

**План научно-исследовательской работы
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Центр фотохимии Российской академии наук
на 2014-2016 годы**

1. Наименование государственной работы - **Фундаментальные научные исследования в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы**

2. Характеристика работы

Пункт программы ФНИ государственных академий наук на 2013-2020 годы и наименование направления исследований	Содержание работы	Объем финансирования в тыс. руб.			Планируемый результат выполнения работы, подразделение научного учреждения РАН и руководитель работы
		2014г.	2015г.	2016г.	
<p>п. 44. Фундаментальные основы химии: б) строение твердых тел, жидкостей и газов различного уровня организации, обнаружение и изучение зависимостей строения новых фундаментальных знаний о химической структуре и свойствах веществ г) влияние физических факторов (давление, температура, тепло- и</p>	<p>1. Синтез и исследование фотофизических и фотохимических свойств фотоактивных соединений (красителей, флуорофоров, фотохромных веществ) и их комплексов (в т.ч. «гость-хозяин») с кавитандами и краун-эфирами, пептид-флуорофор, аминокислота-флуорофор) в жидкости и на поверхности диэлектрических, полупроводниковых и металлических наночастиц.</p>				<p>1.1. Будет изучена фотоника супрамолекулярных систем на основе моно-, три- и пентаметинтиациановых и стироловых красителей, в том числе краунсодержащих красителей пиридинового ряда. Будут установлены структурные факторы, влияющие на спектральные свойства, излучательные и безызлучательные переходы в димерах и более высоких агрегатах красителей в растворе. Будут установлены особенности протекания окислительно-восстановительных фотореакций в</p>

<p>массоперенос, излучение и т. д.) на закономерности протекания химических реакций и физико-химические свойства веществ. д) разработка принципиально новых основ записи, обработки, хранения и передачи информации на атомно-молекулярном уровне;</p>	<p>2. Измерение динамических характеристик фотоактивных супрамолекулярных систем методами флуоресцентной спектроскопии (в том числе фемтосекундной лазерной техники).</p> <p>3. Многомасштабное компьютерное моделирование структуры и спектральных свойств супрамолекулярных структур (органический краситель-«поверхность», комплексов тяжелых металлов и комплексов «гость-хозяин»).</p> <p>4. Разработка физических моделей электронно-возбужденных состояний (экситонов, комплексов с переносом заряда) в супрамолекулярных системах.</p>	<p>10281,5</p>	<p>10630,8</p>	<p>10630,8</p>	<p>супрамолекулярных системах на основе красителей. Будут установлены свойства кукурбит[7]урилов, влияющие на фотофизические и первичные фотохимические процессы красителей в растворах. Будут получены данные о первичных фотопроцессах комплексов включения кукурбит[7]урила с красителями в водных растворах. Будут найдены органические красители из числа цианиновых и стироловых для обнаружения селективного связывания красителей с молекулами органических лигандов, в частности нейролигандов, с пептидными фрагментами рецепторных белков и с комплексами «органический лиганд - пептидный фрагмент». Будут выполнены спектрально-люминесцентные исследования для определения эффективности связывания молекул красителей с лигандами, пептидными фрагментами и комплексами лиганд - пептид в растворе и при адсорбции на силикатных частицах.</p> <p>1.2. Будут синтезированы симметричные и несимметричные моно-, три- и пентаметиновые красители, в том числе с терминальными азотсодержащими группами, стироловые, бутаденильные красители и диеноны, в частности краунсодержащие. Будут получены данные о закономерностях их самосборки с 18(15)-краун-6(5)-соединениями,</p>
<p>Супрамолекулярные системы.</p> <p>Тема 1: Синтез, исследование и моделирование спектральных и фотохимических свойств молекул и супрамолекулярных систем (комплексов и агрегатов на их основе).</p>					
<p><i>Сроки начала и окончания темы:</i> 2013 – 2016 гг.</p>					
<p><i>№ гос. регистрации:</i> 01201360834</p>					

				<p>кукурбит[п]урилами ($n = 5 - 8$) и циклодекстринами (\square, \square), структуре, стехиометрии, устойчивости образующихся комплексов «гость – хозяин» методами РСА, ЯМР- и электронной спектроскопии с целью разработки светочувствительных и светоизлучающих двух и трехкомпонентных супрамолекулярных комплексов в органических и водных растворах, на поверхности полипептидов и полимерных наночастиц. Будут выявлены структурные факторы, определяющие возможность протекания в монокристаллах непердедельных красителей и соединений, в том числе содержащих анионы различной природы, прямой и обратной реакций [2+2]-фотоциклоприсоединения без их разрушения с образованием циклобутанов.</p> <p>1.3. Будут синтезированы и исследованы свойства функционализированных фотохромных перфторциклопентеновых и циклопентеновых диарилэтенов, нитрозамещенных индолиновых спириранов, индолиновых спириоксазинов и нафтопиранов, а также гибридных соединений и агрегатов на их основе. Планируется разработать методы их синтеза, выявить спектрально-кинетическим методом особенности фотохромизма в растворах, полимерных и</p>
--	--	--	--	--

