Реферат по проекту РНП.2.1.1.4139

Отчет 114 с., 1 ч., 66 рис., 11 табл., 114 источников.

САМООРГАНИЗАЦИЯ, СЛОЖНЫЕ МОЛЕКУЛЫ, НАНОСТРУКТУРЫ, ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ, КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ, ТЕТРАПИРРОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ, СТЕКИНГ-АГРЕГАТЫ.

* **Объект исследования**– сложные молекулы, их агрегированные формы, кластеры и наноструктуры, находящиеся в гетерогенных условиях.
* **Цель работы** - Исследование роли физико-химических факторов в процессах самоорганизации сложных органических молекул на границах раздела фаз.
* **Методы исследования** – двойное лучепреломления, метод наклонного поляризованного луча, спектрофотометрические (в УФ, видимом и ИК диапазонах), масс-спектрометрические, люминесцентные, ядерный магнитный резонанс, квантово-химические расчеты.
* **Результаты работы:**
* Разработана концепция самоорганизации сложных органических молекул на границе раздела фаз.
* Построена модель ориентационного порядка и самосборки цепных молекул на межфазных границах. Для поверхностных слоев, состоящих из палочкообразных и дискотических молекул, обнаружена зависимость изменения плотности упаковки от глубины слоя. Разработана компьютерная модель зависимости параметра ориентационного порядка S от степени геометрической асимметрии молекулы P. Обнаружено количественное соответствие теоретических и экспериментальных зависимостей S от P.
* Подтверждена экспоненциальная зависимость параметра S от расстояния слоя до межфазной границы. Разработана методика получения количественных характеристик процесса самоорганизации и самосборки молекул различной архитектуры на межфазных границах.
* Нанокристаллы, возникающие в результате самоорганизации молекул фталоцианина магния на поверхности диоксида кремния, проявили фотокаталитическую активность в реакции разложения воды. Эффективность нанокристаллов фталоцианина магния в качестве фотосенсибилизатора разложения воды в 3 раза выше, чем у молекул MgФц. в гетерогенной системе, состоящей из фотосенсибилизатора, промежуточного переносчика электрона и катализатора выделения водорода − мелкодисперсной платины.
* Разработан метод характеризации структуры нано−пористых неорганических матриц, синтезированных методом репликации самоорганизующихся органических систем, основанный на определении химических сдвигов в спектрах ЯМР адсорбированных молекул−зондов.
* Показано, что квантовые точки в водном растворе при взаимодействии с противоположно заряженными порфириновыми молекулами соединений образуют ассоциаты, в которых вокруг одной молекулы порфирина может образовываться конгломерат из 6, 7 и более квантовых точек, что приводит к эффективному тушение как люминесценции всех КТ, образующих конгломерат, так и порфириновой молекулы. Экспериментально обнаружено наличие нескольких спектрально различных форм порфирина, находящихся в состоянии ассоциации с КТ. Предложена математическая модель тушения люминесценции КТ и порфириновых молекул в зависимости от соотношения их концентраций.
* Проведено квантовохимическое исследование энергий и интенсивностей электронных Fe- и Co-порфиринов и их отрицательных ионов. Показано, что для исследованных соединений применение метода TDDFT/B3LYP/6-31G позволяет получить результаты, вполне согласующиеся c проведенными ранее расчетами тех же объектов полуэмпирическим методом ZINDO/S-CI с учетом двукратных возбуждений.
* Предложена модель первичных стадий химической эволюции, основанной на обнаружении прочносвязанных стэкинг-агрегатов азотистых оснований нуклеиновых кислот в воде, которые могли играть роль первых генетических матриц.
* Осуществлено моделирование процесса диффузии оксида азота (II) через фосфолипидный бислой, состоящий из распространенных в реальных мембранах фосфолипидов. Построена модель мембраны из 140 молекул фосфатидилхолина (ФХ) и 60 фосфатидилэтаноламина (ФЭА) на основе простейшей ячейки с равномерным распределением липидов в бислое.
* Выполнено компьютерное моделирование системы «уравновешенная сольватированная мембрана – вода – NO» (6590 молекул воды и 15 молекул NO). Показано, что толщина мембраны, площадь участка, приходящаяся на одну молекулу фосфолипида, и ориентация молекул изменяются, что может быть связано с начальными эффектами растворения NO липидной фазе. Получены данные, свидетельствующие о том, что диффузия NO через липидные бислои биологических мембран может быть основным механизмом его проникновения в клетку.
* Методами неэмпирических квантовохимических расчетов и компьютерного моделирования проанализирована структура ранее не охарактеризованной протонированной формы молекул цАМФ (циклический аденозинмонофосфат) и цГМФ (циклический гуанозинмонофосфат), участвующих в регуляции и самоорганизации биомолекулярных систем.
* Выполнены расчеты потенциального барьера вращения азотистого основания относительно гликозидной связи. Установлено существование двух устойчивых конформаций (син и анти) молекул цАМФ и цГМФ, и охарактеризована их геометрия. Показано, что син-конформации на 2.3 ккал/моль более выгодны, чем анти-конформации.. Определена свободная энергия связывания син конформации ионизированной формы цАМФ в В сайте регуляторной субъединицы протеинкиназы. Показано, что в связывание цАМФ вносят вклад 5 водородных связей и одно стэкинг взаимодействие с энергией -5.9 ккал/моль
* Сформулирован новый подход к поиску путей управления пространственной самоорганизацией клеток микроорганизмов посредством внедрения в клетку наночастиц металлов.
* Экспериментальные результаты (SEM, лазерная конфокальная микроскопия, проточный цитометрический анализ) по взаимодействию грибных систем с ультрадисперсными (10-40 нм) частицами меди, серебра и платины позволили определить границы допустимых концентраций наночастиц, места их локализации, изменение морфологических характеристик отдельных грибных клеток. Сделан выбор относительно перспективности дальнейшего использования наночастиц платины в силу их стабильности и магнитных свойств.
* **Степень внедрения –** проводится подготовка специалистов на физическом и биолого-почвенном факультетах СПбГУ.По некоторым результатам поданы заявки на патенты РФ.
* **Рекомендации к внедрению** – использование учебно-методических и разработок для подготовки высококвалифицированных специалистов. Полученные результаты могут являться основой для разработки высоких технологий:
* **Область применения –** вузы РФ, научно-исследовательские организации и предприятия, создающие оборудование для следующих технологий: очистка окружающей среды от стойких органических загрязнений с использованием энергии солнечного излучения; водоочистка – есть патент; создание физических основ для разработки оптоэлектронных устройств нового поколения; изготовление оптических материалов, содержащих полупроводниковые квантово-размерные структуры; получение водородного топлива путем фотокаталитического разложения воды под действием солнечного излучения; создание защитных покрытий с антимикробными свойствами.
* **Экономическая эффективность метода** **или значимость –** использование высококвалифицированного персонала и дорогостоящего оборудования для решения двух государственных задач: развития образования и науки.
* **Прогнозные предложения о развитии объекта исследования.** Разрабатываемые образовательные предметы и темы фундаментальных исследований следует развивать и вводить в практику.