

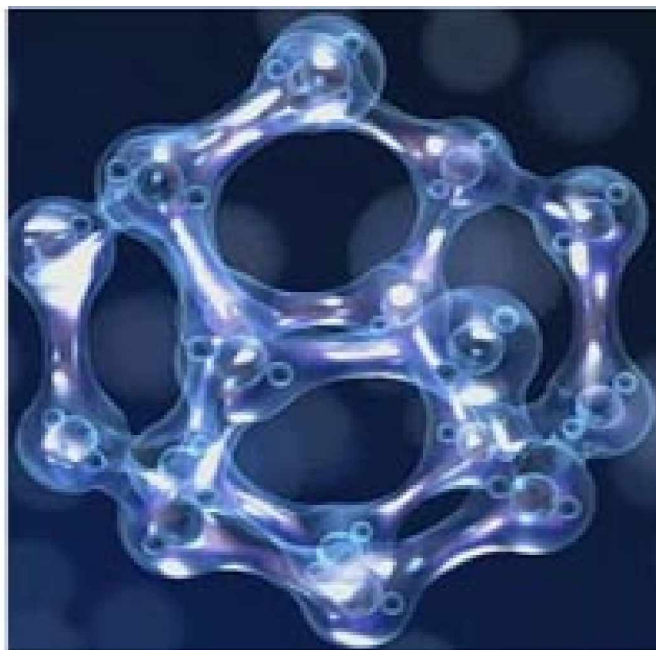
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
УЛЬЯНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

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

ВВЕДЕНИЕ В НАНОТЕХНОЛОГИИ

Модуль «Химия»

Методическое пособие
по программе элективного курса
для учителей 10-11 классов
средней общеобразовательной школы



Ульяновск

2008

УДК 573.6.08.083 (075.3)

ББК 30.16 Я 721

В 24

Методическое 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:

член-корреспондент РАН, доктор химических наук, заведующий кафедрой биохимии
Московского государственного университета
прикладной биотехнологии
профессор *Розанцев Эдуард Григорьевич*;

член-корреспондент АН РТ, доктор химических наук,
заслуженный деятель науки, профессор *Латыпова Венера Зинатовна*;

доктор геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией охраны
геологической среды подземных вод геологического факультета
Московского государственного университета
профессор *Сергеев Валерий Иванович*

Коллектив авторов:

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

В 24

Введение в нанотехнологии. Модуль «Химия : методическое пособие по программе элективного курса для учителей 10-11 классов средней общеобразовательной школы / Л.К. Каменек и др.; под ред. Л.К. Каменек. – Ульяновск: УлГУ, 2008. – 81 с.

В методическом пособии раскрываются особенности элективного курса «Введение в нанотехнологии». Значительное внимание уделено демонстрации значения химических исследований для развития нанотехнологий и практического применения достигнутых результатов в медицине, охране окружающей среды, биотехнологии и других областях. Особое внимание обращается на технологию развития знаний учащихся о химической картине окружающего мира, формированию представлений о наночастицах, основных наноматериалах, их свойствах и способах получения, которые должны составить теоретическую основу для ознакомления с методами нанотехнологий.

Пособие предназначено для методической поддержки учителей химии при организации и проведении элективного курса по приоритетной нанотехнологической тематике.

© Каменек Людмила Кирилловна, 2008

© Коллектив авторов, 2008

© Ульяновский государственный университет, 2008

Содержание

Предисловие	4
Программа элективного курса «Введение в нанотехнологии» по химии для учащихся 10-11 классов СОШ	6
Тема 1. Основные объекты и понятия нанотехнологии. Нанохимия	23
Тема 2. Объекты нанохимии и уникальные свойства наночастиц	29
Тема 3. Химическая связь. Квантово-размерные эффекты наночастиц	40
Тема 4. Получение наночастиц	45
Тема 5. Наноматериалы и перспективы их применения	50
Тема 6. Особая роль углерода в наномире	58
Тема 7. Медицинская и экологическая нанохимия	67
Тема 8. Нанохимия и нанобиотехнология	74

Предисловие

Методическое пособие разработано в соответствии с содержанием и структурой учебного пособия «Введение в нанотехнологии: учебное пособие по химии» для учащихся 10-11 классов авторов Л.К. Каменек, Г.Т. Брынских, Л.А. Ивановой и др.

Этот материал поможет учителю раскрыть основные понятия нанотехнологии и нанохимии, познакомить учащихся с фундаментальными принципами, лежащими в основе нанохимии, а также с ведущими методами исследований и применением основных достижений нанохимии.

Выбор содержания элективного курса обусловлен тем, что проблемы, относящиеся к созданию наноматериалов и развитию нанотехнологий, занимают в настоящее время доминирующее положение практически во всех областях современной науки и техники. Нанотехнологии представляют собой базис очередной технологической революции – переход от работы с веществом к манипуляции отдельными атомами. Они дают возможность работать с ничтожно малыми объектами, размеры которых измеряются в нанометрах, складывать из них уникальные устройства и механизмы. Нанотехнологии требуют малого количества энергии, материалов, производственных и складских помещений.

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.

В основе всех нанотехнологических разработок лежат фундаментальные научные исследования в области физики, химии, биологии. Эти исследования, связанные с получением и изучением физико-химических свойств частиц, имеющих размеры в несколько нанометров, открывают новые возможности синтеза веществ и материалов. Многие из кардинально отличных свойств наноматериалов по отношению к обычным материалам того же химического состава обусловлены эффектами многократного увеличения доли поверхности нанозерен и нанокластеров (до сотен квадратных метров на грамм). С этим связаны новые свойства многих конструкционных наноматериалов, такие как сверхлегкость, сверхпрочность, износостойкость, биосовместимость и т.д.

В настоящее время основными направлениями в нанохимии являются фундаментальные исследования, связанные с квантовыми свойствами микро- и нанообъектов, исследованием свойств фуллеренов и их производных, развитием медицины, геномики и биотехнологии.

Авторы выражают глубокую признательность за рецензирование рукописи учебно-методического пособия, а также полезные советы и критические замечания члену-корреспонденту РАН, д.х.н., профессору Э.Р. Розанцеву; члену-корреспонденту АН РТ, д.х.н., профессору В.З. Латыповой; д.геол.-мин.н., профессору В.И. Сергееву.

**Программа элективного курса
«ВВЕДЕНИЕ В НАНОТЕХНОЛОГИИ»
по химии для учащихся 10-11 классов
средней общеобразовательной школы
(32 ч.)**

1. Пояснительная записка.

Практически все разделы курса «Химия» профильного уровня для учащихся 10-11 классов средней общеобразовательной школы, такие как «Основы теоретической химии», «Неорганическая химия», «Органическая химия», «Экспериментальные основы химии», «Химия и жизнь», предполагают изложение материала, который может послужить основой для успешного освоения курса «Введение в нанотехнологии». Наиболее значимыми элементами школьной программы по химии в этом аспекте являются сформированные у школьников представления об атоме и его строении, видах химической связи и особенностях межмолекулярного взаимодействия, закономерностях протекания химической реакции, благородных газах и металлах, соединениях подгруппы углерода, природных и синтетических полимерах. Вместе с тем приходится констатировать, что как в образовательном стандарте, так и в действующих программах по химии нет ни одного раздела, посвященного ознакомлению с нанотехнологиями. Термин «нанотехнологии» не употребляется и в созданных на данный момент учебниках по химии для общеобразовательных школ, следовательно, не раскрывается и его сущность. Представленная программа призвана восполнить образовавшуюся брешь между реальными потребностями времени, продиктованными самой жизнью и содержанием учебной дисциплины «Химия».

Программа предназначена для учащихся 10-11 классов средних общеобразовательных учебных заведений естественно-научного, физико-математического и других профилей. Курс базируется на знаниях, полученных учащимися при изучении химии, физики, биологии, математики в основной и старшей общеобразовательной школе.

Содержание элективного курса «Введение в нанотехнологии» носит, в

том числе, общеобразовательный и развивающий характер. Элективный курс «Введение в нанотехнологии» позволяет продемонстрировать ряд методологических идей, способствующих активизации, структурированию и развитию мыслительной деятельности учащихся. Эти методологические идеи обладают возможностью переноса из одной области знания в другую, что позволяет сделать вывод об их общем характере, способствует формированию общих учебных умений и способов действий. К выделенным методологическим идеям относятся идеи о:

- **уровневой организации** материи. К традиционным уровням организации материи (микроуровню – уровню атомов и молекул и макроуровню – уровню вещества) добавляется новый наноуровень, занимающий граничное положение и обеспечивающий уникальные свойства наночастиц и нанокластеров;

- **эффектах пограничного** состояния. Расположение уровня наночастиц и нанокластеров на границе между макро- и микромиром позволяет достичь уникальных пограничных физических, химических, биологических свойств;

- **переходе количественных изменений в качественные.** Демонстрация существенного изменения свойств нанокластеров и наночастиц при незначительном изменении числа атомов, входящих в их состав;

- **возможности самоорганизации открытых систем.** Открытые системы, к которым относятся и биологические объекты, имеющие возможность обмениваться с окружающей средой веществом, энергией, знанием, получают возможности для самоорганизации и упорядочения;

- **возможностях решения одной задачи множеством различных способов (задача одна – стратегий множество);**

- **возможностях получения огромного количества материалов с разнообразными свойствами, исходя из многообразия структурных материалов и способов их укладки;**

- **различии свойств** структурных элементов, связанных с их разной локализацией: на поверхности материала или в его более глубоких слоях (**разная локализация – различные свойства**);

- **опасности новых технологий (новые технологии – новые опасности).** Любая новая технология наряду с несомненным позитивным компонентом несет и негатив, опасности, связанные с травматизмом, заболева-

ниями, ущербом окружающей среде и т. д.

Элективный курс состоит из 8 достаточно независимых тем и рассчитан на обучение в объеме от 16 до 32 учебных часов. Согласно представленному тематическому планированию он включает инвариантную и вариативные части. Содержание данного курса соответствует приоритетным задачам современного образования, предполагающим формирование таких качеств выпускника, как способность к творческому мышлению, самостоятельность в принятии решений, инициативность. Поставленные задачи требуют корректировки не только содержания образования, но и совершенствования технологии обучения, внедрения передовых методических приемов.

Содержание данного курса соответствует приоритетным задачам современного образования, предполагающим формирование таких качеств выпускника как способность к творческому мышлению, самостоятельность в принятии решений, инициативность. Поставленные задачи требуют корректировки не только содержания образования, но и совершенствования технологии обучения. В пособии даны методические рекомендации по преподаванию 8 тем программы. Эти рекомендации имеют единую структуру и включают описание:

- темы;
- цели;
- задач;
- программных вопросов;
- ведущего метода обучения;
- материалов и оборудования;
- базовых (опорных) понятий;
- формируемых (основных) понятий;
- содержательного плана урока;
- словаря используемых терминов;
- контрольных вопросов;
- заданий для закрепления знаний;
- творческих заданий;
- списка литературы по модулю.

2. Цели и задачи изучения дисциплины.

Цели:

- дать ученику возможность ознакомиться с новой отраслью знаний – нанотехнологией и, в частности, нанохимией, оценить свои склонности и интересы к данной области знания, а также прийти к мысли о важности фундаментальных естественных наук, их взаимосвязи между собой и практическом использовании полученных знаний;
- помочь учащемуся в выборе будущего профиля обучения для реализации своих интеллектуальных и творческих способностей.

Задачи:

- сформировать понятия «нанотехнология» и «нанохимия». Показать междисциплинарный характер нанохимии, ее перспективы для реализации потребностей человечества;
- обосновать фундаментальные принципы, лежащие в основе нанохимии;
- познакомить учащихся с основными методами исследования в нанохимии;
- познакомить учащихся с применением основных достижений нанохимии;
- познакомить учащихся с различными направлениями наноматериаловедения: нанопорошками, полупроводниковыми устройствами, углеродными материалами (нанотрубками, кольцами, фуллеренами), высокопрочными нанокристаллическими и аморфными материалами, негорючими нанокompозитами на полимерной основе, материалами для изготовления устройств сверхплотной записи информации, нанопористыми материалами для химической и нефтехимической промышленности, топливными элементами, электрическими аккумуляторами и другими преобразователями энергии, устройствами для хранения энергии, полимерными материалами;
- показать возможность распространения методов нанотехнологии в область живой материи (фармацевтика, целевая доставка лекарств и протеинов, биополимеры и заживление биологических тканей, клиническая и медицинская диагностика, создание искусственных мускулов, костей, имплантация живых органов, регистрация и идентификация канцерогенных тканей, патогенов, биосовместимые ткани для трансплантации, лекарственные препараты);

- продемонстрировать взаимосвязанность и взаимообусловленность естественных и технических наук, синергетику их интеграции в нанотехнологиях.

-

3. Требования к уровню освоения дисциплины:

- иметь представление:
 - о фундаментальном единстве естественных наук, незавершенности естествознания и возможности его дальнейшего развития;
 - о соотношениях порядка и беспорядка в природе, упорядоченности строения объектов, переходах в неупорядоченное состояние и наоборот;
 - об основных нанохимических системах и нанопроцессах;
 - о возможности использования основных достижений нанохимии для реализации потребностей человечества.
- знать:
 - основы нанотехнологии и нанохимии, основные принципы нанохимии и методы ее исследования;
 - основные достижения нанохимии, уникальные свойства наноматериалов, их применение и перспективы развития этой отрасли науки;
 - о роли нанохимии в решении общечеловеческих проблем (экологических, медицинских, технологических и др.).
- уметь:
 - выполнять творческие задания для самостоятельного получения и применения знаний, писать рефераты;
 - принимать участие в дискуссиях и отстаивать свою точку зрения.
- приобрести навыки:
 - самостоятельной работы с учебной, научной и справочной литературой; вести поиск и делать обобщающие выводы.

4. Объем дисциплины.

4.1. Объем дисциплины и виды учебной работы. Курс включает обязательные и вариативные темы.

4.2. Распределение часов по темам и видам учебной работы (табл. 1).

Форма обучения: лекционные и семинарские занятия, деловые игры, защиты проектов.

Таблица 1

Инвариантная и вариативная части учебного плана

Названия тем	Всего	Виды учебных занятий	
		лек-ции	семи-нары
ИНВАРИАНТНАЯ ЧАСТЬ (обязательная)			
1. ОСНОВНЫЕ ОБЪЕКТЫ И ПОНЯТИЯ НАНОТЕХНОЛОГИИ. НАНОХИМИЯ	2	1	1
2. ОБЪЕКТЫ НАНОХИМИИ И УНИКАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ	4	2	2
ВАРИАТИВНАЯ ЧАСТЬ (темы по выбору)			
3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. КВАНТОВО-РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ НАНОЧАСТИЦ	4	2	2
4. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ	3	2	1
5. НАНОМАТЕРИАЛЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ	3	2	1
6. ОСОБАЯ РОЛЬ УГЛЕРОДА В НАНОМИРЕ	3	2	1
7. МЕДИЦИНСКАЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ НАНОХИМИЯ	3	2	1
8. НАНОХИМИЯ И НАНОБИОТЕХНОЛОГИЯ	3	2	1
ЗАЩИТА ПРОЕКТОВ	7		
Всего по плану	32	15	10

5. Содержание курса.

5.1. Основные объекты и понятия нанотехнологии. Нанохимия. «Нанотехнология», «нанохимия», объекты нанометровых размеров, законы квантовой механики и классической физики, шкала размеров объектов наномира, наносистемы, кластеры, наноматериалы, наночастицы, характеристика нанообъектов по размерному признаку. Прикладная нанохимия, теоретическая нанохимия, экспериментальная нанохимия, перспективы разви-

тия нанотехнологии и нанонауки: задачи краткосрочных, среднесрочных и долгосрочных проектов.

