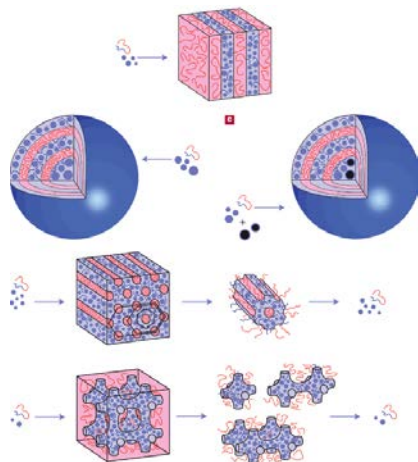


Сучасні методи синтезу та аналізу



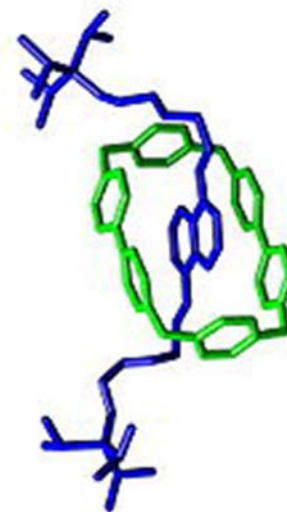
Лекція 8: Супрамолекулярна и нанохімія

Викладач:
проф. Чебанов Валентин Анатолійович

E-mail: chebanov@karazin.ua

Група кафедри прикладної хімії на ФБ:

<https://www.facebook.com/groups/applied.chemi/>



СУПРАМОЛЕКУЛЯРНА ХІМІЯ

Засновник супрамолекулярної хімії - Жан-Мари Лен отримав Нобелівську премію по хімії за 1987 рік (спільно з Ч. Дж. Педерсеном и Д. Дж. Крамом) «За розробку і застосування молекул із структурно-специфічними взаємодіями високої вибірковості»

Подібно до того, як існує область молекулярної хімії, яка основна на ковалентних зв'язках, існує і область супрамолекулярної хімії – хімії молекулярних ансамблів та міжмолекулярних зв'язків"

Ж.-М. Лен, 1978

Супрамолекулярна хімія – це "хімія за межами молекули", яка вивчає структуру і функції асоціацій двох і більше хімічних часток, які утримуються спільно міжмолекулярними силами.

Ж.-М. Лен

Об'єкти супрамолекулярної хімії:

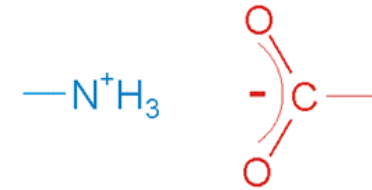
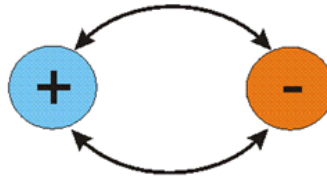
- 1) **супермолекули** — дискретні олігомолекулярні утворення, які виникають завдяки міжмолекулярній асоціації кількох компонентів (рецептора и субстрату(ів)) у відповідності з принципами молекулярного розпізнавання;
- 2) **супрамолекулярні ансамблі** — полимолекулярні асоціати, які виникають завдяки спонтанній асоціації невизначено великого числа компонентів у специфічну фазу, яка характеризується більш-менш визначеною організацією на макроскопічному рівні і макроскопічними властивостями, що залежать від природи фази (плівка, шар, мембрана, везикула, мезоморфна фаза, кристал тощо).

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНА ХІМІЯ: ОСНОВНІ ЕТАПИ РОЗВИТКУ

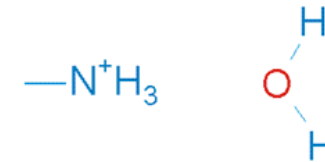
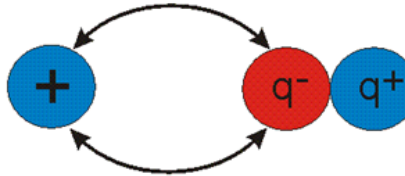
Ч.Дж. Педерсен, 1963	Відкриття краун-ефірів
Ч.Дж. Педерсен, 1967	Синтез та вивчення краун-ефірів
Ж.-М. Лен, 1968	Синтез криптандів
Ж.-М. Лен, 1973	Поява терміну "супермолекула"
Ж.-М. Лен, 1978	Введення терміну "супрамолекулярна хімія" та її основних понять
Огіно Охата, 1981	Синтез ротаксанів з використанням циклодекстринів
Д.Дж. Крам, 1983	Синтез сферандів и кавітандів
Ж.-М. Лен, 1987	Введення понять "самоорганізація" и "самозбірка"
Ж.-М. Лен Ч.Дж. Педерсен Д.Дж. Крам, 1987	Нобелівська премія
Дж. Стоддарт, 1992	Одержання катенанів з використанням циклодекстринів
...	
Ж.-П. Соваж, Д. Ф. Стоддарт Б. Феринга, 2016	Нобелівська премія за синтез молекулярних машин

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНА ХІМІЯ: МІЖМОЛЕКУЛЯРНІ ВЗАЄМОДІЇ

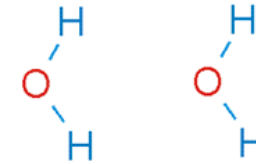
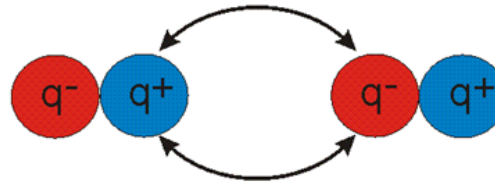
Заряд - заряд



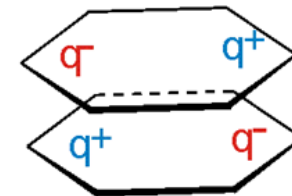
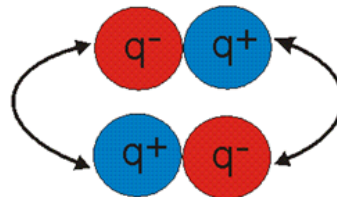
Заряд - диполь



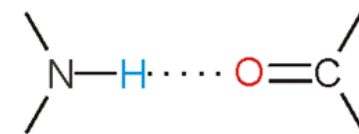
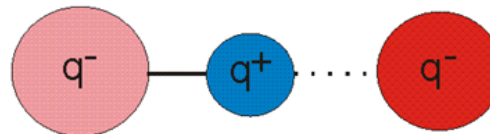
Диполь - диполь



Дисперсія



Зв'язки типу водневого
и галогенового



СУПРАМОЛЕКУЛЯРНА ХІМІЯ: МІЖМОЛЕКУЛЯРНІ ВЗАЄМОДІЇ

✓ **Водневий зв'язок** - форма асоціації між електронегативним атомом і атомом водню, який зв'язаний з іншим електронегативним атомом (зазвичай N, O, F).

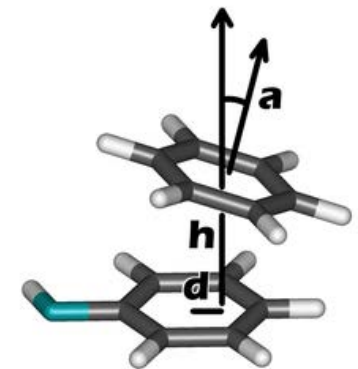
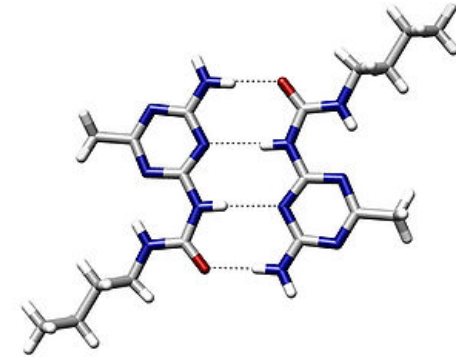
✓ **Взаємодії Ван-дер-Ваальса** – міжмолекулярні взаємодії з енергією 10 – 20 кДж/моль, що виникають при поляризації молекул і утворенні диполів.

✓ **Дисперсійні взаємодії** – взаємодії, які обумовлені електростатичним тяжінням миттєвого та індукованого диполів електрично нейтральних атомів або молекул.

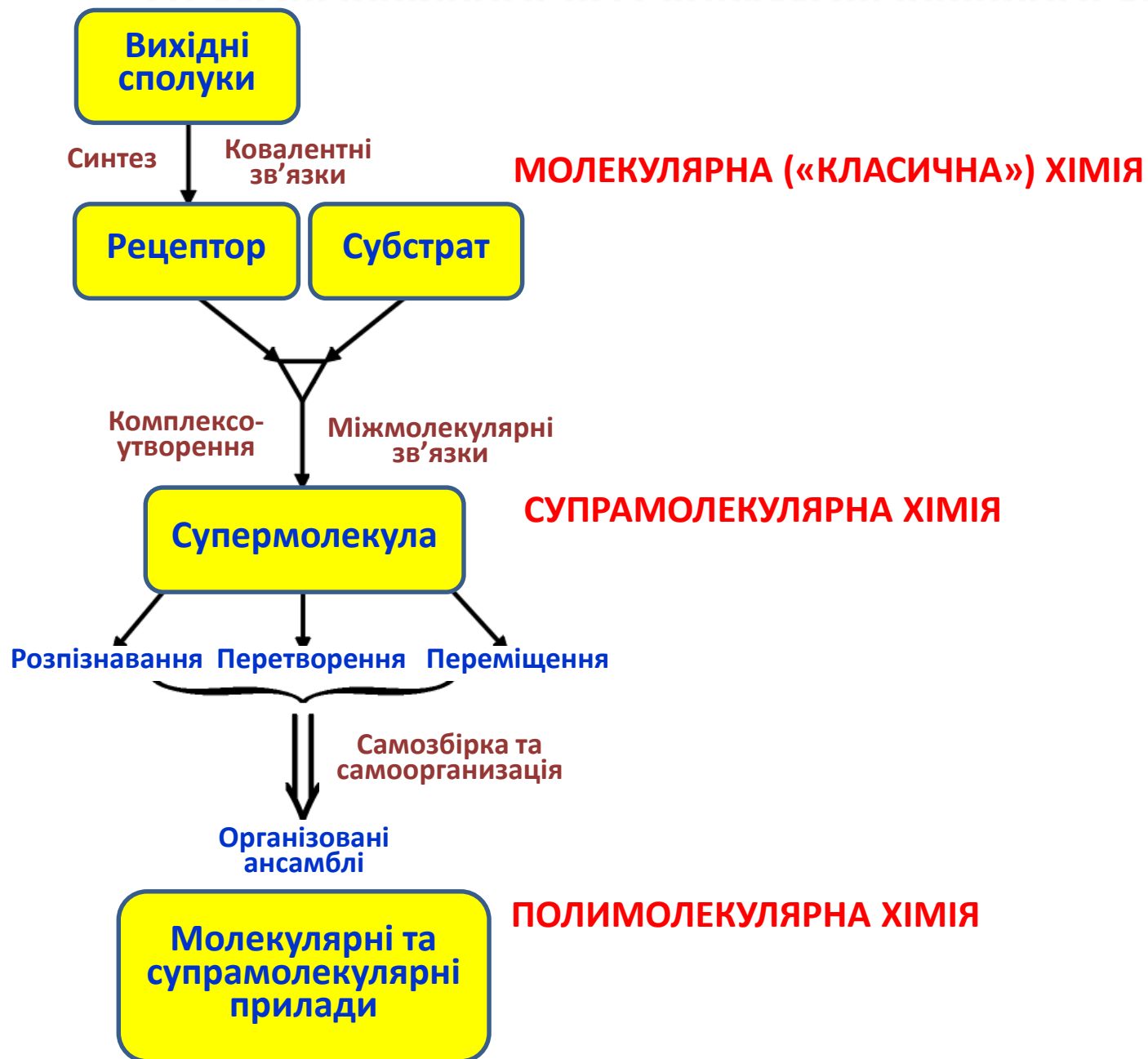
✓ **Галогений зв'язок** – форма асоціації, яка виникає завдяки взаємодії між атомами кисню та атомами галогенів.

✓ **Стекінг (π, π -взаємодія)** - нековалентні взаємодії між органічними сполуками, що містять ароматичні фрагменти, і яке викликається міжмолекулярним перекриттям p-орбіталей у π -спряжених системах.

✓ **Інтеркаляція** – зворотне включення молекули або функціональної групи між іншими молекулами або функціональними групами.



