

Е. В. БОЛДЫРЕВА

# НА ТВЕРДЫХ ПРИНЦИПАХ

## Химия твердого тела в НГУ

*Химия, как нас учат в школе – наука о веществах и их превращениях. Химия твердого тела – наука о превращениях с участием (в качестве исходных реагентов или продуктов реакции) веществ, хотя бы одно из которых находится в твердом состоянии. При этом химическая природа веществ может быть самой различной – металлы, неорганические соединения, органические вещества и даже биополимеры – нуклеиновые кислоты, белки. Лишь бы они были твердыми – кристаллическими или же аморфными, стеклообразными. Почему же возникла необходимость выделить превращения с участием твердых тел в самостоятельное направление химии? Дело в том, что твердое состояние вещества обуславливает множество особенностей его синтеза, анализа, изучения закономерностей превращений*



БОЛДЫРЕВА Елена Владимировна – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (Новосибирск), профессор; заведующая кафедрой химии твердого тела Новосибирского государственного университета

Что же такого в твердых веществах особенно, что их изучение выделено в отдельную науку? Для «обычного» химика получить вещество – означает получить молекулу с определенным стехиометрическим соотношением элементов (это всегда отношение целых чисел, например  $H_2O - 2:1$ ,  $C_2H_5OH - 2:6:1$  и т. д.). Помимо этого, необходимо, чтобы элементы были связаны друг с другом определенным образом, так как возможно существование изомеров, т.е. молекул, имеющих одинаковый элементный состав, но различное строение.

Применительно к твердым телам эта ситуация многократно усложняется.

### От содержания – к форме

Вещество в твердом состоянии характеризуется уже не только элементным составом и молекулярной структурой, но и определенным строением кристалла (или аморфного образца, стекла), размером и формой частиц, наличием, типом и концентрацией дефектов. Могут существовать различные полиморфные и полиаморфные модификации (аналоги молекулярных изомеров).

При этом стехиометрическая формула уже не требует целочисленных значений (закон кратных отношений выполняется не всегда). Свойства образца зависят

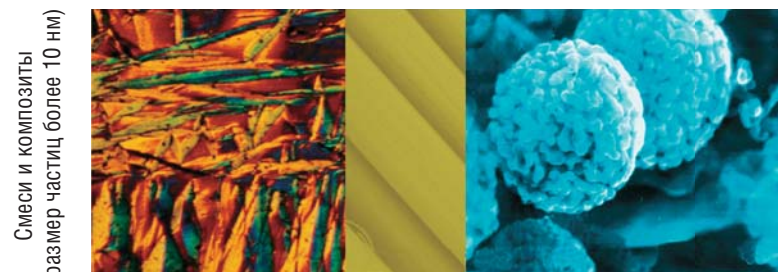
от его «биографии» – способа получения, условий и продолжительности хранения, внешних воздействий. Часто достаточно прикоснуться к кристаллу пинцетом или приклеить его, чтобы свойства кардинально изменились.

Если образец состоит из нескольких частиц, что типично для твердых материалов, то имеет значение, как именно частицы расположены друг относительно друга, как они контактируют друг с другом. Для реакций твердых тел с газами и жидкостями может иметь значение даже то, какой стороной (гранью кристалла) частица повернута к газу или жидкости.

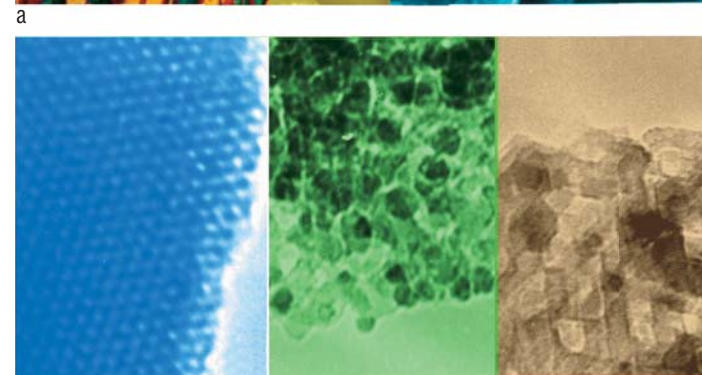
Многие свойства современных материалов, например прочность или способность поверхности отталкивать влагу и самоочищаться, определяются не внутренним строением, а «макроструктурой» образца. У материала может быть рифленая поверхность, ячеистая структура, в композите могут чередоваться различные частицы и т. д.

