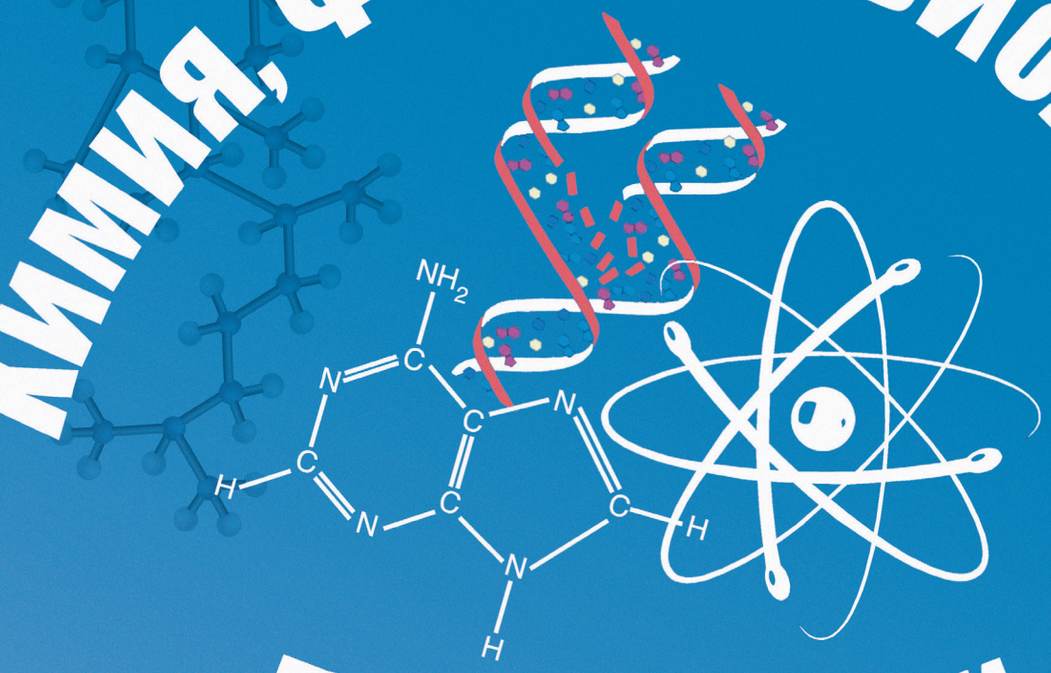
VIII ВСЕРОССИЙСКАЯ НАУЧНАЯ МОЛОДЕЖНАЯ ШКОЛА-КОНФЕРЕНЦИЯ

Химия, физика, биология: пути интеграции



Сборник тезисов докладов

УДК 50(063)

ББК 2я431

ISBN 978-5-4465-2744-1

Сборник тезисов докладов VIII Всероссийской научной молодежной школы-конференции «Химия, физика, биология: пути интеграции». 22–24 апреля 2020 года. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН), Москва, Россия.

ISBN 978-5-4465-2744-1

© СМУ ФИЦ ХФ РАН, 2020.

VIII Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия, физика, биология: пути интеграции» организована Советом молодых ученых ФИЦ ХФ РАН.

Основная цель конференции – развитие взаимодействия между научными коллективами ФИЦ ХФ РАН и другими научно-исследовательскими организациями, ВУЗами Росси.

Основной задачей конференции является поиск междисциплинарных проблем и возможностей их решения путем проведения совместных исследований.

В 2020 году основу научной программы составили устные доклады молодых ученых, аспирантов и студентов по следующим направлениям:

1. Новые материалы: технологии создания и методы исследования;
2. Компьютерное моделирование и теория наносистем;
3. Химическая кинетика и каталитические процессы;
4. Биохимия, биофизика и биотехнология;
5. Химическая безопасность и экология.

Конференция проводилась в заочном формате Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Федеральным исследовательским центром химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН).

Композиты на основе БНКС-40АМН и ТЭП взамен смесей каучука с ПВХ: сравнение физико-химических свойств

Ахметов С.Н., Мясоедова В.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

Изучение физико-химических свойств композитов на основе смесей бутадиен-акрилонитрильных каучуков с содержанием НАК-звеньев, равным 18, 28 (26) и 40 % масс. и термоэластопластов актуально как в научном, так и в практическом плане.

Цель настоящей работы – изучение влияния природы полимеров и состава смесей на физико-химические свойства композитов на основе смесей БНКС-40АМН и сополимера стирол-этилен-бутилен-стирола (SEBS), сравнение физико-химических свойств смесей БНКС-40 АМН и поливинилхлорида (ПВХ) для дальнейшей замены ПВХ на сополимер SEBS.

В работе были использованы материалы отечественного производства: БНКС-40АМН, сополимер стирол-этилен-бутилен-стирола (ТЭП) и композиты на основе их смесей.

В докладе представлены результаты идентификации: ИК-спектры БНКС-40АМН и -28АМН, ТЭП, а также ТГА- и ДСК-кривые исследованных компонентов: БНКС-40АМН и ТЭП (сополимера стирол-этилен-бутилен-стирола). Проведено комплексное физико-химическое исследование методами ИК-спектроскопии, термогравиметрического анализа (ТГА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термомеханического анализа (ТМА) композитов на основе смесей БНКС-40АМН и 5, 10, 15, 20 % масс. сополимера стирол-этилен-бутилен-стирола.

Проведено сравнение полученных нами экспериментально методом ТГА кривых потери массы БНКС-40АМН, ТЭП, а также смесей БНКС-40АМН с ТЭП и литературных данных по термическому разложению ПВХ и смесей каучука с ПВХ. Обнаружено выделение нежелательных хлорсодержащих летучих продуктов в результате термического разложения смесей каучука с ПВХ.

Подтверждено, что для ИК-спектров БНКС с различным содержанием НАК-звеньев характеристическая полоса поглощения валентных колебаний связи атомов нитрильной группы соответствует 2236 см-1, а коэффициент поглощения этого пика коррелирует с содержанием акрилонитрила в каучуках. Обнаружено, что для изученного ТЭП начало потери массы находится в области 210-230 град.С. Установлено, что введение в БНКС-40АМН добавок ТЭП в изученной области составов смесей (до 20% масс.) не снижает термоустойчивости каучука в смесевом композите: начало потери массы относится к диапазону температур близ 400 град.С.

Фотофизические свойства модифицированного хромофора зеленого флуоресцентного белка в присутствии тонких перфорированных слоев серебра

Аслоповский В.Р.[1], Шахов А.М. [2], Астафьев А.А.[2], Боченков В.Е.[1]

[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[2] *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия*

Свойства плазмонных наноструктур могут быть использованы для таких целей, как фокусирование света в субдифракционном объеме, изменение длины волны и поляризации света и др., что находит применение, в частности, в биосенсорике и нанофотонике. Гибридные системы, включающие в себя металлическую наноструктуру и молекулы органического флуоресцентного красителя, представляют особый интерес. Плазмонная структура в таких системах может выполнять роль антенны, увеличивающей сечение светопоглощения, квантовый выход и интенсивность флуоресценции. При наличии сильного взаимодействия возможно образование гибридных плазмон-экситонных состояний с энергией, отличной от энергий отдельных частей системы, что приводит к расщеплению пика поглощения.

В настоящей работе исследована система, состоящая из тонкой серебряной пленки с отверстиями диаметром 120 нм и модифицированного хромофора зеленого флуоресцентного белка NEt2-BDI-BF2 с внутримолекулярным переносом заряда при возбуждении (рис. 1). Наноструктуры получены методом коллоидной литографии; положение полосы плазмонного резонанса изменяли варьированием толщины металлической пленки. Хромофор, диспергированный в растворе полиметилметакрилата (ПММА), нанесен на поверхность металлической пленки методом центрифугирования.

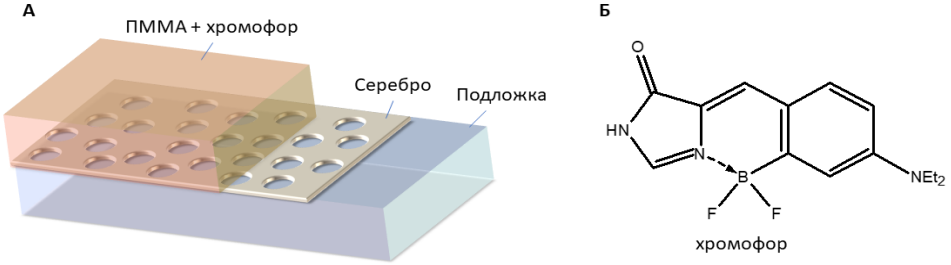


Рис. 1. Схема гибридной наноструктуры (А) и структурная формула хромофора (Б).