ОТ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ДО СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЇ ХІМІЇ



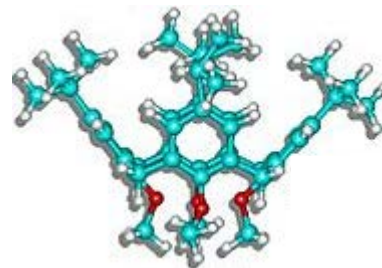
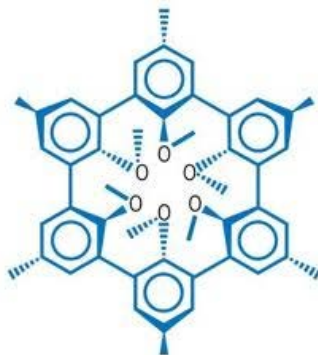
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНА ХІМІЯ – МІЖДИСЦИПЛІНАРНА НАУКА



ОБ'ЄКТИ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЇ ХІМІЇ

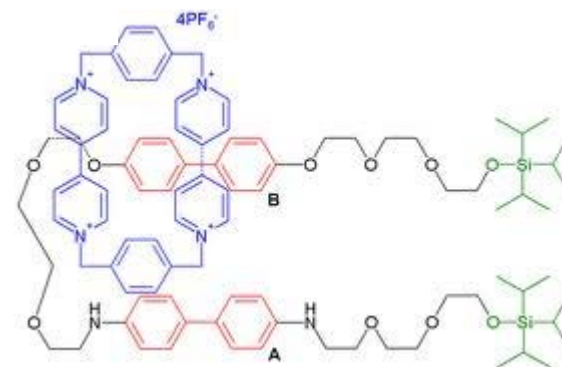
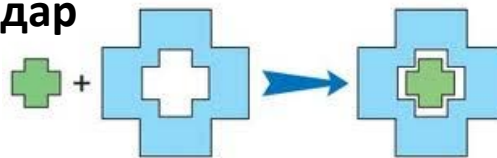
➤ Рецептори:

- ✓ краун-ефіри
- ✓ каліксарени
- ✓ кавітанди
- ✓ криптанди
- ✓ сферанди



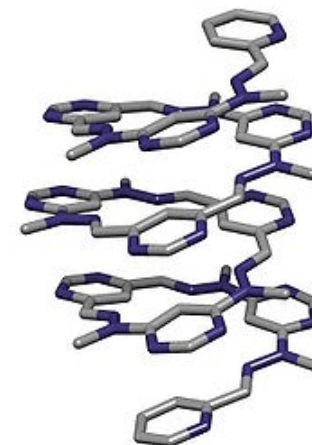
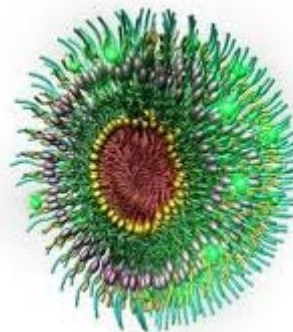
➤ Супермолекули:

- ✓ комплекси гість-господар
- ✓ ротаксани
- ✓ катенани



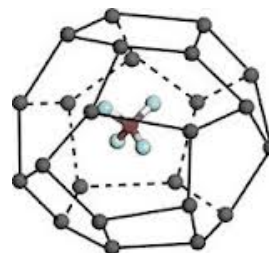
➤ Супрамолекулярні ансамблі:

- ✓ міцели
- ✓ везикули
- ✓ мембрани
- ✓ рідкі кристали



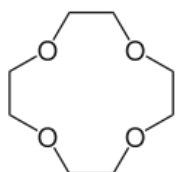
➤ Тверді сполуки включення:

- ✓ клатрати
- ✓ інтеркалати

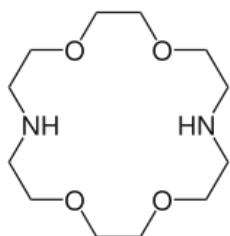


ОБ'ЄКТИ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЇ ХІМІЇ: РЕЦЕПТОРИ

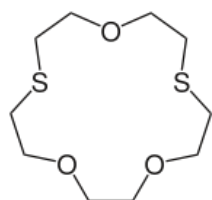
Краун-ефіри – макрогетероциклічні сполуки, які містять у свої циклах більше 11 атомів, з яких не менш ніж 4 атомів кисню, що пов'язані між собою етиленовими містками. Якщо один або кілька атомів кисню замінити атомами азоту або сірки, то такі сполуки будуть мати назву азакраун- або тіакраун-ефірами. Якщо краун-ефіри конденсовані з бензольним або циклогексановим кільцем, то вони відносяться до бензокраун- або циклогексанкраун-ефірів.



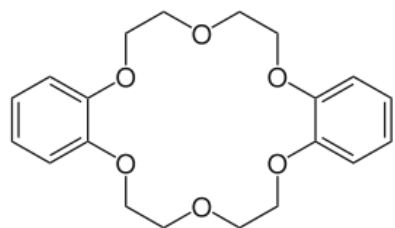
12-краун-4



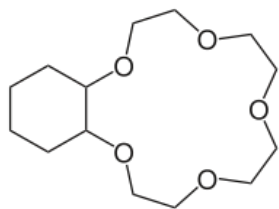
1,10-діаза-18-краун-6



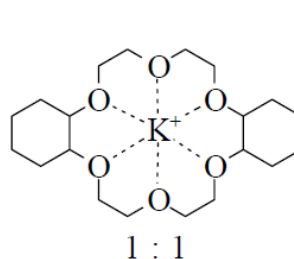
1,7-дитіа-15-краун-5



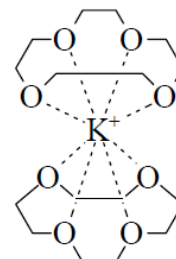
добензо-18-краун-6



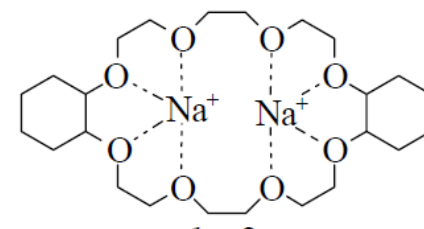
циклогексано-15-краун-5



1 : 1



2 : 1



1 : 2

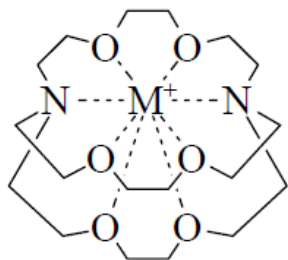
Краун-ефіри утворюють стабільні ліпофільні комплекси з катіонами металів - катіон металу включається до внутрішньомолекулярної порожнини краун-ефіру та утримується завдяки іон-дипольній взаємодії

Катіон	Діаметр, Å	Краун-ефір	Порожнина, Å
Li ⁺	1.36	12-краун-4	1.2 – 1.5
Na ⁺	1.90	15-краун-5	1.7 – 2.2
K ⁺	2.66	18-краун-6	2.6 – 3.2
NH ₄ ⁺	2.86	18-краун-6	2.6 – 3.2
Rb ⁺	2.94	18-краун-6	2.6 – 3.2
Cs ⁺	3.38	21-краун-7	3.4 – 4.3

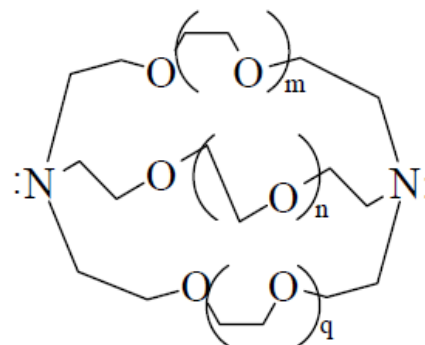
Краун-ефіри - «молекулярні тарілки»

ОБ'ЄКТИ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЇ ХІМІЇ: РЕЦЕПТОРИ

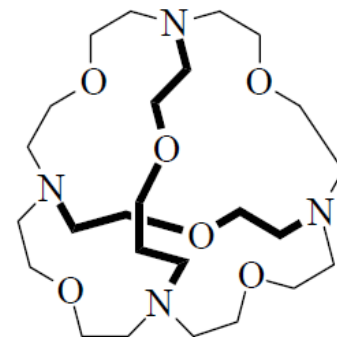
Криптанди — макрогетероциклічні сполуки, які складаються з двох та більше циклів краун-ефірів; є мультидентними лігандами у комплексах з катіонами металів (криптитів).



Криптит (комплекс криптанда з металом)

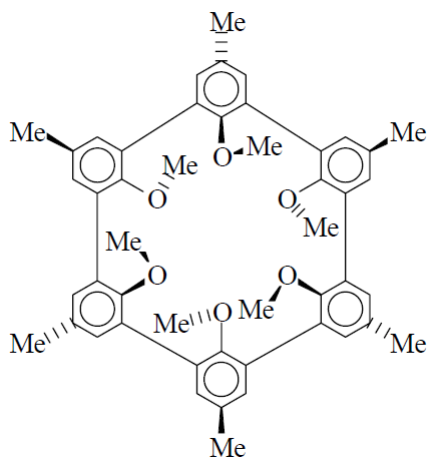


Приклади криптитів

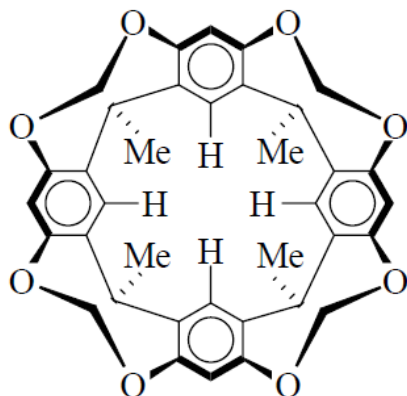


Основний недолік краун-ефірів та криптитів – відсутність передорганізації структури для прийому молекули-гостя, що тягне за собою додаткові втрати енергії на організацію структури при входженні катіону всередину молекули господаря.

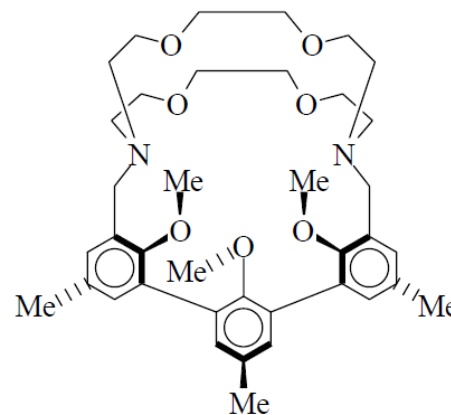
До передорганізованих рецепторів відносять сферанди, криптосферанди, кавітанди та каліксарени



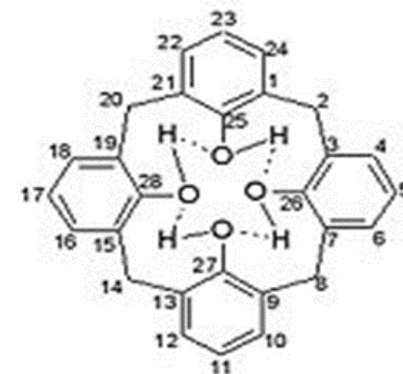
Сферанд



Кавітанд



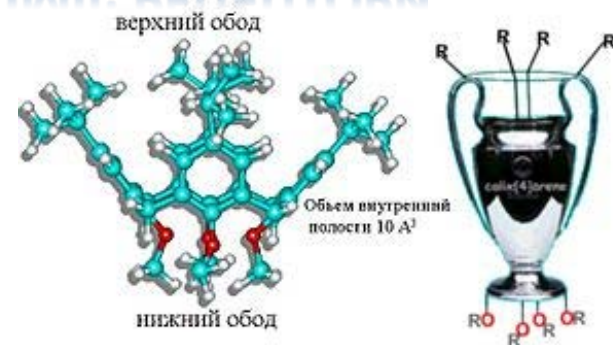
Криптосферанд



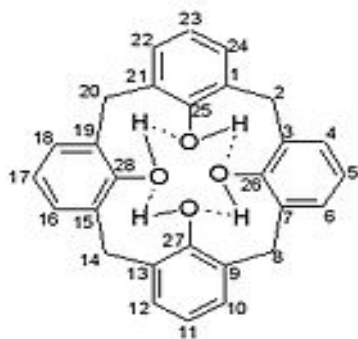
Каліксарен

ОБ'ЄКТИ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЇ ХІМІЇ: РЕЦЕПТОРИ

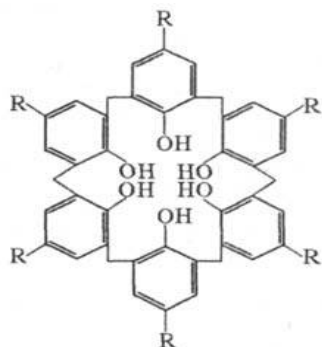
Каліксарени — це макроциклічні сполуки, продукти циклічної олігомеризації фенолу з формальдегідом. Назва каліксарен (calixarene) походить від латинського слова «calix» - чаша, що відображає особливу форму молекули, і слова «арен (arene)».



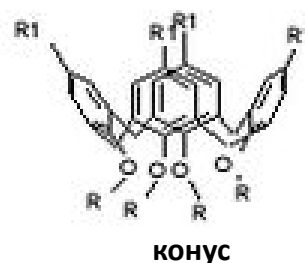
У складі класичних каліксаренів можна виділити верхній, центральний і нижній обід. у сукупності діна структурні фрагменти формують внутрішню порожнину молекули, об'єм якої в середньому дорівнює 10 кубичним ангстремам.



