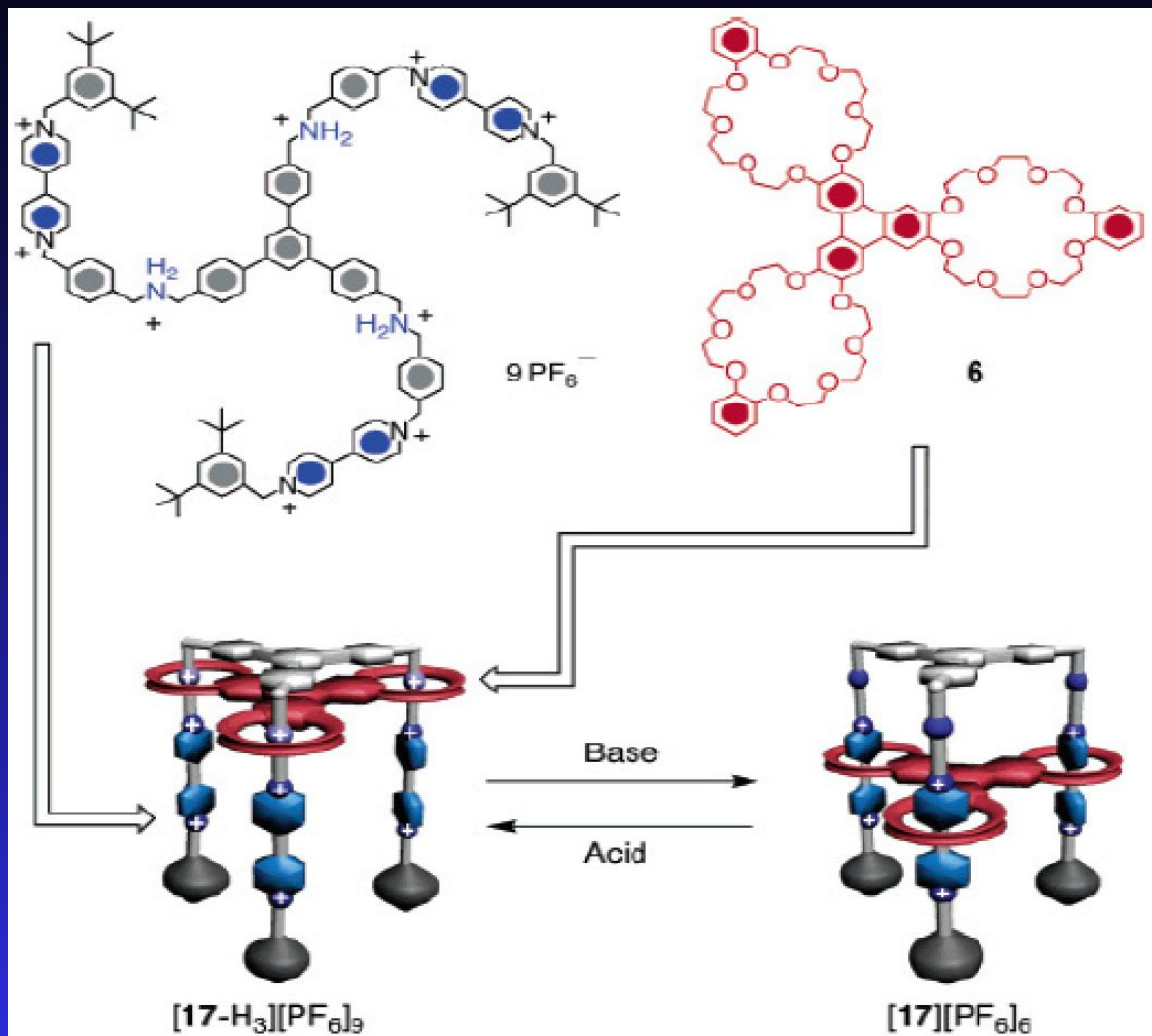
Молекулярный разъем



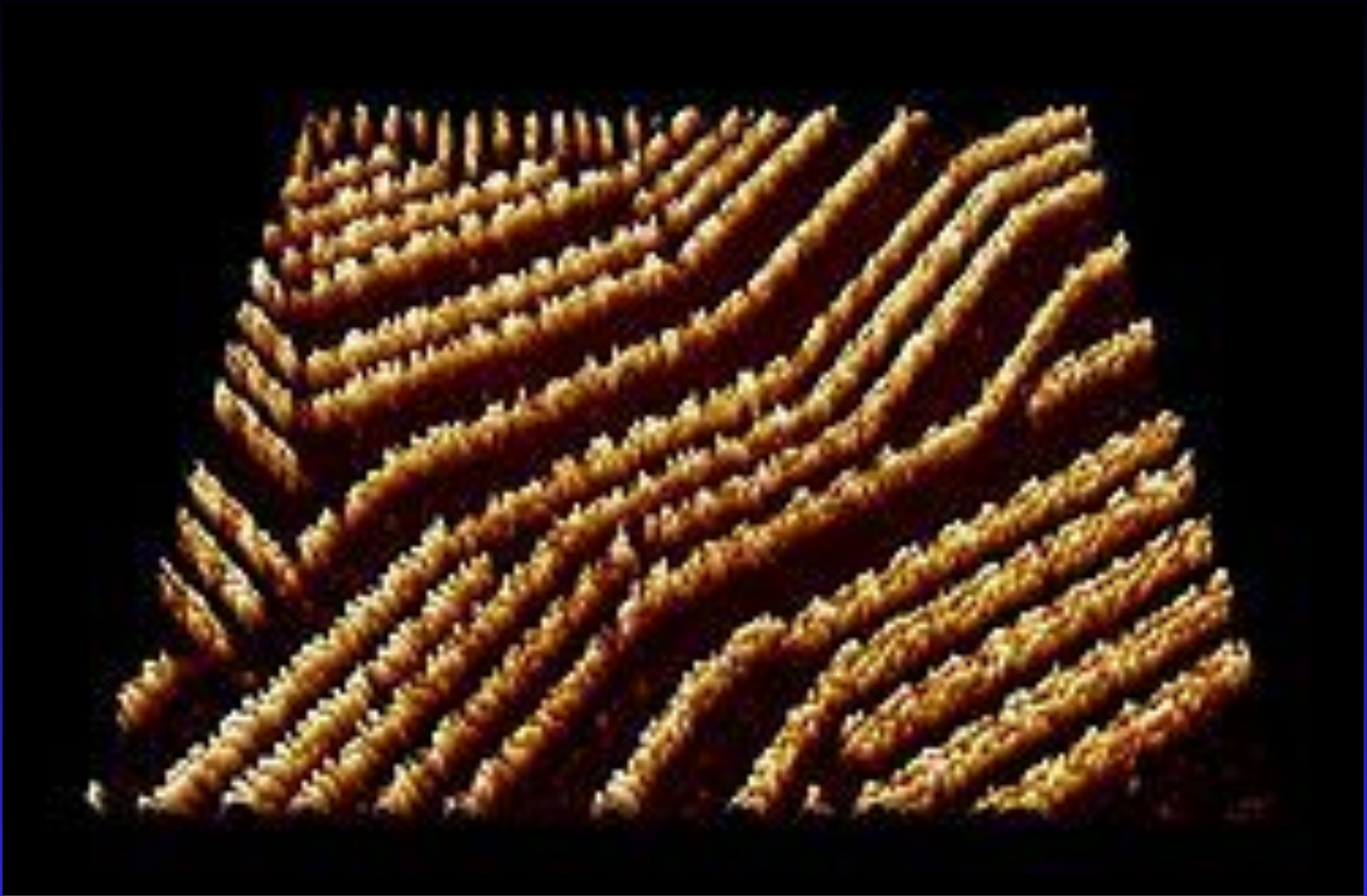
Включение – выключение передачи энергии фотовозбуждения
– при изменении кислотно – щелочного баланса среды

СИСТЕМЫ «ХОЗЯИН – ГОСТЬ»