5.2. Объекты нанохимии и уникальные свойства наночастиц. Наносистемы. Классификация объектов нанохимии: наночастицы из атомов инертных газов, наночастицы металлов, нанотрубки, фуллерены, ионные кластеры, фрактальные кластеры, молекулярные кластеры. Примеры уникальных свойств некоторых наночастиц: серебро, оксид цинка, диоксид кремния. Химические нанореакторы: щелочные и щелочноземельные металлы, переходные элементы, элементы 8-й группы, подгруппа меди и цинка, подгруппа бора.

5.3. Химическая связь и квантоворазмерные эффекты наночастиц. Виды химической связи, действующей в наносистемах: ионная связь, ковалентная связь, металлическая связь, водородная связь, Ван-дер-ваальсовы взаимодействия. Валентность. Кристаллическая решетка, диполь-дипольное взаимодействие. Магнитные характеристики наночастиц, ферритин.

5.4. Получение наночастиц. Диспергационные и конденсационные методы. Стабилизатор наночастиц. Магические числа. Электровзрывной метод получения наночастиц. Консервация наночастиц. Химический синтез наносистем. Особенности химических свойств наночастиц и нанокластеров. Химическое восстановление для получения наночастиц металлов в жидкой фазе. Реакции в дендримерах. Радиационно-химическое восстановление. Фотохимический синтез. «Золь-гель» метод. Методы получения наночастиц металла.

5.5. Наноматериалы и перспективы их применения. Факторы, определяющие уникальные свойства наноматериалов. Уникальные свойства наноматериалов. Нанопорошки. Аморфное состояние. Аморфно-нанокристаллическое состояние. Нанопористый углерод. Полимерные нанокомпозиты. Нанокомпозиты с сетчатой структурой. Слоистые нанокомпозиты. Нанокомпозиты, содержащие металл или полупроводник. Молекулярные нанокомпозиты. «Умные» наноматериалы. Биомимитические наноматериалы (биомиметики). Ферромагнитная жидкость.

5.6. Особая роль углерода в наномире. Фуллерены. Молекулы фуллеренов C_{60} и C_{70} . Галогенирование фуллеренов. Свойства хлорпроизводных фуллерена. Оксиды фуллерена. Фуллерены с внедренными части-

цами металлов. Фуллериты и их свойства. Углеродные нанотрубки, графен, получение углеродных наноструктур, электродуговое распыление графита, лазерное испарение графита, метод химического осаждения из пара (каталитическое разложение углеводородов), радиочастотное плазмохимическое осаждение из газовой фазы и рост при высоком давлении и температуре.

5.7. Медицинская и экологическая нанохимия. Квантовые точки и их роль в диагностике. Сенсоры пероксида водорода. Сенсоры pH. Экспресс-анализаторы. Роль нанокапсул и наносфер в терапии рака, гепатита, ВИЧ. Биологическая усвояемость. Криохимические технологии в наномедицине. Наночастицы благородных металлов. Нанокристаллические оксиды. Нанотехнологии в борьбе с онкологическими заболеваниями. Фильтрующие мембраны, нанополотенца и др. Создание наночастиц в биологических тканях, однослойные углеродные нанотрубки с адсорбированными антителами. Иммунонаносферы для избирательной фототермической терапии и наносферы для комбинированной терапии рака и обнаружения опухолей. Лечение рака груди с помощью комбинации люлиберина, цитотоксического белка и наночастиц оксида железа. Опухоль-ориентированные системы доставки. Лечение раковых метастазов, фуллереновые наношарики в терапии рака. Нанохимические технологии и охрана окружающей среды.

5.8. Нанохимия и нанобиотехнология. Направления развития нанобиотехнологии. «Сухие» и «мокрые» нанотехнологии. Получение искусственных наноструктур на основе биомолекул. Наномотор с небιологическими элементами. Генная инженерия. Рекомбинантная ДНК. Метод введения биоматериалов в живые клетки. Моделирование наноструктур с использованием молекул нуклеиновых кислот.

6. Ресурсное обеспечение дисциплины.

Источники учебной информации:

а) основная учебно-методическая литература (рекомендуемая как обязательная):

1. Введение в нанотехнологии. Учебное пособие по химии. Ульяновск: УлГУ, 2008. 100 с.
2. Сергеев Г.Б. Нанохимия / Г.Б. Сергеев. М.: Книжный дом универси-

тет, 2007. 336 с.

б) дополнительная литература:

1. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. М.: Академия, 2005.
2. Генералов М.Б. Криохимическая нанотехнология: учеб. пособие для вузов по спец. «Машины и аппараты хим. пр-ва» и «Автоматизир. пр-во хим. Предприятий» / М.Б. Генералов. М.: Академкнига, 2006. 325 с.
3. Губин С.П. Химия кластеров. Основы классификации и строения / С.П. Губин. М.: Наука, 1987. 262 с.
4. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы / А.И. Гусев, А.А. Ремпель. М.: Физматлит. 2000. 224 с.
5. Мелихов И.В. Физико-химическая эволюция твердого вещества / И.В. Мелихов. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 309 с.
6. Нанотехнология в ближайшем десятилетии / под ред. М.К. Роко. М.: 2002.
7. Общая химия: учеб. для 11 кл. общеобразовательных учреждений с углубленным изучением химии / О.С. Габриелян, И.Г. Остроумов, С.Н. Соловьев, Ф.Н. Маскаев. М.: Просвещение, 2005. 384 с.
8. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы / Ю.И. Петров. М.: Наука, 1986.
9. Помогайло А.Д. Наночастицы металлов в полимерах / А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд. М.: Химия, 2000. 627 с.
10. Пул Ч. Нанотехнологии / Ч. Пул, Ф. Оуэнс. М.: Техносфера, 2004.
11. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены: учебное пособие / Э.Г. Раков. М.: ИД Интеллект, 2008.
12. Рыбалкина М. Нанотехнологии для всех / М. Рыбалкина. М.: Nanotechnology News Network, 2005. 444 с.
13. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И.П. Суздалев. М.: КомКнига, 2006. 590 с.
14. Харрис П. Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Новые материалы XXI века / П. Харрис. М.: Техносфера, 2005.
15. Шабанова Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов: учеб. пособие для вузов / Н.А. Шабанова, В.В. Попов, П.Д. Саркисов. М.: Академкнига, 2006. 309 с.

в) электронные ресурсы:

1. Nanotechnology industries [Электронный ресурс] //

<http://www.nanoindustries.com> (19.10.2008).

2. Нанометр: нанотехнологическое сообщество [Электронный ресурс] // <http://www.nanometer.ru> (19.10.2008).

3. Nanotechweb.org [Электронный ресурс] // <http://nanotechweb.org/cws/home> (19.10.2008).

4. Nature.com [Электронный ресурс] // <http://www.nature.com> (19.10.2008).

5. Новые химические технологии: аналитический портал химической промышленности [Электронный ресурс] // <http://www.newchemistry.ru> (19.10.2008).

6. В мире науки [Электронный ресурс] // <http://www.sciam.ru> (19.10.2008).

7. Nanoscale Science & Technology [Электронный ресурс] // <http://www.vjnano.org> (19.10.2008).

г) перечень основных профессиональных и реферативных журналов по профилю дисциплины:

1. Журнал «Успехи химии».

2. Журнал «Прикладная химия».

3. Журнал «Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева)».

4. Журнал «Неорганические материалы».

5. J. Am. Chem. Soc.

6. J. Phys. Chem.

7. J. Nature.

7. Тематическое планирование изучения учебного материала

№	Тема	Цель	Основное содержание	Планирование изучения темы	Форма	Домашнее задание	Примечание
1.	Основные объекты и понятия нанотехнологии. Нанохимия (2 ч.)	Создать условия для формирования интереса к новой области знания «Нанотехнологии»	«Нанотехнология», «нанохимия», объекты нанометровых размеров, законы квантовой механики и классической физики, шкала размеров объектов наномира, наносистемы, кластеры, наноматериалы, наночастицы, характеристика нанообъектов по размерному признаку. Прикладная нанохимия, теоретическая нанохимия, экспериментальная нанохимия, перспективы развития нанотехнологии и нанонауки: задачи краткосрочных, среднесрочных и долгосрочных проектов	Урок 1. Основные объекты и понятия нанотехнологии. Нанохимия	Лекция	Глава 1 учебного пособия, п. 1.1	Для обязательного изучения
				Урок 2. Основные объекты и понятия нанотехнологии. Нанохимия	Семинар	Глава 1 учебного пособия, пп. 1.2–1.3	
2.	Объекты нанохимии и уникальные свойства наночастиц (4 ч.)	Познакомить учащихся с объектами нанохимии и уникальными свойствами наночастиц	Наносистемы. Классификация объектов нанохимии: наночастицы из атомов инертных газов, наночастицы металлов, нанотрубки, фуллерены, ионные кластеры, фрактальные кластеры, молекулярные кластеры. Примеры уникальных свойств некоторых наночастиц: серебро, оксид цинка, диоксид кремния. Химические нанореакторы: щелочные и щелочноземельные металлы, переходные элементы, элементы 8-й группы, подгруппа меди и цинка, подгруппа	Урок 1. Основные объекты нанохимии, их строение и методы исследования	Лекция	Глава 2 учебного пособия, п. 2.1	Для обязательного изучения
				Урок 2. Уникальные физические и химические свойства наночастиц	Лекция	Глава 2 учебного пособия, п. 2.2	
				Урок 3. Основные объекты нанохимии и их уникальные свойства	Семинар	Глава 2 учебного пособия, п. 2.3	

			бора	Урок 4. Основные объекты нанохимии и их уникальные свойства (семинар-практикум по решению задач)	Семинар-практикум	Глава 2 учебного пособия, п. 2.4	
3.	Химическая связь. Квантово-размерные эффекты наночастиц (4 ч.)	Познакомить учащихся с квантово-размерными эффектами наночастиц	Виды химической связи, действующей в наносистемах: ионная связь, ковалентная связь, металлическая связь, водородная связь, Ван-дер-ваальсовы взаимодействия. Валентность. Кристаллическая решетка, диполь-дипольное взаимодействие. Магнитные характеристики наночастиц, ферритин	Урок 1. Виды химической связи, реализуемые в наночастицах и кластерах. Устойчивость кластеров	Лекция	Глава 3 учебного пособия, п. 3.1	Для дополнительного изучения
				Урок 2. Виды химической связи, реализуемые в наночастицах и кластерах. Устойчивость кластеров	Семинар	Глава 3 учебного пособия, п. 3.2	
				Урок 3. Сущность квантово-размерных эффектов наночастиц. Магнитные характеристики наночастиц	Лекция	Глава 2 учебного пособия, п. 3.3	
				Урок 4. Сущность квантово-размерных эффектов наночастиц. Магнитные характеристики наночастиц	Семинар	Глава 2 учебного пособия, п. 3.4	

4.	Получение наночастиц (3 ч.)	Познакомить учащихся с основными методами получения и стабилизации наночастиц	Диспергационные и конденсационные методы. Стабилизатор наночастиц. Магические числа. Электровзрывной метод получения наночастиц. Консервация наночастиц. Химический синтез наносистем. Особенности химических свойств наночастиц и нанокластеров. Химическое восстановление для получения наночастиц металлов в жидкой фазе. Реакции в дендримерах. Радиационно-химическое восстановление. Фотохимический синтез. «Зольгель» метод. Методы получения наночастиц металла	Урок 1. Диспергационные и конденсационные методы получения наночастиц. Химический синтез наносистем	Лекция	Глава 4 учебного пособия, п. 4.1	Для дополнительного изучения
				Урок 2. Основные методы стабилизации наносистем	Лекция	Глава 4 учебного пособия, п. 4.2	
				Урок 3. Методы получения и стабилизации наночастиц	Семинар	Глава 4 учебного пособия, п. 4.3	
5.	Наноматериалы и перспективы их применения (3 ч.)	Обобщить знания учащихся о наноразмерных материалах, познакомить учащихся с конкретными представителями и возможностями применения наноматериалов	Факторы, определяющие уникальные свойства наноматериалов. Уникальные свойства наноматериалов. Нанопорошки. Аморфное состояние. Аморфно-нанокристаллическое состояние. Нанопористый углерод. Полимерные нанокомпозиты. Нанокомпозиты с сетчатой структурой. Слоистые нанокомпозиты. Нанокомпозиты, содержащие металл или полупроводник. Молекулярные нанокомпозиты. «Умные» наноматериалы. Биомиметические наноматериалы (биомиметики). Ферромагнитная жидкость	Урок 1. Факторы, определяющие уникальные свойства наноматериалов. Нанопорошки, нанопористый углерод, нанокомпозиты	Лекция	Глава 5 учебного пособия, пп. 5.1–5.2	Для дополнительного изучения
				Урок 2. «Умные» наноматериалы и принципы их действия. Биомиметики	Лекция	Глава 5 учебного пособия, пп. 5.3–5.4	
				Урок 3. Наноматериалы и перспективы их применения	Семинар	Глава 5 учебного пособия, п. 5.5	

6.	Особая роль углерода в наномире (3 ч.)	Познакомить учащихся с новыми формами (аллотропными модификациями) существования углерода и их особой ролью в наномире	Фуллерены. Молекулы фуллеренов C_{60} и C_{70} . Галогенирование фуллеренов. Свойства хлорпроизводных фуллерена. Оксиды фуллерена. Фуллерены с внедренными частицами металлов. Фуллериты и их свойства. Углеродные нанотрубки, графен, получение углеродных наноструктур, электродуговое распыление графита, лазерное испарение графита, метод химического осаждения из пара (каталитическое разложение углеводородов), радиочастотное плазмохимическое осаждение из газовой фазы и рост при высоком давлении и температуре	Урок 1. Фуллерен, графен, углеродные нанотрубки	Лекция	Глава 6 учебного пособия, п. 6.1	Для дополнительного изучения
				Урок 2. Получение углеродных наноструктур и их химические свойства	Лекция	Глава 6 учебного пособия, п. 6.2	
				Урок 3. Основные представители, методы получения и химические свойства углеродных наноструктур	Семинар	Глава 6 учебного пособия, п. 6.3	
7.	Медицинская и экологическая нанохимия (3 ч.)	Познакомить учащихся с достижениями и перспективами развития нанохимии в медицине, фармацевтике, экологии	Квантовые точки и их роль в диагностике. Сенсоры пероксида водорода. Сенсоры pH. Экспресс-анализаторы. Роль нанокапсул и наносфер в терапии рака, гепатита, ВИЧ. Биологическая усвояемость. Криохимические технологии в наномедицине. Наночастицы благородных металлов. Нанокристаллические оксиды. Нанотехнологии в борьбе с онкологическими заболеваниями. Фильтрующие мем-	Урок 1. Роль нанохимии в ранней диагностике и лечении заболеваний	Лекция	Глава 7 учебного пособия, п. 7.1	Для дополнительного изучения
				Урок 2. Нанотехнологии и лечение онкологических заболеваний. Экологическая нанохимия	Лекция	Глава 7 учебного пособия, пп. 7.2–7.3	