Калікс[4]арен



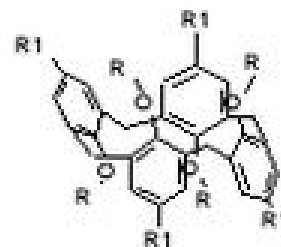
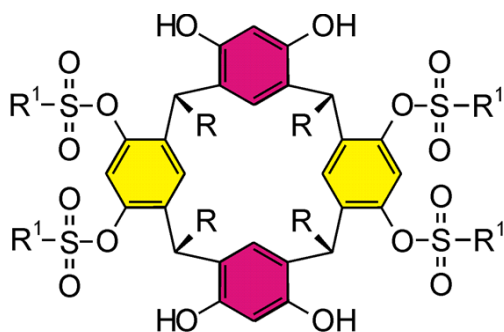
Калікс[6]арен



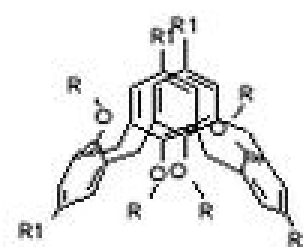
конус



частковий конус



1,2 -альтернат

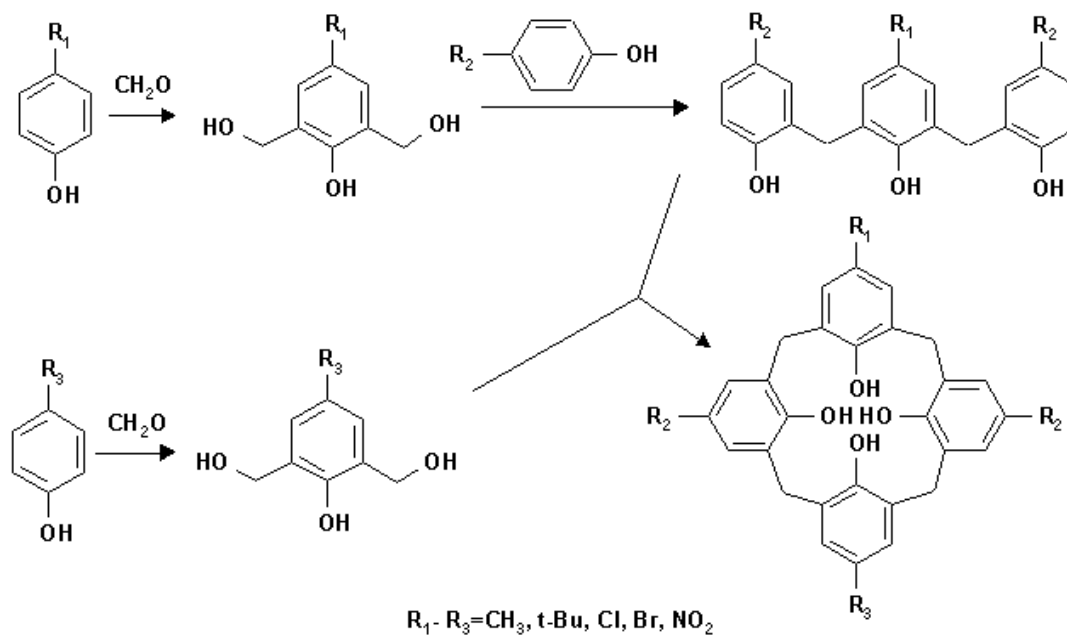


1,3 -альтернат

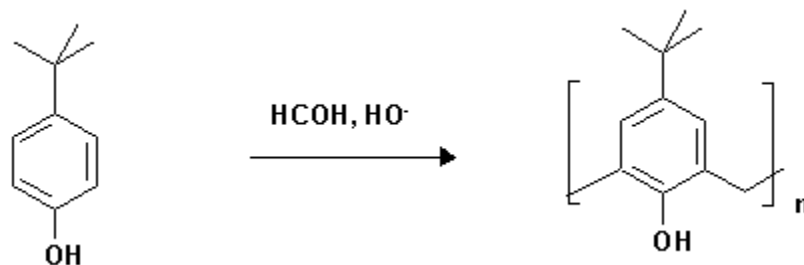
Основні конформації каліксаренов

ОБ'ЄКТИ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЇ ХІМІЇ: РЕЦЕПТОРИ

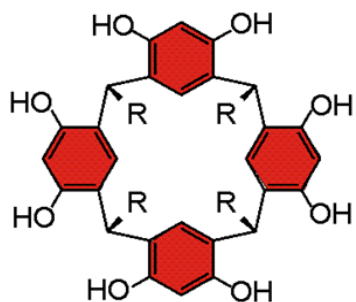
Лінійний (стадійний) синтез каліксаренів



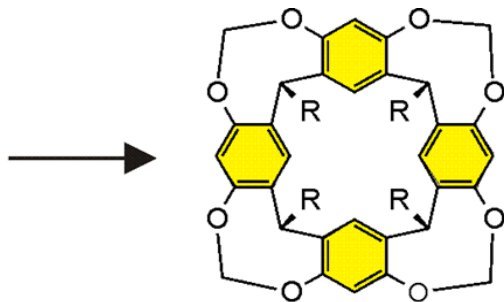
Одностадійний синтез каліксаренів



ОБ'ЄКТИ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЇ ХІМІЇ: РЕЦЕПТОРИ



Калікс[4]арен

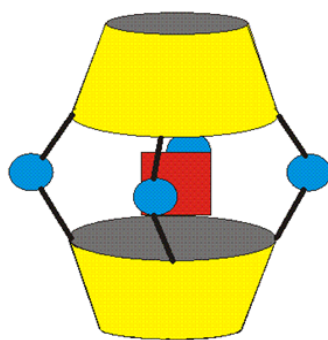


R = Alk, CH₂-CH₂Ph

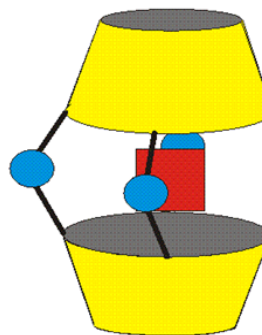


Кавітанд

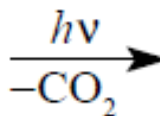
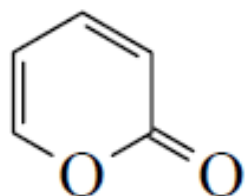
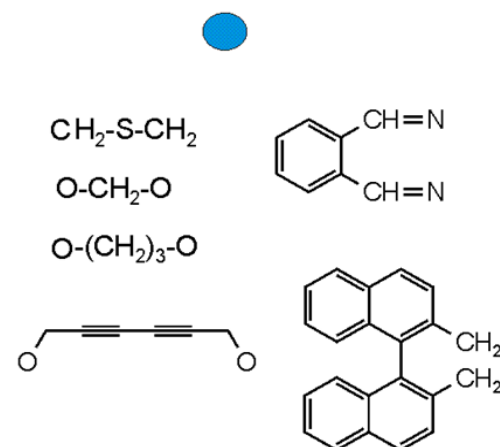
Карцеранди – органічні сполуки з ємною внутрішньою порожниною, яка повністю ізольована від зовнішнього оточення. Це, наприклад, можуть бути використано для зберігання або навіть синтезу дуже нестабільних сполук всередині порожнини.



Карцеранд



Гемікарцеранд

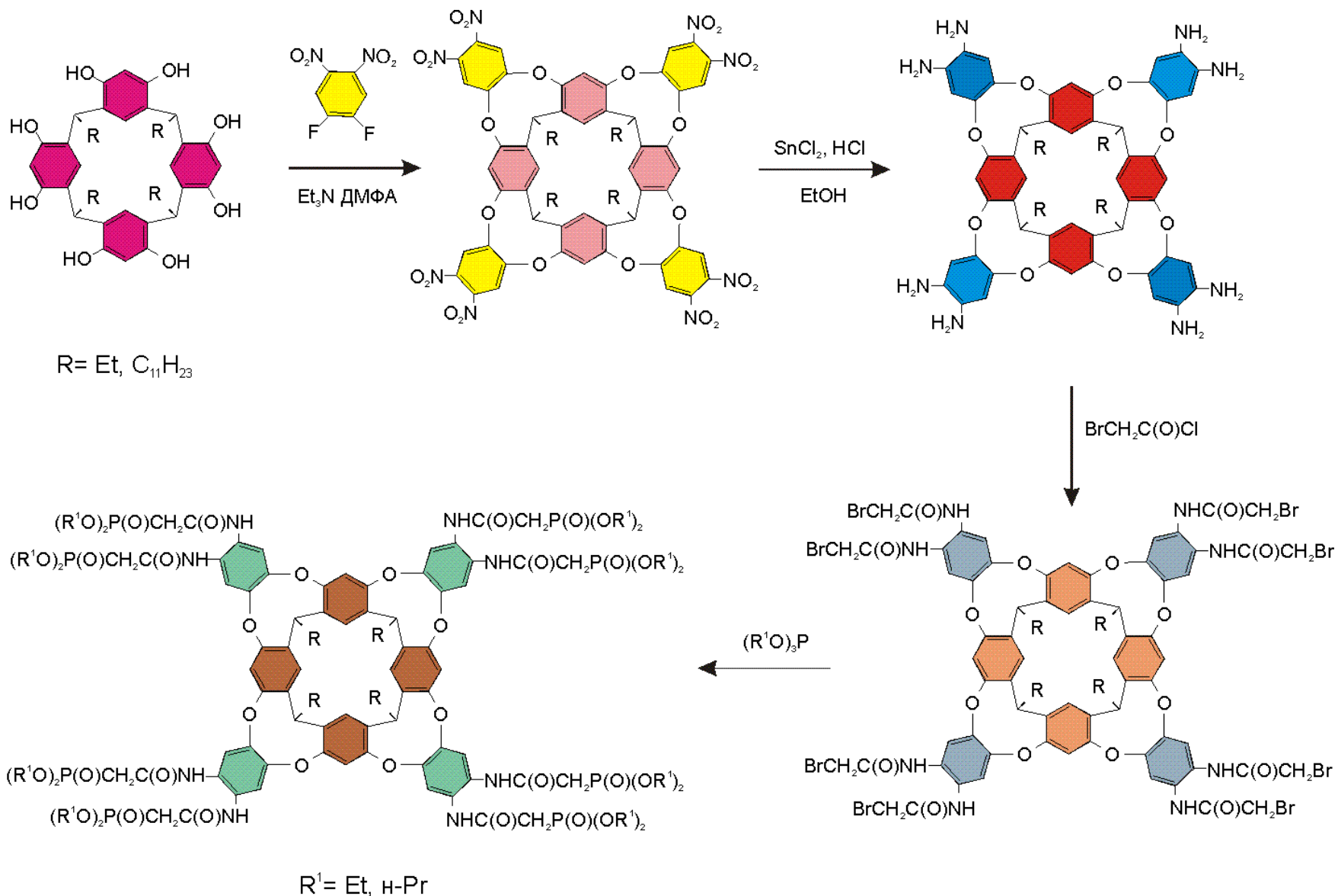


Продукт реакції у звичайних умовах – димер циклобутадієну

Синтез в порожнині карцеранда дозволяє отримати, наприклад, циклобутадієн

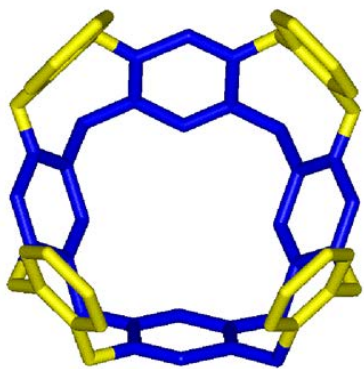
ОБ'ЄКТИ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЇ ХІМІЇ: РЕЦЕПТОРИ

Синтез кавитандів з великою порожниною («глибокі кавитанди»)

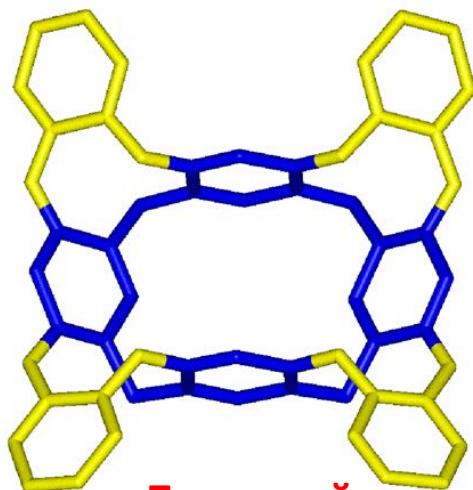


ОБ'ЄКТИ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЇ ХІМІЇ: РЕЦЕПТОРИ

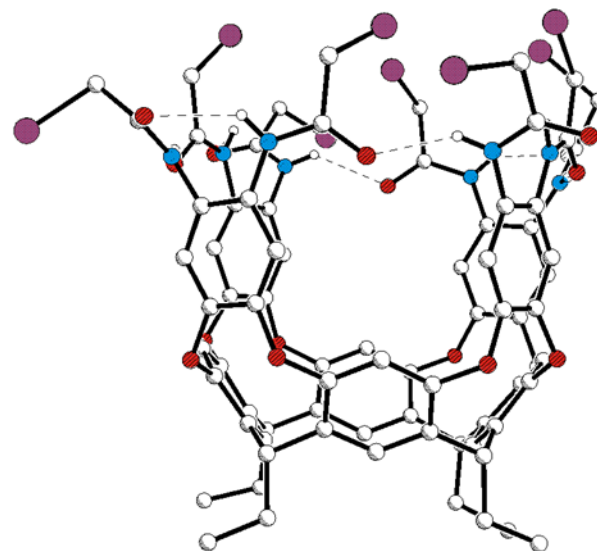
Конформації глибоких кавітандів



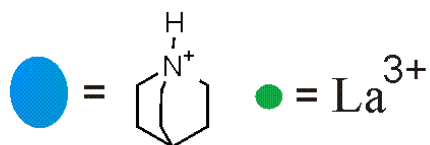
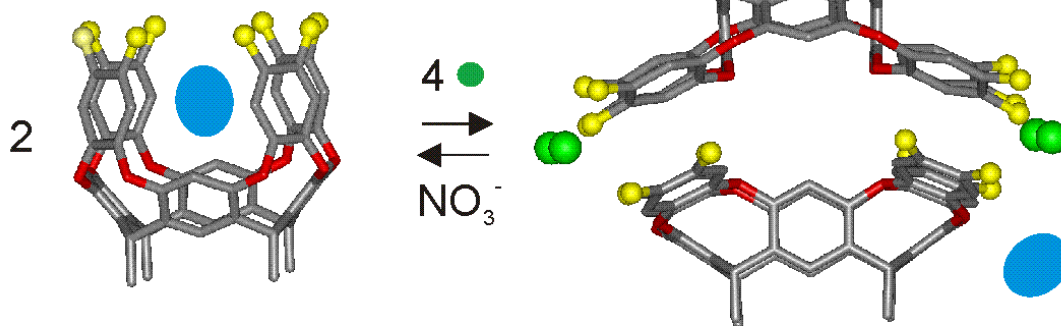
Ваза