Молекулярный лифт

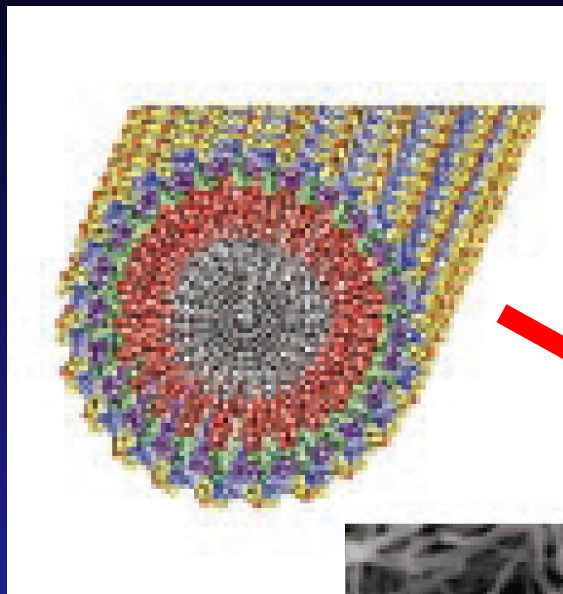
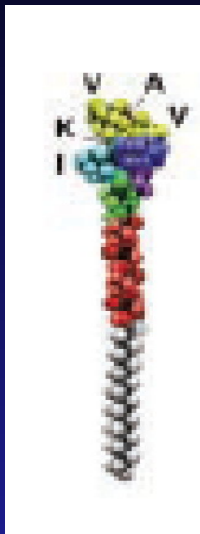


Спуск/подъем – при изменении кислотно – щелочного баланса среды

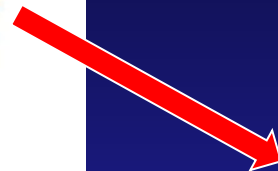


Самоорганизация молекулярных цепочек органического полупроводника на поверхности графита (СТМ изображение)

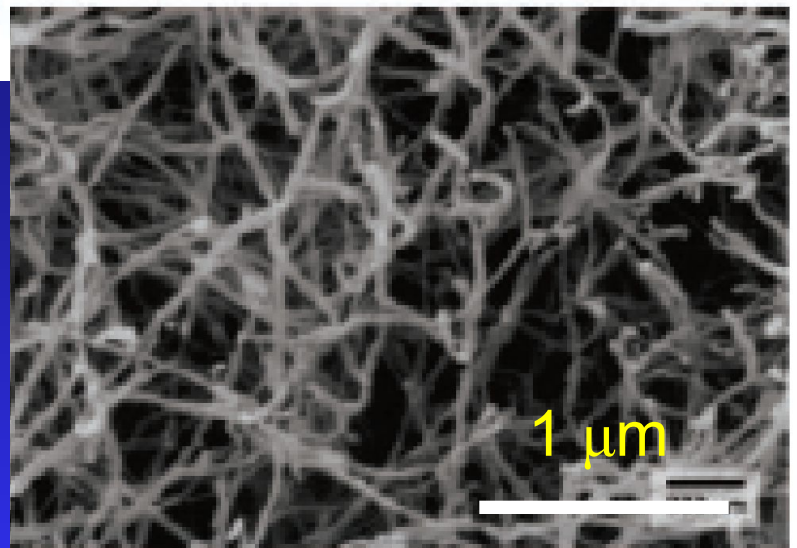
САМООРГАНИЗАЦИЯ ГЕЛЕВЫХ СТРУКТУР ИЗ «НАНОВОЛОКОН»