			браны, нанополотенца и др. Создание наночастиц в биологических тканях, однослойные углеродные нанотрубки с адсорбированными антителами. Иммунонаносферы для избирательной фототермической терапии и наносферы для комбинированной терапии рака и обнаружения опухолей. Лечение рака груди с помощью комбинации люлиберина, цитотоксического белка и наночастиц оксида железа. Опухоль-ориентированные системы доставки. Лечение раковых метастазов, фуллереновые нанополотенца в терапии рака. Нанохимические технологии и охрана окружающей среды	Урок 3. Нанотехнологии в борьбе за здоровье человека	Семинар	Глава 7 учебного пособия, п. 7.4	
8.	Нанохимия и нанобиотехнологии (3 ч.)	Познакомить учащихся с новой отраслью науки – нанобиотехнологией	Направления развития нанобиотехнологии. «Сухие» и «мокрые» нанотехнологии. Получение искусственных наноструктур на основе биомолекул. Наномотор с небиологическими элементами. Генная инженерия. Рекомбинантная ДНК. Метод введения биоматериалов в живые клетки. Моделирование наноструктур с использованием молекул нуклеиновых кислот	Урок 1. Основные понятия, методы и достижения нанобиотехнологии Урок 2. Методы нанохимии в генной инженерии Урок 3. Роль нанобиотехнологий в жизни человека	Лекция Лекция Семинар	Глава 8 учебного пособия, пп. 8.1–8.2 Глава 8 учебного пособия, пп. 8.3–8.4 Глава 8 учебного пособия, п. 8.5	Для дополнительного изучения

9.	Защита проектов (от 2 до 7 ч.)	Закрепить и углубить полученные знания. Повысить личностную заинтересованность в проблеме нанотехнологий и нанохимии. Способствовать развитию умений поиска и обработки информации, представления полученных результатов, творческих способностей учащихся	Примерные темы рефератов, мультимедийных презентаций, стендов: 1. Перспективы внедрения продуктов нанотехнологий в жизнь. 2. Перспективные диспергационные методы в получении наночастиц. 3. Применение различных веществ для стабилизации наночастиц. 4. Методы получения наночастиц металлов. 5. Использование дендримеров в качестве микрореакторов. 6. Использование наноматериалов в топливно-энергетической промышленности. 7. Наноматериалы в солнечных батареях – перспективы альтернативной энергетики. 8. Получение, транспортировка и хранение водорода с помощью наноматериалов. 9. Мембраны, сорбенты, катализаторы для очистки жидкостей и газов и их применение в химической и автомобильной промышленности. 10. Производство и применение наноматериалов в России. 11. «Умные» наноматериалы и возможности их применения. 12. Современные методы получения углеродных наноструктур.	В качестве проектов могут быть представлены: 1. Материальные или компьютерные модели (3D) кластеров, фуллеренов (C_{60}, C_{70} и др.), производных фуллеренов, нанотрубок, графенов и других объектов нанохимии. 2. Литературные работы в прозе и стихах. Примерные темы литературных работ: 1. Нанотехнологии: катастрофа или развитие? 2. Наномир: за гранью невидимого. 3. Чудесные свойства наночастиц. 4. Покупайте наномобили! 5. Можно ли создать наночеловека? 6. Нановода и наноеда.				
----	--------------------------------	--	---	--	--	--	--	--

			13. Достижения в области синтеза и изучения химических свойств фуллеренов. 14. Возможности применения фуллеренов в медицине, экологии, технике. 15. «Углеродное» будущее электроники. 16. Направления применения фуллеренов и других углеродных наноструктур. 17. Наноструктуры в диагностике и лечении ВИЧ. 18. Возможности использования наночастиц для получения медицинских асептических материалов. 19. Наночастицы и направленная доставка лекарств. 20. Перспективы использования нанотрубок в медицине. 21. Перспективы использования нанотрубок и нанопористых материалов в медицине и экологии. 22. Композитные наноматериалы в медицине. 23. Безопасность и этические проблемы развития нанотехнологий. 24. Миграция наночастиц в организме человека и окружающей среде. 25. Перспективы применения наночастиц в генной инженерии. 26. Особая химия наночастиц.	7. Один день в мире нанотехнологий. 8. Архитекторы наномира. 9. Наночастицы – невидимые друзья. 10. Нанотехнологии: можно ли остановить прогресс? 11. Нанотехнологии в школе. 12. Нанотехнологии и медицина будущего. 13. Сверхвозможности нанокomпьютера.			
--	--	--	--	---	--	--	--

8. Материально-техническое обеспечение дисциплины.

Обучение дисциплине подразумевает использование стандартного лабораторного оборудования и оснащенного мультимедийным оборудованием учебного класса.

Тема 1. Основные объекты и понятия нанотехнологии. Нанохимия

Цель: создание условий для формирования познавательного интереса к новой области знания – нанохимии.

Задачи:

1. Формирование представления о наноразмере.
2. Формирование представления о наночастице.
3. Знакомство с понятиями «нанотехнология» и «нанохимия».
4. Развитие интереса к этой области через демонстрацию достижений нанохимии и обрисовку перспектив развития нанотехнологии.

Программные вопросы:

1. Основные понятия нанотехнологии.
2. Нанохимия как наука.
3. Перспективы развития нанонауки и нанотехнологии.

Методы: объяснительно-иллюстративный, эвристическая беседа.

Материалы и оборудование: иллюстрированное учебное пособие к элективному курсу «Введение в нанотехнологии», мультимедийный проектор с подготовленной презентацией «Нанохимия», образцы наноматериалов.

Базовые понятия: атом, размер атома, химические превращения, химические свойства, показатель степени, уменьшающие приставки «милли-», «микро-», «нано-».

Основные понятия: нанонаука, нанотехнология, нанохимия, наночастицы, кластеры.

План урока:

Тема рассчитана на 2 урока. Первый урок рекомендуется провести в форме вводной лекции, второй – в форме семинарского занятия.

Урок начинается с формирования цели учебного занятия, учитель говорит, что сегодня учащиеся познакомятся с понятиями «нанотехнология» и «нанохимия», обозначающими области науки, развитие которых в ближайшее время приведет к новой технологической революции:

будут получены материалы с новыми сверхсвойствами, созданы лекарственные препараты, способные доставлять действующее вещество точно к пораженному органу (клетке), нанороботы, восстанавливающие поврежденные участки внутри организма, новейшие компьютеры, которые можно будет складывать и класть в карман, как носовой платок, самоочищающиеся поверхности и ткани, которые не будут нуждаться в стирке, и многое другое.

В первой части урока учитель должен сформировать представление учащихся о наноразмере. С этой целью он может сказать, что приставка «нано-» означает 10^{-9} . Однако такое объяснение может оказаться непонятным для значительной части учащихся с эмоционально-образным восприятием. Для того чтобы объяснение было понятно всем, можно взять линейку длиной 1 м и предложить мысленно разделить ее на 1000 частей. При этом получим меру длины 1 мм (10^{-3}). А если 1 мм разделить на 1000 частей, то получим 1 микрометр, или микрон (10^{-6}). А если 1 микрон разделить на 1000 частей, то получим 1 нанометр (10^{-9}). Если учащиеся «продвинуты» в области физики и математики, можно проинформировать их о более мелкой единице измерения: «Если 1 нанометр разделить на 1000 частей, то получим 1 пикометр (пм) (10^{-12})». Значит, нанометр можно получить, если метр разделить на миллиард частей (10^{-9}).

Далее можно сказать, что наночастицы этого размера состоят из определенного количества атомов, обычно до 100 атомов в длину (около 10 нм). Нужно обратить внимание учащихся на рисунок в пособии, на экран. Эти частицы могут быть разной формы, разного размера (кластеры, кирпичики, трубки). При этом может быть разный способ укладки атомов внутри наночастицы. Внешне это может выглядеть как разный рисунок (показать на иллюстрации на примере нанотрубки), разный способ укладки. Удивительным открытием, которое было сделано в нанохимии, является обнаружение того, что химические свойства наночастиц существенно зависят от их размера, формы и способа укладки атомов в наночастице. Это позволяет получать большое количество наноматериалов с огромным разнообразием свойств. (Все это объяснение строится на основе демонстраций рисунков, компьютерных моделей.) При этом учитель использует слова, направляющие учеников к усилению внутренней репрезентации демонстрируемых

моделей: «Видите?», «Представьте себе!», «Это выглядит... », «Мысленно приблизьте, поверните...».

Далее можно сказать: «Возникает вопрос, почему материалы, полученные из наночастиц, обладают уникальными свойствами?». Для объяснения можно обсудить строение обычного вещества, сказав, что обычное вещество состоит из совокупности кристаллов различной формы и размера. Это все равно, что строить стену из груды камней различной формы и размера. Вряд ли такая стена получится очень прочной без специального раствора. А если построить стену из кирпичиков одинаковой формы и строения, то прочность стены существенно увеличивается (продемонстрировать на рисунке). Вторая причина состоит в том, что наночастицы имеют такие размеры, что они занимают пограничное положение между микро и макромиром. В нашем макромире действуют одни законы, а в микромире – совсем другие. Это пограничное положение и позволяет существенно менять свойства наночастиц, при, казалось бы, незначительном изменении размера.

Используя методы нанотехнологии, можно получить вещества, которые по своим характеристикам существенно превосходят природные аналоги, например, это может быть стальной лист, который по прочности превосходит обыкновенное железо в 3 раза, а по коррозионной стойкости – в 10 раз. Это может быть сверхпрочная ткань, пропускающая воздух, но не пропускающая воду, гибкие мониторы, компьютеры и т. п.

Один из существенных вопросов нанотехнологии – это создание наночастиц. Существуют два способа, две стратегии их получения:

1. Стратегия «сверху вниз». Это дробление вещества на специальных мельницах. Недостатком этого способа является то, что при этом трудно получить частицы одинакового размера. Трудно также контролировать строго заданный порядок размещения атомов в наночастице.

2. Стратегия «снизу вверх». Это выращивание наночастиц в строго подобранных условиях, что позволяет получить достаточно однородные по числу атомов и строению частицы. Стратегия «снизу вверх» может быть реализована за счет протекания химического процесса, например восстановления золота или серебра при специально подобранных условиях.

Таким образом, под нанотехнологией можно понимать промышленный процесс по созданию материалов с уникальными свойствами на осно-

ве наночастиц. Нанохимия – это область науки, которая призвана обеспечить, создать фундамент для развития нанотехнологии, изучить закономерности получения наночастиц, придания им определенных свойств. Результаты нанохимии реализуются в нанотехнологии путем создания новых материалов и устройств.

В заключение урока можно предложить учащимся помечтать о том, какие материалы, приборы и механизмы могут быть созданы методами нанотехнологии, какой комфортной, удобной, продуктивной станет жизнь благодаря нанотехнологиям в ближайшем будущем. Нельзя полагаться на авось, и нескольких ребят нужно попросить заранее подготовиться, остальные пусть присоединятся к общему обсуждению перспектив внедрения продуктов нанотехнологии в жизнь.

Основные понятия и термины:

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

Квази-нуль-мерные 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.

Квази-одномерные 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 составных частей.

Кластеры – минимальные строительные «кирпичики» наночастиц.

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.

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.

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).

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.

Контрольные вопросы:

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 нанонауки в современном обществе.

Задания для закрепления знаний:

Вставьте пропущенные слова в следующих предложениях:

- а) наночастицы, имеющие три нанометровых измерения, называются
(квази-нуль-наномерными нанообъектами);
- б) если наночастица имеет только два нанометровых измерения, то ее относят к
(квази-одномерным нанообъектам);
- в) одно нанометровое измерение имеют частицы, называемые
(двумерными нанообъектами);
- г) наука, которая занимается изучением свойств различных наноструктур, а также разработкой новых способов их получения, изучения и модификации, называется
(нанохимией);
- д) изучением биологических наносистем и созданием методов использования наносистем в лечебных целях занимается нанохимия
(медицинская);
- 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
(техническая).

Творческие задания:

1. Проведите дискуссию на тему «Перспективы внедрения продуктов нанотехнологии в жизнь».

Литература:

1. Асеев А.Л. Наноматериалы и нанотехнологии / А.Л. Асеев // Нано- и микросистемная техника. 2005. №3. С. 2–9.
2. Губин С.П. Что такое наночастица? Тенденции развития нанохимии и нанотехнологии // Российский химический журнал. 2000. Ч. 2. №6. С. 23–30.
3. Лучин В.В. Введение в индустрию наносистем / В.В. Лучин // Нано- и микросистемная техника. 2005. №5. С. 2–10.
4. Мелихов И.В. Направления развития нанохимии [Электронный ресурс] // <http://www.library.mephi.ru>.
5. Мелихов И.В. Тенденции развития нанохимии // Рос. хим. журнал (Журнал Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева). 2002. Т. XLVI. №5. С. 7–14.

6. 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.
7. Наноматериалы. Нанотехнологии. Наносистемная техника: мировые достижения за 2005 год / под ред. П.П. Мальцева. М.: Техносфера, 2006. 150 с.
8. Нанотехнология в ближайшем десятилетии / под ред. М.К. Роко. М.: Мир, 2002. 292 с.
9. Рыбалкина М.А. Нанотехнологии для всех / М.А. Рыбалкина. М.: Nanotechnology News Network, 2005. 444 с.
10. Сергеев Г.Б. Нанохимия / Г.Б. Сергеев. М.: Книжный дом «Университет», 2007. 336 с.
11. Штыков С.Н. Наноматериалы и нанотехнологии в химических и биохимических сенсорах, возможности и области применения / С.Н. Штыков, Т.Ю. Русанова // Рос. хим. журнал (Журнал Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева). 2002. Т. LI. №2. С. 92–101.

Тема 2. Объекты нанохимии и уникальные свойства наночастиц

Цель: познакомить учащихся с объектами нанохимии и уникальными свойствами наночастиц.

Задачи:

1. Познакомить учащихся с объектами нанохимии и различными их классификациями.
2. Рассмотреть особенности строения и поведения некоторых наночастиц.
3. Вызвать у учащихся интерес к нанохимии через демонстрацию уникальных свойств некоторых наночастиц.
4. Познакомить учащихся с химическими свойствами некоторых наночастиц.

Программные вопросы:

1. Объекты нанохимии.
2. Классификация объектов нанохимии.
3. Особенности строения и поведения некоторых наночастиц.
4. Примеры уникальных свойств некоторых наночастиц.
5. Химические нанореакторы.

Методы: объяснительно-иллюстративный, эвристическая беседа.

Материалы и оборудование: иллюстрированное учебное пособие к элективному курсу «Нанохимия», мультимедийный проектор с подготовленной презентацией по теме «Объекты нанохимии».

Базовые понятия: атом, молекула, ион, силы Ван-дер-ваальса, ковалентная связь, двойная связь, щелочные и щелочноземельные элементы, галогены, переходные металлы, алканы, алкины, галогеналканы, химические свойства, гидрирование, дегидрирование, окислительное присоединение, коллоиды, стехиометрический состав.

Основные понятия: наносистемы, нанообъекты, кластеры, наночастицы, фуллерены, нанотрубки.

План урока:

На изучение этой темы отводится 4 часа. Материал можно изложить в форме чередующихся лекций и семинаров. Форма проведения семинарского занятия определяется учителем в зависимости от уровня подготовленности учащихся класса.

В начале урока необходимо сформулировать цель учебного занятия. Учитель говорит, что сегодня учащиеся познакомятся с объектами нанохимии и уникальными свойствами наночастиц. Но перед этим необходимо повторить определения нанохимии, наночастиц, нанотехнологии, сформулированные на предыдущем занятии.

В первой части урока учитель должен сформулировать представление учащихся о нанообъектах, показать, какие именно тела можно относить к нанообъектам.

Далее необходимо продемонстрировать различные классификации объектов нанохимии. Для наглядности лучше сделать таблицы. Для учащихся могут быть непонятны некоторые слова из таблицы. Учитель должен пояснить их.

Золи – это дисперсные системы, в которых размеры распределенных частиц хотя и больше, чем в обыкновенных растворах, но еще достаточно малы и могут быть обнаружены только при помощи электронного микроскопа.

Гели – это дисперсные системы с жидкой или газообразной дисперсионной средой, в которых частицы твердой дисперсной фазы тоже связаны между собой молекулярными силами различной природы.