Паперовий
змій



Кристалічна структура
глибокого кавітанда

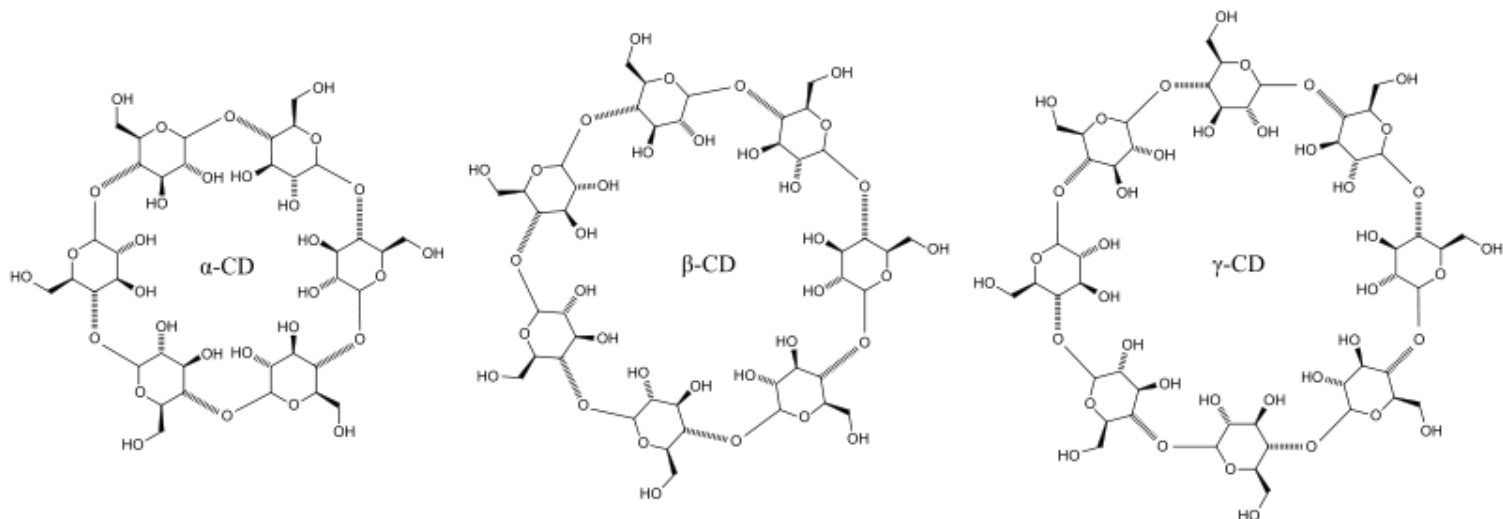


Супрамолекулярний контейнер на основі
глибокого кавітанда, що перемикається

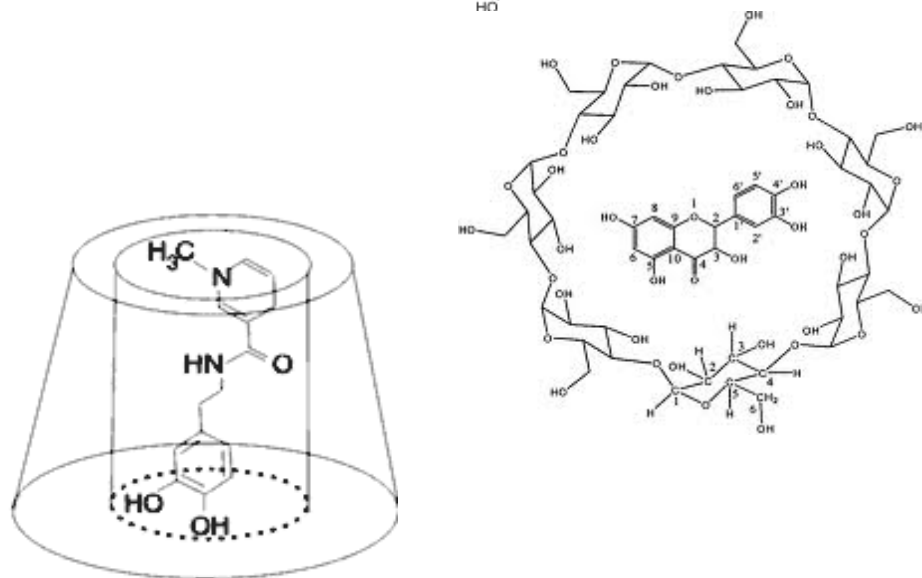
ОБ'ЄКТИ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЇ ХІМІЇ: РЕЦЕПТОРИ

Циклодекстрини — циклічні олігомери глюкози, що одержуються ферментативним шляхом із крохмалю. У складі циклодекстринів залишки D-(+)-глюкопіранози поєднані в макроцикли.

Основні форми циклодекструну:



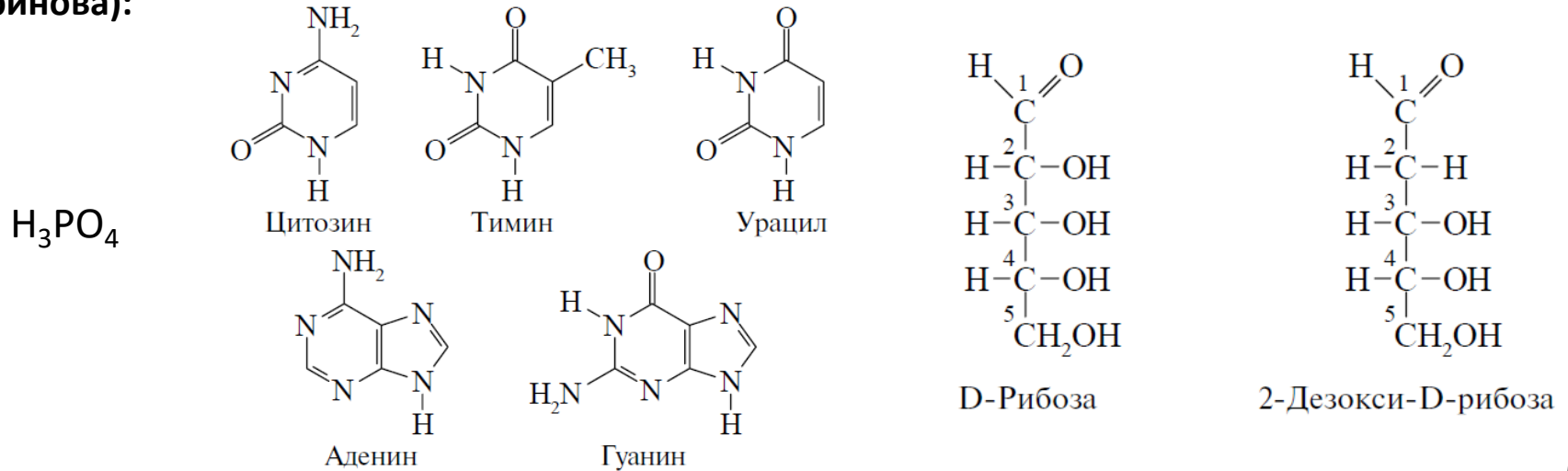
Форма молекул циклодекстринів являє собою зрізаний конус. Всі ОН-групи у циклодекстринах знаходяться на зовнішній поверхні молекули, відповідно, внутрішня порожнина циклодекстринів є гідрофобною та здатна утворювати комплекси включення з іншими молекулами органічної та неорганічної природи.



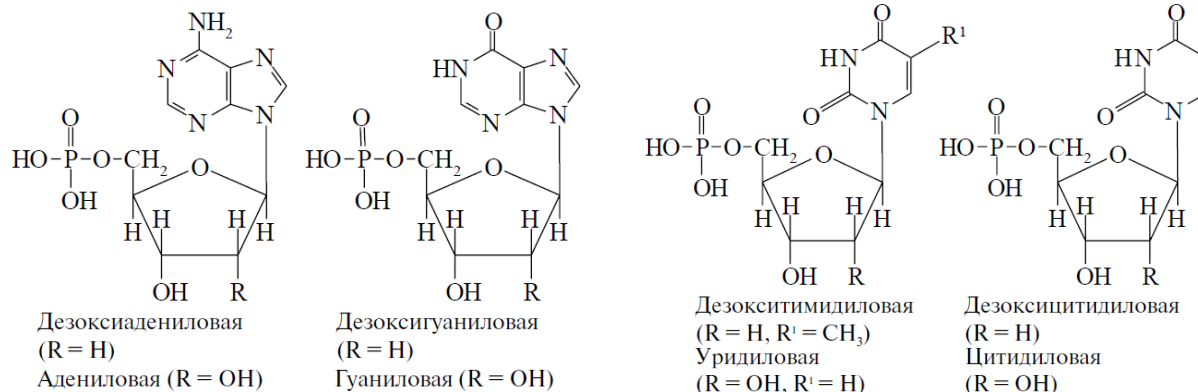
СИСТЕМИ, ЩО САМООРГАНІЗУЮТЬСЯ: НУКЛЕЇНОВІ КИСЛОТИ

Самоорганізація — процес впорядкування елементів одного рівня в системі завдяки внутрішнім факторам без специфічного зовнішнього впливу. Результат самоорганізації — поява одиниці наступного якісного рівня.

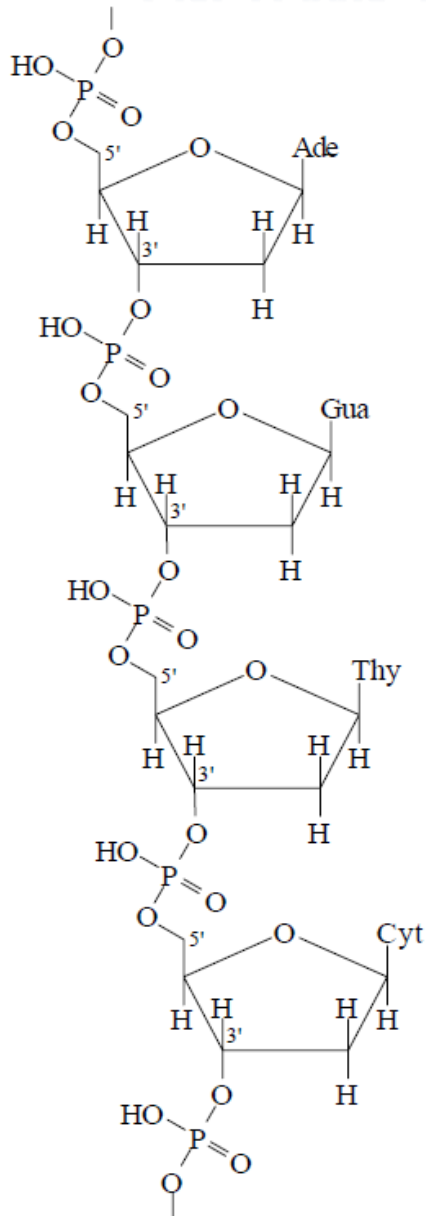
Нуклеїнові кислоти (ДНК и РНК) – приклад систем, що самоорганізуються. Основні компоненти нуклеїнових кислот – фосфорна кислота, цукор (пентоза) и гетероциклічна основа (піримідинова або пуринова):



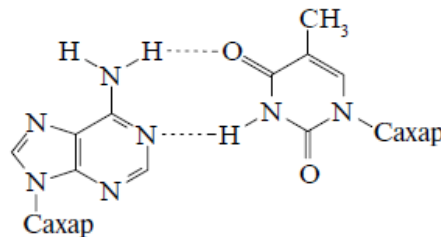
Нуклеотиди:



СИСТЕМИ, ЩО САМООРГАНІЗУЮТЬСЯ: НУКЛЕЇНОВІ КИСЛОТИ

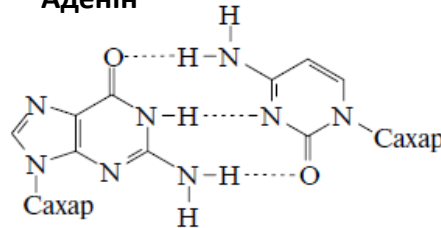


Водневі зв'язки між комплементарними парами основ



Аденін

Тимін

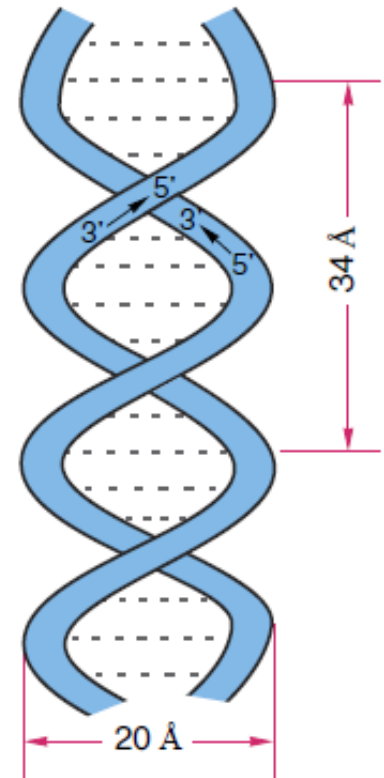


Гуанін

Цитозін

+

Стекинг-взаємодії між азотистими основами



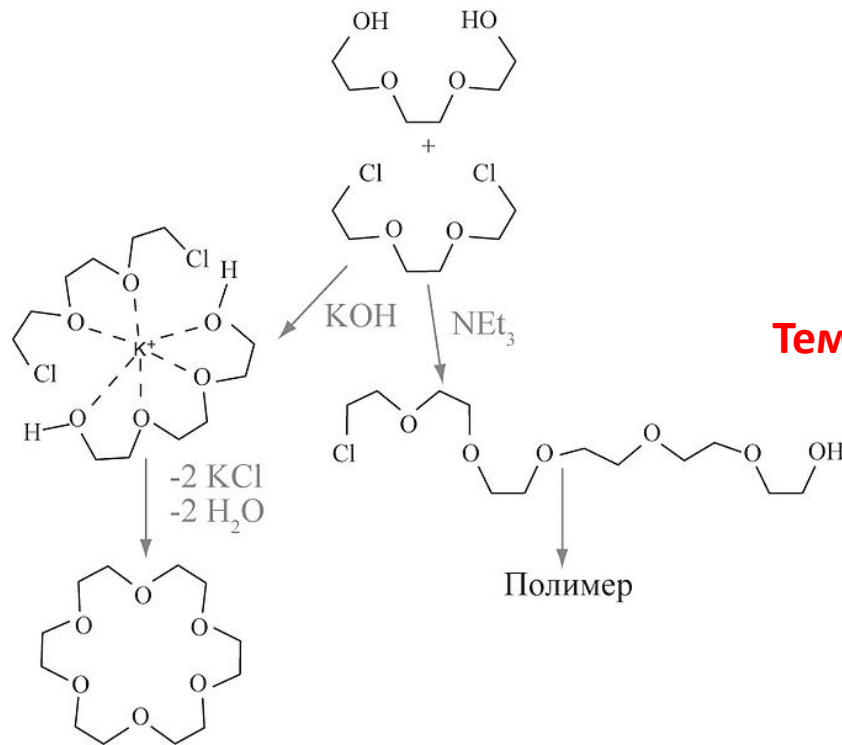
Подвійна спіраль ДНК

Полинуклеотидний ланцюг ДНК

СИСТЕМИ, ЩО САМООРГАНІЗУЮТЬСЯ: ТЕМПЛАТНИЙ СИНТЕЗ

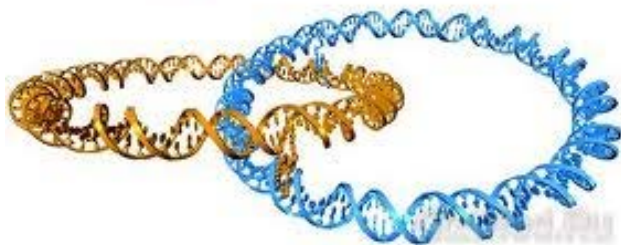
Темплат (матриця, шаблон, темплейт) — частка або структура, яка відіграє організуючу роль при синтезі та формуванні супрамолекулярних комплексів, наноструктур, хелаторів тощо. Завдяки міжмолекулярним взаємодіям темплат організує навколо себе низькомолекулярні речовини та сприяє утворенню впорядкованої системи. Це використовується для проведення **темплатного синтезу** – самозбірки макроциклічних, супрамолекулярних та інших складних систем.