Даже простое описание вещества в твердом состоянии по уровню сложности не уступает описанию биохимических объектов, например тех же белков или ДНК, у которых тоже есть не только первичная, но и вторичная, третичная и четвертичная структуры и которые, в свою очередь, входят в состав еще более сложных объектов (мембран, клеток и т. д.).

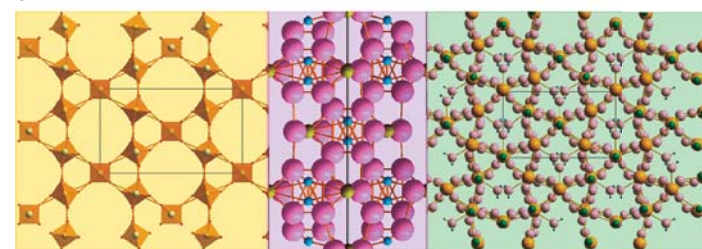




Смеси и композиты  
(размер частиц более 10 нм)



Наногетерогенные материалы  
(размер частиц от 1 до 10 нм)



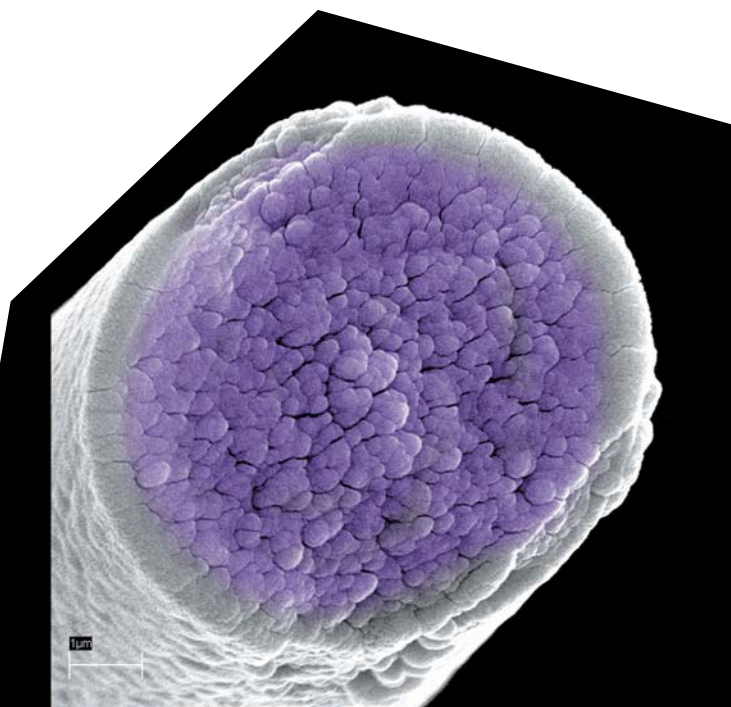
Гомогенные системы  
(размер частиц до 1 нм)

Наногетерогенные системы с характерным размером компонентов не более 10 нм можно рассматривать как особый класс твердофазных материалов. Получением и исследованием этих перспективных для современных технологий наноматериалов, обладающих комплексом уникальных физико-химических свойств, занимается группа преподавателя кафедры ХТТ д. х. н. Н. Ф. Уварова (ИХТТМ СО РАН), в том числе студенты и аспиранты кафедры

