

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ХИМИИ ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИХ ДВО РАН)

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИХ ДВО РАН
акад. РАН _____ В.И. Сергиенко

«___» _____ 2015 г.

ПРОГРАММА КУРСА
«ИЗБРАННЫЕ ГЛАВЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ»

Раздел: ОСНОВЫ ФОТОХИМИИ

Для аспирантов, проходящих обучение по направлению подготовки
04.06.01 - Химические науки

Направленность (профиль) подготовки 02.00.04 физическая

Квалификация (степень) выпускника: **Исследователь. Преподаватель-исследователь**
Форма обучения **очная**

Владивосток 2015 г.

РАЗДЕЛ II. ОСНОВЫ ФОТОХИМИИ

1. Цели и задачи курса

Дисциплина «**Основы фотохимии**» предназначена для обучения аспирантов основам фотохимии, для получения современных знаний об основных законах фотохимии, классификации и характеристиках излучательных и безызлучательных процессов дезактивации электронно-возбужденных состояний, классификации и особенностях фотореакций, освоению экспериментальных методов фотохимии (спектрофотометрия, флуоресценция, фосфоресценция, импульсный фотолиз). Освоение данной дисциплины дает представление о связи молекулярного дизайна, фотохимических и функциональных свойств органических и неорганических материалов для прогнозирования и создания перспективных оптических материалов для лазерной и интегральной оптики, мониторинга окружающей среды, медицины.

2. Требования к уровню усвоения содержания курса

Аспиранты, завершившие изучение данной дисциплины, должны:

- **иметь представление:** о месте фотохимии в системе химических и физических наук и о роли молекулярного дизайна (электронных и структурных факторов) в формировании перспективных оптических свойств функциональных материалов;
- **знать:** основные фотохимические понятия и законы, классификацию и характеристики безызлучательных процессов дезактивации электронно-возбужденных состояний, основные законы фотохимии, классификацию фотореакций, механизмы фотосенсибилизации, экспериментальные методы фотохимии; основные понятия и законы фотохимии нано- и супрамолекулярных структур и современные методы исследования фотохимических свойств таких систем; знать современные приоритетные направления фотохимии для практического использования соединений;
- **уметь:**(1) самостоятельно экспериментально получать спектральные характеристики соединений, рассчитывать синглетные и триплетные уровни молекулярных систем, определять квантовые выходы люминесценции, квантовые выходы фотореакций из кинетических данных и их зависимость от различных условий (способ возбуждения, температура, фазовое состояние); классифицировать типы и механизмы фотореакций;
- 2) исследовать процессы переноса энергии электронного возбуждения; владеть методами анализа связи структуры сложных молекул со свойствами для целенаправленного создания конкретных структур для выбранной задачи,
- (3) оценивать перспективность функциональных свойств соединений по их электронному и геометрическому строению; знать современные приоритетные направления фотохимии для практического использования соединений
- (4) свободно ориентироваться в химии соединений элементов, охваченных данным курсом;

3. Объем дисциплины и виды учебной работы

Изучение дисциплины «Основы фотохимии» аспирантами построено на базе лекций и практических занятий (семинаров).

Курс лекций включает в себя 7 разделов:

1. Предмет и задачи фотохимии
2. Молекулярные системы. Энергетическая диаграмма состояний.
3. Классификация и характеристики излучательных и безызлучательных процессов дезактивации электронно-возбужденных состояний..
4. Основные законы фотохимии. Синглетно-возбужденные и триплетные состояния.
5. Классификация и механизмы фотореакций. Механизмы фотосенсибилизации. Цепные фотореакции..Свет как реагент. Эксплексы, эксимеры, ион-радикальные пары.
- 6.. Металлокомплексные люминофоры. Определение люминофоров. Классификация люминофоров по типу возбуждения. Металлокомплексные соединения: комплексные соединения переходных металлов и редкоземельных элементов.
7. Супрамолекулярная фотохимия. Оптические молекулярные сенсоры.

Для успешного усвоения лекционного курса проводятся семинарские занятия, на которых обсуждаются наиболее важные аспекты прочитанного лекционного материала. К каждому разделу существуют наборы вопросов и задач, над которыми аспирант работает самостоятельно, консультируется с преподавателем и представляет ему результаты.. Практические занятия посвящены освоению экспериментальных методов фотохимии (спектрофотометрия, флуоресценция, фосфоресценция, импульсный фотолиз).

1. Обучение работе на спектрофлуориметре RF 5301 (Shimadzu).
2. Обучение работе на спектрофотометре UV 2501 (Shimadzu).
3. Обучение работе на пикосекундном лазерном спектрофлуориметре FluoTime 200 (PicoQuant).