Аэрозоли – это взвеси в воздухе (или другом газе) мельчайших частиц жидкостей или твердых веществ.

Мицеллы – это коллоидные частицы.

Затем учитель переходит к рассмотрению особенностей строения и поведения некоторых наночастиц (наночастиц из атомов инертных газов, из металлов, фуллеренов, нанотрубок, ионных, молекулярных и фрактальных кластеров). Обратить внимание на рисунки в пособии.

Особый интерес среди известных наноразмерных частиц представляют крупные молекулы органических макроциклических соединений, макроциклические структуры, молекулы полимеров и дендримеров, фуллерены и нанотрубки, всевозможные комбинации из нанотрубок, фуллеренов и других наночастиц, ансамбли наночастиц.

Органические макроциклы содержат необычайно большое количество звеньев. Так, полученный в 1982–1987 гг. методом ступенчатого синтеза олигометиленовый цикл $(\text{CH}_2)_n$ содержал до 300 единиц (т.е. $n = 300$). Аналогично были синтезированы полифениленовые, полиацетиленовые и другие макроциклы.

Они представляют интерес для получения синтетических металлов и молекулярных устройств на их основе. Некоторые из них, например тиапорфириновые циклы, могут использоваться в качестве полидентантных лигандов для ионов металлов. Комплексы этого типа находят применение при выделении ионов металлов из гидрометаллургических растворов, при химической очистке сточных вод, при химическом анализе металлов и т.д.

Больших успехов достигла химия высокомолекулярных соединений. Появились высокомолекулярные структуры нетрадиционного типа (сравнение с полимерами линейного и разветвленного строения) – дендримеры (дендример – «древовидный»), а также продукты их дальнейшей полимеризации. Дендримеры интересны для получения комплексов металлов, органических проводников электрического тока и других объектов нанохимии и нанотехнологии.

Крупным достижением нанохимии стали получение и идентификация фуллерена, который является четвертым аллотропным видоизменением углерода (после алмаза, графита и карбина). Свое название фуллерен получил по фамилии американского архитектора Ричарда Фуллера (1895–

1983), сконструировавшего купол павильона США на выставке в Монреале в 1967 году в виде сочленения пяти- и шестиугольников.

Будучи непредельным, фуллерен способен к реакциям присоединения с органическими и неорганическими молекулами. В частности, получены простейшее водородное соединение фуллерена $C_{60}H_2$, аддукты фуллерена с галогенами $C_{60}Cl_{24}$, комплексы с металлами и другие. Особый интерес представляет присоединение к фуллерену органических молекул с функциональными группами. В 2003 году в университете Окаямы (Япония) методом УФ-облучения в присутствии дифенилдисульфида в качестве инициатора было осуществлено присоединение к фуллерену молекулы дисульфидного дендримера.

Далее можно сказать, что некоторые наночастицы обладают уникальными свойствами. Например, наночастицы серебра. Как известно из литературных данных, серебро обладает бактерицидными свойствами. Уже при содержании серебра порядка 10^{-8} ммоль/л вода обладает бактерицидным действием. В настоящее время доказано, что действие ионов серебра эффективнее таких известных дезинфицирующих средств, как карболовая кислота, хлор, хлорная известь. Серебро используют также для получения «серебряной воды», которая применяется в фармацевтической промышленности для стерилизации и увеличения сроков хранения ряда лекарственных препаратов. Необходимо особо подчеркнуть, что наночастицы серебра в тысячи раз эффективнее ионов серебра!

После этого можно перейти к дискуссии на тему: «В каких областях, на ваш взгляд, можно еще использовать наночастицы серебра?».

В качестве примера уникальности свойств наночастиц можно рассмотреть наночастицы оксида цинка. Данный вопрос также можно закончить дискуссией на тему: «Невидимка – это миф или реальность?».

Затем можно перейти к рассмотрению уникальных свойств наночастиц оксида кремния.

Далее необходимо перейти к рассмотрению химии нанореакторов по группам периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева.

Здесь следует подчеркнуть, что химические свойства наночастиц значительно отличаются от химических свойств элементов и некоторые наночастицы вступают в непривычные для нас реакции, не подчиняясь общеизвестным законам. На реакционную способность частиц оказывают влияние

температура и размер частиц. Атомы большинства металлов стабилизируются при температуре 4–10 К в инертных матрицах при разбавлении, например, аргоном в 1000 раз. Этот метод матричной изоляции можно применять для стабилизации активных частиц не только атомов и малых кластеров металлов, но и свободных радикалов типа $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{CH}_3$, $\bullet\text{NH}_2$ и т.д.

Существует проблема, с которой постоянно сталкивается нанохимия – пока трудно записать стехиометрические уравнения реакций и определить количество атомов в наночастице металла, вступающего в химическое взаимодействие.

Наиболее изучены химические свойства щелочных и щелочноземельных (нанохимия включает в этот ряд и магний) элементов. Наночастицы магния пользуются особым вниманием по ряду причин:

- 1) магний относительно легко испаряется без примесей, так как примеси имеют более высокую $T_{\text{пл}}$;
- 2) для магния изучены спектры в газовой фазе;
- 3) важна металлоорганика с участием магния, на примере которой создан реагент Гриньяра;
- 4) атом магния и его небольшие кластеры поддаются неэмпирическим квантово-химическим расчетам;
- 5) на примере магния при низких температурах были получены реагенты Гриньяра со свойствами, отличными от реагентов, получаемых в растворах;
- 6) магний входит как составляющая часть в важные сплавы и материалы.

Важная роль в синтезе магнийорганических соединений принадлежит реагентам Гриньяра. Методом матричной изоляции исследованы и другие щелочноземельные металлы: кальций, барий. Большой интерес вызывают реакции частиц щелочноземельных металлов с галогенметанами.

Затем следует перейти к рассмотрению химических свойств наночастиц переходных металлов III–VII групп Периодической системы. Наиболее важные из этих элементов – титан, ванадий, хром, молибден, марганец, ниобий. Из их реакций наиболее детально изучено взаимодействие с диоксидом углерода. Обратить внимание на схему взаимодействия титана с CO_2 , приведенную в учебном пособии.

В настоящее время наиболее подробно исследованы в газовой фазе наночастицы Nb_x , где $x = 5 - 20$. Самые стабильные частицы образуются при $x = 8$ и $x = 10$. С этими частицами проведен ряд химических реакций. На примере наночастиц ниобия показано также влияние размера частиц на направление реакции.

Далее необходимо рассмотреть химические свойства элементов VIII группы Периодической системы. К этой группе относятся железо, кобальт, никель, рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платина.

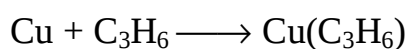
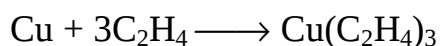
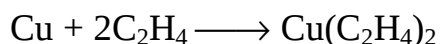
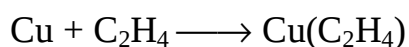
На примере палладия осуществлен важный цикл работ, связанных с получением наночастиц определенного стехиометрического состава. Следует обратить внимание, что получаемые наночастицы палладия относятся к «магическим», т.е. содержащим строго определенное число атомов металла: 13, 55, 147, 309, 561 и т.д. Подобные числа соответствуют целиком заполненным оболочкам кубооктаэдрических кластеров. Механизм синтеза частиц с фиксированным числом атомов окончательно не выяснен.

Для наночастиц металлов VIII группы (Ru, Os, Rh) обнаружены реакции окислительного присоединения.

Далее следует перейти к рассмотрению химических свойств элементов подгруппы меди и цинка. К ним относятся медь, серебро, золото, цинк, кадмий и ртуть.

Следует подчеркнуть, что 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.

На примере меди можно показать следующие химические реакции:



Далее учитель переходит к рассмотрению химических свойств элементов подгруппы бора. В эту подгруппу входят бор, алюминий, галлий, индий, таллий. Все эти элементы важны, но наиболее подробно исследован алюминий. Здесь целесообразно обратить внимание на получение соединений одновалентного алюминия.

В заключение урока можно предложить учащимся помечтать о том, какой будет жизнь, например, в 2050 году или в XXII веке. При этом лучше дать заранее подготовиться 2–3 учащимся к данному вопросу, чтобы все остальные присоединились к обсуждению. К беседе необходимо привлечь как можно большее количество учащихся, чтобы заинтересовать их в данной проблеме.

В конце урока можно вместе с учащимися ответить на вопросы и выполнить задания в конце соответствующей главы в учебном пособии, а также решить предлагаемые задачи.

Основные понятия и термины:

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.

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

Кластеры – минимальные строительные «кирпичики» наночастиц.

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

Молекулярные кластеры – кластеры, состоящие из молекул.

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

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).

Фрактальные кластеры – это объекты с разветвленной структурой.

Фуллерены – новое аллотропное состояние углерода.

Контрольные вопросы:

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 оксида цинка? Невидимка – это миф или реальность?
12. Расскажите о наночастицах оксида кремния. Нужны ли в будущем стиральные машины?
13. Расскажите о химических свойствах наночастиц из щелочных и щелочноземельных металлов.
14. Расскажите о химических свойствах наночастиц переходных элементов.
15. Расскажите о химических свойствах наночастиц элементов VIII группы.
16. Расскажите о химических свойствах наночастиц подгруппы меди и цинка.
17. Расскажите о химических свойствах наночастиц подгруппы бора.

Задания для закрепления знаний:

Вставьте пропущенные слова в следующих предложениях:

- а) самыми простыми нанообъектами являются наночастицы, состоящие из атомов
(инертных газов);
- б) кластеры, состоящие из молекул, называются
(молекулярными кластерами);
- в) кластеры, состоящие из ионов, называются
(ионными кластерами);
- г) кластеры с разветвленной структурой называются
(фрактальными кластерами).

Задачи:

1. Кобальт, никель и железо взаимодействуют с метаном только под влиянием света при длине волны $\lambda=300$ нм. На примере железа процесс идет по схеме: $\text{Fe} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{FeH}$.

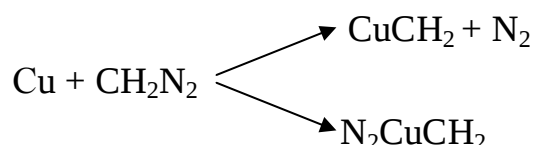
Рассчитайте массу железа, которая может вступить в реакцию с 10 л метана при температуре 200°C и нормальном атмосферном давлении.

Решение:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{101,3 \text{ кПа} \cdot 10 \text{ л}}{8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 473 \text{ К}} = 0,26 \text{ моль}; n(\text{CH}_4) = n(\text{Fe}) = 0,26 \text{ моль}$$

$$m(\text{Fe}) = 14,43 \text{ г}$$

2. Медь взаимодействует с диазометаном при температуре 12 К. При этом в аргонной матрице образуются два продукта по схеме:



Рассчитайте массу меди, вступившей в реакцию с 1 моль CH_2N_2 , если соотношение продуктов реакции составляет $\text{CuCH}_2 : \text{N}_2\text{CuCH}_2$ как 2:3. Какой объем азота выделиться в данной реакции при н.у.?

Решение:

$$n(\text{CuCH}_2) = 2x \text{ моль}; n(\text{N}_2\text{CuCH}_2) = 3x \text{ моль}$$

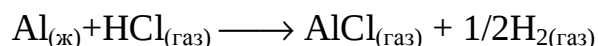
$$2x + 3x = 1$$

$$x = 0,2$$

$$n(\text{N}_2) = n(\text{CuCH}_2) = 2x \text{ моль} = 0,4 \text{ моль}; V(\text{N}_2) = 0,4 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ моль/л} = 8,96 \text{ л}$$

$$n(\text{Cu}) = n(\text{CH}_2\text{N}_2) = 1 \text{ моль}; m(\text{Cu}) = 64 \text{ г}$$

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



Выход в этой реакции составляет 90%.

а) Рассчитайте объем выделившегося газообразного AlCl при данной температуре и давлении 760 мм рт.ст., если в реакцию вступило 0,27 г алюминия.

б) Рассчитайте объем вступившего в реакцию хлороводорода при этих условиях.

Решение:

$$n(\text{Al}) = 0,27 \text{ г} \cdot 27 \text{ г/моль} = 0,01 \text{ моль}$$

Так как выход реакции 90%, то $n(\text{AlCl}) = 0,009 \text{ моль}$

$$V(\text{AlCl}) = \frac{nRT}{P} = \frac{0,009 \text{ моль} \cdot 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{л}} \cdot 1200 \text{ К}}{101,3 \text{ кПа}} = 0,9 \text{ л}$$

$$V(\text{HCl}) = \frac{nRT}{P} = \frac{0,01 \text{ моль} \cdot 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{л}} \cdot 1200 \text{ К}}{101,3 \text{ кПа}} = 0,98 \text{ л}$$

4. При нагревании AlCl до 180 К имеет место реакция диспропорционирования: $3\text{AlCl}_{(\text{тв.})} \rightarrow \text{AlCl}_{3(\text{тв.})} + 2\text{Al}_{(\text{тв.})}$.

Рассчитайте массу образовавшегося алюминия, если в реакцию вступает 6 моль AlCl , а выход составляет 85%.

Решение:

По уравнению реакции из 6 молей AlCl образуется 4 моль Al . Так как выход реакции 85%, то практически получается 3,4 моль Al

$$m(\text{Al}) = 91,8 \text{ г}$$

5. При сочетании лазерного испарения со сверхзвуковым расширением были получены частицы ниобия Nb_6 , Nb_8 и Nb_{10} в мольном соотношении 1 : 2 : 3. Рассчитайте массовые доли полученных частиц ниобия, если в реакцию было взято $3,61 \times 10^{23}$ атомов ниобия.

Решение:

$$n(\text{Nb}) = \frac{N}{N_A} = \frac{6,022 \cdot 10^{23}}{3,61 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 1,67 \text{ моль}$$

$$n(\text{Nb}_6) = x \text{ моль}; n(\text{Nb}_8) = 2x \text{ моль}; n(\text{Nb}_{10}) = 3x \text{ моль}$$

$$x + 2x + 3x = 1,67$$

$$x = 0,28 \text{ моль}$$

$$m(\text{Nb}_6) = 26,04 \text{ г}; m(\text{Nb}_8) = 52,08 \text{ г}; m(\text{Nb}_{10}) = 78,12 \text{ г}$$

$$m_{\text{общ}} = 156,24 \text{ г}$$

$$\omega(\text{Nb}_6) = 16,7\%; \omega(\text{Nb}_8) = 33,3\%; \omega(\text{Nb}_{10}) = 50\%$$

6. Оцените число атомов в наночастице золота диаметром 3 нм. Радиус атома золота составляет 0,144 нм.

Решение:

Предлагается дать оценку числа атомов по порядку величины. В таком грубом приближении свободным объемом между атомами в наночастице можно пренебречь, тогда число атомов равно отношению объема наночастицы к объему атома. По условию, предполагается, что обе частицы имеют форму шара:

$$N = V_{\text{нч}} / V_{\text{ат}} = \frac{4/3 \pi r_{\text{нч}}^3}{4/3 \pi r_{\text{ат}}^3} = (r_{\text{нч}} / r_{\text{ат}})^3 = (1,5 / 0,144)^3 \sim 10^3$$

7. При 77 К серебро реагирует с этиленом по реакции: $\text{Ag} + 2\text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$. Сколько атомов серебра вступило в реакцию с 112 мл этилена при н.у.?