Исследованы спектры поглощения и флуоресценции красителя в пленках ПММА, нанесенных на серебряную наноструктуру и стеклянную подложку. С помощью метода времякоррелированного счета одиночных фотонов с пикосекундным разрешением рассчитаны времена жизни возбужденных состояний. Установлено, что в спектрах поглощения после нанесения хромофора пик, отвечающий полосе плазмонного резонанса (500-600 нм, в зависимости от толщины серебряной пленки), расщепляется на 2 пика (450 и 600-700 нм соответственно), что указывает на наличие сильного плазмон-экситонного взаимодействия. Также предложен механизм усиления флуоресценции в данной системе и установлены факторы, влияющие на величину расщепления в оптических спектрах.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 17-13-01276.

Методы повышения гидрофильности поверхности D,L-полилактида и полилактогликолида для тканеинженерных конструкций

Дунаев А.Г., Мариянац А.О., Сячина М.А., Трифанова Е.М., Попов В.К.

Институт фотонных технологий (ИФТ), ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия

Одним из основных направлений развития современной регенеративной медицины является формирование тканеинженерных конструкций (ТИК) на основе трехмерных матриксов (или скаффолдов), предназначенных для замещения утраченных или поврежденных/дефектных участков живых тканей организма человека и животных.

В качестве материала для изготовления таких матриксов сегодня, как правило, используются биорезорбируемые (постепенно растворяющиеся в физиологических средах) полимеры. К таким полимерам относятся алифатические полиэфиры, они имеют достаточно высокую механическую прочность, стабильность и контролируемость их химического и структурного состава. Несмотря на все вышеперечисленные достоинства этих полимеров, они обладают исходно высокой гидрофобностью, что препятствует эффективной клеточной адгезии к поверхности изготовленных из них матриксов и активной пролиферации клеток в их объем.

В работе проведено исследование процессов гидрофилизации исходно гидрофобных поверхностей монолитных дисков из D,L-полилактида и полилактогликолида, с целью разработки наиболее эффективного метода формирования на их основе ТИК с повышенной исходной гидрофильностью. Обработка поверхности исследуемых образцов осуществлялась: 1) методом направленной гидролитической модификации поверхности; 2) с помощью плазмы диэлектрического разряда; 3) методом осаждения на поверхность биосовместимых гидрофильных соединений (БГС); 4) методом предварительного внедрения в материал диска БГС с последующей гидролитической модификацией его поверхности. В качестве БГС в экспериментах использовались альгинат натрия, мальтодекстрин и гиалуроновая кислота.

В результате проведенных экспериментальных исследований различных процессов гидрофилизации исходно гидрофобных поверхностей алифатических полиэфиров показано, что наиболее эффективным методом повышения гидрофильности поверхности монолитных дисков на основе аморфных алифатических полиэфиров (полилактидов и полилактоглидов) является предварительная подготовка их исходных порошковых смесей с альгинатом натрия, формирование из этих смесей методом литьевого прессования образцов требуемой геометрии с последующей гидролитической модификацией их поверхностей дистиллированной водой. Полученные результаты дают возможность формирования матриксов на основе алифатических полиэфиров с повышенной исходной гидрофильностью, что позволит увеличить эффективность клеточной адгезии к поверхности этих матриксов и активность пролиферации клеток в их объем.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

Механизм и кинетика тушения флуоресценции модифицированного *мета*-хромофора зеленого флуоресцентного белка

Фархутдинова Д.А., Боченкова А.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Выделение зеленого флуоресцентного белка (GFP) из медузы *Aequorea Victoria* и его последующее использование в качестве генетически кодируемой метки вызвали всплеск научного интереса к флуоресцентным белкам и возможностям их применения. Низкая токсичность, относительная простота использования и возможность адресного мечения внутри живой клетки сделали флуоресцентные белки незаменимым инструментом визуализации биологических процессов. В изолированном хромофоре GFP флуоресценция конкурирует с безызлучательным каналом релаксации, связанным с фотоизомеризацией хромофора. Для модификации GFP-хромофора с CF_3-заместителем в *мета*-положении (рис. 1) экспериментально наблюдается неожиданно большой квантовый выход, несмотря на то, что внутримолекулярное вращение не осложнено введением дополнительных групп. Целью данной работы является исследование механизма и кинетики тушения флуоресценции CF_3-модификации хромофора зеленого флуоресцентного белка методами квантовой химии высокого уровня точности.

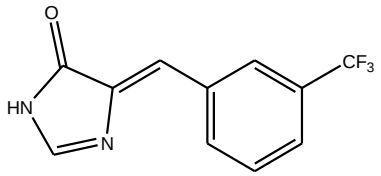


Рис. 1. Исследуемая модификация GFP хромофора

Равновесные геометрические конфигурации хромофора в газовой фазе в основном и возбужденных электронных состояниях, а также энергии вертикальных переходов в спектрах поглощения и флуоресценции рассчитывались с помощью многоконфигурационной квазивырожденной теории возмущений XMCQDPT2. Расчет энергетического спектра и анализ характера низколежащих электронно-возбужденных состояний свидетельствуют о наличии оптически разрешенного возбужденного состояния с внутримолекулярным переносом заряда. Найдена геометрия конического пересечения основного и возбужденного состояний, а также проведен анализ топографии поверхностей потенциальной энергии вблизи пересечения. Показано, то в случае модифицированного GFP хромофора коническое пересечение лежит выше минимума на поверхности потенциальной энергии возбужденного состояния, что объясняет увеличенное (сотни фемтосекунд) время жизни флуоресценции. Из анализа энергетического профиля пути реакции было получено значение барьера вращения по двойной связи мостикового фрагмента и проведена оценка времени жизни возбужденного состояния, хорошо согласующаяся с экспериментальными данными. Предложен механизм безызлучательной релаксации исследуемого хромофора через коническое пересечение, связанный с фотоизомеризацией и приводящий к тушению флуоресценции.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №17-00-00402 КОМФИ) с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова, а также вычислительного кластера лаборатории квантовой фотодинамики, закупленного согласно Программе развития МГУ имени М.В. Ломоносова.

Оптимизация процесса электроформования нетканого волокнистого материала на основе полигидроксибутирата

Кучеренко Е. Л.[1], Староверова О. В.[1], Ольхов А. А.[1,2,3], Иорданский А. Л.[1]

[1] ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
[2] РЭУ им. Г. В. Плеханова, Москва, Россия
[3] ИБХФ РАН им. Н.М. Эммануэля, Москва, Россия

Большое число факторов, ответственных за различные стадии электроформования (ЭФ), ставит перед исследователями и технологами задачу выявления среди них наиболее значимых характеристик, изменение которых в наибольшей степени сказывается на структуре, морфологии, пористости и геометрии волокна. Нами было изучено влияние задаваемых технологических параметров, а именно, электропроводности и вязкости на процесс ЭФ бинарного раствора ПГБ в хлороформе (ХФМ). Например, для избавления от неоднородности диаметра волокна и его утолщений, представляющих собой эллипсоподобные структуры, путем увеличения электропроводности в полимерный раствор вводили соль тетрабутиламмоний йодида (ТБАИ) (рис.1).

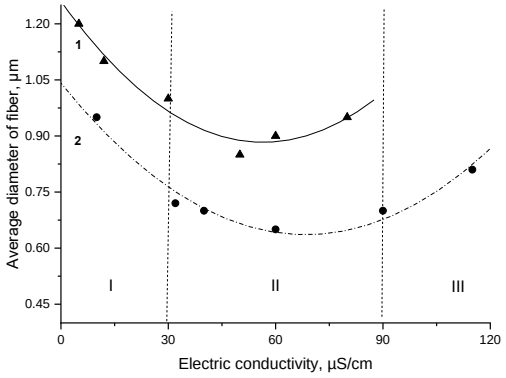


Рис. 1. Зависимость среднестатистического диаметра ультратонких волокон от электропроводности формовочного раствора ПГБ-хлороформ-электролит (ТБАИ) в присутствии МК: 1 – 3.2 % и 2 – 5.3%.

Характеристики полимерного раствора в значительной степени определяют геометрию и морфологию ультратонких волокон ПГБ, полученных методом ЭФ. Переход от капле-подобного продукта к фибриллярным структурам зависит от таких важных свойств формовочного раствора как электропроводность и вязкость. Для получения цилиндрических волокон в раствор ПГБ в хлороформе вводили ряд модифицирующих низкомолекулярных добавок, таких как ТБАИ и МК, увеличивающих электропроводность системы. Кроме того, возрастание вязкости растворов путем увеличения концентрации и/или ММ полимера также приводит к улучшению однородности волокон по толщине и влияет на диаметр и ширину распределения ультратонких волокон по диаметру. Модификация растворов ионогенным электролитом (ТБАИ) и гидролитическим агентом (МК) снижает исходную ММ полимера и приводит к возрастанию вязкости системы как отклик на гиролитический процесс. Полученные волокна могут найти свое применение в биомедицине.