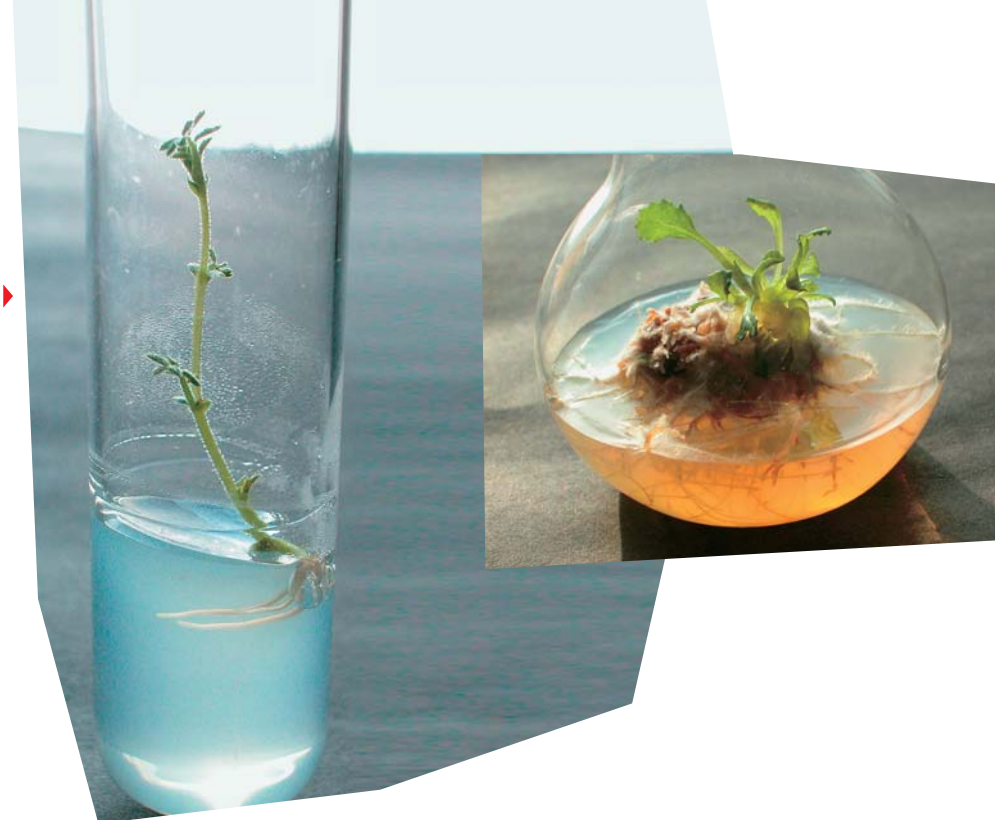
◀ Фундаментальные характеристики нанокompозитов и других наногетерогенных систем (б) не могут быть описаны суммой свойств индивидуальных компонентов, как в случае обычной смеси твердых веществ (а), а определяются существенным вкладом межфазного взаимодействия между ними. В результате в нанокompозитах вещества могут находиться в необычных метастабильных состояниях, которые невозможно получить никакими иными способами (в)

Керамические композиты из волокон и керамической матрицы – особый класс материалов, способных длительно работать в экстремальных условиях, например, при температурах выше 1000 °С и высоких механических нагрузках в окислительной среде. Из-за малой плотности, теплостойкости и прочности их используют в различных летательных аппаратах. Хотя сама матрица и волокно хрупкие, благодаря наноразмерному слою между ними (интерфазе) у композита появляется новое свойство – псевдопластичность. Компоненты перспективных высокотемпературных керамических композитов, армированных углеродными и карбидокремниевыми волокнами, разрабатываются студентами, работающими в группе к. х. н. Н. И. Баклановой (ИХТТМ СО РАН)

SiC волокно нового поколения ▶ с интерфейсным наноразмерным покрытием из диоксида циркония



Механохимические препараты ▶ из хвои пихты, содержащие тритерпеновые кислоты, ускоряют регенерацию клеточной ткани и морфогенез. На фото – растения рапса, контрольное (слева) и обработанное препаратом (справа)



## И стройматериалы, и лекарства

Сложность строения твердого вещества обуславливает и сложность работы с ним, требует особого решения препаративных и аналитических задач. То же самое можно сказать и в отношении изучения химических превращений с участием твердых тел и управления ими, определения взаимосвязей между структурой вещества и его свойствами. Для этого требуются оригинальные приемы и методы.