Решение:

$$n(C_2H_4) = \frac{PV}{RT} = \frac{101,3 \text{ кПа} \cdot 0,112 \text{ л}}{8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 77 \text{ К}} = 0,02 \text{ моль}$$

$$n(\text{Ag}) = 1/2 n(C_2H_4) = 0,01 \text{ моль}; N(\text{Ag}) = 0,01 \text{ моль} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 6,022 \cdot 10^{21}$$

Литература:

1. Гольдт И. Фуллерены [Электронный ресурс] // <http://www.nanometer.ru>.
2. Губин С.П. Химия кластеров. Основы классификации и строения / С.П. Губин // М.: Наука, 1987. 262 с.
3. Губин С.П. Что такое наночастица? Тенденции развития нанохимии и нанотехнологии / С.П. Губин // Российский химический журнал. 2000. Ч. 2. №6. С. 23–30.
4. Крылов О.В. Катализ на пороге XXI века. Некоторые прогнозы / О.В. Крылов // Успехи химии. 2000. №1. С. 53–57.
5. Мелихов И.В. Направления развития нанохимии [Электронный ресурс] // <http://www.library.mephi.ru>.
6. 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.
7. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы / Ю.И. Петров. М.: Наука, 1986. 366 с.
8. Помогайло А.Д. Наночастицы металлов в полимерах / А.Д. Помогайло, А.С. Рознеберг, И.Е. Уфлянд. М.: Химия, 2000. 627 с.
9. Рыбалкина М.А. Нанотехнологии для всех / М.А. Рыбалкина. М.: Nanotechnology News Network, 2005. 444 с.
10. Сергеев Г.Б. Нанохимия / Г.Б. Нанохимия. М.: Книжный дом «Университет», 2007. 336 с.
11. Суздалев И.П. Нанокластеры и нанокластерные системы / И.П. Суздалев, П.И. Суздалев // Успехи химии. 2001. Т. 70. №3. С. 203–240.

Тема 3. Химическая связь.

Квантово-размерные эффекты наночастиц

Цель: познакомить учащихся с квантово-размерными эффектами наночастиц.

Задачи:

1. Формирование представления о квантово-размерных эффектах наночастиц.
2. Знакомство с магнитными характеристиками наночастиц.

Программные вопросы:

1. Химическая связь.
2. Квантово-размерные эффекты наночастиц.

Методы: объяснительно-иллюстративный, эвристическая беседа.

Материалы и оборудование: иллюстрированное учебное пособие к элективному курсу «Нанохимия», мультимедийный проектор с подготовленной презентацией.

Базовые понятия: химическая связь, атом, ион, электронная конфигурация, валентность, валентные электроны, кристаллическая решетка, принцип Паули, квантовые числа, электроотрицательность, Ван-дер-ваальсовы взаимодействия, реагенты, продукты реакции.

Основные понятия: размерные эффекты, нанохимия, наночастицы, кластеры, магнитные характеристики, ферритин.

План урока:

Тема рассчитана на 4 часа. Материал можно изложить в форме чередующихся лекций и семинаров. Форма проведения семинарского занятия определяется учителем в зависимости от уровня подготовленности учащихся класса.

Урок начинается с формирования цели учебного занятия. Учитель говорит, что сегодня учащиеся познакомятся с квантово-размерными эффектами наночастиц.

В начале урока необходимо повторить тему «Химическая связь». Для этого надо целенаправленно подобрать вопросы:

1. Дайте характеристику ковалентной связи.
2. Дайте характеристику ионной связи.
3. Сравните виды химической связи по механизму их образования.
4. Есть ли у ковалентной связи черты сходства с металлической и ионной?

5. В каких природных соединениях встречается водородная связь?
6. Какие физические свойства веществ определяются Ван-дер-ваальсовыми силами?

Здесь необходимо подчеркнуть, что некоторые превращения веществ сопровождаются не только изменением структуры кристаллической решетки, но и существенными переходами вида химической связи. Так, в алмазе связи между атомами ковалентные, в графите же внутри слоя – ковалентно-металлические, а между слоями действуют межмолекулярные силы. С этим связаны и существенные различия в физических свойствах данных веществ (плотность, твердость, пластичность и т.д.). Графит – мягкое вещество черного цвета, непрозрачен, а алмаз прозрачен, является самым твердым из всех природных веществ. Алмаз и графит заметно отличаются и по своей химической активности.

Сложные циклические молекулы способны «захватывать» путем координации сразу несколько ионов металлов, или несколько нейтральных молекул, способных образовать водородные связи, или тех и других. В зарубежной литературе такие комплексы получили название «хозяин – гость». «Гостем» является центральный атом или нейтральная молекула, а «хозяином» – макроциклический лиганд.

В молекулах таких макроциклических структур, как катенаты, ротаксаны и других, между двумя и более фрагментами может вообще не быть химической связи: они могут быть связаны чисто механически, сцеплены подобно звеньям в цепи (катенаты). В других случаях фрагменты большой циклической молекулы оказываются скрученными (узлы). Названные структуры изучаются новой отраслью химической науки – супрамолекулярной химией (химия за пределами молекулы). Предметами ее исследований являются межмолекулярные взаимодействия, особые взаимодействия между фрагментами супермолекулярных (очень больших) структур, природа связи в ансамблях наночастиц и т.п.

Для алмазоподобных наночастиц характерна ковалентная связь и типичная кристаллическая решетка алмаза с присущей ей твердостью и устойчивостью.

Получен новый класс объемных гидрозолей с мезоскопической кристаллической структурой, представляющих собой ковалентно связанные самоорганизованные наночастицы гидрогеля. Ковалентная связь обеспечи-

вает структурную стабильность гидрогеля, а самоорганизация – кристаллическую структуру. Последняя, дифрагируя свет, приводит к окраске гидрогеля. В результате получаются новые материалы, содержащие 97% воды и обнаруживающие радужность (подобно опалу), но являющиеся мягкими и гибкими (подобно желатину).

Далее можно обсудить вопрос о длине связи и энергии химической связи. При этом необходимо подчеркнуть, что длина связи измеряется в нанометрах, и чем она меньше длина связи, тем больше энергия связи. Здесь необходимо напомнить, что сущность химических реакций сводится к разрыву связей в исходных соединениях и возникновению новых связей в продуктах реакции. При этом общее число атомов каждого элемента остается постоянным. Для закрепления данной темы можно предложить учащимся выполнить тесты из соответствующих вариантов ЕГЭ по химии (примерные тесты приведены ниже).

Во второй части изучения темы учитель говорит, что все рассмотренные понятия применимы только для классической химии, при переходе к нанообъектам эти представления меняются. Затем учитель знакомит учащихся с квантово-размерными эффектами наночастиц. Здесь необходимо подчеркнуть, что химические свойства наночастиц существенно зависят от их размера, количества, формы и способа укладки атомов или молекул. При этом учитель должен сказать: «Представьте себе, роль размерных эффектов настолько велика, что даже предпринимаются попытки создать таблицы зависимости кластеров и наночастиц от их размера и геометрии наподобие периодической таблицы химических элементов Д.И. Менделеева».

Далее необходимо обратить внимание учащихся на магнитные характеристики наночастиц.

После завершения объяснения материала учитель может предложить учащимся дискуссию: «Представьте себе, что вы можете управлять магнитными свойствами какого-либо вещества. Что из этого может получиться?». К дискуссии необходимо привлечь как можно большее количество учащихся.

В конце урока можно предложить учащимся ответить на вопросы и выполнить задания в конце соответствующей главы в учебном пособии.

Основные понятия и термины:

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

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

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

Ионная связь – это химическая связь между противоположно заряженными ионами.

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

Металлическая связь – это химическая связь из положительно заряженных ионов, плотно упакованных в кристаллическую решетку и удерживаемых вместе обобществленными валентными электронами.

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

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

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.

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

Контрольные вопросы:

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.

- ### Тестовые задания:

1) MgCl_2 2) CaS 3) H_2S 4) K_3P

1) PCl_3 2) Na_3P 3) SO_2 4) CCl_4

1) этан; 3) фторид натрия;

4. В веществах, образованных путем соединения одинаковых атомов, химическая связь:

1) ковалентная полярная; 3) ионная;

2) ковалентная неполярная; 4) водородная.

5. Ковалентная связь отличается от ионной:

1) насыщенностью; 3) меньшей длиной;

2) меньшей энергией; 4) большей длиной.

6. Из приведенных ниже веществ атомную кристаллическую решетку имеет:

1) магний; 2) сера; 3) нафталин; 4) алмаз.

7. Наибольшую температуру плавления имеет вещество, формула которого:

1) CH₄; 2) SiO₂; 3) Sn; 4) KF.

8. В каком из перечисленных веществ связь наиболее полярна:

1) сероводород; 3) фосфин;

2) хлор; 4) хлороводород.

9. Вещество, в узлах кристаллической решетки которого находятся частицы Mg^{+2} и Cl^- , образовано связью.

10. Вещество, состоящее из атомов железа и атомов хрома, образовано
связью.

Ответы:

1) 3; 2) 2; 3) 4; 4) 2; 5) 1; 6) 4; 7) 2; 8) 4; 9) ионной; 10) металлической.

Литература:

1. Губин С.П. Химия кластеров. Основы классификации и строения / С.П. Губин. М.: Наука, 1987. 262 с.

2. Губин С.П. Что такое наночастица? Тенденции развития нанохимии и нанотехнологии / С.П. Губин // Российский химический журнал. 2000. Ч. 2. №6. С. 23–30.
3. Губин С.П. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков // Успехи химии. 2005. Т. 74. №6. С. 539–574.
4. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы / Ю.И. Петров. М.: Наука, 1986. 366 с.
5. Рыбалкина М.А. Нанотехнологии для всех / М.А. Рыбалкина. М.: Nanotechnology News Network, 2005. 444 с.
6. Сергеев Г.Б. Нанохимия / Г.Б. Сергеев. М.: Книжный дом «Университет», 2007. 336 с.
7. Суздалев И.П. Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И.П. Суздалев. М.: КомКнига, 2006. 590 с.
8. Уваров Н.Ф. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем / Н.Ф. Уваров, В.В. Болдырев // Успехи химии. 2001. Т. 70. №4. С. 307–329.
9. Шека Е.Ф. Квантовая нанотехнология и квантовая химия / Е.Ф. Шека // Рос. хим. журнал (Журнал Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева). 2002. Т. XLVI. №5. С. 15–21.

Тема 4. Получение наночастиц

Цель: познакомить учащихся с основными методами получения и стабилизации наночастиц.

Задачи:

1. Формировать представление о диспергационном способе получения наночастиц.
2. Формировать представление о конденсационном способе получения наночастиц.
3. Знакомство с понятиями «стабилизация наночастиц», «магические числа», «ансамбли из атомов и ионов».
4. Развивать познавательный интерес учащихся к проблемам получения наночастиц.

Методы: объяснительно-иллюстративный, эвристическая беседа.

Материалы и оборудование: иллюстрированное учебное пособие к элективному курсу «Введение в нанотехнологии», мультимедийный проектор с подготовленной презентацией «Получение наночастиц».

Базовые понятия: атом, ион, структура, газообразное и конденсированное состояние вещества, неравновесное состояние.

Основные понятия: диспергационный метод, конденсационный метод, стабилизация наночастиц, стабилизатор, «магические числа», ансамбли из атомов и ионов.

План урока:

Тема рассчитана на 3 урока. С данным материалом учитель знакомит учащихся в ходе двух лекций и одного семинара. Форма проведения семинарского занятия определяется учителем в зависимости от уровня подготовленности учащихся класса.

Урок начинается с беседы о том, что по современной классификации под наносистемами обычно понимают множество тел, окруженных газовой или жидкой средой, размер которых остается в пределах 0,1–100 нм. Такими телами могут быть многоатомные кластеры или молекулы, наноклапты и нанокристаллы.

Далее учитель говорит о том, что в настоящее время развито большое количество методов получения наночастиц различного размера, ознакомление с этими методами позволит «войти» в удивительный и пока таинственный новый мир – наномир.

Для получения наночастиц органических веществ используются методы органического синтеза, а для получения неорганических частиц – методы неорганического синтеза. Наряду с обычными химическими синтезами применяются специальные химические и физические методы: «золь-гель» метод, криохимический метод, получение в плазме электрической дуги или при облучении лазером, электрокоррозионный метод и др.

В первой части изучения темы учитель должен сформулировать представление о том, что в зависимости от типа исходного вещества наночастицы можно получать:

1) из компактных материалов того же (или иного) состава путем диспергирования (измельчения) различными методами;

2) из химических соединений путем направленного изменения их состава с последующей остановкой роста новой фазы на стадии наноразмеров;

3) превращением наночастиц одного состава в наночастицы другого состава (метод используется редко).

Для получения наночастиц используются как химические, так и физические методы:

1) химические методы подразумевают получение наночастиц путем укрупнения отдельных атомов;

2) физические методы включают в себя различные варианты диспергирования и агрегации.

Необходимо заострить внимание учащихся на том моменте, что получение наночастиц путем укрупнения атомов позволяет рассматривать единичные атомы как нижнюю границу нанохимии. Верхняя граница – это такое количество атомов в кластере, при дальнейшем увеличении которого уже не происходит качественных изменений химических свойств и они становятся аналогичными свойствам, например, компактного металла. Количество атомов, определяющих верхнюю границу, индивидуально для каждого элемента Периодической системы.

Учитель акцентирует внимание учащихся на том, что структура наночастиц одних и тех же размеров, получаемых диспергированием и путем построения из атомов, может различаться. При диспергировании компактных материалов до наноразмеров в синтезируемых частицах, как правило, сохраняется структура исходного образца. Частицы, образованные путем агрегации атомов, могут иметь пространственное расположение атомов, которое влияет на их электронную структуру. Например, для частиц размером 2–4 нм можно наблюдать уменьшение постоянной решетки.

Необходимо отметить, что наибольший интерес для химии представляют частицы размером 1 нм и меньше. Перед теоретической нанохимией стоит задача разработать методы, позволяющие синтезировать и стабилизировать такие частицы.

В заключение необходимо подчеркнуть, что методы получения наночастиц нельзя отделять от методов их стабилизации, так как большинство наносистем, получаемых промышленными методами, нестабильны, и если

не создать необходимых условий для консервации (стабилизации), они будут стремиться вернуться в свое компактное состояние.

Таковыми стабилизаторами могут быть дендримеры. В молекуле дендримера присутствует реакционный центр (корень), от которого отходят все более разветвляющиеся молекулярные цепочки (дендроны). Получение дендримера идет ступенчато, т.е. наращивание разветвленных цепочек с концевыми функциональными группами идет из одного реакционного центра постадийно. Синтезированная молекула похожа по форме на шарик или на клубок (напоминает вирус).

Первые дендримеры были синтезированы в 1985 году в США (проф. Мичиганского университета Дональд Томалья и проф. университета штата Луизиана Г.Р. Ньюком).

Исключение составляют фуллерены, нанотрубки превосходно существующие и «поодиночке», отнюдь не стремясь объединяться с себе подобными. Пояснить, что эта уникальная особенность связана с числом входящих в них атомов «магическими числами». Привести примеры «магических чисел» для щелочных металлов, благородных газов и углеродных кластеров. Стабилизацию можно проводить различными способами: в матрицах, капсулированием и т.п.

Синтез металлических наночастиц, защищенных от дальнейшего укрупнения, практически важен в связи с проблемой создания новых электронных наноприборов.

Разрабатывается технология получения сверхтонких металлических покрытий. Для их получения раствор соли металла смешивают с раствором дендримера. При этом ионы металла входят в полости дендримера. Последующее восстановление соли внутри дендримера дает металлические наночастицы-кластеры размером 10–250 атомов. На заключительной стадии распределяют полученную систему «металл – дендример» на покрываемой поверхности и удаляют дендримерный «каркас».

Основные понятия и термины:

Гель – дисперсная система, характеризующаяся структурой, придающей механические свойства твердых тел.