Содержание курса аналогично курсу, читаемому в МГУ, Центре фотохимии РАН, НГУ и ведущих зарубежных университетах.

4. Система контроля знаний аспиранта

Текущий контроль осуществляется последовательным суммированием результатов двух контрольных работ, каждая из которых оценивается в 50 баллов. Аспиранты, набравшие более 80 баллов, получают оценку отлично и освобождаются от сдачи экзамена.

Итоговый контроль: для контроля усвоения дисциплины предусмотрен экзамен, проводимый в письменной форме и оцениваемый в 100 баллов.

5. Содержание дисциплины.

5.1. Новизна курса. Помимо фундаментальных представлений фотохимии в курс включена информация об классификации и характеристиках излучательных и безызлучательных процессов дезактивации электронно-возбужденных состояний, классификации и особенностях фотореакций, экспериментальных методах фотохимии (спектрофотометрия, флуоресценция, фосфоресценция, импульсный фотолиз), классификации фотореакций, механизмах фотосенсибилизации, основных понятиях и законах фотохимии нано- и супрамолекулярных структур и современных методах исследования фотохимических свойств таких систем; знание о современных приоритетных направлениях фотохимии для практического использования соединений;.

5.2. Тематический план курса (распределение часов)

| № | Наименование разделов | Количество часов | | | | |
|---|--|------------------|----------|------------------------|----------|-------|
| | | Лекции | Семинары | Самостоятельная работа | Контроль | Всего |
| | Предмет и задачи фотохимии | 2 | | | | 2 |
| | Молекулярные системы. Энергетическая диаграмма состояний | 2 | | | | 2 |
| | Классификация и характеристики излучательных и безызлучательных процессов дезактивации электронно-возбужденных состояний.. | 2 | 2 | 2 | | 6 |
| | Основные законы фотохимии. Синглетно-возбужденные и триплетные состояния. | 2 | | 4 | | 6 |
| | Классификация и механизмы фотореакций. Механизмы фотосенсибилизации. Цепные фотореакции..Свет как реагент. Эксиплексы, эксимеры, ион-радикальные пары. | 2 | 4 | 2 | | 8 |
| | Металлокомплексные люминофоры. Определение люминофоров. Классификация люминофоров по типу возбуждения. Металлокомплексные соединения: комплексные соединения переходных металлов и редкоземельных элементов. | 2 | 2 | | | 4 |
| | Супрамолекулярная фотохимия. Оптические молекулярные сенсоры. | 2 | | | | 2 |

| | | | | | | |
|----|--|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | Обучение работе на спектрофлуориметре RF 5301 (Shimadzu). | 2 | 4 | 4 | | 10 |
| | Обучение работе на спектрофотометре UV 2501 (Shimadzu) | 2 | 2 | 6 | | 10 |
| 10 | Обучение работе на пикосекундном лазерном спектрофлуориметре FluoTime 200 (PicoQuant). | | 4 | 6 | 12 | 22 |
| | Итого по курсу | 18 | 18 | 24 | 12 | 72 |

Содержание курса аналогично курсу, читаемому в МГУ, НГУ и ведущих зарубежных университетах.

5.3. Содержание разделов

Предмет и задачи фотохимии

Исторический экскурс: основные вехи развития фотохимии; выдающиеся ученые в области фотохимии. Предмет и задачи фотохимии. Взаимоотношение фотохимии и смежных наук.

Молекулярные системы. Энергетическая диаграмма состояний

Поглощение света. Образование электронно-возбужденных состояний. Волновые и корпускулярные свойства света. Поглощение и пропускание. Закон Бугера-Ламберта-Беера. Интенсивность поглощенного света. Молекулярные орбитали и их классификация. Спектр поглощения. Образование электронно-возбужденных состояний. Синглетные и триплетные состояния. Энергетическая диаграмма состояний.

Классификация и характеристики излучательных и безызлучательных процессов дезактивации электронно-возбужденных состояний.

Процессы потери энергии электронно-возбужденных состояний. Классификация и характеристики излучательных процессов дезактивации электронно-возбужденных состояний. Классификация и характеристики безызлучательных процессов дезактивации электронно-возбужденных состояний. Спин-орбитальное взаимодействие и эффект тяжелого атома. Индуктивно-резонансный и обменно-резонансный перенос энергии. Скорость дезактивации электронно-возбужденных состояний. Кинетика тушения электронно-возбужденных состояний. Уравнение Штерна-Фольмера.

Основные законы фотохимии. Синглетно-возбужденные и триплетные состояния.