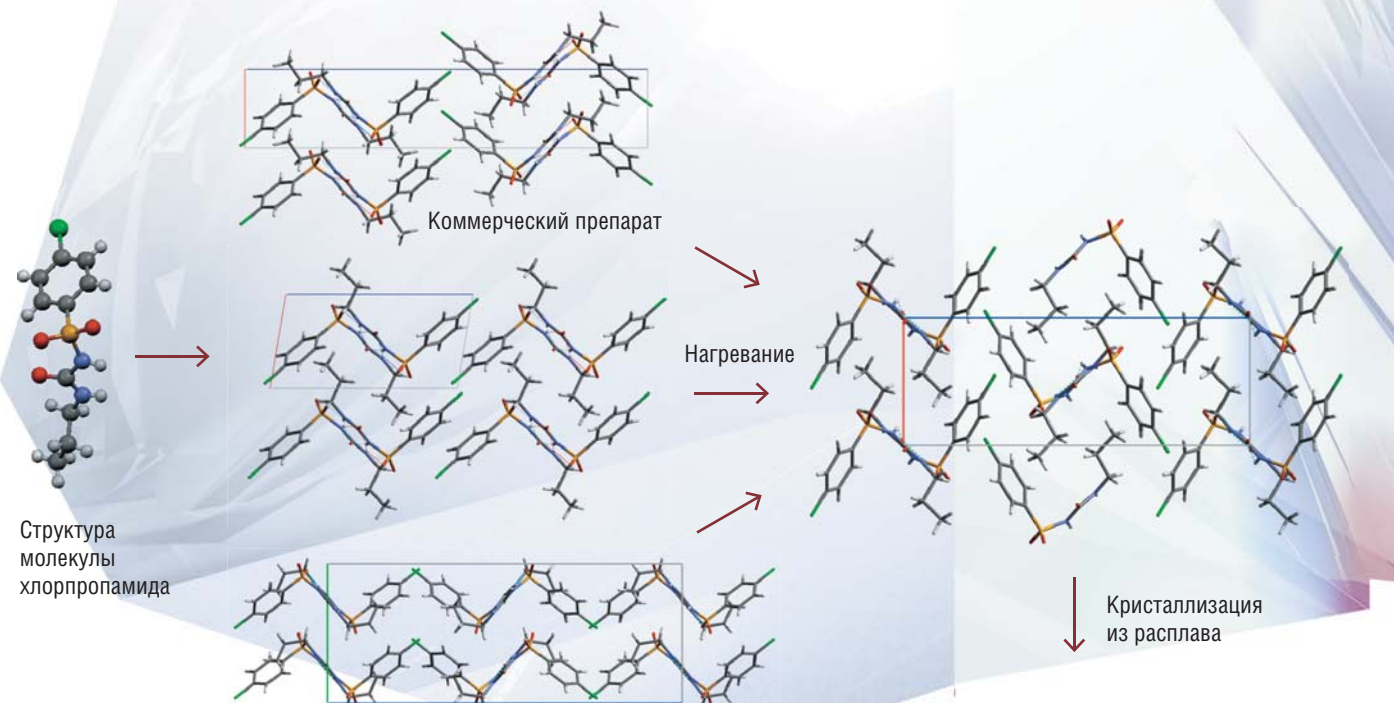
Одно из новых направлений работ химиков-твёрдотельщиков, остро востребованных практикой, – малостадийный механохимический метод выделения биологически активных веществ из растительного сырья. Плюсы нового метода: отсутствие органических растворителей в технологических операциях, экологическая чистота, безопасность и более высокий выход целевых продуктов. Работы ведутся д. х. н. О. И. Ломовским, к. х. н. А. А. Политовым, к. х. н. К. Г. Королевым (ИХТТМ СО РАН), Н. А. Панкрушиной (НИОХ СО РАН) и студентами кафедры ХТТ НГУ



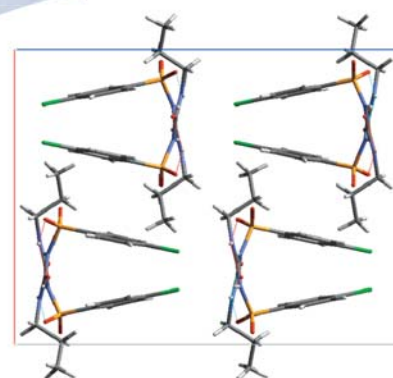
Исследованиями сотрудников кафедры химии твердого тела НГУ в середине 1980-х гг. установлено, что кристалл комплексного соединения кобальта способен изгибаться под действием света и восстанавливать свою форму в темноте (Болдырева, Сидельников, Чулахин и др., 1984). В 2008 г. этот «фотомеханический эффект» был «переоткрыт» на других соединениях японскими учеными. Как новость этот результат был опубликован в *Nature Materials*

Научный интерес и практическую ценность представляют не только наноматериалы, но и возможность многократно проводить обратимые фото- и термопревращения без разрушения монокристаллов. Это – основа работы многих твердотельных устройств





Разнообразие упаковок молекулы хлорпропамида приводит к разнообразию возможных фазовых превращений лекарственного препарата, при которых его свойства меняются скачкообразно



Новые полиморфные модификации хлорпропамида – антидиабетического лекарственного вещества – были впервые получены как индивидуальные фазы сотрудниками кафедры химии твердого тела НГУ, представляющими также и несколько институтов СО РАН. В результате удалось расшифровать кристаллическую структуру разных модификаций препарата и всесторонне изучить их свойства. Основные исполнители: к. х. н. Т. Н. Дребущак, д. х. н. Е. В. Болдырева (ИХТТМ СО РАН), к. х. н. В. А. Дребущак (ИГМ СО РАН), к. х. н. Ю. А. Чесалов (ИК СО РАН), Н. В. Чуканов (НИОХ СО РАН)

Поскольку значительная часть веществ в окружающем нас мире находится именно в твердом состоянии, химия твердого тела не является наукой, занимающейся исключительно экзотическими объектами. Напротив, сегодня это основа материаловедения; ее достижения помогли разработать многие современные технологические процессы.