Исследование выполнено в рамках тем государственных заданий № АААА-А18-118020890097-1 и № АААА-А17-117040610309-0, а также при финансовой поддержке РЭУ им. Г. В. Плеханова.

Природа реакционноспособных и нереакционноспособных состояний в фотоцикле бактериальных родопсинов

Кусочек П.А., Боченкова А.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Бактериальные родопсины – фотосенсорные белки, в которых хромофорной группой является протонированное основание Шиффа ретиналя (PSBR). Фотоцикл этих белков инициируется поглощением фотона видимого света, приводящего к изомеризации хромофора из полностью *транс* в 13-*цис* изомер. Первичная фотохимическая реакция характеризуется сверхбыстрыми временам протекания – несколько сотен фемтосекунд. Однако экспериментальные данные свидетельствуют о наличии многоэкспоненциальной кинетики релаксации возбужденного состояния в бактериальных родопсинах, при этом медленные компоненты отвечают нереакционноспособным состояниям, не приводящим к изомеризации хромофорной группы. Целью данной работы является установление природы нереакционноспособных состояний в фотоцикле бактериальных родопсинов с помощью современных методов молекулярного моделирования.

В данной работе исследована структурная гетерогенность ретиналь-связывающего кармана в недавно открытых белках KR2 и ESR (PDB ID 6REW, 3X3C, 4HYJ) и проведен анализ вибронной структуры их электронно-колебательных спектров. Конформационная подвижность аминокислотных остатков активных центров исследована с помощью молекулярно-динамического моделирования в NPT ансамбле при 300 К с использованием параметров силового поля CHARMM. Оптимизация геометрических параметров различных структур проводилась комбинированным методом КМ/ММ в варианте механического внедрения с использованием гибридного функционала PBE0/(aug)-cc-pVDZ и силового поля AMBER. Энергии вертикальных переходов рассчитывались с помощью многоконфигурационной квазивырожденной теории возмущений в варианте XMCQDPT2/CASSCF(12,12)/(aug)-cc-pVDZ. Показано, что существует несколько различных структур активных центров родопсинов KR2 и ESR, которые характеризуются близкими вертикальными энергиями переходов и являются оптически неразличимыми, несмотря на структурные отличия в окружении хромофорной группы PSBR. Этот результат позволяет объяснить образование «нереакционноспособных» состояний в фотоцикле родопсинов и многоэкспоненциальную кинетику релаксации возбужденных состояний.

Рассчитанные электронно-колебательные спектры реакционноспособных форм активных центров белков хорошо согласуются с экспериментальными данными. Установлено, что наиболее активной при фотовозбуждении является мода, в значительной степени локализованная на валентных колебаниях связи C_{13}-C_{14}. При расчете электронно-колебательных спектров изолированного хромофора PSBR аналогичной активной колебательной моды обнаружено не было. Это позволяет объяснить специфичность реакции фотоизомеризации в бактериальных родопсинах, в которых изомеризация *транс* ретиналя приводит к образованию 13-*цис* изомера, тогда как в газовой фазе наиболее предпочтительной реакцией является изомеризация по связи C_{11}-C_{12}. Таким образом, полученный результат свидетельствует о существенном влиянии белкового окружения на эффективность протекания первичной фотохимической реакции в активных центрах реакционноспособных форм бактериальных родопсинов.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ, а также вычислительного кластера лаборатории квантовой фотодинамики, закупленного согласно программе развития МГУ имени М.В. Ломоносова. Работа поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований (грант №19-33-90254 Аспиранты).

Сверхмягкие самоорганизующиеся адаптивные сетки

В. С. Молчанов, А. Л. Квятковский, А.В. Шибаев, О. Е. Филиппова

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Многокомпонентные наноструктурированные сетки на основе полимеров, мицелл поверхностно-активного вещества (ПАВ) и наночастиц, самоорганизующихся в водной среде, привлекают внимание исследователей как адаптивные или умные системы, способные к перестроению структуры и изменению свойств под воздействием внешних факторов или небольших изменений состава системы. Механизм изменения структуры обычно реализуется через влияние на физические взаимодействия: гидрофобные, электростатические, магнитные и т.д. Этим объясняется и полная обратимость процессов перестроения наноструктур.

Полуразбавленные растворы полимеров и червеобразных мицелл ПАВ обладают вязкоупругими свойствами за счет образования сверхмягкой трехмерной сетки переплетенных цепей. Такие водные системы обладают упругими свойствами подобно полимерным гелям и высокой вязкостью на 4-7 порядков выше вязкости воды. При этом длина и форма червеобразных мицелл ПАВ могут меняться при изменении состава раствора, например, при добавлении соли, так как в отличие от полимерных цепей молекулы в мицеллах связаны относительно слабыми гидрофобными взаимодействиями. Благодаря такой высокой адаптивности мицеллярной структуры вязкоупругие свойства растворов варьируют путем добавления полимеров, углеводородов и наночастиц.

При добавлении углеводородов происходит разрушение сетки и резкий переход к низковязкой ньютоновской жидкости за счет образования капель микроэмульсии вместо червеобразных мицелл. Такая восприимчивость мицелл к добавлению углеводородов оказалась практически важной, и стала основой для применения систем как умных загустителей в технологиях интенсификации добычи нефти.

Для создания вязкоупругих растворов, обладающих преимуществами полимерных и мицеллярных цепей, были разработаны совместные сети и гибридные цепи. При создании совместных систем двух типов цепей главным препятствием было то, что сильное электростатическое или гидрофобное взаимодействия между полимером и червеобразными мицеллами приводило к разрушению последних. Задача была решена при помощи двух подходов: использованию гидрофобно модифицированных водорастворимых полимеров, которые встраивались в мицеллы только боковыми группами, и использование водонерастворимых линейных полимеров, которые были локализованы в области близкой к опушке мицелл и не разрушали их, но способствовали их упрочнению.

Обнаружено, что наночастицы, широко используемые для модификации полимерных систем, могут быть использованы и для изменения свойств сверхмягких сеток червеобразных мицелл ПАВ. Было показано, что червеобразные мицеллы прикрепляются торцевыми частями к слою ПАВ, на поверхности частиц, что является выгодным, так как уменьшается количество энергетически невыгодных торцевых частей мицелл. Таким образом наночастицы работают как мультифункциональные физические сшивки в сетке. В результате усиливаются вязкоупругие свойства растворов на порядки, в первую очередь, время релаксации и вязкость. Было обнаружено, что данная модель взаимодействия реализуется в нескольких системах: для субмикронных и наночастиц магнетита, для наночастиц глины монтмориллонита и бентонита платинчатой формы и галлуазита в форме нанотрубок. Эффекты сильно зависят от состава комплексной системы и зависят от размера частиц, адсорбции ПАВ на наночастицы, заряда мицелл, состава мицелл, их гибкости и степени разветвленности.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №19-73-20133).

Окислительный крекинг углеродных компонентов нефтезаводских газов

Райдак С.И.[1,2], Комаров И.К. [1,2]

[1]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*Институт проблем химической физики им. РАН, Черноголовка, Россия*

На предприятиях при переработке нефти образуется большое количество нефтезаводских газов (НЗГ), которые в основном не используются, а лишь сжигаются на факелах. В ИПХФ РАН разрабатывается способ окислительного крекинга НЗГ в этилен, водород и монооксид углерода, которые далее могут направляться на гидроформилирование с получением ценных нефтехимических продуктов (пропаналь, пропионовые спирты и т.д). Схема процесса представлена на рисунке.

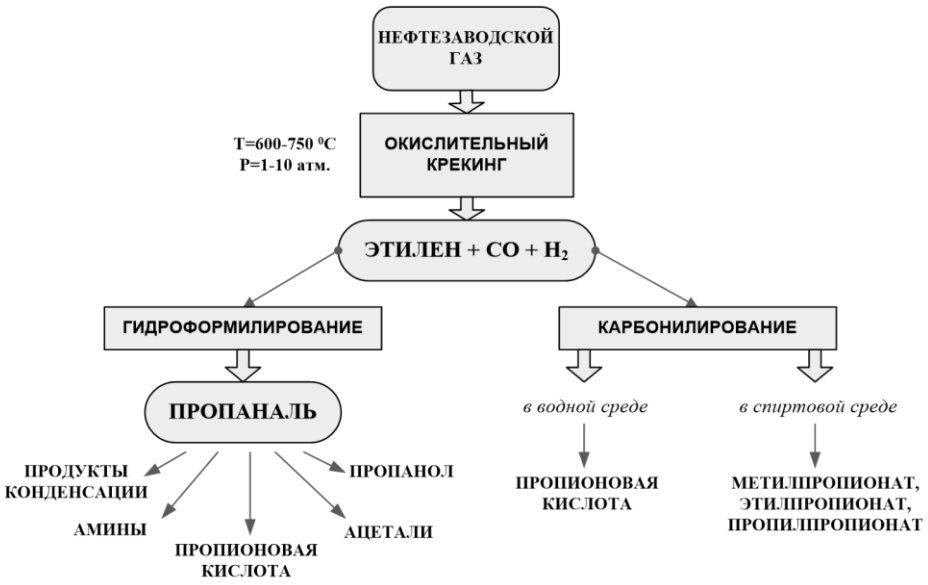


Рис. 1. Способы переработки нефтезаводского газа в кислородсодержащие продукты

Однако НЗГ, помимо углеводородов, также содержат большое количество водорода, который в условиях окислительного крекинга не может рассматриваться как инертный компонент. Поэтому целью работы являлось изучение влияния водорода на окислительный крекинг легких алканов.