Особенности фотореакций. Законы фотохимии. Свойства молекул, изменяющиеся при возбуждении. Потенциал ионизации и сродство к электрону. Кислотно-основные свойства молекул. Реакционная способность молекул в возбужденном состоянии. Синглетно-возбужденные и триплетные состояния. Влияние среды на направление протекания реакции.

Сольватация. Реакция с растворителем. Кинетика фотопроцессов. Квантовый выход фотохимических реакций. Квантовый выход последовательных и параллельных фотореакций. Скорость фотохимических реакций. Нахождение квантового выхода фотореакций из кинетических данных. Порядок фотохимических реакций..

Классификация и механизмы фотореакций. Механизмы фотосенсибилизации. Цепные фотореакции..Свет как реагент. Эксплексы, эксимеры, ион-радикальные пары.

Классификация фотореакций. Адиабатические и диабатические реакции. Одно- и двухквантовые фотореакции. Фотосенсибилизированные реакции. Механизмы фотосенсибилизации. Цепные фотореакции. Установление механизмов фотохимических реакций. Промежуточные продукты. Конкуренентное тушение электронно-возбужденных состояний. Сенсибилизированное заселение триплетных уровней (триплет-триплетный перенос энергии). Зависимость скорости фотореакций от интенсивности света. Свет как реагент. Эксплексы, эксимеры, ион-радикальные пары. Реакция фотодиссоциации. Прочность химической связи. Энергия диссоциации. Модели фотодиссоциации. Гомолитический и гетеролитический механизмы фотодиссоциации. Роль сольватации. Двухквантовый механизм фотодиссоциации.

Металлокомплексные люминофоры. Определение люминофоров. Классификация люминофоров по типу возбуждения. Металлокомплексные соединения: комплексные соединения переходных металлов и редкоземельных элементов.

Металлокомплексные люминофоры. Определение люминофоров. Классификация люминофоров по типу возбуждения. Металлокомплексные соединения: комплексные соединения переходных металлов и редкоземельных элементов. Координационные соединения с полимерными лигандами и координационные полимеры. Координационные дендримеры. Координационные соединения металлов с макроциклическими лигандами (металлопорфирины, металлофталоцианины). Фотохимия супрамолекулярных систем на основе металлокомплексных люминофоров. Применение металлокомплексных люминофоров в нанотехнологии (органические светоизлучающие диоды, фотовольтаические устройства). Сенсоры на основе металлокомплексных люминофоров. Перенос энергии в металлокомплексных дендримерах (антенный эффект). Перенос энергии в разнометальном дендримере.

Супрамолекулярная фотохимия. Оптические молекулярные сенсоры

От молекулярной к супрамолекулярной химии. Понятия и язык супрамолекулярной химии. Молекулярное распознавание. Распознавание, комплементарность. Молекулярные рецепторы - принципы дизайна. Сферическое распознавание - криптаты ионов металлов. Тетраэдрическое распознавание макротрициклическими криптандами. Распознавание ионов аммония и родственных ему субстратов. Связывание и распознавание нейтральных молекул. Координационная химия анионов и распознавание анионных субстратов. Фотоуправляемые рецепторы на основе краун-эфиров. Молекулярные трубки. Реакции циклоприсоединения с участием ротаксановых комплексов. Молекулярные машины на основе кавитандов,

механическое перемещение. Фотоуправляемые машины (молекулярные челноки, молекулярные логические ворота)

Основная дитература

1. Н. Турро. Молекулярная фотохимия. М.: "Мир", 1967.-328 с.
2. Калверт Дж, Питтс Дж. Фотохимия. М.: Мир, 1968. - 523 с.
3. Эмануэль Н.М., Кузьмин М.Г. Экспериментальные методы химической кинетики. М.: МГУ.- 384 с.
4. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Люминесценция и ее измерения. Молекулярная люминесценция. М.: МГУ. - 1989. – 272 с.
5. Уэйн. Р. Основы и применения фотохимии. М. Мир.1991.- 304 с.
6. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. - М.: Мир, 1986. - 496 с.

Дополнительная литература

1. Барлтроп Дж., Койл Дж. Возбужденные состояния в органической химии. М.: Мир, 1978.
2. Введение в фотохимию органических соединений / Под ред. Г.О. Беккера. Л.: Химия, 1976.
3. Крюков А. И., Шерстюк В. П., Дилунг И. И. Фотоперенос электрона и его прикладные аспекты. - Киев: Наукова думка, 1982.
4. Сид Дж. В., Этвуд Дж. Л. Супрамолекулярная химия. Т.1, 2.- М.: Академкнига, 2007.

Программу разработал
д.х.н.

А.Г. Мирочник