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

Диспергационные методы – методы получения наночастиц путем измельчения обычного макрообразца.

Золь – коллоидный раствор наночастиц.

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

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

Контрольные вопросы:

1. Какие группы методов получения наночастиц можно выделить?
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?

Задания для закрепления знаний:

Вставьте пропущенные слова в следующих предложениях:

а) методы получения наночастиц путем измельчения обычного макрообразца относят к методам

(диспергационным);

б) методы «выращивания» наночастиц из отдельных атомов называют

(конденсационными);

в) переход вещества из газообразного состояния в конденсированное (твердое или жидкое) вследствие его охлаждения называется

(конденсацией);

г) для предотвращения эффекта обратной кристаллизации при получении наночастиц в систему вводится

(стабилизатор);

д) теория нуклеации основывается на предположении, что зарождающиеся кластеры новой фазы (наночастицы) описываются моделью

(сферической жидкой капли).

Творческие задания:

1. Написать реферат на предлагаемые темы:
 - «Использование диспергационных методов в производстве материалов для микроэлектроники».
 - «Применение различных веществ в качестве стабилизаторов при получении наночастиц».
2. Подготовить мультимедийный доклад о методах получения наночастиц металлов.
3. Оформить стенд, посвященный использованию дендримеров в качестве микрореакторов.

Литература:

1. Губин С.П. Что такое наночастица? Тенденции развития нанохимии и нанотехнологии / С.П. Губин // Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. 2000. Т. XLIV. №6. С. 23–31.
2. Мелихов В.И. Физикохимия наносистем: успехи и проблемы / В.И. Мелихов // Вестник Российской академии наук. 2002. Т. 72. №10. С. 900–909.
3. Сергеев Г.Б. Нанохимия / Г.Б. Сергеев. М.: Книжный дом «Университет», 2007. 336 с.

Тема 5. Наноматериалы и перспективы их применения

Цель: обобщить знания учащихся о наноразмерных материалах, познакомить учащихся с конкретными представителями и возможностями применения наноматериалов.

Задачи:

1. Сформировать у учащихся представление о наноматериалах.
2. Познакомить учащихся с конкретными представителями наноматериалов.
3. Вызвать у учащихся интерес к нанотехнологиям через демонстрацию достижений и перспектив применения наноматериалов.

Программные вопросы:

1. Наноматериалы и факторы, определяющие их уникальные свойства.
2. Нанопорошки.
3. Нанопористый углерод.
4. Полимерные нанокомпозиты.
5. «Умные» наноматериалы.

Методы: объяснительно-иллюстративный, эвристическая беседа.

Материалы и оборудование: иллюстрированное учебное пособие к элективному курсу «Нанохимия», мультимедийный проектор с подготовленной презентацией «Наноматериалы и перспективы их применения».

Базовые понятия: наноматериал, наночастица, углерод, металл, полупроводник, полимер.

Основные понятия: нанопорошки, аморфно-нанокристаллическое состояние, нанопористый углерод, полимерные нанокомпозиты, «умные» наноматериалы.

План урока:

Тема рассчитана на 3 урока. С данным материалом учитель знакомит учащихся в ходе двух лекций и одного семинара. Форма проведения семинарского занятия определяется учителем в зависимости от уровня подготовленности учащихся класса.

В начале изучения темы учащиеся совместно с учителем вспоминают ранее сформулированное понятие «наноматериал». Наноматериалы – это кристаллические или аморфные системы с размером частиц или кристаллитов менее 100 нм. Затем учителю необходимо сформулировать цель урока – знакомство с конкретными представителями наноматериалов и возможностями их применения.

Особое внимание следует обратить на факторы, определяющие уникальные свойства наноматериалов: размерные, электронные и квантовые эффекты образующих их кластеров, а также их очень развитую поверхность. Благодаря специфическим свойствам наночастиц наноматериалы превосходят «обычные» материалы по многим параметрам. Таким образом, учащихся необходимо подвести к выводу о возможности широкого применения наноматериалов.

Затем необходимо перейти к рассмотрению конкретных представителей наноматериалов, их особенностей и возможностей применения.

При изучении нанопорошков учитель должен подчеркнуть их особые свойства, такие как низкие температуры спекания, высокая химическая активность, наличие избыточной (запасенной) энергии, а также низкая пиррофорность и непиррофорность.

Далее учащимся, совместно с учителем, следует вспомнить основные типы строения вещества, особенности строения веществ с атомной и моле-

кулярной решетками, а также механизмы их образования. Целесообразно задать учащимся следующие вопросы:

1. Назовите основные типы строения вещества.
2. Приведите примеры веществ с различным типом строения.
3. Объясните свойства кристаллов на основе их строения.
4. Перечислите основные различия между аморфным и кристаллическим состоянием веществ.

По итогам этого обсуждения учитель переходит к рассмотрению особенностей аморфно-нанокристаллического состояния, в котором находятся нанопорошки. Структурная модель аморфно-нанокристаллического состояния представлена в учебном пособии.

Особое внимание учащихся следует обратить на многогранность использования нанопорошков в промышленности, электронике, оптике, сельском хозяйстве и природоохранительной отрасли, а также в медицине и косметологии (исходное сырье при производстве керамических, магнитных и композиционных материалов, сверхпроводников, солнечных батарей, фильтров, присадок к смазочным материалам, компонентов низкотемпературных высокопрочных припоев, технологии диффузионной сварки, создание защитных и антифрикционных покрытий, восстановление изношенных деталей механизмов и т.д.).

В последующем учитель рассказывает о свойствах и применении нанопористого углерода как одного из представителей нанопористых веществ. Нанопористый углерод обладает рядом уникальных свойств, а изделия из него имеют высокую электро- и теплопроводность. Этот наноматериал применяется для извлечения паров органических веществ из атмосферы, очистки водных растворов от гидразина и его метил- и диметилпроизводных 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.

Прежде чем приступить к изучению полимерных нанокомпозитов, учащимся следует вспомнить, что такое полимеры и какими свойствами они обладают. С этой целью можно задать учащимся следующие вопросы:

1. Что такое полимер, элементарное звено и степень полимеризации?
2. Расскажите о гомо- и гетерополимерах.

3. Назовите способы получения полимеров.

Затем учитель переходит к рассмотрению одного из интереснейших и перспективных направлений в науке о полимерах – разработке принципов получения полимерных нанокомпозитов. Наиболее подробно придется остановиться на изучении следующих нанокомпозитов:

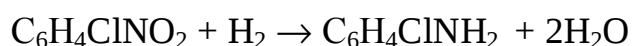
- слоистые нанокомпозиты,
- нанокомпозиты с сетчатой структурой,
- нанокомпозиты, содержащие металлы или полупроводники,
- молекулярные нанокомпозиты.

При изложении данного материала учитель должен подчеркивать особенности и перспективы применения полимерных нанокомпозитов.

Наноматериалы оказались перспективными и для зубоврачебной практики. Был запатентован способ получения наночастиц оксидов металлов с амфотерными свойствами (Ti, Sn, Ta, Nb, In), содержащих дополнительно фосфор-, сера- или кремний-функциональные группы и способных к сополимеризации с акрилатными мономерами. На основе таких функционализированных наночастиц, в сочетании с акрилатными или метакрилатными мономерами, получают нанокомпозиты, которые полимеризуются уже при комнатной температуре с образованием очень прочных твердых материалов, практически не имеющих усадки. Эти композиты находят широкое применение в качестве зубных цемента в стоматологии.

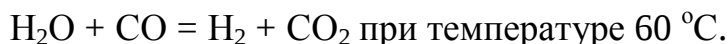
В настоящее время некоторые наноматериалы используются в катализаторах для очистки автомобильных газовых выхлопов, а также в фильтрах.

Наночастицы Pt, Pd, Rh и Ir, предварительно стабилизированные сополимером 1-винилпирролидона с акриловой кислотой, широко применяются в каталитических реакциях гидрирования циклооктена, 1-додецена и ортохлорнитробензола. Гидрирование ортохлорнитробензола в ортохлоранилин при 57 °С протекало с селективностью 97,1% при конверсии, близкой к 100%.



В настоящее время установлена возможность каталитического электрохимического (анодного) окисления CO в CO₂. Катализаторами – переносчиками электронов от CO к поверхности анода служили ансамбли наночастиц золота размером 2–5 нм, покрытые молекулами декантиолов.

Ионы Au^{n+} (где $1 \leq n \leq 3$), закрепленные на поверхности цеолита, оказались активными катализаторами реакции:



На наночастицах Pd_n ($1 \leq n \leq 30$) циклотримеризация этилена в бензол происходит уже при 27°C .

Ученые утверждают, что наблюдаемое ныне активное «вторжение» наночастиц в катализ хорошо подготовлено предыдущими фундаментальными исследованиями. 30–40 лет назад каталитические комплексы металлов в растворах не называли наночастицами (этот термин стали использовать, когда появились методы измерения размеров наночастиц), хотя они уже были таковыми. Уже тогда были в мягких условиях осуществлены гомогенно-каталитические реакции полимеризации, димеризации, тримеризации, изомеризации, гидрирования и др. К наносистемам теперь можно отнести и впервые предложенные в нашей стране гомогенные каталитические системы низкотемпературной димеризации олефинов.

Впервые «никелевый эффект», т.е. каталитическое свойство никеля в растворах, было обнаружено Карлом Цинглером во второй половине XX века. Он назвал такой атомизированный никель «голым» или «коллоидным». Затем ученик Цинглера и его последователь Гюнтер Вилке со своим сотрудником Бориславом Богдановичем синтезировали комплекс атомарного никеля с этиленом и изучили его каталитические свойства. В нашей стране были впервые синтезированы смешанные комплексы никеля с этиленом, пропиленом и триизопропилфосфином.

Создание наноприборов и наноустройств связано, прежде всего, с новыми мембранными технологиями. В настоящее время разработаны пленки-мембраны из дендримеров для разделения жидкостей и газов. Для этого синтезированы дендримеры с заданными размерами внутренней полости, а к дендронам присоединены необходимые для адсорбции функциональные группы.

На смену нынешней микроэлектронике придет нанoeлектроника. По прогнозам, через 20–25 лет вместо нынешних полупроводниковых кремниевых компьютеров будут работать молекулярные компьютеры. А через следующие 10–20 лет прогнозируют приход нового поколения компьютеров – квантовых и ДНК-компьютеров.

Известно, что, 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. При изучении «умных» наноматериалов учащиеся в полной мере смогут проявить свою эрудицию и воображение. Учителю необходимо познакомить учащихся с некоторыми уже созданными удивительными «умными» наноматериалами, такими как биомиметики, биodeградируемые наноматериалы и ферромагнитная жидкость.

Далее возможно предложить учащимся помечтать о новых наноматериалах и их использовании в повседневной жизни.

В завершение урока учителю совместно с учащимися необходимо сделать общий вывод об уникальном значении наноматериалов во многих областях человеческой деятельности.

В конце урока можно предложить учащимся ответить на вопросы в конце соответствующей главы в учебном пособии и выполнить творческие задания.

Основные понятия и термины:

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

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

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.

Наноматериалы – кристаллические или аморфные системы с размером частиц или кристаллитов менее 100 нм.

Наноматериалы – материалы, основные физические характеристики которых определяются свойствами содержащихся в них нанообъектов.

Нанопористые материалы – пористые материалы с нанометровым размером пор.

Олигомеры – полимеры, состоящие из 10 мономерных единиц.

Полимеры – это высокомолекулярные соединения, гигантские молекулы которых построены из множества периодически повторяющихся элементарных звеньев.

Поры – пустоты в объеме материала.

«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.

Контрольные вопросы:

1. Определите понятие «наноматериалы» и назовите их представителей.
2. Перечислите факторы, определяющие уникальные свойства наноматериалов.
3. Охарактеризуйте аморфно-нанокристаллическое состояние.
4. Каково применение нанопорошков?
5. В чем заключаются уникальные свойства нанопористого углерода?
6. Определите понятия «полимеры» и «композиционные материалы».
7. Расскажите о полимерных нанокомпозитах.
8. Приведите примеры «умных» наноматериалов.
9. Предложите возможные варианты использования наноматериалов в своей повседневной жизни.

Задания для закрепления знаний:

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

(концепция наноматериалов);

б) превращение аморфного состояния материала в нанокристаллическое осуществляется путем

(кристаллизации);

в) механические свойства композитов зависят от структуры и свойств границы

(межфазной);

г) основу всех составляют искусственные белки

(биомиметиков);

д) ферромагнитная жидкость способна принимать определенную форму под действием поля

(электромагнитного).

Творческие задания:

1. Написать реферат на предлагаемые темы:
 - «Использование наноматериалов в топливно-энергетической промышленности».
 - «Наноматериалы в солнечных батареях – перспективы альтернативной энергетики».
 - «Получение, транспорт и хранение водорода с помощью наноматериалов».
 - «Мембраны, сорбенты, катализаторы для очистки разнообразных жидкостей и газов и их применение в химической и автомобильной промышленности».
2. Подготовить мультимедийный доклад о производстве и применении наноматериалов в России.
3. В литературной форме выразить размышления о возможностях и перспективах применения «умных» наноматериалов.

Литература:

1. Андриевский Р.А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы / Р.А. Андриевский // Рос. хим. ж. (Журнал Рос. хим. о-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. Глезер А.М. Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы / А.М. Глезер // Рос. хим. журнал (Журнал Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева). 2002. Т. XLVI. №5. С. 57–63.
4. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы / А.И. Гусев, А.А. Ремпель. М.: Физматлит, 2000. 224 с.
5. Литманович О.Е. Температурная устойчивость макромолекулярных экранов, стабилизирующих наночастицы металла, сформированные в растворе полимера / О.Е. Литманович, А.А. Литманович, И.М. Паписов // Высокмолекулярные соединения. 2000. Т. 42. №4. С. 670–675.

6. Мелихов И.В. Закономерности кристаллизации с образованием нанодисперсных твердых фаз / И.В. Мелихов // Неорганические материалы. 2000. Т. 36. №3. С. 350–359.
7. 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.
8. Наноматериалы. Нанотехнологии. Наносистемная техника: мировые достижения за 2005 год / под ред. П.П. Мальцева. М.: Техносфера, 2006. 150 с.
9. Помогайло А.Д. Наночастицы металлов в полимерах / А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд. М.: Химия, 2000. 627 с.
10. Рыбалкина М.А. Нанотехнологии для всех / М.А. Рыбалкина. М.: Nanotechnology News Network, 2005. 444 с.
11. Чвалун С.Н. Полимерные нанокомпозиты [Электронный ресурс] // <http://vivovoco.rsl.ru>
12. Штыков С.Н. Наноматериалы и нанотехнологии в химических и биохимических сенсорах, возможности и области применения / С.Н. Штыков, Т.Ю. Русанова // Рос. хим. журнал (Журнал Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева). 2002. Т. LI. №2. С. 92–101.

Тема 6. Особая роль углерода в наномире

Цель: познакомить учащихся с новыми формами существования углерода и их особой ролью в наномире.

Задачи:

1. Сформировать у учащихся представления о значении углерода в нанохимии.
2. Познакомить учащихся с новыми формами существования углерода.
3. Вызвать у учащихся интерес к нанотехнологиям через демонстрацию достижений и перспектив применения углеродных наноструктур.

Программные вопросы:

1. Фуллерены.
2. Углеродные нанотрубки.
3. Графен.
4. Получение углеродных наноструктур.

Методы: объяснительно-иллюстративный, эвристическая беседа.

Материалы и оборудование: иллюстрированное учебное пособие к элективному курсу «Нанохимия», мультимедийный проектор с подготовленной презентацией «Особая роль углерода в наномире».