Среди последних – и крупнотоннажные, такие как переработка минерального сырья, получение строительных материалов и катализаторов; и менее «материалоемкие», связанные с получением очень дорогостоящих фармацевтических препаратов, высокотехнологичных волокон, покрытий и мембран, современных мате-

риалов для электроники, аккумуляторов, сенсоров, топливных элементов и т. д.

Химия твердого тела находит применение и для моделирования биологических процессов, и для имитации природных материалов. Трудно назвать область, где бы знание химии твердого тела не требовалось. Оно находит применение даже в археологии, где позволяет, на основании результатов термоаналитических, дифракционных и микроскопических исследований воссоздать технологию найденных при раскопках артефактов. Тем самым проливается свет на историю их возникновения – кто, где, когда и из какого материала изготовил эти предметы.

Одно из важнейших прикладных направлений химии твердого тела – разработка новых лекарственных форм. Молекулярные соединения, используемые в их составе, часто образуют ряд структурно различающихся модификаций (полиморфов). Полиморфы обладают различными свойствами, например растворимостью. Это обеспечивает возникновение у препарата целого спектра эффектов: он может быть высокоэффективным (оптимальная скорость растворения), малоэффективным (низкая растворимость), токсичным и даже летальным (слишком быстрое растворение большой дозы). Разные полиморфы могут различаться также устойчивостью при хранении, поведением при таблетировании и другими практически важными свойствами. Знания о существовании всевозможных полиморфов медпрепаратов, их свойствах и условиях синтеза необходимы для фармацевтической индустрии. Не последнюю роль при этом играют вопросы патентной защиты и возможность производства дженериков, т. е. лекарственных препаратов, являющихся разрешенными эквивалентами лекарства-оригинала.

Опыт новосибирских исследователей по модифицированию лекарственных форм был высоко оценен одним из лидеров фармацевтического бизнеса фирмой Pfizer, с которой они работали по совместному исследовательскому гранту. Ученые надеются, что их разработки будут востребованы и на родине. **Направление развивается в ИХТТМ СО РАН и на кафедре ХТТ НГУ под руководством акад. В. В. Болдырева**



Российский вице-премьер Д. А. Медведев знакомится с деятельностью НОЦ «Молекулярный дизайн и экологически безопасные технологии» НГУ, сравнивая образцы различных препаратов на основе одного и того же лекарственного вещества. 2006 г.

## НГУ – в авангарде

Особая заслуга Новосибирского государственного университета в том, что в отличие от всех других отечественных вузов преподавание химии твердого тела как общего курса ведется здесь на протяжении уже нескольких десятилетий.

Именно в НГУ еще в советское время на факультете естественных наук (ФЕНе) была открыта первая кафедра этого профиля. До этого в течение почти 20 лет химия твердого тела преподавалась как спецкурс студентам физического факультета и факультета естественных наук, а середины 1970-х гг. – как общий курс на кафедре физической химии ФЕНа.

Первоначально кафедра твердого тела создавалась для обеспечения потребностей в научных кадрах Института физико-химических основ переработки минерального сырья СО РАН. Хотя этот институт (ныне – Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН) по-прежнему остается базовым, кафедра давно переросла институтские рамки.

Сегодня здесь обучают самым общим понятиям, которые необходимо знать не только специалистам химического профиля, но и физикам и биологам. Помимо постоянно развивающихся общих курсов, а также спецкурсов для студентов-химиков и физиков, подготавливаются блоки курсов и практикумов для геологов и фармакологов, методические материалы для включения в курсы неорганической и органической химии для студентов





Трудно поверить, что две эти фотографии разделяют почти три десятилетия...

На фото слева – выпускники НГУ, физики к. х. н. Ю. А. Гапонов и к. х. н. В. Б. Охотников за исследованием влияния звуковых волн на реакции в кристаллогидратах (1980-е гг.).

На фото справа – два Николая, аспирант НГУ физик Н. А. Туманов и итальянец Никола Касати, разрабатывают новые методы расшифровки структур молекулярных кристаллов при высоких давлениях (2009 г.)

**За прошедшие десятилетия на кафедре химии твердого тела НГУ многое изменилось, но остались неизменными энтузиазм и увлеченность своей работой как преподавателей, так и студентов**

младших курсов. Многие из них применяются и в других вузах, в том числе за рубежом. Блочная основа всех курсов позволяет легко перестраивать и адаптировать их под конкретного потребителя.