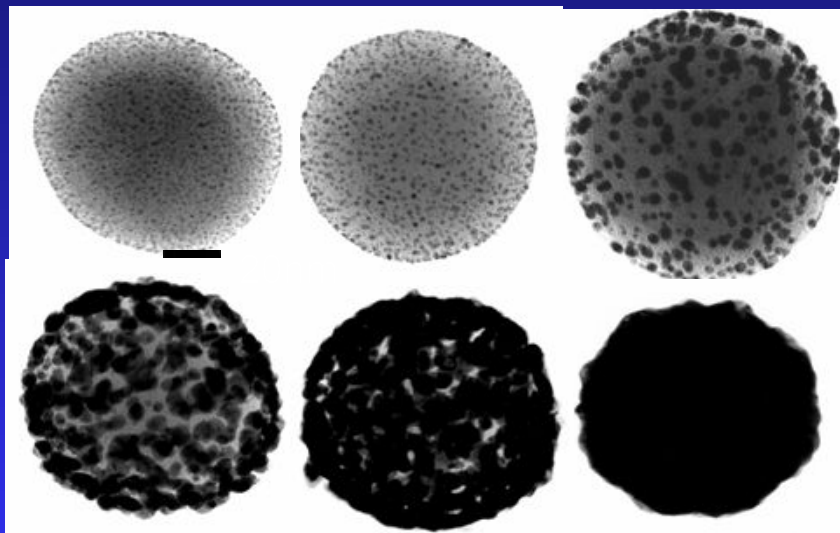
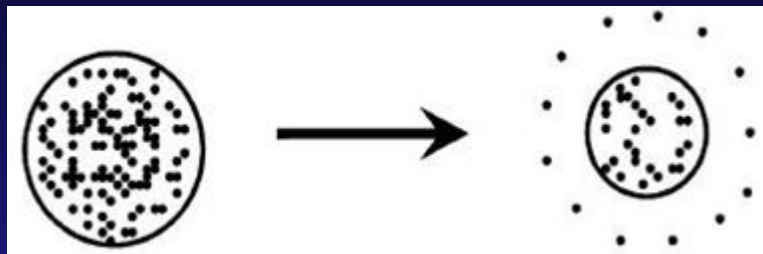
Самоорганизация
геля

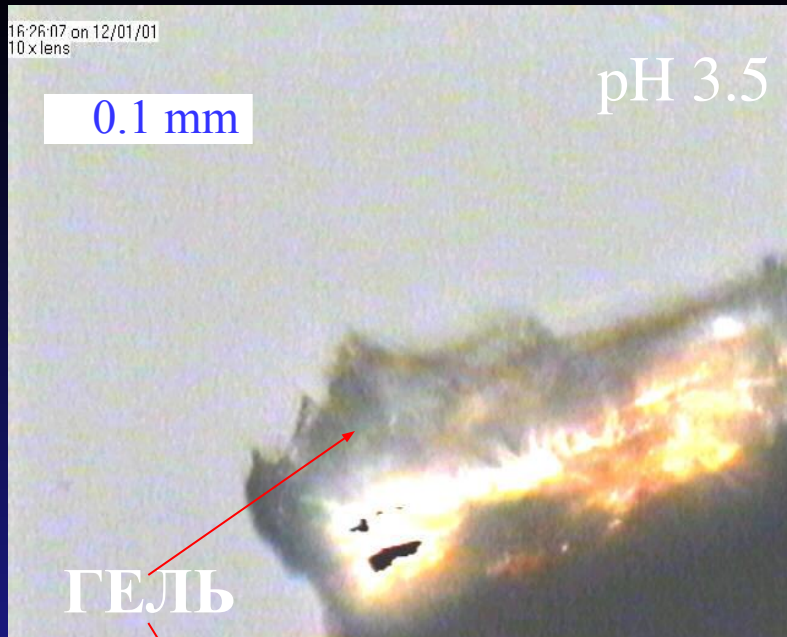


Самоорганизация
«нановолокна»