Исследования проводились при температурах 500-750 °C, атмосферном давлении и времени пребывания реагентов в изотермической части реактора 0,5-4,0 с. Было установлено, что малые добавки водорода слабо влияют на окислительный крекинг легких алканов. При увеличении концентрации водорода происходит рост вклада реакции окисления алкана, а начало конверсии реагентов смещается в область с более низкими температурами. Таким образом, можно заключить, что водород увеличивает скорость протекания термических и окислительных процессов при низкотемпературном оксикрекинге легких алканов, однако при повышении температуры его влияние на процесс снижается.

Электроспиннинг коллагеновых матриксов и их стабилизация с помощью химических сшивающий агентов

Трифанова Е.М.[1], Бухарова Т.Б.[4], Савельев А.Г.[1,3], Сочилина А.В.[1,2], Сячина М.А.[1,4], Хайдуков Е.В.[1,3], Попов В.К.[1]

[1]ИФТ ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия
[2]ИБХ РАН, Москва, Россия
[3]ФГАОУ ВО Первый МГМУ им. И.М. Сеченова Минздрава России, Москва, Россия
[4]ФГБНУ «Медико-генетический научный центр имени академика Н.П. Бочкова», Москва, Россия

В тканевой инженерии активно используют полимер биологического происхождения коллаген. Из него методом электроспиннинга можно сформировать структуру, имитирующую межклеточный матрикс, однако из-за недостаточной механической прочности такие матриксы в водном растворе теряют свою структурную устойчивость и разрушаются. Для предотвращения подобных морфологических изменений их необходимо стабилизировать при помощи различных сшивающих агентов.

Целями настоящей работы являются стабилизация коллагеновых матриксов, изготовленных методом электроспиннинга, и исследование их биохимических свойств. Выбраны следующие сшивающие агенты: эпихлоргидрин (ЭПХ), диглицидиловый эфир 1,4-бутандиола (ДГЭБ), диглицидиловый эфир глицерина (ДГЭГ); и катализаторы: триэтиламин и тетраэтиламмония бромид. Из исходной композиции коллагена в гексафторизопропаноле методом электроспиннинга формировали матриксы и выдерживали их в изопропаноле в течение нескольких суток. Мы применили два способа сшивания. В первом способе сшивающий агент и катализаторы добавляли в исходную композицию. Этот способ наиболее эффективен для образцов, в которых процентное соотношение сшивающего агента к коллагену больше 10% по массе. Выбранные катализаторы не влияли на процесс сшивания. Во втором способе сшивающий агент добавляли в раствор, в котором образец выдерживали для стабилизации. С помощью сканирующей электронной микроскопии показано: образцы, выдержанные в растворе с ДГЭГ, потеряли свою структуру, образцы, выдержанные в растворе с ЭПХ и ДГЭБ, сохранили ее. Наиболее эффективной была комбинация этих способов: все образцы сохранили структуру даже после выдерживания в воде в течение 1 суток.

Для клеточных испытаний выбраны образцы с 0,5% ДГЭБ по массе в исходной композиции, которые выдерживали в растворе с 15% ДГЭБ в течение 7 суток. Для определения цитотоксического действия исследуемых материалов использовали колориметрический метод с применением МТТ. В результате исследования метаболической активности клеток было установлено, что в лунках с коллагеновыми матриксами после 7 суток наблюдалось статистически значимое отличие от контроля количества живых клеток. Вероятной причиной такого различия является цитотоксический эффект сшивающего агента ДГЭБ, высвобождающийся по мере деградации материала. Для изучения адгезионных свойств на поверхности матриксов нанесли культуру ММСК, предварительно меченных витальным флюоресцентным красителем PKH-26. На исследованных образцах наблюдались в течение 11 суток прикрепленные клетки, имеющие характерную веретеновидную форму.

Таким образом, исследован ряд сшивающих агентов для стабилизации коллагеновых матриксов, изготовленных методом электроспиннинга. Изучены цитотоксичность и адгезионные свойства матриксов, стабилизированных при помощи сшивающего агента ДГЭБ, для их дальнейшего использования в тканевой инженерии.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН и РФФИ в рамках научного проекта №18-29-01021_мк в части разработки коллагеновых матриксов.

Исследование деформационного поведения электропроводности полимерных композитных материалов с различной структурой

Куркин Т.С. [1], Лебедев О.В. [1,2,3], Трофимов А.С. [3]

[1]Институт синтетических полимерных материалов, Москва, Россия
[2]Московский физико-технический институт (государственный университет, Долгопрудный, Россия
[3]Department of Mechanical Engineering, Polytechnique Montreal, Canada

На сегодняшний день особый научно-прикладной интерес представляет возможность коррелировать электрофизические характеристики полимерного композитного материала, наполненного электропроводящими наночастицами различного вида и в различных количествах, и величину приложенной к материалу деформации, учитывая также пространственное распределение наполнителя в полимерной матрице. Для достижения указанной цели авторский коллектив ранее исследовал деформационное поведение композитов на основе коммерчески доступного полипропилена (ПП), наполненного углеродными наночастицами различного типа – техническим углеродом (ТУ) и многостенными углеродными нанотрубками (МСУНТ).Композиты были получены широко применяемым методом переработки термопластичных полимеров – методом смешения в расплаве – без дополнительных стадий диспергирования компонентов (гранулы ПП и порошки наполнителя). Вследствие этого, наполнитель присутствовал в композитном материале в высокоагломерированном состоянии. Таким образом, для дальнейшего использования полученных экспериментальных данных и данных численного моделирования, необходимо было оценить вклад степени агломерации наночастиц в деформационное поведение электропроводности композитов на основе ПП.

Для решения поставленной задачи были получены лабораторные партий образцов с максимального однородным (без присутствия агломератов) распределением углеродных наночастиц различной формы в ПП матрице. Полученные несколькими разными методами смешения образцы композитов, наполненных ТУ и МСУНТ, были охарактеризованы различными экспериментальными методами (оптическая и электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ) с целью выявления структурно-функциональных зависимостей между степенью дисперсности частиц ТУ и МСУНТ, используя для сравнения данные, полученные для композитов высокой степенью агрегации. Для каждой серии образцов также были проведены исследования изменения электропроводности в ходе их одноосной деформации. Новые данные были сопоставлены с предыдущими результатами, что позволило определить влияние агломерации на деформационный отклик электропроводящих свойств композитных материалов, что в свою очередь должно лечь в основу будущей аналитической модели, учитывающей также степень агломерации наночастиц.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00688

Адсорбция кислорода на дефектной поверхности In_2O_3(011)

Курмангалеев К.С.[1], Михайлова Т.Ю.[2]

[1] *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия*
[2]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, РАН, Москва, Россия*

В этой работе исследована поверхность (011) оксида индия. Расчеты основаны на теории функционала плотности с использованием базиса плоских волн и выполнены с использованием кода самосогласованного расчета, встроенного в пакет Quantum Espresso. Поверхность In_2O_3(011) моделировалась посредством суперячейки с размерами 10.1171 $\dot{A}$ ×14.3077 $\dot{A}$ × 25.9428 $\dot{A}$. Суперячейка состоит из 32 катионов индия и 48 анионов кислорода, составляющих четыре чередующихся слоя. Вводился вакуумный промежуток порядка 12$\dot{A}$. Энергия обрезки плоских волн составляла 680 эВ. Использовалась схема Монкхорста-Пака с сеткой размерностью 6×6×1.