Темплатний ефект — багаторазове збільшення виходу при синтезі складних систем завдяки введенню у реакцію темплата. Темплатний ефект має кінетичну природу: темплат прискорює основну реакцію і не впливає на побічні, що є проявом кінетичного контролю в супрамолекулярній та нанохімії.

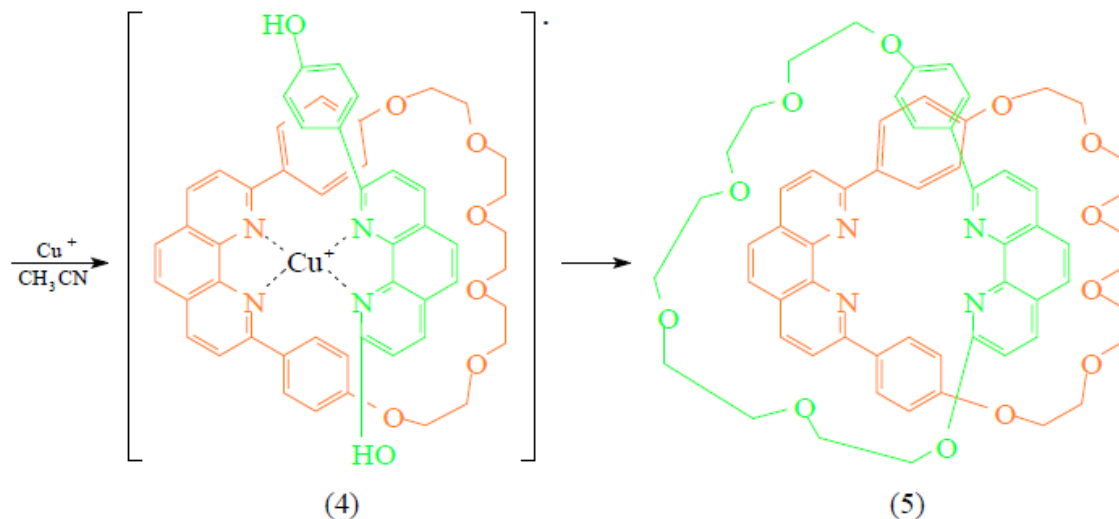
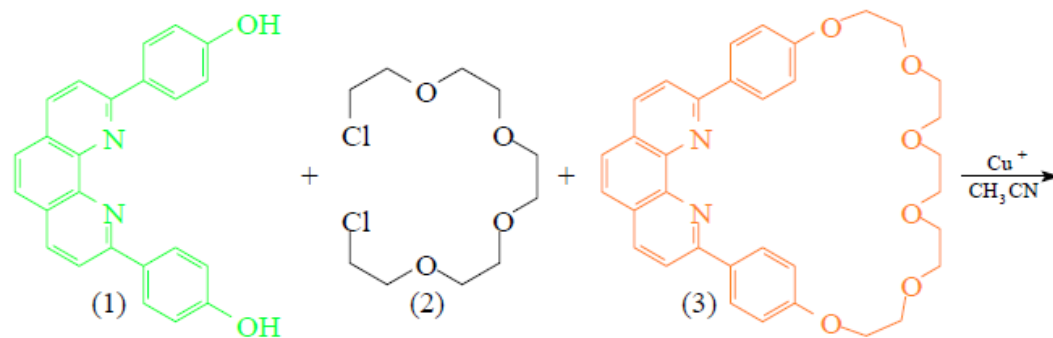


Темплатний синтез 18-краун-6

СИСТЕМИ, ЩО САМООРГАНІЗУЮТЬСЯ: КАТЕНАНИ

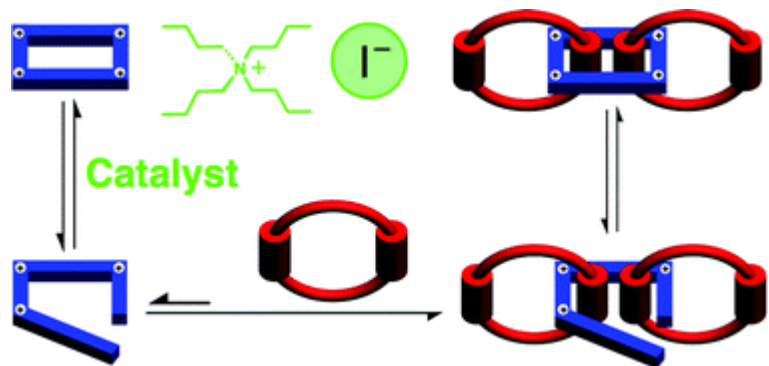


КАТЕНАНИ (от лат. *catena* - ланцюг) – сполуки, молекули яких утворені з двох або більше циклі, які просунуті один через інший, подібно до ланок ланцюга (топологічний зв'язок)



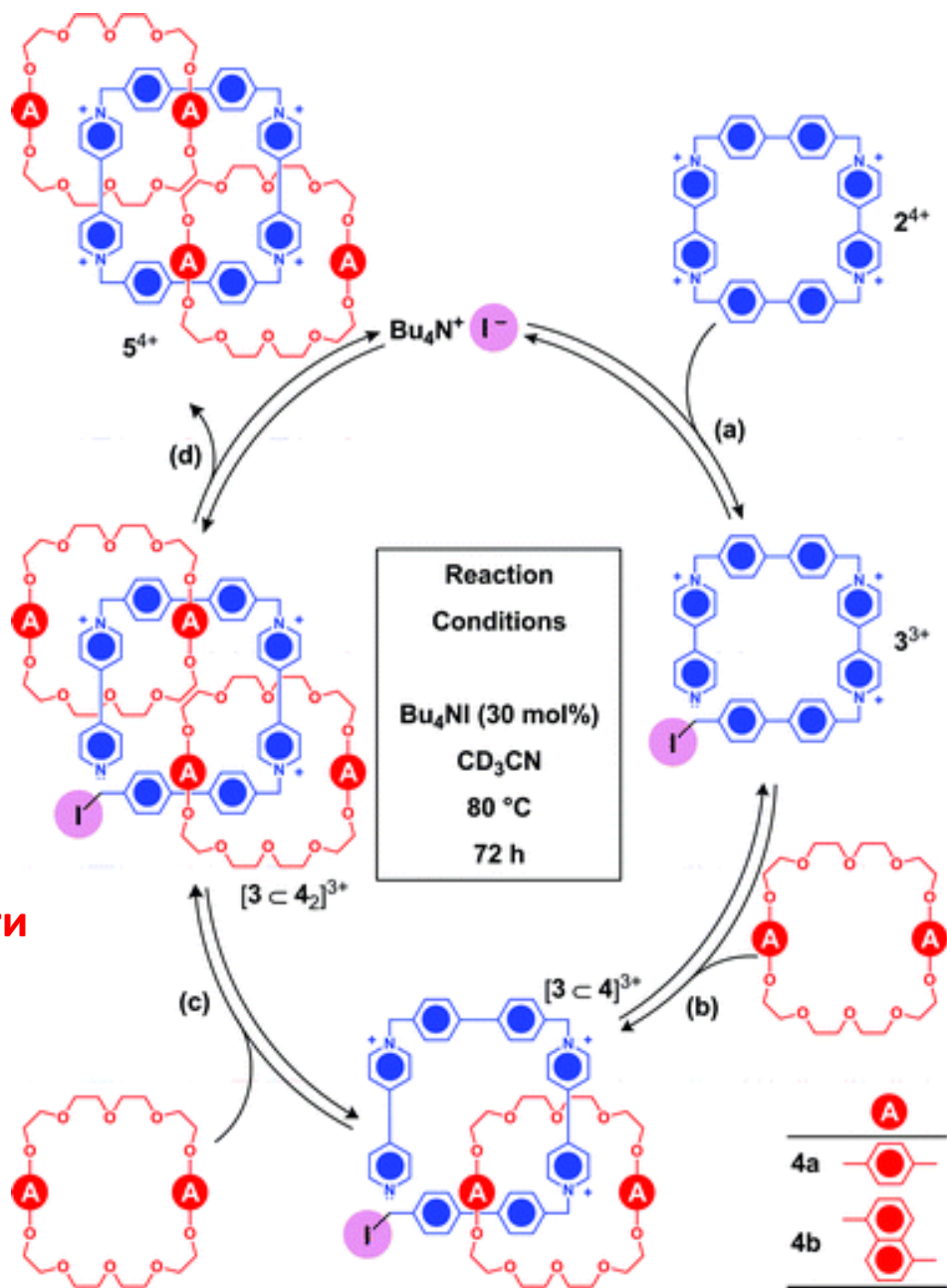
Темплатний синтез катенана

СИСТЕМИ, ЩО САМООРГАНІЗУЮТЬСЯ: КАТЕНАНИ



Синтез катенанів, що містять 3 ланцюги

(*Chem. Commun.*, 2008, 1853-1855)

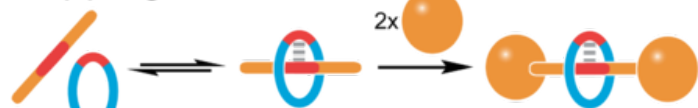


СИСТЕМИ, ЩО САМООРГАНІЗУЮТЬСЯ: РОТАКСАНИ

Ротаксани — клас сполук, що складаються із молекули гантелеобразної форми і циклічної молекули, «надягнутої» на неї. Компоненти ротаксанів (лінійна і циклічна молекули) пов'язані суто механічно, без участі хімічних зв'язків (топологічний зв'язок).

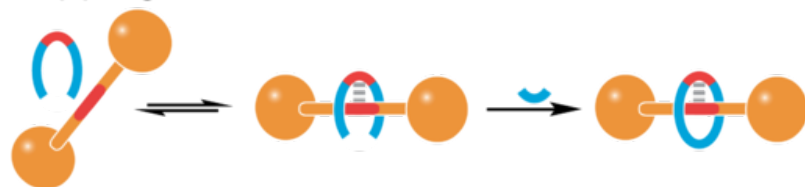
Методи синтеза ротаксанов:

Capping



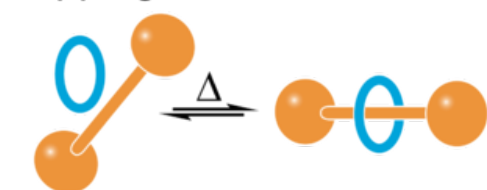
Закупорка

Clipping



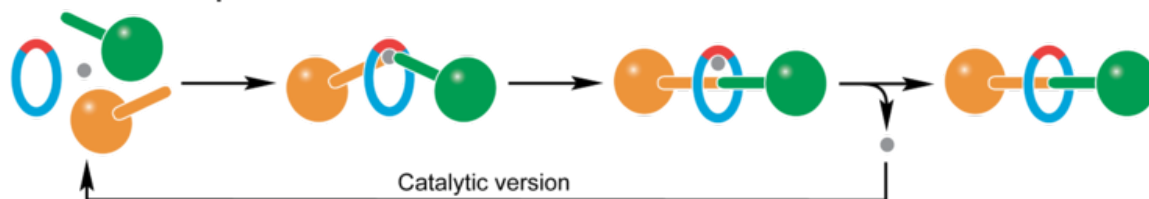
Циклізація

Slipping

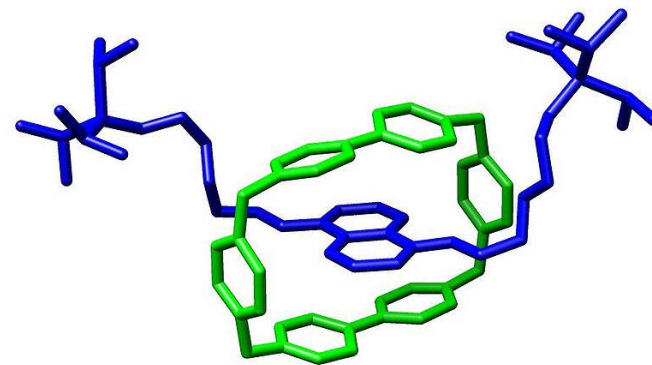


Протягування

Active Template

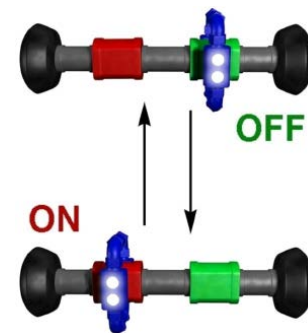
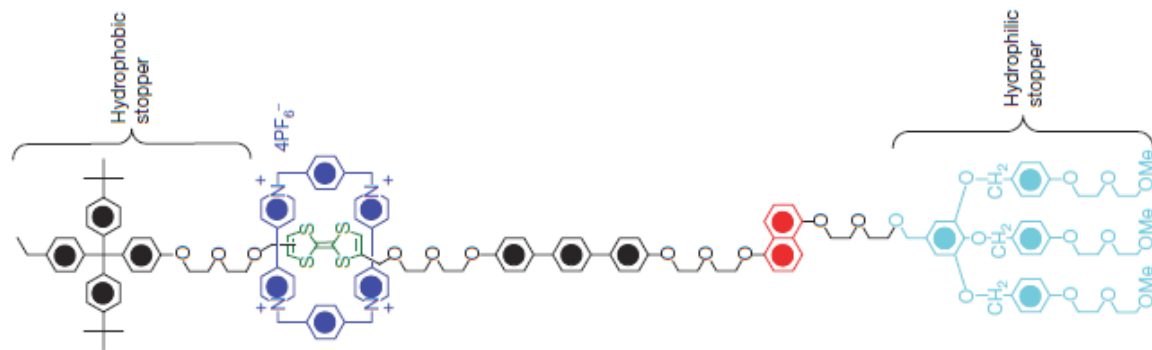