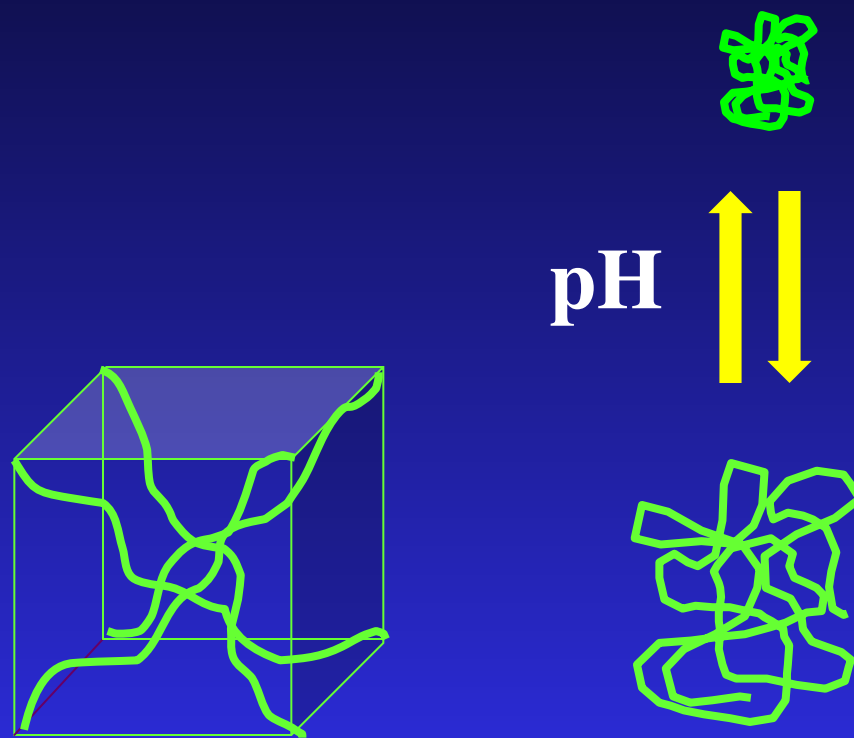


Наногелевая «упаковка» лекарств для разрушения опухолей



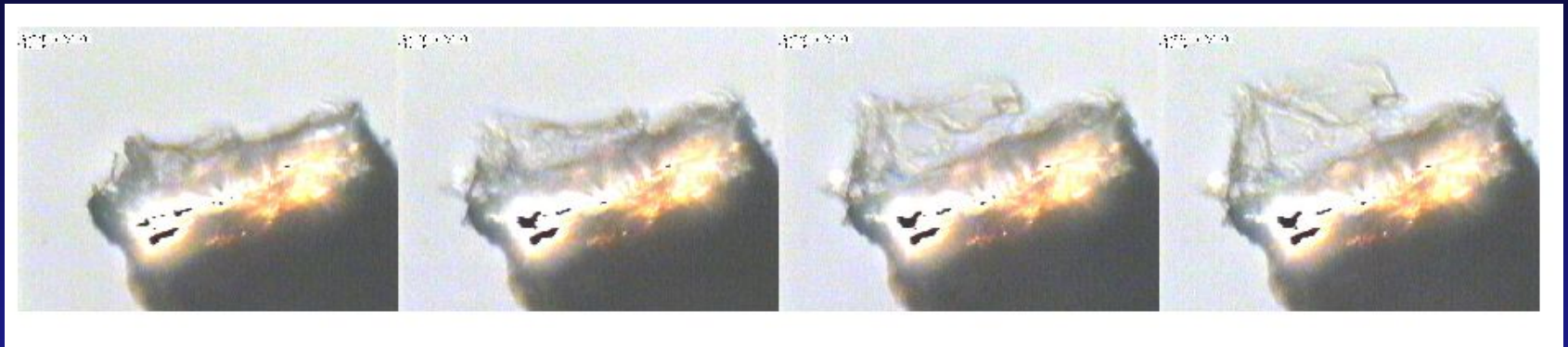


Наногелевый «поршень»



Управление – изменением кислотно-щелочного баланса среды (pH)