При таком широком охвате неудивительно, что преподаватели как общих, так и специальных курсов представляют на кафедре разные исследовательские институты СО РАН: химии твердого тела и механохимии, катализа, неорганической химии, органической химии, фундаментальной медицины и биоорганической химии, геологии и минералогии, а также фирму «Шлюмберже» – одну из крупнейших мировых нефтесервисных компаний.

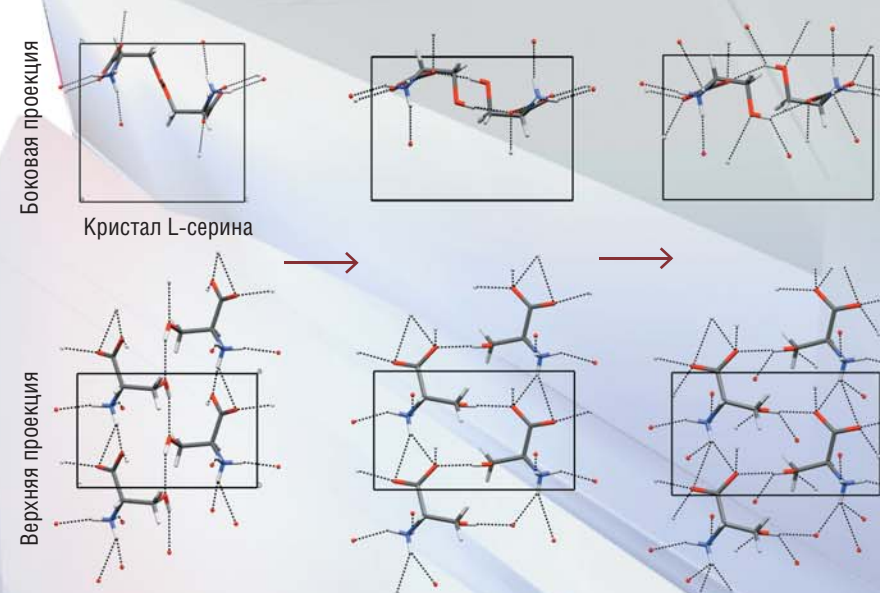
На кафедре, пожалуй, как нигде соблюдается провозглашенный Лаврентьевым принцип связи между наукой и образованием: все ее преподаватели без исключения являются совмещателями. При этом здесь традиционно преподают много научной молодежи, но одновременно работают и «живые классики» – ветераны СО РАН.

Основные направления научных исследований сотрудников кафедры разнообразны: исследования

механизма химических реакций и фазовых переходов с участием твердых веществ и поиск методов управления их скоростью, пространственным развитием, составом, структурой и свойствами продуктов; получение новых материалов с заданными свойствами для различных практических приложений; исследование веществ и материалов в экстремальных условиях высоких температур и давлений; разработка новых методов получения биологически активных веществ на основе возобновляемого природного сырья или отходов производства.

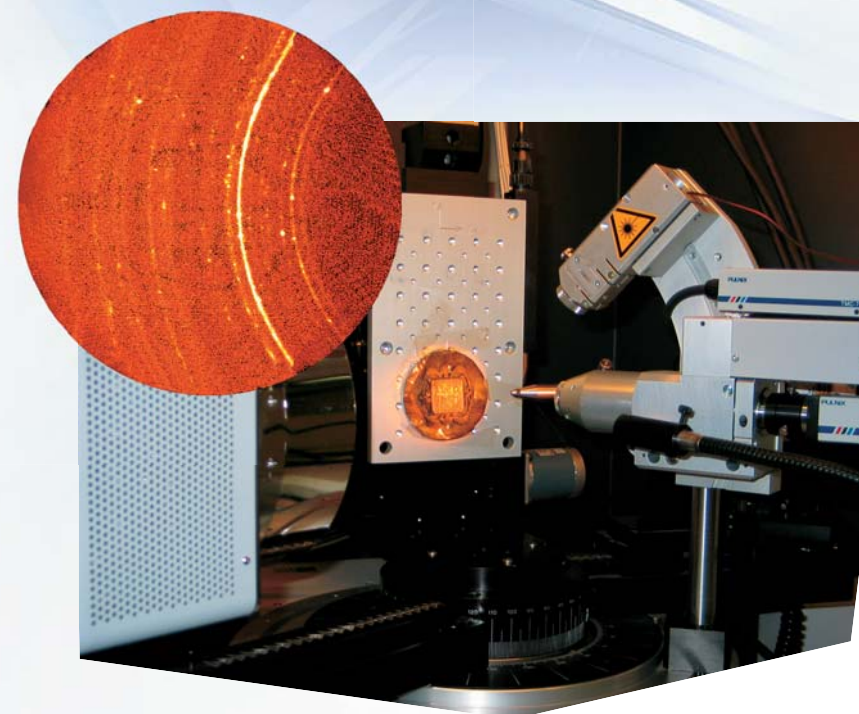
Научные работы преподавателей кафедры широко известны в мире. Об этом свидетельствуют и высокие рейтинги цитируемости, и международные премии, и приглашения с докладами на конференции и с лекциями в ведущие зарубежные центры и университеты, и избрание сотрудников кафедры на руководящие посты в международных научных союзах и организациях.