Темплатний синтез

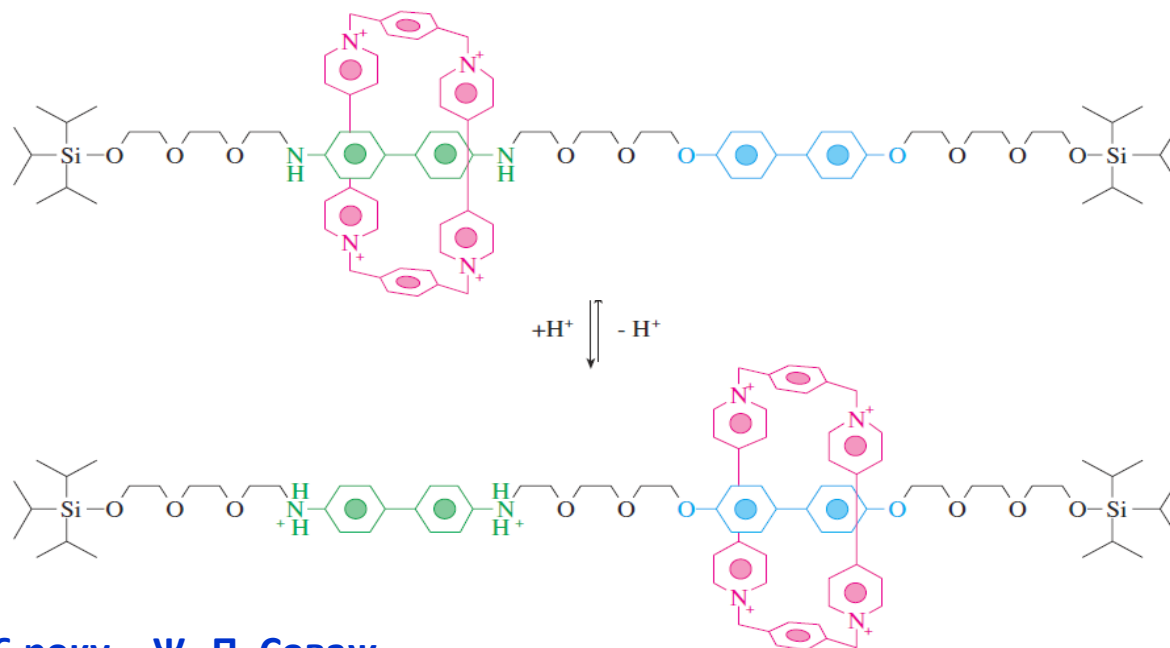


СИСТЕМИ, ЩО САМООРГАНІЗУЮТЬСЯ: РОТАКСАНИ

Молекулярні перемикачі і машини

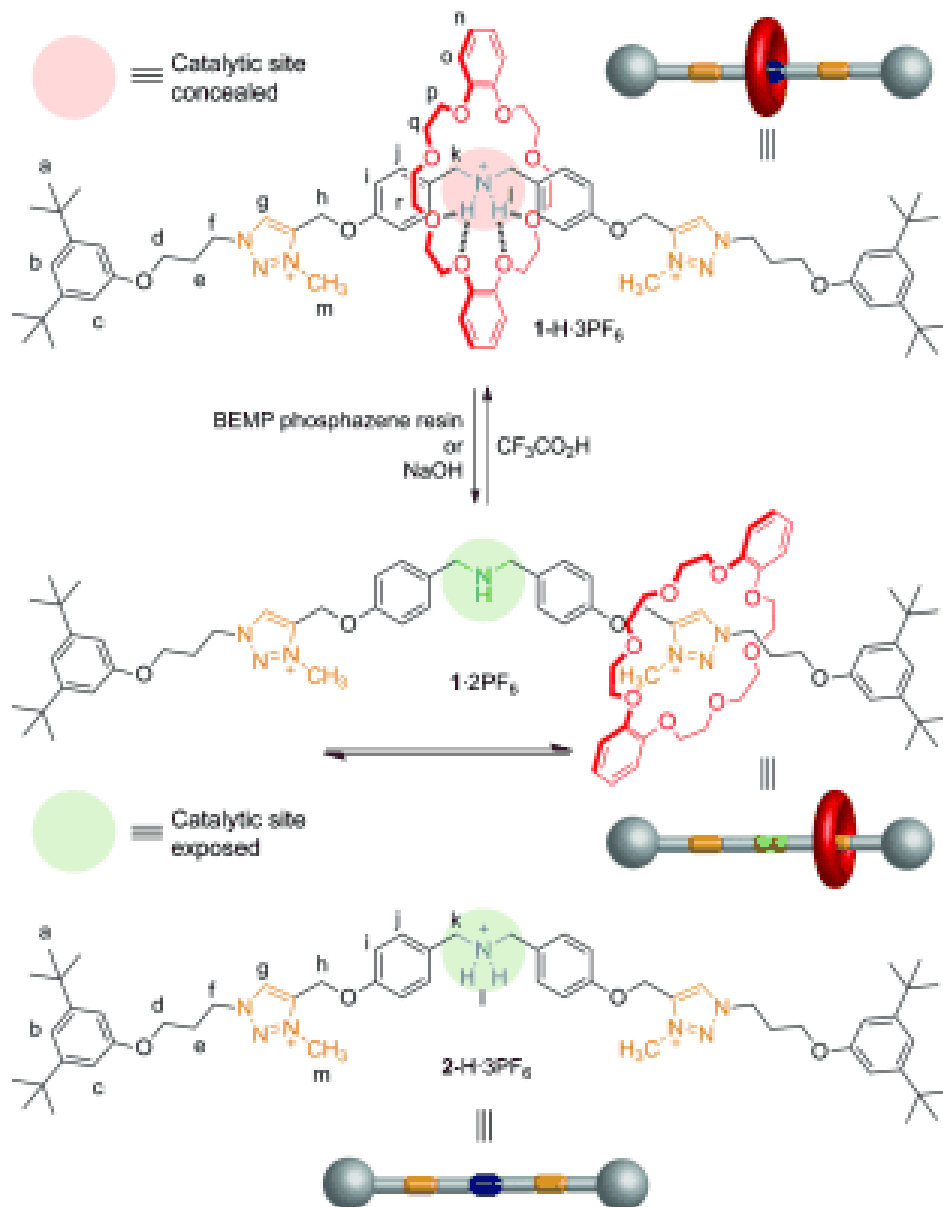


На основі даного ротаксана створено прототип мікросхеми пам'яті з щільністю запису біля 100 гигабіт на квадратний сантиметр (*Nature* 2007, 445, doi:10.1038/nature05462)



Нобелівська премія з хімії 2016 року – Ж.-П. Соваж,
Д.С. Стодарт и Б. Ферінга за створення молекулярних машин

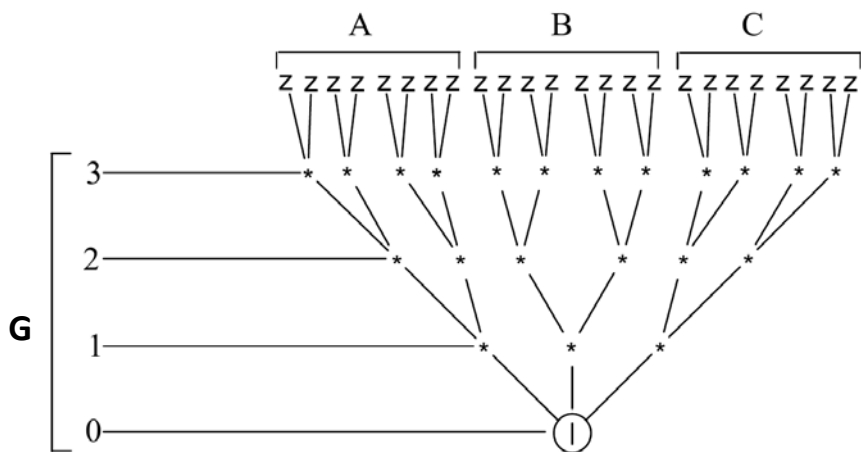
СИСТЕМИ, ЩО САМООРГАНІЗУЮТЬСЯ: РОТАКСАНИ



Органокаталізатори на основі ротаксанов, що перемикаються зміною рН середовища

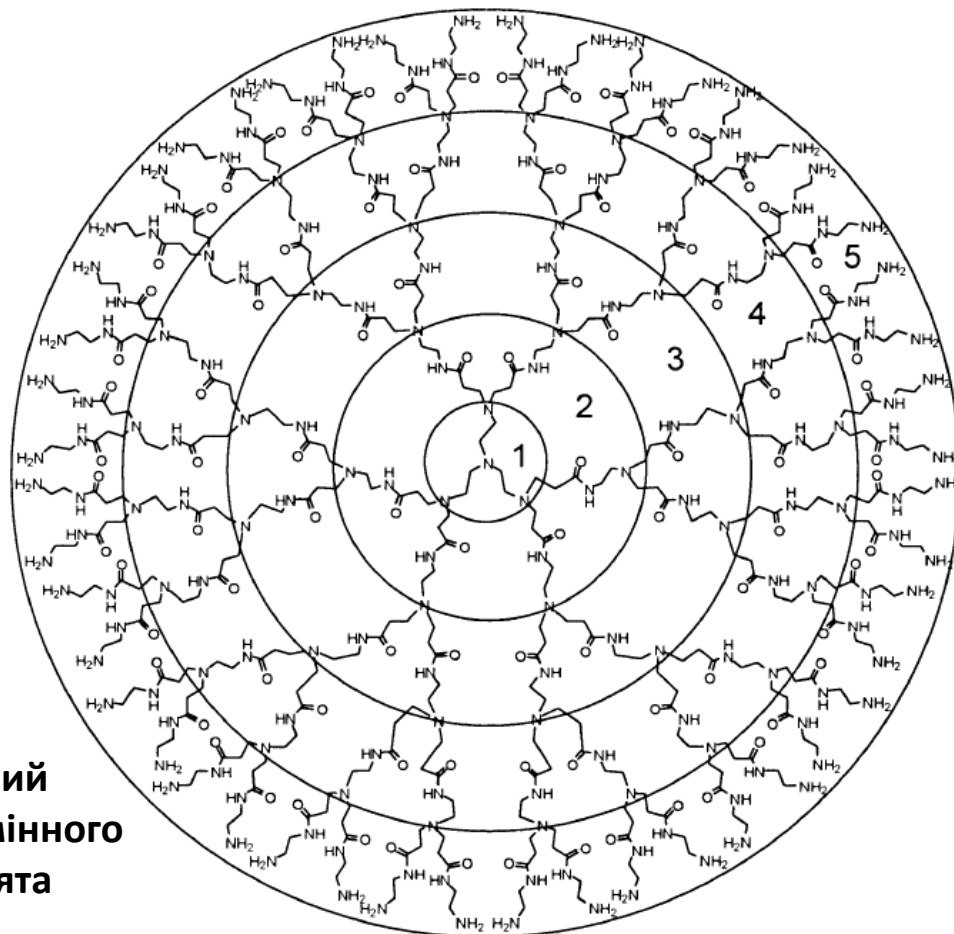
ДЕНДРИМЕРИ

Дендример — макромолекула симетричної древообразної структури, що має регулярне розгалуження. Гілки дендримерів мають загальну центральну групу з якої виходять дендрони (крони дендримеру). Дендримери мають класифікацію за поколіннями — кожне наступне розгалуження гілки дає нову генерацію.