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



t = 0

125

177

219 s



0.17
mm

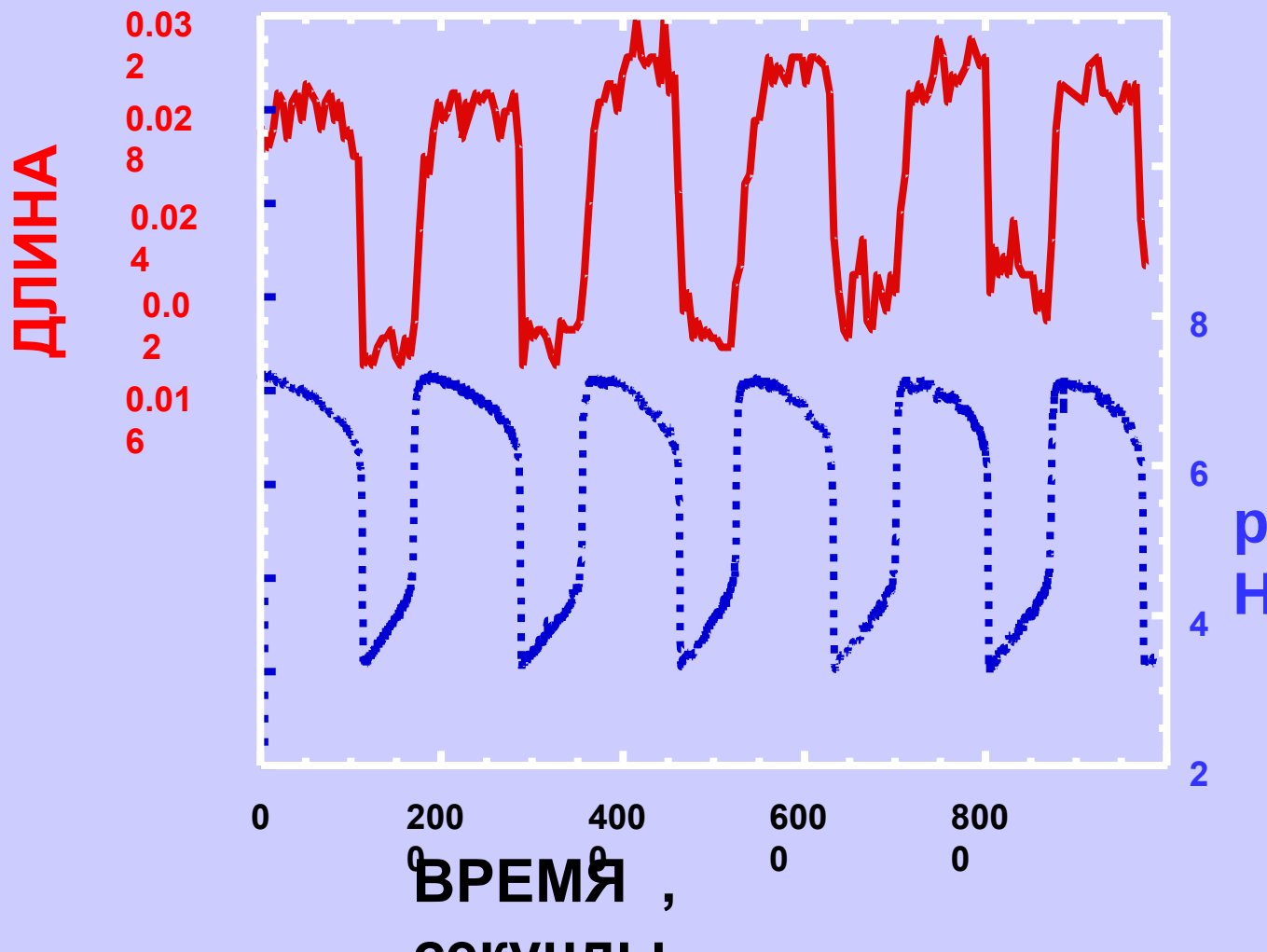
t = 0

52

72

114 s

ЦИКЛЫ РАБОТЫ «НАНОГЕЛЕВОГО ДВИГАТЕЛЯ»