Не менее показательна и готовность зарубежных исследователей работать с новосибирцами по совместным международным проектам, в том числе не только принимать у себя наших молодых ученых, но и организовывать «обратный» поток научной молодежи.



В кристалле аминокислоты L-серина цепочки из отдельных молекул аминокислоты ведут себя подобно пружине: под давлением они сначала сжимаются, а затем резко растягиваются в точках фазового перехода за счет кооперативных поворотов боковых фрагментов, связывающих цепочки между собой в слои. Подобным образом «работают» серин-сериновые молнии в клеточных мембранах. Граница раздела фаз быстро распространяется по кристаллу, но кристалл не разрушается – переход обратим

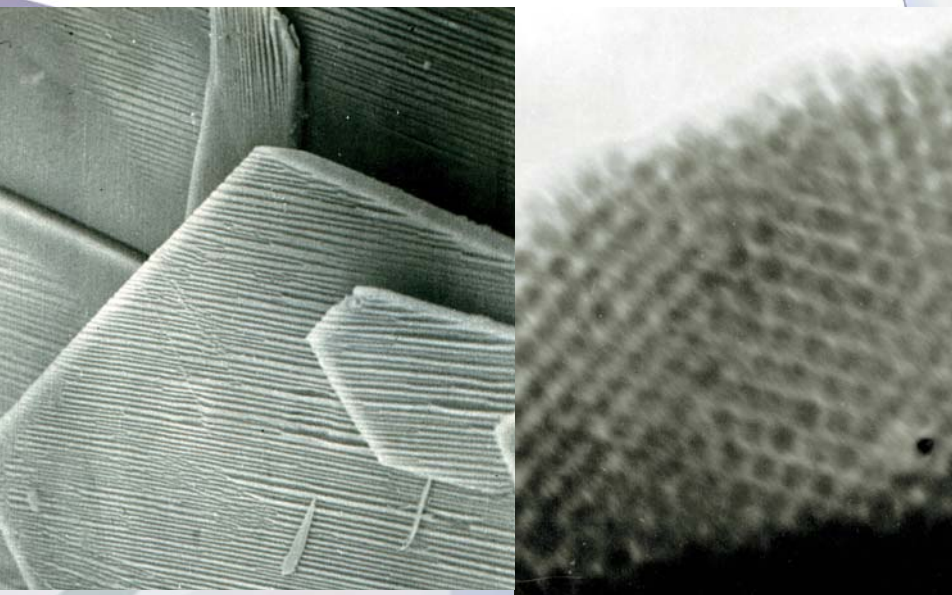
Современное оборудование позволяет изучать древние артефакты рентгеновскими методами без разрушения образца



Одно из направлений работы кафедры ХТТ, получившее мировое признание, – исследование кристаллов аминокислот в условиях экстремальных температур и давлений. Сотрудники кафедры под руководством д. х. н. Е. В. Болдыревой первыми в мире начали исследовать кристаллические структуры аминокислот в условиях высоких давлений дифракционными методами и получили ряд новых полиморфных модификаций. Эти исследования важны для физики и химии, медицины и биологии

Химия твердого тела не только позволяет создавать материалы и технологии будущего, но и помогает раскрывать загадки далекого прошлого. С помощью современных методов исследования композитных материалов (рентгенографии и термического анализа) уже получена объективная количественная информация об образцах древней керамики Сибири и Дальнего Востока, что позволило определить технологию их изготовления и назначение. Работы ведутся сотрудниками кафедры к. х. н. В. А. Дребушаком и к. х. н. Т. Н. Дребушак под руководством акад. В. В. Болдырева и акад. В. И. Молодина совместно с археологами из ИАЭТ СО РАН