- I – корінь дендримера;
- G – генерація дендримера
- A, B, C – дендрони
- z – термінальні групи
- * - точки розгалуження

Комерційно доступний дендример поліамідоамінного типу (Starburst™). П'ята генерація (G5)



ДЕНДРИМЕРИ



Генерація	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
N_x :	6	12	24	48
$N_x = 3 \cdot 2^n$ – кількість кінцевих груп				

Структуру дендримера розділяють на три основні частини:

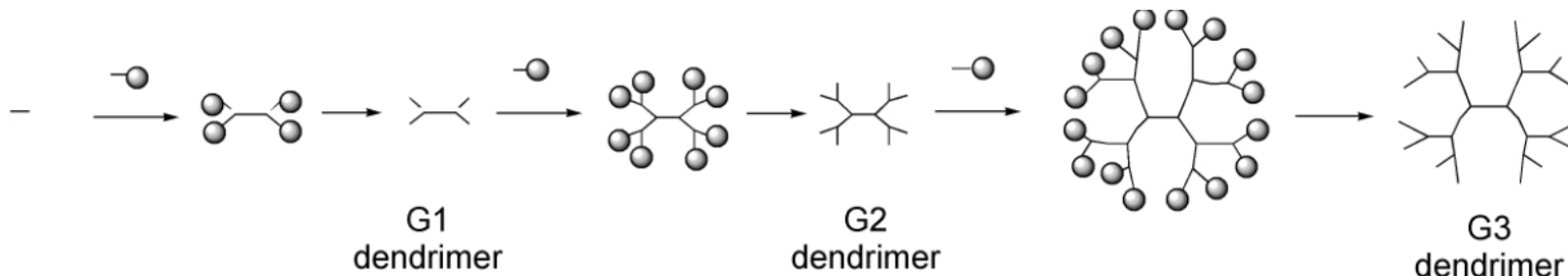
- мультивалентна поверхня, яка містить велику кількість потенційних реакційних центрів
- зовнішня оболонка – знаходиться відразу за поверхнею дендримеру і має певне мікрооточення, яке захищено поверхнею від зовнішнього впливу
- внутрішнє ядро.

- ✓ Дендримери 3-го та більш високих поколінь характеризуються високою щільністю молекулярної структури і мають форму, близьку до сферичної.
- ✓ Розчини дендримерів мають значно меншу в'язкість, ніж розчини інших сполук (полімерів) з такою ж самою молекулярною масою.
- ✓ Властивості дендримерів здебільшого визначаються типом функціональних груп на поверхні. Так, дендримери з гідрофільними кінцевими групами (наприклад, карбоксильними) розчинні у воді, а з флуороорганічними — у надкритичному CO_2 .

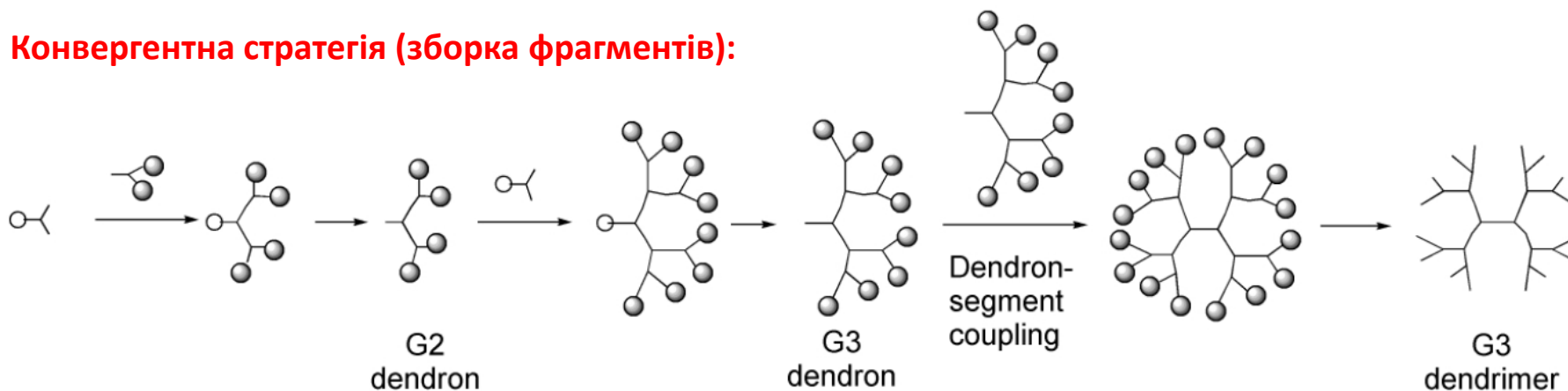
ДЕНДРИМЕРЫ

Дві основні стратегії синтезу дендримерів:

Дивергентна стратегія (від ядра до поверхні):



Конвергентна стратегія (зборка фрагментів):



● = Protective group

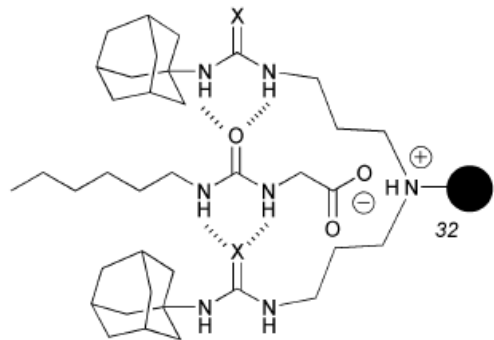
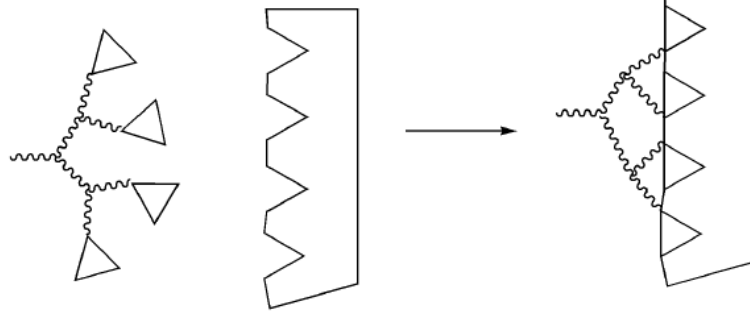
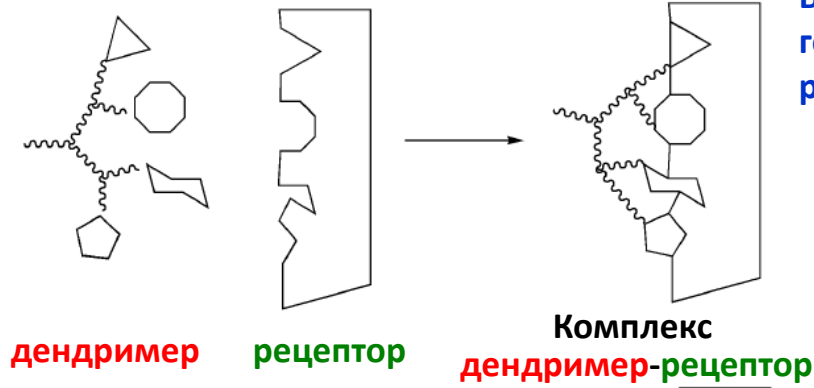
○ = Orthogonal protective group

Деякі області використання дендримерів:

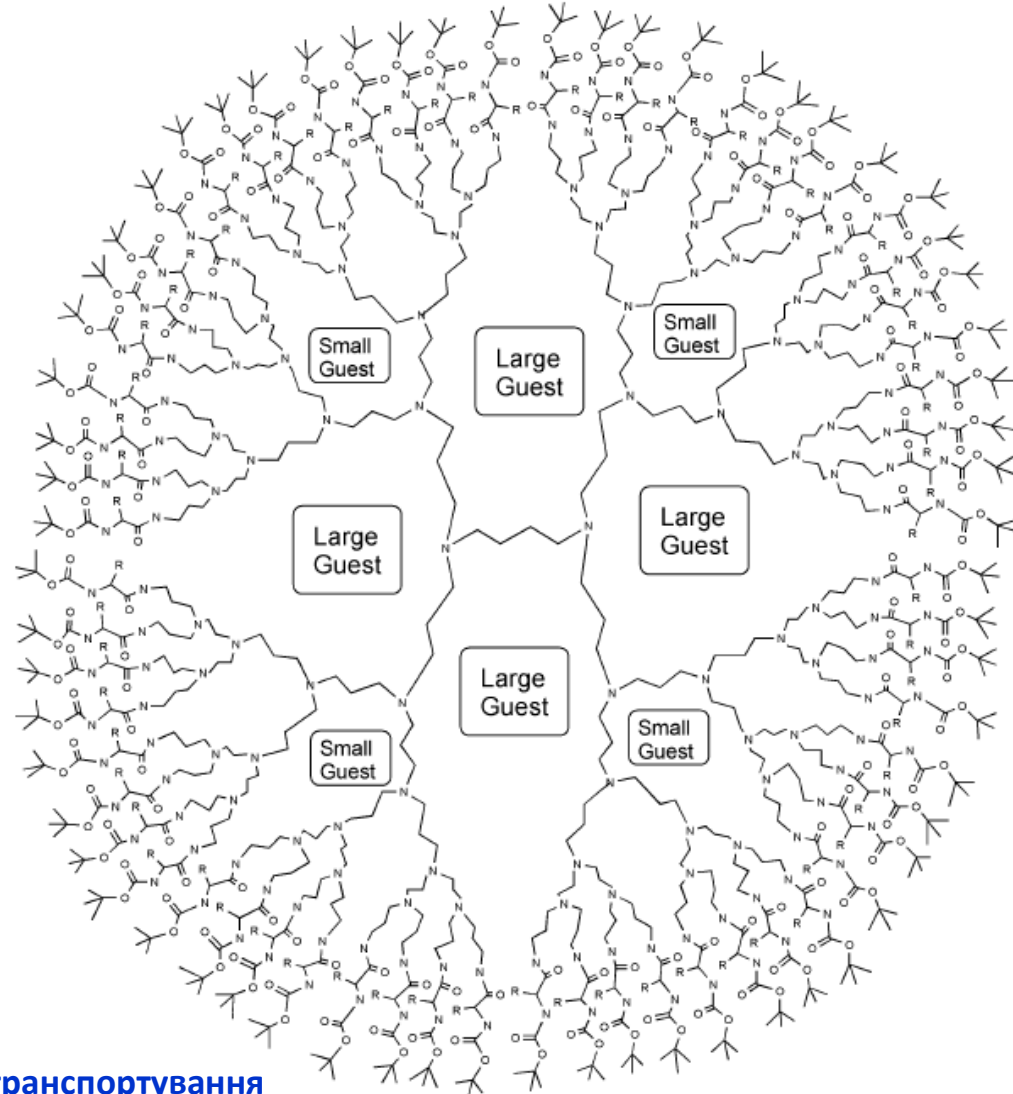
- контейнери для створення монодисперсних наночасток
- каталізатори хімічних реакцій
- спеціальні покриття при виготовленні електронних приладів
- дендримери, що містять фотохромні групи, здатні перетворювати світлову енергію, що перспективно для використання в оптичних приладах
- завдяки контролю та відтворюванню з великою точністю розміру макромолекул дендримерів, вони використовуються для калібрування мас-спектрометрів, атомних спектрометрів, приладів ультрафільтрації тощо
- дендримери, що містять важкі метали можуть використовуватися в медичній діагностиці в ролі рентгеноконтрастної речовини
- Дендримери здатні утворювати комплекси з іншими молекулами, при цьому стабільність таких комплексів контролюється станом зовнішнього середовища. це відкриває шлях для їх використання в медицині в ролі носіїв для спрямованої доставки генів та ліків.

ДЕНДРИМЕРИ – ОСНОВА ДЛЯ ПОШУКУ НОВИХ ЛІКАРСЬКИХ ЗАСОБІВ

Взаємодія гетеро- та гомофункціоналізованого дендримера з рецептором

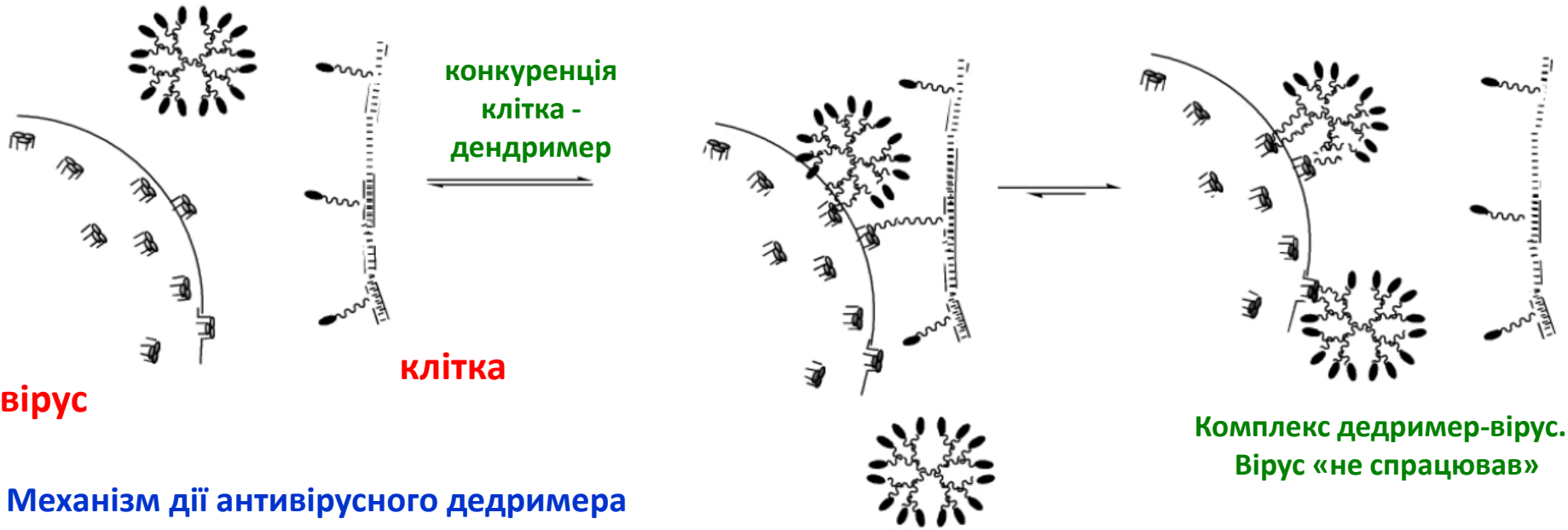


Дендритний контейнер для транспортування лікарських засобів

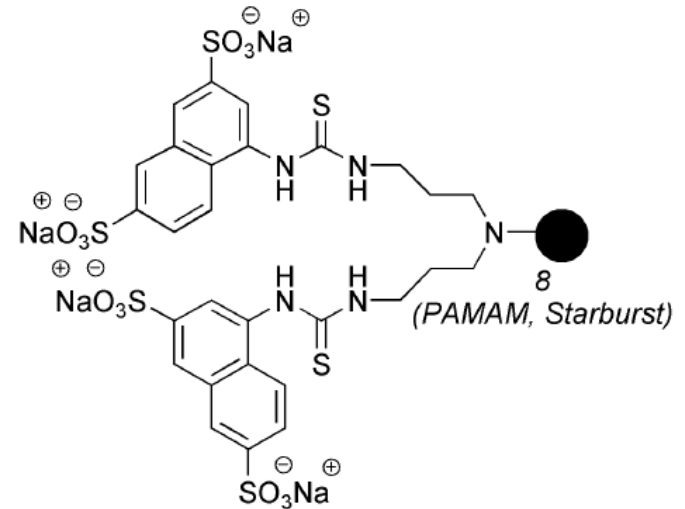
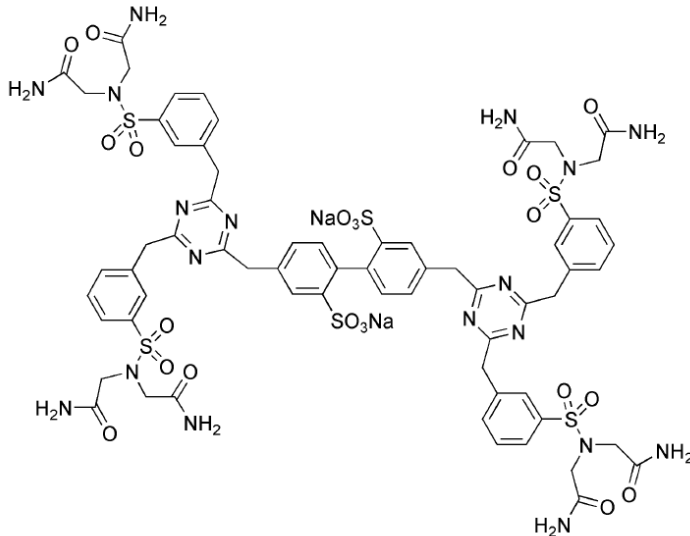