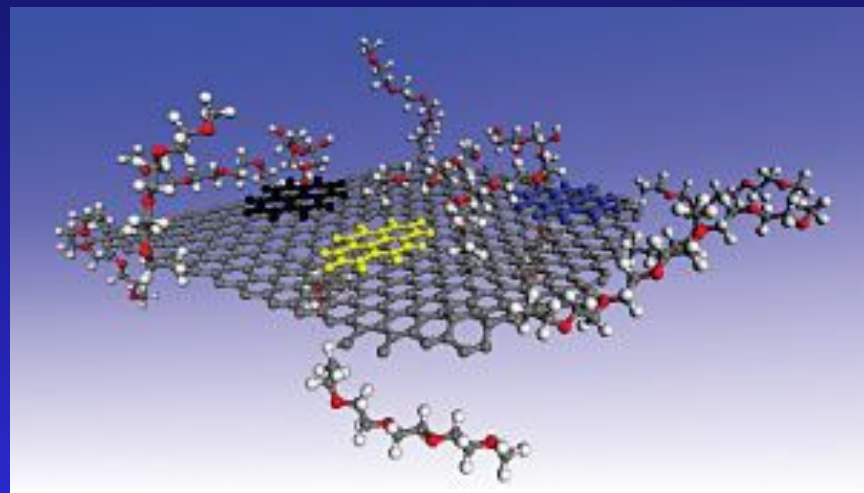
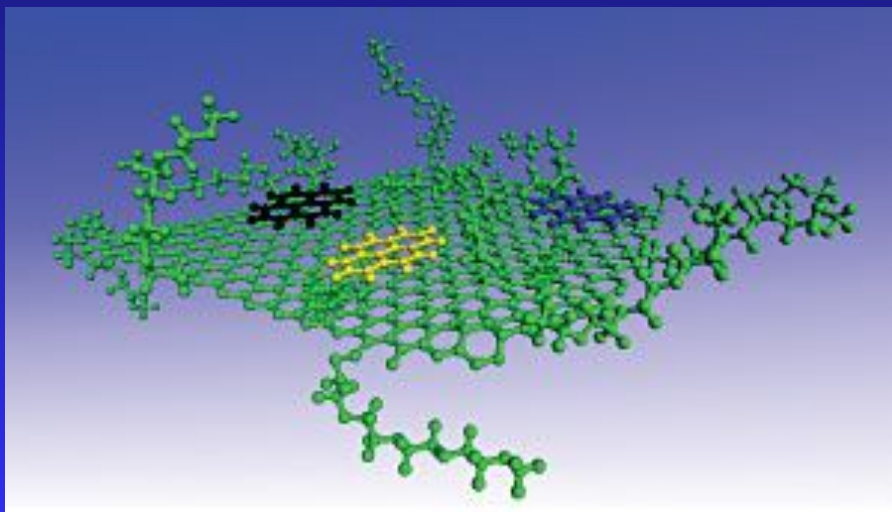
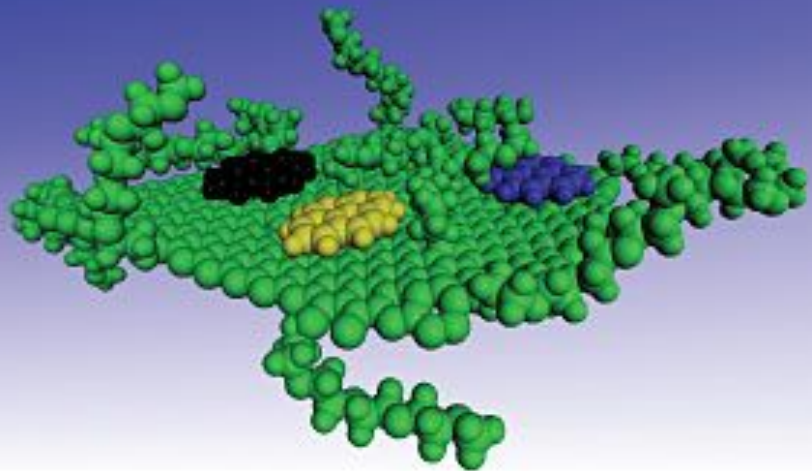
**«... Тысячи нанороботов
пройдут
по нефтяному пласту...»**