Базовые понятия: углерод, графит, химическая связь, аллотропные модификации, химические свойства.

Основные понятия: фуллерены, углеродные нанотрубки, графен.

План урока:

На изучение этой темы отводится 3 часа. Материал можно изложить в форме чередующихся лекций и семинара. Форма проведения семинарского занятия определяется учителем в зависимости от уровня подготовленности учащихся класса.

Урок начинается с формирования цели учебного занятия. Учитель говорит, что сегодня учащиеся познакомятся с особой ролью в наномире самого распространенного элемента на Земле – углерода.

В первой части урока учащиеся совместно с учителем должны повторить строение и химические свойства углерода и его соединений. С этой целью можно задать учащимся следующие вопросы:

1. Каково строение атома углерода?
2. Дайте характеристику способности углерода образовывать химические связи.
3. Расскажите об аллотропных модификациях углерода.
4. Охарактеризуйте основные химические свойства углерода и его соединений.

В результате обсуждения этих и подобных вопросов учащиеся приходят к выводу об уникальном значении углерода в органической и неорганической химии. Этот вывод позволит учителю перейти к раскрытию роли углерода в наномире.

Затем учитель переходит к рассмотрению новой формы существования углерода – фуллеренам.

Впервые фуллерен был идентифицирован в 1985 году английским ученым Крото с сотрудниками в углеродной плазме, образующейся под воздействием мощного лазерного излучения на твердую графитовую мишень. В 1990 году английские ученые Кретчмер и Хоффман с сотрудниками получили твердый фуллерен C_{60} . Они выделили его из сажи, образующейся

при распылении углерода в электрической дуге между двумя угольными электродами.

Получены и другие углеводородные наночастицы, родственные фуллерену, но отличающиеся от него по форме и строению. В 1991 году японский ученый Ииджима получил углеродные нанотрубки. Принято считать, что они образуются путем сворачивания в бесшовные трубки графитовых плоскостей при высоких температурах.

Синтезированы и комбинированные наночастицы. Установлена возможность заполнения внутренних полостей нанотрубок фуллеренами, бромом, иодидом калия и т.д. Для таких сложных наночастиц даже разработана своя номенклатура, например $C_{60}@NT$ означает «фуллерен C_{60} внутри нанотрубки».

Кроме углеродных, получены и разнообразные неуглеродные (неорганические) нанотрубки: нанотрубчатые нитриды углерода и бора, сульфиды, селениды, галогениды и оксиды переходных металлов. Среди полученных в последние годы наночастиц есть наносферы, наностержни, нанопроволоки, нановолокна, наноленты, нанопленки и др.

Новое развитие получает и химия наноразмерных «алмазоподобных» молекул наподобие адамантана. Эти наночастицы были обнаружены в сырой нефти Мексиканского залива. С помощью химической модификации таких структур можно получить новые наноустройства для микроэлектроники, а также новые лекарственные средства.

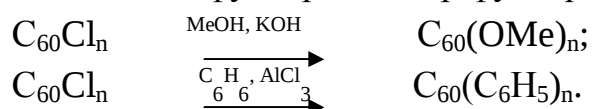
Особое внимание следует обратить на особенности строения классического фуллерена – C_{60} . Говоря о классификации фуллеренов, учитель может использовать модели строения различных фуллеренов.

При рассмотрении наиболее важных химических свойств фуллеренов можно провести аналогию с соответствующими химическими реакциями, протекающими в неорганической и органической химии (реакции галогенирования, гидрирования, радикального, нуклеофильного и циклоприсоединения).

При фторировании фуллеренов 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.

К настоящему времени выделено и охарактеризовано несколько индивидуальных хлоридов фуллеренов C_{60} и C_{70} , полученных путем применения различных хлорирующих агентов. Как правило, присоединяются 24 атома хлора. При температуре $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ полихлорфуллерены дехлорируются в исходный фуллерен. Хлор фуллерена можно заместить:



Фуллерен C_{60} , помещенный в чистый бром при температуре $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, увеличивает массу на величину, соответствующую присоединению 2–4 атомов брома на одну молекулу фуллерена, а при взаимодействии фуллерена C_{60} с молекулярным бромом в течение нескольких дней получается ярко-оранжевое вещество – $C_{60}Br_{28}$. Также синтезировано несколько бромпроизводных фуллеренов, отличающихся широким набором значений числа атомов брома в молекуле. Для многих из них характерно образование клатратов с включением молекул свободного брома.

Одним из методов синтеза гидрофильных производных фуллерена является введение гидроксильных групп и образования 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. Вероятно, кислород присутствует в камере при электродуговом разряде, и часть фуллеренов окисляется. Оксиды фуллерена хорошо разделяются на колонках с различными адсорбентами, что позволяет контролировать чистоту образцов фуллеренов и отсутствие или присутствие оксидов в них. Однако низкая стабильность оксидов фуллеренов препятствует их систематическому изучению.

Учащимся важно сообщить, что сегодня уже удалось внедрить в фуллерены частицы металлов. Для таких фуллеренов предложена следующая символика: для атомов металла внутри фуллерена – $M@C_n$, а для атомов металлов снаружи – MC_{60} . Первое получение таких частиц основано на ла-

зерном 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 °C) 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 циклоприсоединения. Особенно перспективными в плане функционализации фуллереновой сферы являются разнообразные реакции циклоприсоединения. В силу своей электронной природы C_{60} способен принимать участие в реакциях $[2+n]$ -циклоприсоединения, причем наиболее характерными являются случаи, когда $n = 1-4$.

Молекулы C_{60} могут образовать кристалл фуллерит с гранцентрированной 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.

Изучение углеродных нанотрубок необходимо начать с рассмотрения особенностей их строения, благодаря которым химические свойства нанотрубок отличаются от таковых фуллеренов и графита. Учитель разъясняет существующие формы нанотрубок: одностенные и многостенные (однослойные и многослойные), прямые и спиральные, длинные и короткие, а также проводниковые и полупроводниковые нанотрубки.

Важно сообщить, что значительный раздел нанохимии углеродных нанотрубок посвящен получению различных функциональных групп на их боковых поверхностях, а также внедрению в них различных наночастиц.

Прививка функциональных групп к боковым поверхностям углеродных нанотрубок осуществляется длительной обработкой нанотрубок кислотами. С поверхности нанотрубки функциональные группы удаляются нагреванием (выше 623 K).

Для модификации боковых поверхностей нанотрубки активно используется фторирование. Фторирование углеродных нанотрубок при температуре $t \leq 325$ °C обратимо. При взаимодействии фторированных нанотрубок с безводным гидразином атомы фтора удаляются, и первоначальная структура нанотрубки восстанавливается. Если фторирование проводится при температуре 400 °C, то структура не восстанавливается. С увеличением глубины фторирования диаметр нанотрубок и межслоевые расстояния 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. Исходные нанотрубки с различным диаметром от 5–10 до 25–35 нм синтезируют каталитическим пиролизом метана. Изменяя концентрацию соли меди в водном растворе и отношение «медь – трубка», получают (после восстановления водородом) наночастицы и нанопроволоки меди. Наименьший размер частиц меди (5–10 нм) достигался при низких концентрациях соли меди в растворе. Увеличение концентрации соли способствует образованию нанопроволок меди диаметром от 100 нм до 5 мкм и длиной до сотен микрон.

В однослойные и многослойные нанотрубки можно внедрить различные наночастицы. 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 нанотрубок.

Далее учитель рассказывает о двух направлениях применения нанотрубок: в виде массивных изделий и миниатюрных устройств.

Поскольку графен был получен лишь в начале XXI века, его химические и физические свойства изучены недостаточно. Вследствие этого при изучении графена особое внимание следует обратить на его уникальные свойства и перспективность его использования.

В настоящее время разработано много методов получения углеродных наноструктур с разными размерами и свойствами. Наиболее подробно рекомендуется рассмотреть самые распространенные методы:

- электродуговое распыление графита,
- лазерное испарение графита,
- метод химического осаждения из пара,
- механическое воздействие на высокоориентированный пиролитический графит,
- химические методы получения графена.

Важно подчеркнуть, что при всех методах получения углеродных наноструктур конечный материал содержит часть шлака. Сегодня ученые пытаются найти наиболее выгодный экономически метод, который позволит получать углеродные наноструктуры с минимумом примесей.

По завершению объяснения нового материала учителю совместно с учащимися необходимо сделать общий вывод об особой роли углерода в нанохимии и наномире.

Далее возможно проведение дискуссии по теме «“Углеродное” будущее электроники». Для этого необходимо предварительно заслушать доклад одного из учащихся.

В конце урока можно предложить учащимся ответить на вопросы и выполнить задания в конце соответствующей главы в учебном пособии, а также решить задачи и творческие задания.

Основные понятия и термины:

Адсорбент – вещество, способное захватывать своим поверхностным слоем молекулы газа и жидкости.

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

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.

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

Проводник – вещество, обладающее высокой удельной проводимостью.

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.

Фуллерены – новое аллотропное состояние углерода.

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

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.

Задания для закрепления знаний:

Заполните пропуски в следующих предложениях:

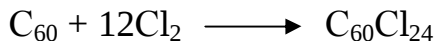
- а) открытие – новой формы существования углерода – признано одним из удивительных и важнейших открытий в науке XX столетия
(фуллерена);
- б) наиболее стабильными являются те фуллерены, в которых пятиугольники не касаются друг друга, и каждый из них окружен пятью
(шестиугольниками);
- в) в органической химии фуллерен C_{60} проявляет склонность к реакциям, И
(радикального, нуклеофильного и циклоприсоединения);
- г) под действием больших механических напряжений нанотрубки не рвутся, не ломаются, а просто их структура
(перестраивается);
- д) графен можно представить как одну плоскость, отделенную от объемного кристалла
(графита);
- е) фуллерены и нанотрубки образуются в результате химических превращений материалов в условиях повышенных температур
(углеродсодержащих).

Творческие задания:

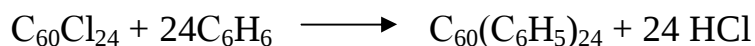
1. Написать реферат на предлагаемые темы:
 - «Современные методы получения углеродных наноструктур».
 - «Достижения в области синтеза и изучения химических свойств фуллеренов».
 - «Возможности применения фуллеренов в медицине, экологии, технике».
2. Провести дискуссию по теме «Углеродное будущее электроники».
3. Сделать стенд, посвященный перспективам применения углеродных наноструктур.
4. Изготовить модели фуллеренов состава C_{60} и C_{70} , одностенных и многостенных углеродных нанотрубок, графена.

Задачи:

1. При комнатной температуре фуллерены C_{40} – C_{60} не реагируют с такими активными молекулами, как оксид азота, кислород, галогены. Но возможно хлорирование, бромирование и фторирование при высоких температурах. Рассчитайте объем хлора, который поглотится в трубках 1 моль фуллерена при $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении 745 мм рт.ст.



2. Реакция замещения хлора в фуллерене протекает по уравнению



Вычислите массу хлороводорода, который при этом выделится, если в реакцию вступило 1,872 г бензола.

3. Известно, что при хлорировании фуллерена C_{60} может присоединиться 24 атома хлора. Напишите уравнение реакции и определите объем хлора, необходимый для хлорирования 7,2 г фуллерена.

4. При фторировании фуллерена C_{60} образуются продукты состава $C_{60}F_{20}$, $C_{60}F_{30}$ и $C_{60}F_{60}$ в мольном соотношении 100 : 8 : 0,1. Определите массовые доли продуктов реакции в конечной смеси.

5. При внедрении в фуллерен C_{60} лантана образуется аддуктор фуллерена состава $C_{60}La_5$. Рассчитайте число атомов лантана, которое может внедриться в 3 моль фуллерена. Какова масса образовавшегося продукта реакции?

Литература:

1. Болтали О.В. Прямое фторирование фуллеренов / О.В. Болтали-

- на, Н.А. Галева // Успехи химии. 2000. Т. 69. №7. С. 661–674.
2. Сидоров Л.Н. Эндоэдральные металлопроизводные и экзоэдральные фторпроизводные фуллеренов / Л.Н. Сидоров, О.В. Болталиня // Успехи химии. 2001. Т. 70. №4. С. 307–329.
 3. Гольдт И. Фуллерены [Электронный ресурс] // [http:// www.nanometer.ru](http://www.nanometer.ru).
 4. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки / А.В. Елецкий // Успехи физ. наук. 1997. Т. 167. №9. С. 945–961.
 5. Иванов И.П. Углеродные нанотрубки: их свойства и применение [Электронный ресурс] // [http:// nature.web. ru](http://nature.web.ru).
 6. Раков Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок // Успехи химии. 2001. Т. 70. С. 934–973.
 7. Сергеев Г.Б. Нанохимия / Г.Б. Сергеев. М.: Книжный дом «Университет», 2007. 336 с.

Тема 7. Медицинская и экологическая нанохимия

Цель: познакомить учащихся с достижениями и перспективами развития нанохимии в медицине, фармацевтике и экологии.

Задачи:

1. Формирование представления о значении нанохимии в медицине и экологии.
2. Знакомство с использованием наночастиц в диагностике и терапии.
3. Знакомство с нанохимическими технологиями, используемыми для охраны окружающей среды.

Программные вопросы:

1. Диагностика.
2. Терапия.
3. Нанотехнологии в борьбе с онкологическими заболеваниями.
4. Нанохимические технологии и охрана окружающей среды.

Методы: объяснительно-иллюстративный, эвристическая беседа.

Материалы и оборудование: иллюстрированное учебное пособие к элективному курсу «Введение в нанотехнологии», мультимедийный проектор с подготовленной презентацией «Медицинская и экологическая нанохимия».

Базовые понятия: клетки, ткани, бактерии, белки, антитела.

Основные понятия: молекулярная наномедицина, биосенсор, лаборатория на чипе, адресная доставка лекарств, биологическая усвояемость, «нанополотенце».

План урока:

Тема рассчитана на 3 урока. С данным материалом учитель знакомит учащихся в ходе двух лекций и одного семинара. Форма проведения семинарского занятия определяется учителем в зависимости от уровня подготовленности учащихся класса.

В начале необходимо сформулировать проблему, показать роль нанохимии в современной медицине.

Внедрение нанохимии и нанотехнологии в биологию и медицину идет в направлении синтеза и применения комбинированных систем, состоящих из наночастиц металлов и ДНК, пептидов, олигонуклеотидов и т.д. Идет интенсивный поиск методов введения искусственных биоматериалов в живые клетки. Один из методов основан на электрораспылении частиц металлов в жидких биоматериалах. При этом металл проникает в клетки. Это открывает новые возможности для генной терапии.

В качестве новых контрастных материалов для магнитно-резонансных исследований предложено применять наночастицы гадолиния диаметром около 100 нм. Такие частицы способны проникать в кровеносные сосуды. Это может быть использовано для получения высококачественных изображений сердца и сосудов желудочно-кишечного тракта.

Особое внимание следует обратить на криохимические методы, открывающие новые возможности для получения и производства лекарственных препаратов.

Молекулярная наномедицина – новое направление медицинской науки, с которой 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.

Учитель обращает внимание учеников на то, что многие из этих проектов только разрабатываются, но есть и те, которые являются реальными средствами современной медицины, такие как лаборатории на чипе.

При изложении материала необходимо выделить значение нанохимии в диагностике и терапии. Рассматривая значение наночастиц в диагностике, подробно следует остановиться на следующих аспектах: квантовые точки, сенсоры перекиси водорода, сенсоры pH, лаборатории на чипе.

Квантовые точки сделали шаг от чистых демонстрационных экспериментов до реальных применений в постановке диагноза на клеточном и даже субклеточном (органойдном) уровне. Это может значительно улучшить качество постановки диагноза и лечение раковых образований. Флуоресцентные полупроводниковые квантовые точки, оказывается, чрезвычайно полезны для медицинских применений типа визуализации клетки с высокой разрешающей способностью.