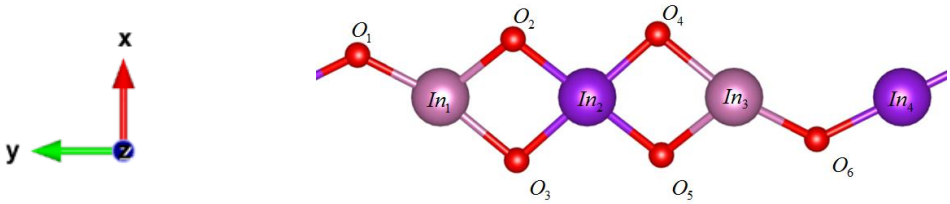


Рис. 1. Элементарная повторяющаяся цепочка верхнего слоя In_2O_3 (011)-b

Было показано, что ни атом, ни молекула кислорода не проявляют адсорбционной активности по отношению к бездефектной поверхности. Напротив, наличие поверхностного дефекта (вакансии типа O_4) способствует адсорбции и атомарного, и молекулярного кислорода. Мы исследовали три типа вакансий с различным зарядом. Уменьшающееся значение энергии адсорбции атома кислорода с величиной заряда кислородной вакансии O_4 можно объяснить тем, что нейтральная вакансия на поверхности кристалла образует две локальные свободные валентности, которые в силу кулоновского отталкивания, никогда не встретятся. Тогда при адсорбции атом кислорода будет образовывать прочную связь с нейтральной вакансией, встраиваясь в решетку, что и подтверждают выполненные расчеты энергии адсорбции (-5.364 эВ) и нулевого значения полной намагниченности. На вакансии V_O^+ имеется одна локальная свободная валентность поверхности, тогда при образовании связи с атомом кислорода(энергия адсорбции – -4.738 эВ) на одной из его *p*-орбиталей неспаренным будет оставаться один электрон, поэтому и полная намагниченность, согласно расчетам, имеет величину приблизительно равную единице – 0.9 $\mu_Б$/ячейку. Что касается вакансии V_O^{++}, то энергия, выделяющаяся при адсорбции составляет -5.851 эВ, и встраиваясь на место кислородной вакансии, атом меняет триплетное состояние на синглетное. Результаты расчетов энергии адсорбции молекулы кислорода на нейтральной вакансии показали значительное влияние исходной геометрии расположения молекулы кислорода относительно поверхности оксида индия: горизонтальное – 1.054 эВ, вертикальное – 1.657 эВ. В результате адсорбции для первоначально горизонтальной молекулы межатомное расстояние составляет 1.477 Å, в то время как для другой ориентации – 1.472 Å, что соответствует межатомному расстоянию в молекулярном ионе O_2^-. Очевидно, в результате адсорбции атома и молекулы кислорода на нейтральную вакансию происходит перераспределение заряда с пластинки оксида индия на кислородные формы.

Электрохимический анализ ионисторов с графенсодержащими электродами

Аносов А.А., Коваль В.С., Шиянова К.А., Гудков М.В., Мельников В.П.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, Россия

Конденсатор является одним из наиболее часто встречаемых элементов в электрических устройствах. Емкость – одна из основных характеристикой конденсатора. С развитием науки и техники возникла потребность увеличить удельные емкости традиционных конденсаторов, что привело к созданию многократно более энергоемких ионисторов (суперконденсаторов), принцип работы которых заключается в образовании двойного электрического слоя на поверхности электродов под воздействием приложенного напряжения. Так как плотность двойного электрического слоя конечна, заряд пропорционален доступной для электролита поверхности. Этим фактом обуславливается применение в качестве электродов материалов с высокой удельной поверхностью, также необходимо минимально возможное сопротивление. Поэтому графенсодержащие электроды занимают важнейшую позицию в современной технологии изготовления ионисторов. При этом качество графеновых электродов зависит от химического состава (добавок, повышающих проводимость и механическую прочность), условий и методов изготовления электродов.

Цель работы заключалась в измерении электрохимических характеристик ионисторов с графенсодержащими электродами и установлении их зависимости от состава и метода формирования электродов.

Электродный материал с внедренным в структуру электролитом изготавливали из дисперсии восстановленного оксида графена и углеродных нанотрубок (УНТ) в изопропаноле. Дисперсию смешивали с раствором Nafion 211, концентрировали и наносили через трафаретную сетку на графитовую фольгу. Полученные электроды высушивали при повышенной температуре. Экспериментальные ячейки собирали путем горячего прессования электродов с мембраной из Nafion 211.

В качестве основного метода исследования использовали циклическую вольтамперометрию (ЦВА) с контролем по потенциалу при скорости развертки 10 мВ/с в диапазоне 0-1 В. Емкость, полученную путем интегрирования гистерезиса ЦВА, относили к массе активного углеродного материала. Также была проведена регистрация гальваностатических кривых заряда-разряда при токах ± 0,1мА. Сравнение удельных характеристик, полученных обоими методами, двух серий электродов (с протонированной поверхностью и без протонирования) показало, что протонирование образцов в 1М H_2SO_4 увеличивает их емкость. Для образцов с одностенными УНТ в качестве добавки увеличивающей проводимость зарегистрированы более высокие удельные емкости, чем для образцов с многостенными УНТ.

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания № 0082-2019-0008.

Исследование влияния типа реакционной среды на оптические свойства и стабильность наночастиц серебра

Блинов А.В., Блинова А.А., Раффа В.В., Крамаренко В.Н., Маглакелидзе Д.Г.

ФГАОУ ВО Северо-Кавказский федеральный университет, г. Ставрополь, Россия

В связи с тем, что наночастицы серебра находят широкое практическое применение в различных областях науки и техники, продолжается поиск методик синтеза, условий проведения эксперимента и оптимальной реакционной среды, поэтому целью данной работы являлось разработать методики синтеза наночастиц серебра в различных растворителях, исследовать оптические свойства и стабильность полученных образцов.

Для синтеза наносеребра использовали следующие вещества и реактивы: прекурсор металлических наночастиц серебра – нитрат серебра ($AgNO_3$), восстановитель – боргидрид натрия $NaBH_4$, стабилизатор – поливинилпирролидон (8000 *Da*). В качестве сред использовали следующие спирты: этанол, изопропанол, амиловый спирт, изоамиловый спирт, бензиловый спирт, бутанол-1. Синтез проводили методом химического восстановления, для этого в спиртовой раствор прекурсора и стабилизатора вводили по каплям раствор восстановителя. Реакционную массу перемешивали в течение 15 минут. Полученный темно-бурый золь разливали в непрозрачные ёмкости для хранения и дальнейших исследований.

Все образцы исследовали с помощью электроакустической спектроскопии на акустическом и электроакустическом спектрометре *DT* 1202 (*USA*) и определяли дзета-потенциал, который является мерой, характеризующей стабильность частиц. Также все образцы исследовали с помощью спектрофотометрии на спектрометре *UNICO* 2802 (*USA*). В результате полученные спектры поглощения подвергали математическому анализу, выделяли селективную для серебра полосу поверхностного плазмонного резонанса на 390 – 420 нм и определяли ее характеристики. Полученные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры золей наночастиц серебра в зависимости от спиртовой среды

Растворитель	Исследуемый параметр		
	Дзета-потенциал, ζ, мВ	Положение полосы плазмонного резонанса, нм	Интенсивность полосы плазмонного резонанса, отн. ед.
Этанол	-4,71	421	0,98
Изопропанол	-99,8	415	1
Амиловый спирт	-0,95	-	-
Изоамиловый спирт	-0,81	423	0,82
Бензиловый спирт	-23,08	438	0,17
Бутанол-1	-28,57	424	0,81

В результате анализа полученных данных установлено, что оптимальным растворителем для синтеза наночастиц серебра, обеспечивающим получение стабильных высококонцентрированных золей наночастиц серебра с уникальными оптическими свойствами является изопропанол (что выражается в максимальном значении по модулю дзета-потенциала; наименьшей длине волны, которой соответствует полоса плазмонного резонанса и максимальному значению интенсивности полосы плазмонного резонанса).

Исследование выполнено при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации в рамках научного проекта СП-1191.2019.4.

Наполненные композиции на основе полиэтилена низкой плотности и восстановленного оксида графена

Гасымов М.М., Кузнецова О.П., Роговина С.З., Мельников В.П.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, Россия

В последние десятилетия наблюдается значительное увеличение композиционных материалов, получаемых на основе широко распространенных синтетических полимеров. Одним из эффективных способов создания новых композитов, обладающих необходимым комплексом свойств, является смешение полимеров с неорганическими наполнителями под действием высокотемпературных сдвиговых деформаций. Данный метод, не являясь энергозатратным, позволяет получать смеси в виде порошков различных размеров.

В данной работе с целью создания материалов с улучшенными характеристиками были разработаны композиты на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и восстановленного оксида графена (ВОГ). Уникальные свойства производных графена, в частности ВОГ, позволяют получать материалы с новым комплексом свойств.

Термически восстановленный оксид графена был получен в ИХФ из графита путем многостадийного синтеза. Для этого окисленный в растворе $KMnO_4$, графит термически восстанавливали в трубчатой печи по методу Хаммера.

Смешение ПЭНП с ВОГ проводили путем однократного пропуска через роторный диспергатор, в котором реализуется принцип воздействия на материал высокотемпературных сдвиговых деформаций. Концентрация ВОГ в смеси варьировалась от 0,05 до 0,25 масс.%.