Гипотетические продукты нанотехнологий механосинтеза



Реальные продукты супрамолекулярных нанотехнологий

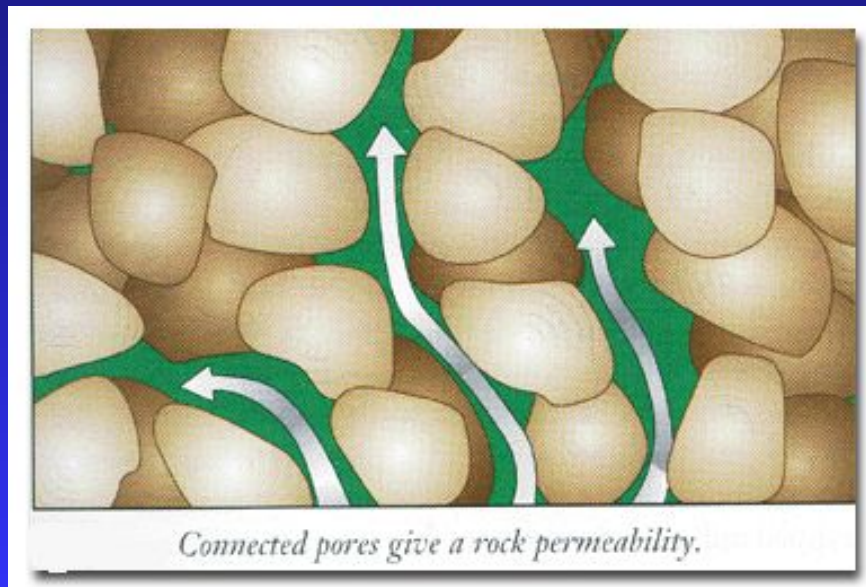
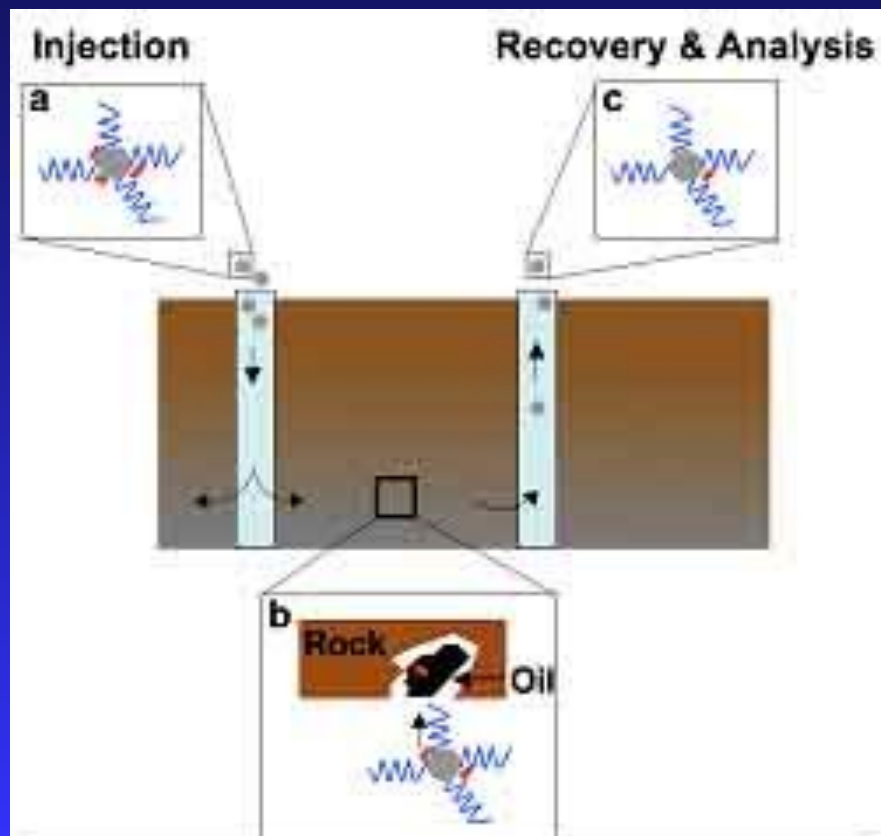


«Нанороботы»

В

порах пласта

Более 100 000 000 «нанороботов»



КОНЕЦ

ЛЕКЦИИ