				<p>твердофазных слоях. Будут установлены зависимости спектральных абсорбционных и флуоресцентных свойств, светочувствительности, термической стабильности фотоиндуцированной формы и фотодеградации от структуры синтезированных фотохромных соединений и их агрегатного состояния.</p> <p>2. На основе многофункционального фемтосекундного лазерного комплекса на кристалле Cr^{4+}:forsterite будет поставлена методика измерения времен жизни флуоресценции методом смешивания частот (в том числе up-conversion) с субпикосекундным разрешением. Методами лазерной флуоресцентной спектроскопии будут изучены механизмы релаксации электронно-возбужденных состояний органических флуорофоров (стириловые или цианиновые красители) в пикосекундном диапазоне в динамических супрамолекулярных структурах (комплексы включения с кукурбит[п]урилами, $n=5-8$). На основе полученных экспериментальных результатов будет разработана теоретическая модель излучательной релаксации органических флуорофоров в комплексах с кавитандами.</p> <p>3.1. Квантово-химическое исследование</p>
--	--	--	--	---

				<p>способности к самосборке в супрамолекулярные комплексы на примере комплексов «гость-хозяин» циклодекстринов (ЦД) и кукурбитурилов с разнообразными субстратами: нейтральные молекулы, ионы, стабильные радикалы. Исследование способности к самоассоциации (димеризации, тетрамеризации) полиметиновых красителей.</p> <p>Теоретическое и экспериментальное исследование вибронной структуры спектров люминесценции комплексов «арен-ЦД» для определения влияния аналитов на структуру спектров. Будут проведены квантово-химические расчеты и получены данные о структуре, энергии образования, стехиометрии, УФ-видимых спектров и колебательных спектров комплексов ЦД с аренами, находящиеся в полости ЦД в присутствии малых органических молекул, а также агрегатов полиметиновых красителей.</p> <p>3.2. Будет исследовано влияние адсорбции ряда органических флуоресцентных красителей (Нильский Красный, DBMBF2, дитолиламиноакридин, флуоресцеин и родственные ионные красители) на поверхности аморфного и мезопористого кремнеземов на их флуоресцентные свойства, включая их отклик на взаимодействие с разными аналитами и</p>
--	--	--	--	--

				<p>изменения вибронной структуры спектров поглощения и люминесценции. Будет разработана методика расчета параметров переноса заряда (энергии реорганизации, энергетического беспорядка, интегралов перескока) и оценки эффективности переноса энергии возбуждения в аморфных органических оптоэлектронных и сенсорных материалах.</p> <p>4. Теоретическое исследование фотоники супрамолекулярных систем, включая молекулярные комплексы, комплексы с переносом заряда, комплексы, эксимеры для молекул ароматических углеводородов с различными заместителями. Будут установлены общие закономерности зависимости фотофизических свойств названных типов систем от их электронного строения.</p> <p>Подразделения: 1.1. Сенсорика, рук. акад. Алфимов М.В.; Фотоники красителей, рук. член.-корр. РАН Чибисов А.К. 1.2. Синтеза и супрамолекулярной химии фотоактивных соединений, рук. член.-корр. РАН Громов С.П. 1.3. Фотохромных систем, рук. к.ф.-м.н. Барачевский В.А. 2. Динамика люминесцирующих супрамолекулярных систем, рук. к.ф.-м.н.</p>
--	--	--	--	--