Распределение частиц ВОГ в ПЭНП определяли методом лазерной дифракции на анализаторе размеров частиц Fritsch Analysette 22 Microtec plus («Fritsch», Германия). Показано, что полученные кривые распределения имеют мономодальный характер, однако повышение концентрации ВОГ приводит к увеличению доли крупных частиц.

Для проведения механических испытаний, полученные порошковые композиции прессовали в пластины. Из пластин вырубали двусторонние лопатки и исследовали деформационное поведение образцов при комнатной температуре. Из диаграмм деформации по начальному участку кривой определяли модуль упругости E, предел прочности $\sigma_р$ и относительное удлинение при разрыве $\varepsilon_р$. Было установлено, что повышение содержания ВОГ в смеси приводит к снижению модуля упругости E и незначительному падение предела прочности $\sigma_р$ и удлинения при разрыве $\varepsilon_р$.. Высказано предположение что наблюдаемый эффект связан с агрегацией молекул ВОГ в процессе экструзии.

При изучении теплофизических свойств полученных композиций методом ДСК было установлено, что при малых концентрациях ВОГ в ПЭНП отсутствуют какие-либо изменения, связанные с процессами фазовых переходов первого рода (плавление и кристаллизация). Возможно, что структурные изменения в композициях ПЭНП-ВОГ могут наблюдаться при более высоких концентрациях наполнителя.

Таким образом, в условиях сдвиговых деформаций получены наполненные композиции ПЭНП с различным содержанием ВОГ и установлено влияние ВОГ на комплекс их свойств.

Работа выполнена в рамках Государственного задания АААА-А17-117040610309-0

Супергидрофобные аэрогели на основе восстановленного оксида графена

Гудков М.В., Бревнов П.Н., Шиянова К.А., Аносов А.А., Крашенинников В.Г., Горенберг А.Я., Новокшонова Л.А., Мельников В.П.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

В рамках проделанной работы предложен новый метод получения супергидрофобных высокопористых композитов на основе двумерных наночастиц с определенной архитектурой. Функциональными требованиями для таких материалов являются стабильность формы и механических свойств, сохранение наноразмерной двумерной структуры наполнителя, высокая пористость композита. Чтобы обеспечить эти параметры на должном уровне, мы предлагаем подход полимеризации сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) на поверхности листов из восстановленного оксида графена (ВОГ), предварительно структурированных в виде аэрогеля. Были получены композитные аэрогели с различным содержанием СВМПЭ от 10 до 93,5 масс.%. Показано, что полимеризация этилена in-situ на поверхности листов ВОГ осуществляется равномерно по всему объему аэрогеля. При высоком содержании СВМПЭ (более 20%) композиционный материал обладает пластичностью, проявляет гидрофобные свойства, а сверхвысокое содержание полимера (93,5 %) приводит к увеличению в 40 раз механической прочности, по сравнению с чистым ВОГ, а также придает материалу супергидрофобные свойства. Разработанный подход позволит создавать материалы с высокоразвитой микроструктурной морфологией, мультимодальной шероховатостью, контролируемой толщиной гидрофобного полимерного слоя на поверхности углеродных частиц. Эти композиты могут быть использованы в качестве материалов для самоочищающихся поверхностей для защиты оптических и микроэлектронных систем, микрофлюидики, в качестве «губки» для накопления различных смазочных материалов, как с биоцидным, так и противообледенительным эффектами.

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания № 0082-2019-0008.

Разработка аналитических микросистем для определения эндогенных биомаркеров в выдыхаемом воздухе

Игитханян А.Э., Карапетян Д.Д., Новикова Е.А.

ФГАОУ ВО Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

Согласно официальной статистике Всемирной организации здравоохранения сахарный диабет входит в число 10 ведущих причин смерти в мире. Поэтому ранняя диагностика сахарного диабета является актуальной задачей. Анализ выдыхаемого воздуха – новое перспективное направление неинвазивной диагностики, которое позволяет определять повышенное содержание глюкозы в крови на ранних этапах, когда остальные методы неинформативны и малочувствительны. Известно, что ацетон является неинвазивным показателем сахарного диабета. Однако в выдыхаемом воздухе ацетон находится на уровне микропримесей, вследствие чего возникает необходимость предварительного концентрирования пробы.

Целью настоящего исследования является разработка аналитических микросистем, позволяющих проводить концентрирование микропримесей ацетона из проб выдыхаемого воздуха.

В рамках данной работы были изготовлены аналитические микросистемы, которые представляют собой медицинские инъекционные иглы длиной 40 мм, диаметром 0,5 мм, заполненные сорбентом.

В качестве сорбентов были использованы следующие вещества: полимерный сорбент Порапак-Q, сорбент Chromaton N-AW, модифицированный хлоридом кальция; сорбент Chromaton N-AW, модифицированный хлоридом кобальта.

В качестве целевого компонента в нашей работе был использован ацетон. Насыщение системы производилось посредством использования газовых смесей. Системы насыщались целевым компонентом объёмно-метрическим методом посредством использования газовых смесей, содержащих микропримеси ацетона известной массы.

Концентрирование проводилось при комнатной температуре путем динамической сорбции. Далее при более высокой температуре (150 °C) проводилась термодесорбция.

Для проведения десорбции аналита при внесении системы в испаритель хроматографа выдерживали там в течение 5 секунд. Измерение времени осуществлялось с помощью таймера на дисплее хроматографа, после чего осуществлялся ввод по 0,5 мл воздуха из шприца, подключенного к системе.

В результате оценки коэффициентов концентрирования показано, что наибольшим коэффициентом концентрирования обладает Порапак-Q (Кконц = 43±4), что соответствует теоретически рассчитанному коэффициенту концентрирования.

Кроме того, было установлено, что для концентрирования ацетона, находящегося в выдыхаемом воздухе, целесообразно использовать как Порапак-Q, так и Chromaton N-AW, модифицированный хлоридом кальция. Причем при использовании сорбента Chromaton N-AW, модифицированного хлоридом кальция получены результаты с меньшей погрешностью. К достоинствам данного сорбента можно отнести меньшую стоимость по сравнению с сорбентом Порапак-Q.

Машинное обучение в квантовой химии

Измоденов Д.В.[1], Лейбин И.В.[1], Озеров Г.К.[2], Безруков Д.С.[1,2], Синицкий А.В.[3]

[1]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
[2]Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия
[3]Университет Стэнфорд, Стэнфорд, Калифорния, США

Последние несколько лет наблюдается быстрый рост работ, посвященных применению различных техник машинного обучения в области квантовой химии и спектроскопии. В качестве примеров задач, решаемых с помощью данных инструментов, можно привести предсказание энергии атомизации молекул и амплитуд в уравнениях связных кластеров, построение поверхности потенциальной энергии, предсказание электронной плотности и обменно-корреляционного функционала в методе функционала плотности.

Основным достоинством применения нейросетей в квантовой химии является высокая производительность: обученная нейросеть может предсказывать свойства больших молекулярных систем за времена сравнимые со временем молекулярно-механического расчета. В настоящее время техники машинного обучения очень быстро развиваются, предложены алгоритмы эффективной тренировки, позволяющие сохранять баланс между недообучением и переобучением, последняя проблема достаточно часто встречается в функционалах плотности.

В данной работе было произведено исследование возможностей сверточной нейросети архитектуры U-Net, созданной в университете Стэнфорда, которая была обучена на большом наборе органических молекул, взятом из базы QM9. Построенная архитектура сети подразумевает предсказание электронной плотности и энергии атомизации из метода связных кластеров при поданной на вход электронной плотности, посчитанной методом Хартри-Фока. Обучение велось на молекулах, свойства которых были посчитаны в методе функционала плотности B3LYP, а затем было произведено переобучение на нескольких сотнях расчетов CCSD/CCSD(T). Задачей настоящей работы было тестирование применимости этой нейросети для предсказания свойств неорганических молекул.

Тестирование нейросети было произведено на наборе, состоящем из 44 неорганических молекул. Выборка включала в себя 29 незаряженных молекул, состоящих только из элементов H, C, N, O, F, 15 нейтральных молекул, содержащих также другие элементы, которые не были представлены в обучающей выборке, и 10 катионов. Ошибка предсказанной энергии для первой группы составила 5 ккал/моль, для второй – 8 ккал/моль, для третьей – 22 ккал/моль.

Использованная в работе нейросеть, действительно, позволяет предсказывать значения энергий и электронных плотностей на неорганических молекулах, в том числе даже на тех, которые содержали элементы, отсутствовавшие в обучающей серии. Для того, чтобы предсказания были более точными, необходимо переобучить нейросеть на большой базе, состоящей из неорганических молекул.