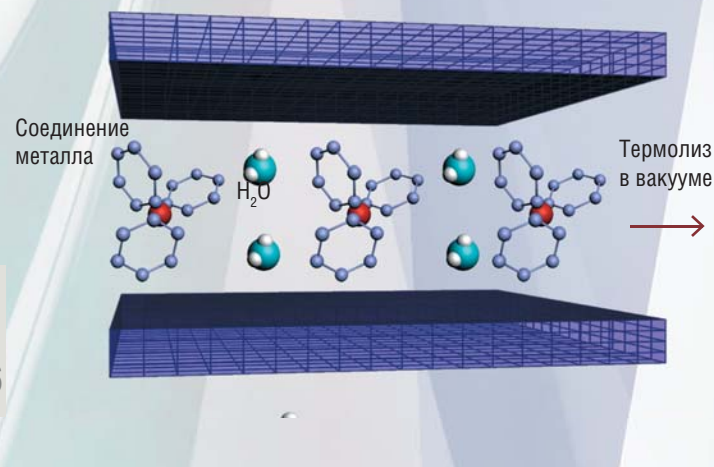
Микрофотография кристаллов стеарата серебра (слева) и коллоидные кристаллы из наночастиц серебра, получаемые при термическом разложении стеарата серебра в специально подобранных условиях (справа). Фото д. х. н. Б. Б. Бохонова (ИХТТМ СО РАН)

Стеарат серебра используется не только в термопроявляемых фотографических процессах, но и в медицине и некоторых технических областях. Новосибирские ученые совместно со специалистами фирм 3M и Kodak (США) впервые установили связь между структурой кристалла и формирующимся в нем скрытым фотографическим изображением.

Термическое разложение того же стеарата серебра и некоторых других карбоксилатов в особых условиях приводит к образованию «коллоидных кристаллов», построенных из абсолютно одинаковых по размерам и форме наночастиц серебра. Такие наноматериалы находят много интересных приложений

Слоистый гидроксид

Наночастицы металла



Интерес исследователей к особому классу слоистых соединений вызван возможностью их использования в качестве ионообменных материалов.

Процесс выхода ионов лития в межслоевое пространство слоистых гидроксидов алюминия с добавкой лития позволяет:

- селективно извлекать литий из природных высокоминерализованных вод;
- создавать мягкие антидепрессанты пролонгированного действия;
- использовать межслоевое пространство как мини-реактор для проведения необычных химических реакций.

Исследования по этому направлению, начатые в ИХТТМ СО РАН под руководством акад. В. В. Болдырева, успешно продолжаются в группе д. х. н. В. П. Исупова с участием студентов и аспирантов кафедры ХТТ

Используя слоистые соединения, можно получать наночастицы металлов с очень узким распределением по размерам, вкрапленные в диэлектрическую матрицу. При варьировании химического состава такого нанореактора получают частицы разной морфологии. Такие гетерогенные наноструктуры находят различное применение, например в составе антирадарных покрытий. Схема д. х. н. В. П. Исупова (ИХТТМ СО РАН)

Международные научные связи кафедры химии твердого тела НГУ говорят сами за себя



Сегодня мы оптимистично смотрим в будущее. За многие годы своего существования кафедра химии твердого тела НГУ, несмотря на очень трудные 1990-е гг., не только не распалась и не зачахла, но, напротив, обрела второе дыхание.

Даже невозможно сравнить нынешний уровень оснащенности оборудования с тем, на чем когда-то ее сотрудникам приходилось работать и учить студентов. Мы полны идей и планов, более того – к нам приходит молодежь, способная эти планы реализовать. Остается только одно – работать, чтобы и впредь в России и в мире для всего научного сообщества слова «химия твердого тела» и «Новосибирск» продолжали ассоциироваться друг с другом.

Литература

Болдырев В. В., Швейкин Г. П. *Химия твердого тела // Знание – сила.* – 1977. – № 1. – С. 8–11.  
 Болдырев В. В. *Реакционная способность твердых веществ.* – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1997. – 303 с.  
 Болдырева Е. В. *Между алмазных наковален // Наука из первых рук.* – 2007. – № 2. – С. 78–85.  
 Чупахин А. П., Болдырев В. В., Ляхов Н. З. *Химия твердого тела.* – М.: Знание, 1982. – 61 с.  
 Boldyreva E. V. *An experience of teaching solid-state chemistry as a comprehensive course for chemistry students // J. Chem. Educ.* – 1993. – V. 70. – P. 551–556.  
 Varnek A. A., Dietrich B., Wipff G., Lehn J.-M., Boldyreva E. V. *Supramolecular Chemistry. Computer-Assisted Instruction in Undergraduate and Graduate Chemistry Courses. // J. Chem. Educ.* – 2000. – V. 77. – P. 222–226.