<p>п. 45. Научные основы создания новых материалов с заданными свойствами и функциями, в том числе высокочистых и наноматериалов.</p> <p>Материалы, основанные на супрамолекулярных системах.</p> <p>Тема 2: Получение, исследование и моделирование структуры и оптических свойств микро- и наночастиц и упорядоченных ансамблей на их основе.</p> <p><i>Сроки начала и окончания темы:</i> 2013 – 2016 гг.</p> <p><i>№ гос. регистрации:</i> 01201360835</p>	<p>1. Физико-химические основы самосборки ансамблей микро- и наночастиц в тонких слоях раствора (микрокаплях и тонких пленках): эксперимент, теория, моделирование. Исследование физико-химических свойств ансамблей микро- и наночастиц, а также микроконструкций.</p> <p>2. Многомасштабное атомистическое моделирование наноструктурированных материалов для применений в фотонике и хемосенсорике.</p> <p>3. Разработка новых типов хеморецепторных иерархических структур на основе конформационно подвижных липидных слоев, ковалентно связанных с микрочастицами силикагеля, и фосфолипидных мембран (липосом), включающих хеморецепторные и</p>				<p>Петров Н.Х. 3.1. Сенсорика, рук. акад. Алфимов М.В., к.х.н. Авакян В.Г. 3.2. Квантовой химии и молекулярного моделирования, рук. проф., д.х.н. Багатурьянц А.А. 4. Сенсорика, рук. акад. Алфимов М.В., проф., д.ф.-м.н. Плотников В.Г.</p>
				<p>12281,5 12630,8 12630,8 12630,8</p>	<p>1. Будет создана физическая и компьютерная модель диссипативной динамики коллоидных частиц (диаметром от 4 нм до 400 мкм) в испаряющейся капле с начальным объемом до 300 пл бинарного раствора, компоненты которого различаются по скорости испарения, с учетом больших градиентов концентрации и связанных с ними эффектами конвекционной неустойчивости (вихревые потоки Марангони – концентриционной и термической природы), а также будет построена континуальная масштабированная модель для описания самосборки коллоидных кристаллов в макрокапле раствора коллоидов (до 10-50 мкл), в том числе в отсутствие внешних силовых полей (акустического и инерционного), а также самосборки нанокompозитных пленок «растворимый полимер-наночастица». Предполагается экспериментальная проверка и тестирование.</p>

	<p>флуорофорные молекулы; исследование их структуры и молекулярной динамики.</p> <p>4. Получение и исследование свойств наноструктурированных фотохромных систем на основе диарилэтенов, спиросоединений и хроменов.</p> <p>5. Исследование свойств супрамолекулярных комплексов аналит/индикатор/матрица.</p>			<p>Экспериментально и теоретически будут исследованы процессы получения методом самосборки и свойства упорядоченных матриц полистирольных субмикрочастиц (200-300 нм), модифицированных путем адсорбции люминофорами (в первую очередь, стироловыми красителями), процессы комплексообразования сорбированных молекул в растворе с кавитандами (кукурбит[7]урил и др.). С помощью линейной и нелинейной микроскопии, а также зондовой и электронной микроскопии и другими методами экспериментальной физики и химии будут исследованы оптические характеристики (спектры рассеяния, пропускания, поглощения, люминесценции) и морфология пленок, полученных методом самосборки в испаряющейся капле раствора микро- и наночастиц размером от 4 нм (наноалмазы, в том числе, в полимерной матрице) до -400 нм (полистирол, диоксид углерода).</p> <p>2. Будут разработаны подходы к многомасштабному атомистическому моделированию хеморецепторных иерархических структур нового типа на основе пептидных структур, ковалентно-связанных с микрочастицами силикагеля и включающих флуоресцирующие</p>
--	--	--	--	--

				<p>молекулы. В связи с этим будет выполнено компьютерное моделирование структуры возможных рецепторных пептидов; пептидов, модифицированных флуорофором; а также комплексов пептид – лиганд - флуорофор. Будут теоретически исследованы спектральные свойства модифицированных пептидов и изменения их спектральных свойств при комплексобразовании с нейролигандами.</p> <p>3. Будут разработаны методы получения новых типов хеморецепторных материалов на основе липосом и плоских фосфолипидных мембран, связанных с микрочастицами силикагеля, и включающих флуорофоры и макроциклические хеморецепторы (ХМ). В качестве ХМ будут изучены циклодекстрины различной стелени гидрофобности и амфифильности, и кукубитурилы К7, К8. Будет изучено взаимодействие циклодекстринов и кукурбитурилов и их комплексов гостей с липидными мембранами с использованием спин-меченых молекул-гостей и флуорофоров. Будут получены данные о структуре и молекулярной динамике этих материалов с использованием атомно-силовой спектроскопии. С помощью фосфолипидных спиновых зондов будут измерены локальная конформационная</p>
--	--	--	--	---