Механизм колебательной автоионизации из диполь-связанного состояния анион-радикала нитробензола

Бойченко А.Н., Боченкова А.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Процессы, включающие формирование метастабильных электронных состояний, играют главную роль во многих областях науки и техники, включаю астрофизику и биологию, а также процессы в полупроводниках. Метастабильные электронные состояния являются ключевыми в захвате электрона нейтральной молекулой. В настоящее время механизмы образования таких состояний, а также динамика молекулярных систем в метастабильных состояниях изучены мало. Фотоэлектронная спектроскопия (PES) молекулярных анионов в сочетании со спектроскопией характеристических потерь энергии электронами (EELS) на нейтральных мишенях позволяют получить информацию о резонансных состояниях молекулярных анионов при их различных исходных геометрических конфигурациях. Особое внимание уделяется наличию низкоэнергетических электронов в спектрах PES и EELS при возбуждении в широком интервале энергий, что свидетельствует о существовании эффективных механизмов релаксации из резонансных в связанные электронные состояния. Целью данной работы является изучение механизма колебательной автоионизации из электронно-возбужденных состояний анион-радикала нитробензола.

В работе разработана методика расчета фотоэлектронных спектров молекулярных анионов в модели смещенных многомерных гармонических поверхностей с параллельными нормальными модами при возбуждении в широком интервале энергий, учитывающая наличие двух конкурирующих каналов фотоэмиссии - резонансного и прямого, а также природу резонансов (резонансы формы и фешбаховские резонансы). Метод основан на расчете перекрывания колебательных волновых функций определенного электронного состояния аниона и нейтрального остова с учетом неравновесной заселенности колебательных уровней в резонансном состоянии в зависимости от длины волны возбуждения. Вертикальные и адиабатические энергии возбуждения, энергии срыва электрона и энергии диполь-связанного состояния рассчитывались с помощью многоконфигурационной квазивырожденной теории возмущений XMCQDPT2. На основе метода XMCQDPT2 и стабилизационной техники разработан подход для описания диполь-связанных состояний с включением диффузных функций определенного типа и симметрии в активное пространство. Для моделирования фотоэлектронного спектра при автоионизации из диполь-связанного состояния рассчитаны матричные элементы неадиабатического взаимодействия вдоль всех нормальных мод.

Показано, что в энергетическом спектре анион-радикала нитробензола присутствуют как низколежащие резонансные состояния валентного типа, так и слабосвязанное состояние невалентного типа. Рассчитанные энергии возбуждения и срыва электрона позволяют интерпретировать экспериментальные спектры PES и EELS. Предложен механизм колебательной автоионизации из диполь-связанного состояния, который позволяет объяснить природу специфичности процесса, приводящего к образованию фотоэлектронов с низкой кинетической энергией в широком диапазоне энергий возбуждения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и Лондонского Королевского общества (грант РФФИ №19-53-10003 КО_а) с использованием вычислительного кластера лаборатории квантовой фотодинамики, закупленного согласно Программе развития МГУ имени М.В. Ломоносова.

Общий механизм процессов фотоконверсии белка EGFP

Кабылда А.М., Петрусевич Е.Ф., Боченкова А.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Флуоресцентные белки семейства GFP широко используются в молекулярной биологии и биомедицине в качестве биомаркеров для визуализации различных внутриклеточных процессов. В присутствии окислителей или восстановителей (в бескислородных условиях) флуоресцентные белки могут подвергаться фотоконверсии, при которой происходит сдвиг их максимумов поглощения и испускания в длинноволновую область. Целью данной работы является изучение механизмов как окислительной, так и восстановительной фотоконверсии белка EGFP и установление структуры конечных красных форм, получаемых в разных условиях, с помощью современных методов квантовой химии.

С помощью молекулярно-динамического моделирования и комбинированного метода КМ/ММ в варианте PBE0/(aug)-cc-pVDZ//CHARMM созданы полные атомистические модели белка EGFP в водном растворе, отвечающие различным спектральным формам в равновесной геометрической конфигурации основного электронного состояния. Вертикальные энергии возбуждения рассчитывались с помощью многоконфигурационной квазивырожденной теории возмущений XMCQDPT2. На основе полученных результатов предложен общий механизм окислительно-восстановительной фотоконверсии белка EGFP, при котором во всех случаях первичным процессом является фотоокисление зеленой формы хромофорной группы белка (1) с образованием радикала (2). Ключевым моментом в ходе дальнейших превращений является наличие или отсутствие молекулярного кислорода, легко проникающего внутрь белка и непосредственно контактирующего с хромофорной группой.

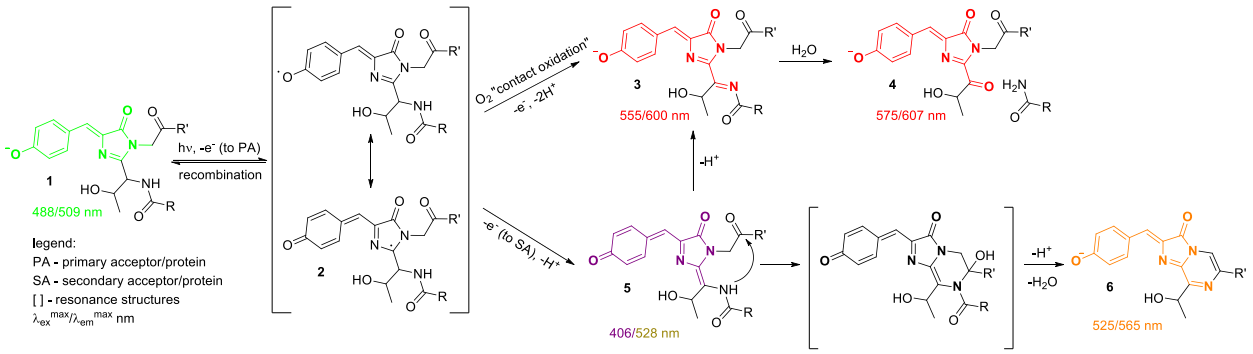


Рис. 1. Предложенный механизм фотоконверсии белка EGFP: (1) – зеленая форма, (2) радикал, (3, 4) – красные формы при окислительной фотоконверсии, (5) – хиноидная форма в бескислородных условиях, (6) – оранжевая форма в бескислородных условиях.

При окислительной фотоконверсии образуются красные формы с хромофорными группами белков DsRed (3) и asFP595 (4). В бескислородных условиях образуется устойчивая хиноидная форма (5), характеризующаяся большим стоксовым сдвигом. Ее внутримолекулярная циклизация приводит к образованию оранжевой формы (6). Предложенный механизм впервые объясняет различную природу конечных продуктов при фотоконверсии EGFP в различных условиях и открывает пути направленного синтеза различных спектральных форм *in vivo*.

Работа поддержана грантом РФФИ №17-00-00402 КОМФИ и выполнена с использованием вычислительного кластера лаборатории квантовой фотодинамики, закупленного согласно Программе развития МГУ имени М.В. Ломоносова.

Механические свойства сплавов состава Ti-(15-25)Nb-5Ta

Калайда Т.А., Кирсанкин А.А., Конушкин С.В., Каплан М.А., Севостьянов М.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук, Москва, Россия

В настоящее время основным материалом для изготовления большинства металлических эндопротезов с помощью аддитивных методов является титановый сплав ВТ6. В виду того, что в его состав входят токсичные элементы, такие как алюминий и ванадий, на поверхность протезов наносят биосовместимые покрытия. Более перспективным подходом является разработка нового биосовместимого сплава, который будет обладать высоким пределом прочности и низким модулем упругости, сопоставимым с модулем упругости кости человека. В настоящей работе рассмотрены сплавы системы Ti-Nb-Ta, которые не содержат токсичных элементов и механические свойства которых удовлетворяют требованиям, предъявляемым к материалам для изготовления эндопротезов.

Проведены механические испытания при растяжении на универсальной испытательной машине INSTRON 3382 со скоростью растяжения 1 мм/мин титановых сплавов Ti-15Nb-5Ta, Ti-20Nb-5Ta и Ti-25Nb-5Ta (атом. %). Образцы для механических испытаний были изготовлены из плоских пластин толщиной 1 мм с помощью электроэрозионной резки. Испытания образцов для определения относительного удлинения, предела текучести и прочности при растяжении проводились в соответствии с ГОСТ 1497-84. Обработка результатов испытаний при определении характеристик механических свойств проводилась с помощью программного обеспечения INSTRON Bluehill 2.0. Усредненные значения относительного удлинения, предела текучести и предела прочности представлены в таблице 1.

Таблица 1. Механические свойства сплавов Ti-15Nb-5Ta, Ti-20Nb-5Ta и Ti-25Nb-5Ta.