Таким образом, квантовые точки могли бы совершить революцию в медицине, но в то же время, к сожалению, в большинстве своем они токсичны. Однако защитные покрытия для квантовых точек помогут устранить токсичность.

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.

Фуллерены, нанотрубки, наносферы и другие наночастицы способны повышать качество имплантантов – биосовместимость, механическую прочность, срок службы и др. Они могут стать в некоторых случаях очень важными, например, для искусственных клапанов сердца. Новые иммунологические тесты с помощью наноматериалов могут существенно улучшить диагностику. Полимерные наноразмерные капсулы могут быть использованы для доставки лекарственных веществ непосредственно в больные ткани и органы.

Созданы наночастицы, способные обнаружить и определить количество перекиси водорода в организме животных. Эти наночастицы когда-нибудь будут использоваться как простой, универсальный диагностический инструмент для обнаружения самых ранних стадий любой болезни,

которая приводит к хроническому воспалению: от рака и болезни Альцгеймера до заболеваний 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.

Данные наночастицы невероятно чувствительны и позволяют обнаружить наномолярные концентрации перекиси водорода. Это особенно важно, потому что медики пока не имеют точных данных о том, какие же количества перекиси водорода присутствуют 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). 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 внутриклеточный наносенсор, который измеряет уровень клеточного pH (показатель кислотности среды). В здоровых клетках этот показатель должен быть близок к значению, характерному для нейтральных растворов, и равному 7. Если pH 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.

Многие проекты нанотехнологий только разрабатываются, но есть и те, которые являются реальными средствами современной медицины, такие как экспресс-анализаторы, называемые еще «лаборатории на чипе».

Один чип размером порядка 4х4 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.

Далее необходимо перейти к рассмотрению вопросов значения наночастиц в терапии. Следует рассказать о биологической усвояемости и адресной доставке лекарств, а также о достижениях нанохимии в фармацевтической промышленности. При рассмотрении данного вопроса необходимо раскрыть одно из направлений развития нанохимии – криохимию, а именно криохимические методы получения и производства лекарственных препаратов.

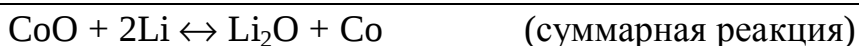
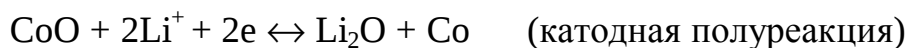
В последующем необходимо перейти к рассмотрению применения нанохимических технологий для охраны окружающей среды.

Экологическое направление нанохимии связано с изучением поведения наночастиц в окружающей среде. 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 системах при циклическом изменении флуктуирующих свойств среды. Выявление многофазности и цикличности, а также решение задач о миграции конкретных ультрадисперсных веществ в окружающей среде – основные цели экологического направления.

Достижения нанохимии находят широкое применение и в области охраны окружающей среды. Новая современная установка для нанофильтрации предназначена для очистки сточных вод машиностроительных предприятий, содержащих тяжелые металлы. Такие водные стоки поступают с участка нанесения защитных покрытий на детали автомобилей – двери, капоты и крылья. Новая технология обеспечивает снижение на 20% расхода химических реагентов в системе водооборотного цикла. Содержание Ni в шламе сточных вод сокращается почти на 100%.

Одна из насущных проблем науки и техники – создание более экономичных и экологически безвредных источников электрического тока.

Наночастицы начинают применяться в литиевых электрических батареях и аккумуляторах. В качестве материалов для электродов литиевых батарей используются наночастицы оксидов переходных металлов (CoO, NiO, FeO, CuO) размером 1–5 нм. В таких источниках тока протекают следующие окислительно-восстановительные реакции:



Обратная реакция – химически необычная и энергетически невыгодная. Но ее протекание возможно с участием наночастиц, т.е. с возрастанием электрохимической активности частиц при уменьшении их размера.

В Японии разработан миниатюрный топливный элемент, использующий в качестве электрода углеродные нанотрубки. Замена активированного угля на пористый нанотрубчатый углерод повышает отдаваемую мощность элемента на 20%.

В заключение урока можно предложить учащимся выполнить задания в конце соответствующей главы в учебном пособии.

Основные понятия и термины:

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

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

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

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

Контрольные вопросы:

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. В чем заключается действие наночастиц терофтала на развитие раковой опухоли?
8. На чем основано применение фуллеренов в борьбе с онкологическими заболеваниями?

Задания для закрепления знаний:

Заполните пропуски в следующих утверждениях:

а) сегодня можно констатировать появление нового направления медицинской науки –

(молекулярной наномедицины);

б) нанокристаллы могут позволить исследователям изучить процессы в клетке на уровне отдельной

(молекулы);

в) квантовые точки – удобные клеточные

(маркеры);

д) свойства наночастиц серебра уникальны, для них характерна феноменальная и активность

(бактерицидная и антивирусная);

е) однослойные с адсорбированными антителами для обнаружения клеток рака

(углеродные нанотрубки);

ж) – микроскопические силиконовые шарики, покрытые тончайшим слоем золота

(наносферы);

з) фуллерен C_{60} успешно от последствий облучения почки и некоторые части нервной системы

(защищает).

Творческие задания:

1. Написать рефераты на предлагаемые темы.
 - «Наноструктуры в диагностике и лечении СПИДа».
 - «Возможности использования наночастиц для получения медицинских асептических материалов».
 - «Наночастицы и направленная доставка лекарств».
 - «Перспективы использования нанотрубок в медицине».

- «Перспективы использования нанопористых материалов в медицине и экологии».
 - «Композитные наноматериалы в медицине».
1. Оформить стенд по теме «Безопасность и этические проблемы развития нанотехнологий».
 2. Подготовить мультимедийный доклад о миграции наночастиц в организме человека и окружающей среде.

Литература:

1. Мелихов И.В. Направления развития нанохимии [Электронный ресурс] // <http://www.library.mephi.ru>.
2. Нанотехнология в ближайшем десятилетии / под ред. М.К. Роко. М.: Мир, 2002. 292 с.
3. Рыбалкина М.А. Нанотехнологии для всех / М.А. Рыбалкина. М.: Nanotechnology News Network, 2005. 444 с.
4. Шека Е.Ф. Квантовая нанотехнология и квантовая химия / Е.Ф. Шека // Рос. хим. журнал (Журнал Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева). 2002. Т. XLVI. №5. С. 15–21.
5. Штыков С.Н. Наноматериалы и нанотехнологии в химических и биохимических сенсорах, возможности и области применения / С.Н. Штыков, Т.Ю. Русанова // Рос. хим. журнал (Журнал Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева). 2002. Т. LI. №2. С. 92–101.

Тема 8. Нанохимия и нанобиотехнология

Цель: познакомить учащихся с новой отраслью науки – нанобиотехнологией.

Задачи:

1. Формирование представления о нанобиотехнологии.
2. Знакомство с основными понятиями, методами и достижениями нанобиотехнологии.
3. Актуализация опорных знаний о генной инженерии.
4. Демонстрация презентации (учебного фильма) о роли и методах нанохимии в генной инженерии.

Методы: объяснительно-иллюстративный, эвристическая беседа.

Материалы и оборудование: иллюстрированное учебное пособие к элективному курсу «Введение в нанотехнологии», мультимедийный про-

ектор (интерактивная доска) с презентацией (учебными фильмами) «Роль и методы нанохимии в генной инженерии», продукты питания, полученные с применением методов генной инженерии.

Базовые понятия: ДНК, РНК, белок, транскрипция, трансляция, матричные биосинтезы, кодон, генная инженерия.

Основные понятия: нанобиотехнология, молекулярные моторы, наноробот, методы введения биоматериалов в живые клетки, моделирование наноструктур с использованием ДНК, области применения наноструктур в генной инженерии.

План урока:

Тема рассчитана на 3 урока. С данным материалом учитель знакомит учащихся в ходе двух лекций и одного семинара. Форма проведения семинарского занятия определяется учителем в зависимости от уровня подготовленности учащихся класса.

В начале урока учитель формулирует цель урока. Затем он дает определение и демонстрирует роль нанобиотехнологии в современном мире, а также рассказывает учащимся о направлениях ее развития.

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, причем здесь интересны примеры образования нановещества в белковых телах.

Следует подчеркнуть, что нанохимия вплотную приближается к решению проблем биотехнологии и биологии. Данное направление применяется в разработке совершенно новых лечебных технологий, включающих синтез и применение комбинированных систем, состоящих из наночастиц металлов и ДНК, пептидов, олигонуклеотидов.

Далее учитель переходит к рассмотрению основных методов нанобиотехнологии – «сухих» и «мокрых» технологий. «Сухие» нанотехнологии опираются на уже имеющиеся технологии, которые позволяют перемещать отдельные атомы и молекулы в одной плоскости. Основное внимание «мокрой технологии» обращено на конструирование и модификацию белковых молекул, известных своими способностями к самосбору.

Важно подчеркнуть, что знания о биологических наноструктурах и их устройствах можно использовать при синтезе их химических моделей, необходимых для нанотехнологий.

Далее учителю необходимо познакомить учащихся со способностью биологических молекул объединяться в различные наноструктурные ансамбли, что обеспечивает превращение содержащейся в них информации в физико-химические сигналы.

Затем необходимо рассказать о получении искусственных наноструктур на основе биомолекул.

Живые системы используют множество молекулярных машин, таких как молекулярные моторы. Концепцию «мокрых нанороботов» иногда именуют также микробиороботами.

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

Избрав аналогичный подход, ученые генетически модифицировали природный биомотор, в естественных условиях встречающийся в ферменте аденозинтрифосфатазе. В результате был изготовлен первый гибридный наномотор с небиологическими элементами из 100-нанометровых полос азотистого кремния. 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 все еще 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 теоре-

тически. Однако уже существуют макроскопические роботы, способные собрать себе подобного, а затем запрограммировать его.

Данный урок довольно сильно насыщен понятиями, поэтому во второй его половине будет наблюдаться некоторая утомленность старшеклассников, которая проявится в невнимательности. В этот момент следует переключить внимание учащихся, продемонстрировав им продукты питания, полученные методами генной инженерии. После небольшого обсуждения «Генная инженерия: за и против», следует обратить внимание на то, что прогресс остановить невозможно и исследования в этом направлении ведутся. И каждый человек вправе выбирать, использовать ли в пищу генномодифицированные продукты (производитель обязан указывать их наличие или отсутствие в продукте).

Далее учитель предлагает учащимся познакомиться с ролью и методами нанохимии в генной инженерии. Рассказ учителя поддерживается иллюстрациями с мультимедийной проекцией.

Нанохимия предлагает новый метод введения биоматериалов в живые клетки, основанный на электрораспылении частиц металла, несущего большой электрический заряд и высокую скорость.

Нанохимические технологии на основе нуклеиновых кислот – это направленное создание сложных трехмерных конструкций с регулируемыми свойствами, строительными элементами в которых являются двухцепочечные молекул 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 молекулы ДНК с известными свойствами, систем ферментативного расщепления, сшивания молекул ДНК, выбора, молекул для сшивки и так далее.

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.

Такие наноструктуры могут применяться как биодатчики для определения соединений, взаимодействующих с ДНК, носители генетической

информации, антибиотиков или иных элементов, которые встроены в данную структуру.

В заключение урока можно предложить учащимся выполнить задания в конце соответствующей главы в учебном пособии.

Основные понятия и термины:

Векторы – агенты, обеспечивающие проникновение ДНК в реципиентную клетку.

Генная инженерия – осуществляет создание искусственных генетических программ, с помощью которых вне организма (*in vitro*) конструируются молекулы генов с последующим их введением в живой организм.

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

Молекулярные моторы – биомолекулы, регулирующие функционирование других биомолекул.

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

Плазмиды – небольшие кольцевые молекулы ДНК бактерий.

Космиды – искусственные конструкции на основе плазмид и вирусов.

Контрольные вопросы:

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

Задания для закрепления знаний:

Заполните пропуски в следующих предложениях:

а) биообъектами и биопроцессами на молекулярном и клеточном уровне занимается

(нанобиотехнология);

б) «..... нанотехнологии» чаще всего опираются на уже имеющиеся технологии, прежде всего сканирующую микроскопию, которые позволяют перемещать отдельные атомы и молекулы в одной плоскости

(«сухие»);

в) «..... технологии» обращены на конструирование и модификацию белковых молекул, известных своими способностями к самосборке

(«мокрые»);

г) биомолекулы, регулирующие функционирование других биомолекул, – это

(молекулярные мониторы);

д) агенты, обеспечивающие проникновение ДНК в реципиентную клетку, называются

(векторами);

е) искусственные конструкции на основе плазмид и вирусов – это

(космиды).

Творческие задания:

1. Написать реферат на тему «Наночастицы в генной инженерии».
2. Оформить стенд, посвященный перспективам применения наноструктур.
3. Провести дискуссию на тему «Генная инженерия: за и против».

Литература:

1. Асеев А.Л. Наноматериалы и нанотехнологии / А.Л. Асеев // Нано- и микросистемная техника. 2005. №3. С. 2–9.
2. Губин С.П. Что такое наночастица? Тенденции развития нанохимии и нанотехнологии / С.П. Губин // Российский химический журнал. 2000. Ч. 2. №6. С. 23–30.
3. Лучин В.В. Введение в индустрию наносистем / В.В. Лучин // Нано- и микросистемная техника. 2005. №5. С. 2–10.
4. Мелихов И.В. Направления развития нанохимии [Электронный ресурс] // <http://www.library.mephi.ru>.

5. Мелихов И.В. Тенденции развития нанохимии / И.В. Мелихов // Рос. хим. журнал (Журнал Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева). 2002. Т. XLVI. №5. С. 7–14.
6. Наноматериалы. Нанотехнологии. Наносистемная техника: мировые достижения за 2005 год / под ред. П.П. Мальцева. М.: Техносфера, 2006. 150 с.
7. Нанотехнология в ближайшем десятилетии / под ред. М.К. Роко. М.: Мир, 2002. 292 с.
8. Пустовалов В.К. Нанотехнологии: состояние, проблемы, перспективы [Электронный ресурс] // [http:// belisa.org.by.ru](http://belisa.org.by.ru).
9. Раков Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок / Э.Г. Раков // Успехи химии. 2001. Т. 70. С. 934–973.
10. Рыбалкина М.А. Нанотехнологии для всех / М.А. Рыбалкина. М.: Nanotechnology News Network, 2005. 444 с.
11. Сергеев Г.Б. Нанохимия / Г.Б. Сергеев. М.: Книжный дом «Университет», 2007. 336 с.
12. Штыков С.Н. Наноматериалы и нанотехнологии в химических и биохимических сенсорах, возможности и области применения / С.Н. Штыков, Т.Ю. Русанова // Рос. хим. журнал (Журнал Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева). 2002. Т. LI. №2. С. 92–101.

Учебное издание

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

ВВЕДЕНИЕ В НАНОТЕХНОЛОГИИ

Модуль «Химия»

Методическое пособие
по программе элективного курса
для учителей 10-11 классов
средней общеобразовательной школы

Директор Издательского центра *Т.В. Филиппова*
Оригинал-макет подготовлен *Е.Ю. Власенко*
Оформление обложки *Н.В. Пеньковой*

Подписано в печать 14.10.2008
Формат 60х84/16. Усл. печ. л. 4,70
Тираж 300 экз. Заказ 100/

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

Отпечатано с оригинал-макета
в Издательском центре
Ульяновского государственного университета
432000, г. Ульяновск, ул. Л. Толстого, 42