				<p>подвижность и полярность окружения в мембранах в зависимости от глубины погружения репортерской группы зонда, природы и концентрации рецепторов и флуорофоров. Методом флуоресценции будет изучено тушение флуорофоров спиновыми зондами, локализованными на различной глубине в бислое, с целью установления локализации флуорофора в мембране.</p> <p>4. Будут разработаны методы получения и исследован фотохромизм наночастиц фотохромных перфторциклопентеновых и циклопентеновых диарилэтенов, нитрозамещенных индолиновых спириранов, индолиновых спироксазинов и нафтопиранов, изготовлены образцы оптически прозрачных светомодулирующих фотохромных материалов нового поколения с высоким ресурсом фотохромных превращений. Будут созданы наноструктурированные гибридные фотохромные системы на основе наночастиц благородных металлов и неорганических полупроводников с фотоиндуцированным обратимым изменением электрических, абсорбционных и люминесцентных свойств для разработки многофункциональных фотопереключателей, устройств</p>
--	--	--	--	--

				<p>оптоэлектроники.</p> <p>5.1. Будут получены данные о спектрально-люминесцентных свойствах (положении и интенсивности полос поглощения и флуоресценции, квантовых выходах и временах жизни флуоресценции) дибензоилметаната дифторида бора (ДБМВF2) и его производных (15-20 соединений), иммобилизованных (ковалентно-привитых или адсорбированных) на поверхности наночастиц SiO₂, на поверхности металлических наночастиц ядро/оболочка, в полостях циклодекстринов. Путем варьирования природы заместителей ДБМВF₂, структуры и состава SiO₂, металлических наночастиц, и использования результатов квантово-химических расчетов будут получены данные о механизмах межмолекулярных взаимодействий и плазмонного усиления флуоресценции в супрамолекулярных комплексах типа метилбензол/ДБМВF₂/матрица. В результате ожидается получение набора данных, достаточных для прогнозирования свойств и построения хемосенсорных рецепторов.</p> <p>5.2. Используя методы флуоресцентной спектроскопии будут получены данные о механизмах комплексообразования производных акридина (9-аминоакридин,</p>
--	--	--	--	--

				<p>акридин-9-ил-дифениламина, 2,7-диметил-акридин-9-ил)-ди-пара-толиламина, [2,7-бис-(1-метил-1-фенил-этил)-акридин-9-ил]-бис-[4-(1-метил-1-фенил-этил)-фенил]-амина и других) с низкомолекулярными спиртами (метанол, этанол, пропанолы, бутанолы и другими) в основном и возбужденном состоянии в трехкомпонентных растворах. Будут предложены модели комплексообразования, определены константы комплексообразования, получены спектры люминесценции и поглощения, определены основные фотофизические константы комплексов. Путем адсорбции на полимерной (полистирол) и силикатной матрице или получением полимерных пленок из растворов, содержащих полимер и красители, будут получены хемосенсорные материалы. С использованием методов оптической микроскопии будут получены данные о структуре материалов. Используя методы флуоресцентной спектроскопии и методику термодиффузионного создания парогазовых смесей с малыми концентрациями летучих химических соединений, будет изучено комплексообразование акридиновых красителей в основном и возбужденном состоянии, и спиртами; предложены модели процессов и определены их</p>
--	--	--	--	---

<p>Тема 3: Дизайн, моделирование и исследование функциональных наноструктурированных материалов и устройств фотоники и сенсорики на их основе (хемочипов, светодиодов, фотонных кристаллов и т.д.).</p> <p><i>Сроки начала и окончания темы:</i></p>	<p>1. Компьютерное моделирование взаимодействий на супрамолекулярном уровне в среде.</p> <p>2. Разработка методов получения и исследование фотофизических и функциональных свойств флуоресцентных хемосенсорных материалов на основе ксерогелей, силикатных и полимерных микро- и</p>	<p>6768,8</p>	<p>6978,5</p>	<p>6978,5</p>	<p>основные параметры. На основании полученных данных будет разработана методика селективного определения низкомолекулярных спиртов в парогазовых смесях и проведена экспериментальная валидация разработанной методики.</p> <p>Подразделения:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Самоорганизации наночастиц и фотоники ансамблей наночастиц, рук. к.ф.-м.н. Лебедев-Степанов П.В. 2. Квантовой химии и молекулярного моделирования, рук. проф., д.х.н. Багатурьянц А.А. 3. Структуры и динамики молекулярно-организованных систем, рук. проф., д.х.н. Лившиц В.А. 4. Фотохромных систем, рук. к.ф.-м.н. Барачевский В.А. 5. Сенсорики, рук. акад. Алфимов М.В., к.ф.-м.н. Сажников В.А., с.н.с. Ионов Д.С.
	<p>1.1. Методами компьютерного моделирования будет изучено влияние супрамолекулярных структур, образующихся в среде, на строение и оптические свойства погружённых в среду хромофорных систем. В качестве среды предлагаются жидкости и неупорядоченные твёрдые тела (стёкла), а также комплексы с органическими молекулами и биополимерами.</p>				