ДЕНДРИМЕРИ – ОСНОВА ДЛЯ ПОШУКУ НОВИХ ЛІКАРСЬКИХ ЗАСОБІВ

дендример



Механізм дії антивірусного дендримера



Нанохімія – область хімія, яка досліджує одержання, властивості та реакційну здатність часток, що сформовані із ансамблів, які щонайменше в одному вимірі мають розмір менше 10 нм.

Розмірний ефект – явище, що виражається в якісній зміні хімічних властивостей і реакційної здатності в залежності від кількості атомів або молекул у частці речовини.

Встановлення зв'язку між розміром частки та її реакційною здатністю – одна з важливіших задач нанохімії. Розрізняють два типи розмірних ефектів:

- ✓ внутрішній (влісний) ефект – пов'язаний зі специфічними змінами у поверхневих, об'ємних та хімічних властивостях частки;
- ✓ зовнішній ефект – розмірно-залежна відповідь частки на зовнішню дію, яка не пов'язана з внутрішнім ефектом.

Залежність хімічної активності від розміру часток, що реагують, пояснюється різницею властивостей індивідуальних атомів елементів, утворених з них невеликих кластерів (наночасток) та макрочасток. В наночастках значна кількість атомів знаходиться на поверхні, що збільшує внесок таких атомів в енергію системи. Це приводить, зокрема, до зміни температури поліморфних переходів, температури плавлення, збільшення розчинності, зсувам хімічних рівноваг тощо

НАНОХІМІЯ: КЛАСИФІКАЦІЯ ЧАСТОК ЗА РОЗМІРАМИ

Kreiberg U. // Z. Phys. D, 1986, 3, 239 - 249

Молекулярні кластери	Кластери твердого тіла	Мікрочистали	Компактна речовина
$N \leq 10$	$10^2 \leq N \leq 10^3$	$10^3 \leq N \leq 10^4$	$N \geq 10^5$
Поверхня (S) і об'єм (V) нерозрізні	$S / V = 1$	$S / V < 1$	$S / V \ll 1$

Klabunde K.J. Free Atoms, Clusters and Nanosized Particles, San Diego, Academic Press, 1994, 311 p.

Хімія	Наночастки			Тверде тіло			
$N = 10$	$N = 10^2$	$N = 10^3$	$N = 10^4$	$N = 10^6$	Компактне вещество		
Размер, нм:	1	2	3	5	7	10	100

Takeo M. Disperse Systems, Wiley-VCH, 1999, 315 p.

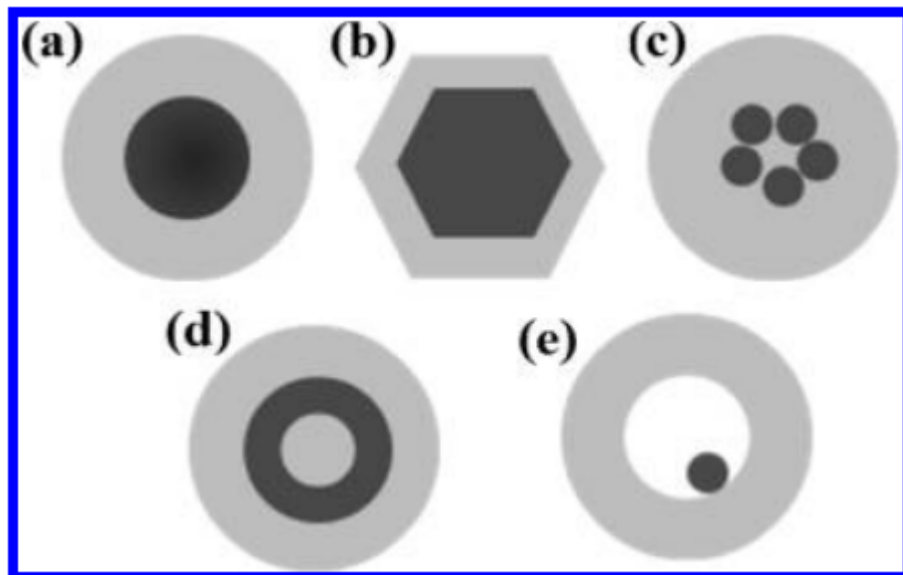
Надмалі кластери	Малі кластери	Великі кластери
$2 < N \leq 20$	$20 < N \leq 500$	$500 < N \leq 10^7$
$2R \leq 1,1 \text{ nm}$	$1,1 \text{ nm} \leq 2R \leq 3,3 \text{ nm}$	$3,3 \text{ nm} \leq 2R \leq 100 \text{ nm}$
Поверхня (S) і об'єм (V) нерозрізні	$0,9 \geq S / V \geq 0,5$	$0,5 \geq S / V$

НАНОХІМІЯ: КЛАСИФІКАЦІЯ ЧАСТИЦ ПО ФОРМЕ

Сучасні методи синтезу дозволяють одержувати наночастки з заздалегідь заданою формою. Розрізняють, зокрема, такі форми часток як: плівка (film), сфера (sphere), куб (cube), призма (prism), шестикутник (hexagon), октаедр (octahedron), диск (disk), дріт (wire), стижень (rod), трубка (tube) тощо.

Форма (та взагалі морфологія) наночасток на додачу до розміру може суттєво впливати на їх фізико-хімічні і хімічні властивості.

Окремо розглядають так звані наночастки ядро / оболонка (core / shell):

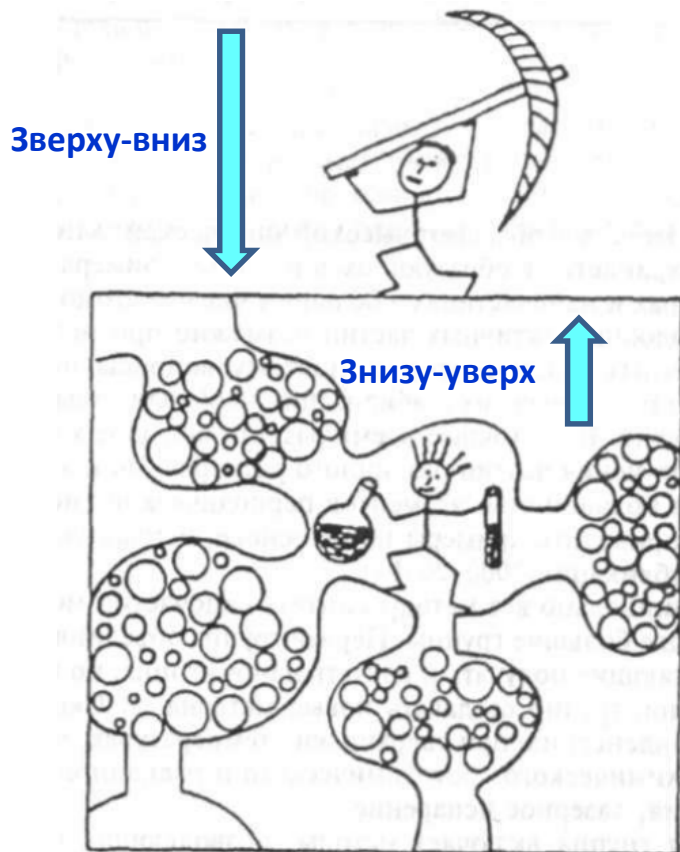


- а – сфера
- б – шестикутник
- с – багатоядерна частка з однією оболонкою
- д – наноматрьошка
- е – рухоме у порожній оболонці

НАНОХІМІЯ: СИНТЕЗ НАНОЧАСТОК

Методи одержання наночастинок розділяють на дві групи:

- ✓ «знизу уверх» (bottom-up) – ріст наночастинок або їх збірка з окремих атомів;
- ✓ «зверху вниз» (top-down) – дроблення крупних частиц до нанорозмеров.



Наночастки мають значну хімічну активність та здатність до агрегації, тому їх існування в індивідуальному стані можливо лише при використанні різних стабілізаторів.

Основні фактори, що потрібно враховувати при синтезі наночастинок:

- ✓ **Нерівноважність системи.** Практично всі наносистеми є термодинамічно нестійкими, їх одержують в умовах, які далекі від рівноважних, що часто дозволяє добитися спонтанного зародкоутвоєння та уникнути росту та агрегації сформованих наночастинок.
- ✓ **Висока хімічна однорідність.** Однорідність наноматеріалу забезпечується, якщо у процесі синтезу не відбувається розділення компонентів як в межах однієї частки, так і між різними частками.
- ✓ **Монодисперсність.** Завдяки тому, що властивості наночастинок суттєво залежать від їх розміру, для одержання матеріалів з хорошими функціональними характеристиками необхідно синтезувати частки з доволі вузьким розподілом за розмірами.

НАНОХІМІЯ: СИНТЕЗ НАНОЧАСТОК

Знизу вгору

Золь-гель метод

Гідротермальний синтез

Синтез в нанореакторах

Хімічне осадження

Фізичне випаровування (лазер,
дуга тощо)

Молекулярно-променева
епітаксія

Хімічне осадження з газової
фази

Синтез в надкритичних
розчинниках

Зверху вниз

Механохімічне подрібнення

Сонохімія

Видалення компонента
гетерогенної системи



Химические методы



Физические методы



Физико-химические методы

НАНОХІМІЯ: РОЗДІЛЕННЯ ЧАСТОК ЗА РОЗМІРАМИ

- ✓ **Метод седиментації – заснований на тому, що швидкість осідання часток у полі сили тяжіння пропорційна квадрату їх радіусу; відповідно до цього, частки різного розміру будуть осідати в різний час. Однак, метод седиментації можна застосовувати лише до систем, що містять частки з радіусами в межах 0.1 - 100 мкм. Осадження часток меншого розміру суттєвий вплив мають дифузні явища.**
- ✓ **Метод електрофорезу – розділення часток завдяки різній швидкості їх руху в електричному (електростатичному) полі. Метод має ряд обмежень як за розміром часток, так за характером їх будови. Обмеження за розміром (~10 нм) пов'язані, також, з впливом дифузних явищ. Обмеження за характером будови пов'язані з необхідністю зарядження наночасток: в електричному полі будуть рухатись тільки заряджені частки або такі, що легко поляризуються.**
- ✓ **Використання молекулярних сит – розмірно-селективна адсорбція наночасток мезопористими молекулярними ситами.**

НАНОХІМІЯ: РОЗДІЛЕННЯ ЧАСТОК ЗА РОЗМІРАМИ

- ✓ **Метод розмірно-селективного осадження.** Основа методу – поступове зменшення спорідненості молекул поверхневого шару частки до розчинника.

При цьому працює два фактори:

- Ван-дер-Ваальсові взаємодії збільшуються з ростом розміру часток;
- розчинність часток визначається взаємодією поверхневих атомів або молекул з розчинником - чим більше поверхня частки, тим більше вона ліофобна по відношенню до даного розчинника.

На практиці розмірно-селективне осадження зазвичай реалізують наступним чином: до оптично прозорого розчину наночасток в неполярному (полярному) розчиннику при перемішуванні додають осаджувач (білш полярний або неполярний розчинник) до появи опалесценції. Пари розчинник/осаджувач, наприклад: 1-бутанол/метанол, піридин/гексан, хлороформ/метанол, толуол/метанол.

Після цього отриманий осад відокремлюють за допомогою центрифуги і знов диспергують в неполярному (полярному) розчиннику (процедуру роблять кілька разів для одержання монодисперсних часток).

Хто ніколи не робив помилок, той ніколи не пробував щось нове.

Єдине, що заважає мені вчитися — це отримана мною освіта.



Що може знати риба про воду, в якій вона плаває все життя?

Все має бути зроблено так просто, як тільки можливо, але не простіше.

Якщо ви не можете пояснити щось шестирічній дитині, то ви самі цього не розумієте.

Теорія — це коли все відомо, але нічого не працює. Практика — це коли все працює, але ніхто не знає чому. Ми поєднуємо теорію і практику: нічого не працює... і ніхто не знає чому! 😊

© Альберт Ейнштейн