<p>2013 – 2016 гг.</p> <p>№ гос. регистрации: 01201360836</p>	<p>наночастиц.</p> <p>3. Разработка научных основ создания многослойных светочувствительных и хемосенсорных сред с люминесцентным методом считывания информации.</p>			<p>1.2. Будет выполнено атомистическое моделирование процессов адсорбции и диффузии молекул аналитов на поверхности силикагеля для аналитов разной природы и поверхностей силикагеля разной структуры.</p> <p>2. Будут разработаны методы синтеза объемных хемосенсорных материалов, содержащих флуоресцентные хеморецепторные центры на основе флуоресцентных органических красителей и остатков аминокислот. Для получения материалов планируется использование методов золь-гель синтеза силикатных ксерогелей, содержащих адсорбированные или ковалентно связанные функциональные группы (аминогруппы, остатки аминокислот, фрагменты ароматических молекул). Построение рецепторных центров будет осуществляться на основе адсорбированных или ковалентно связанных красителей оксазинового (9-нильский красный), акридинового (9-аминоакридин, диголиламиноакридин) или других типов красителей. Предполагается, что для образцов флуоресцентных хемосенсорных материалов с помощью спектроскопических методов анализа будут получены данные об интенсивности флуоресценции, форме и положении</p>
---	--	--	--	--

				<p>максимума полос поглощения и флуоресценции, времена жизни возбужденного состояния, проницаемости полученных материалов. Данные по структуре хемосенсорных материалов будут получены с помощью методов оптической и электронной микроскопии. В результате работы ожидается получение знания, достаточного для построения флуоресцентных хемосенсорных материалов с заданными характеристиками (селективностью, чувствительностью и проницаемостью).</p> <p>3. Будут усовершенствованы компонентный состав, структура и технология изготовления наноструктурированных многослойных полимерных регистрирующих сред с неструктурированным флуоресцентным считыванием оптической информации для двухфотонной оперативной оптической памяти на основе фотохромных перфторциклопентеновых и циклопентеновых диарилэтенон и органических флуорофоров типа феналенонов с использованием явления индуктивного переноса энергии возбуждения, а также для двухфотонной архивной оптической памяти на основе необратимого фотохимического превращения нефлуоресцирующих соединений (типа хромонов) во</p>
--	--	--	--	---

<p>п. 49. Фундаментальные исследования в области химии и материаловедения в интересах обороны и безопасности страны.</p> <p>Тема 4: Дизайн, моделирование, синтез и исследование свойств фотохромных и хемосенсорных систем с целью создания многофункциональных покрытий, обеспечивающих снижение опознаваемости предметов и контролирующих химический состав окружающей среды.</p> <p><i>Сроки начала и окончания темы:</i> 2014 – 2016 гг.</p>				<p>флуоресцирующие фотопродукты.</p> <p>Подразделения: 1.1. Сенсорика, рук. акад. Алфимов М.В., проф., д.х.н. Базилевский В.М., к.ф.-м.н. Одинокоев А.В. 1.2. Квантовой химии и молекулярного моделирования, рук. проф., д.х.н. Багатурьянц А.А. 2. Сенсорика, рук. акад. Алфимов М.В., к.х.н. Кошкин А.В. 3. Фотохромных систем, рук. к.ф.-м.н. Барачевский В.А.</p>
	<p>1. Разработка научных основ создания фотохромных материалов с обратным фотохромизмом.</p> <p>2. Создание и исследование свойств хемосенсорных материалов в интересах обороны и безопасности.</p>	<p>4512,6</p>	<p>4652,3</p>	<p>1. Будут получены фундаментальные знания о свойствах органических термически обратимых соединений с обратным фотохромизмом (нитрозамещенных индолиновых спиропиранов, индолиновых спирооксазинов, тиоиндигоидных красителей и др.), удовлетворяющих условиям их применения в камуфляжных покрытиях. Будут разработаны методы их синтеза, выявлены спектрально-кинетическим методом особенности фотохромизма в растворах, полимерных связующих, на тканевой основе, получены образцы и исследованы их функциональные свойства.</p> <p>2. Будут получены лабораторные образцы хемосенсорных материалов и проведено</p>

					<p>их тестирование на чувствительность и селективность по отношению к летучим органическим соединениям в интересах обороны и безопасности.</p> <p>Подразделения: 1. Фотохромных систем, рук. к.ф. -м.н. Барачевский В.А. 2. Сенсорики, рук. акад. Алфимов М.В.</p>
--	--	--	--	--	--