Сплав	Относительное удлинение (%)	Предел текучести (МПа)	Предел прочности (МПа)
Ti-15Nb-5Ta	11,6±0,5	572±7	673±8
Ti-20Nb-5Ta	11,5±0,5	189±3	592±6
Ti-25Nb-5Ta	13,6±0,5	298±4	472±7

Сплав состава Ti-25Nb-5Ta показал наибольшее относительное удлинение, равное 13,64%. Как видно из таблицы с увеличением содержания ниобия в сплаве предел прочности уменьшается. Наибольший предел прочности продемонстрировал сплав состава Ti-15Nb-5Ta – 673 МПа. Данный сплав имеет также наибольшее значение предела текучести по сравнению с Ti-20Nb-5Ta и Ti-25Nb-5Ta.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (идентификатор Соглашения RFMEFI60419X0242).

Примесный состав сферического порошка коррозионностойкой стали 12Х18Н10Т, полученного методом электродугового распыления металлической проволоки

Каплан М. А.[1], Кирсанкин А. А.[1], Калайда Т.А.[1], Иванников А.Ю.[1], Смирнов М. А.[1], Севостьянов М. А.[1]

[1]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

Нержавеющая сталь широко известна своей устойчивостью к коррозии в атмосфере и агрессивных средах. В связи с увеличением спроса на изделия, изготовленные из нержавеющей стали методом порошковой металлургии, для различных областей применения, таких как аэрокосмическая, автомобильная, химическая и биомедицинская области, эти стали до сих пор вызывают большой интерес. В данной работе были изучены свойства сферических порошков из нержавеющей стали, полученных методом электродугового распыления металлической проволоки. Основным преимуществом этого метода является возможность получения порошка с низким содержанием примесей в инертной атмосфере. Данный метод позволяет получать от 5 до 30 кг порошка в час. В этой работе исследовался порошок, полученный из нержавеющей стали Fe-18% Cr-10% Ni-1% Ti (AISI 321 или 12Х18Н10Т). Сферические порошки из нержавеющей стали используются для изготовления изделий сложной формы различными аддитивными методами, такими как селективное лазерное плавление, прямое металлическое лазерное спекание или электронно-лучевое плавление [2,3]. Свойства конечного продукта определяются характеристиками металлического порошка и типом процесса 3D-печати [4,5].

Целью данной работы является определение примесного состава порошка нержавеющей стали 12Х18Н10Т, полученного методом электродугового распыления металлической проволоки и проволоки, из которой получен порошок.

Сферический порошок коррозионностойкой стали 12Х18Н10Т был получен методом электродугового распыления металлической проволоки. По результатам, приведенным в таблице 1, видно, что порошок имеет увеличенное содержание азота, в сравнении с проволокой, и крайне высокое содержание кислорода (более 5%). Это объясняется активным окислением порошка в процессе распыления на воздухе. Для уменьшения окисления частиц, процесс распыления должен проводиться в инертной атмосфере.

Таблица 1. Массовая доля кислорода, азота и углерода в образцах.

Сплав	O, %	N, %	C, %
Проволока	0,0055±0,0001	0,014±0,001	0,069±0,001
Порошок	Более 5%	0,09±0,03	0,051±0,015

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-90238

Список литературы:

1. Kaplan M.A., Kirsankin A.A., Smirnov M.A., Kalaida T.A., Baranov E.E., Ustinova Yo.O., Sevostyanov M.A. Properties of spherical stainless steel powders // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., 2019, Volume 525, 012075 DOI:10.1088/1757-899X/525/1/012075

2. Smirnov M.A., Kaplan M.A., Kirsankin A.A., Kalaida T.A., Nasakina E.O., Sevostyanov M.A. Investigation of the properties of heat-resistant spherical powders // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., 2019, Volume 525, 012076 DOI:10.1088/1757-899X/525/1/012076

3. Smirnov M.A., Kaplan M.A. and Sevostyanov M.A. Receiving finely divided metal powder by inert gas atomization // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., 2018, Volume 347, 012033 DOI:10.1088/1757-899X/347/1/012033

Создание градуировочных газовых смесей с применением микросорбционных систем

Карапетян Д.Д., Игитханян А.Э., Новикова Е.А.

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

На сегодняшний день актуальным и клинически значимым является разработка неинвазивных методов диагностики и мониторинга сахарного диабета. К таким методам можно отнести измерение концентрации ацетона в выдыхаемом воздухе, уровень которого коррелирует с уровнем глюкозы в крови. Лимитирующим фактором, определяющим точность и скорость количественного определения эндогенных биомаркеров в выдыхаемом воздухе, является эффективная градуировка газоаналитического оборудования, учитывающая специфику анализа микропримесей в сложной матрице и исключающая возможность внесения дополнительных артефактов из окружающей среды.

Цель работы – создание градуировочных газовых смесей микроконцентраций биомаркеров на примере ацетона с применением микросорбционных систем.

В данной работе были изготовлены микросорбционные системы на основе инъекционных игл ($l = 40$ мм, $d_{вн} = 0{,}6$ мм), заполненных сорбентом с известным количеством аналита. В рамках исследования рассмотрены микросорбционные системы на основе поверхностно-слойных, модифицированных и наноструктурированных сорбентов, и определены их эксплуатационные характеристики.

Экспериментально доказана возможность применения микросорбционных систем для получения градуировочных газовых смесей ацетона в диапазоне концентраций 0,5 – 32 мг/м^3. Микросорбционные системы, заполненные Chromaton N-AW-DMCS-$CoCl_2$, Chromaton N-AW-DMCS-$CaCl_2$, стекловолокном с нанесенной на него неподвижной жидкой фазой PMS-1000 и модифицированным углеродными нанотрубками, позволяют генерировать газовые смеси с различным содержанием ацетона по средствам изменения температуры десорбции. Самой эффективной по результатам эксперимента оказалась конфигурация микросорбционной системы, заполненной Chromaton N-AW-DMCS-$CoCl_2$. Данная конфигурация позволяет генерировать газовые смеси, содержащие микроколичества ацетона, на протяжении 22 – 25 дискретных вводов, что позволит проводить многократную градуировку газоаналитического оборудования. При этом путем изменения температуры десорбции возможно получения газовых смесей в диапазоне концентраций 1,8 – 10 мг/м^3 со среднеквадратичным отклонением не более 2,2 %.

В результате сравнительной оценки предложенного способа с традиционными доказана целесообразность применения микросорбционных систем для получения градуировочных смесей ацетона в широком диапазоне концентраций, который может варьироваться посредством изменения геометрии системы, условий преподготовки и температуры десорбции.

Изготовленные микросорбционные системы могут быть применены для повышения точности количественного определения эндогенных биомаркеров в пробах выдыхаемого воздуха и в ряде других актуальных исследований, например, при мониторинге воздуха рабочей зоны и для выявления «синдрома больных зданий».

Получение композитных графеновых пленок на основе оксида графена с электропроводными и полимерными добавками

Коваль В.С., Шиянова К.А., Аносов А.А., Гудков М.В., Мельников В.П.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, Россия

Получение композитных графеновых пленок на основе оксида графена (ОГ) сопряжено с рядом сложностей. Из-за высокой адгезии материала невозможно отделить пленку от подложки не повредив ее. Кроме того, усадка пленки на стадии восстановления ОГ приводит к разрывам пленки. Важен выбор растворителя – высокое поверхностное натяжение негативно сказывается на качестве образца. Помимо прочего, сильное влияние оказывают время обработки ультразвуком и концентрация исходных реагентов. Оказалось, что при обработке ультразвуком в течение 15 минут в готовой пленке наблюдаются сгустки одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ), тогда как при обработке в течение 30 минут и более они отсутствуют. При изготовлении пленок из смеси с концентрацией ОГ 3 мг/мл или меньше происходит разрыв пленки при высушивании или восстановлении.

Благодаря разработанной методике был получен широкий спектр пленок на основе восстановленного ОГ. В качестве второго компонента использовались различные полимеры, электпроводящая сажа, многостенные (МУНТ) и ОУНТ. Оказалось, что последние не только вносят существенный вклад в проводимость, но и значительно повышают механическую прочность готовой пленки. Как видно из снимков СЭМ ОУНТ связывают листы восстановленного оксида графена и образуют единую структурную сеть, что обеспечивает хорошую механическую прочность образцов.

Электропроводности пленок составов ОГ/МУНТ и ОГ/ОУНТ была измерена четырехконтактным методом. Образцы ОГ/сажа охарактеризовать не удалось, так как не удалось получить равномерную пленку.

Также были получены аэрогели, модифицированные полимерами с разными типами взаимодействия с поверхностью – полистиролсульфонатом натрия, поливиниловым спиртом и полиэтиленполиамином. Изучено влияние количества полимеров на площадь поверхности материала, в рамках теории перколяции была оценена проводимость образцов в зависимости от количества и типа полимера.

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания № 0082-2019-0008.

Структура ионных каналов в мембранах на основе перфторированных полимеров

Корда Д.В.[1], Лебедев В.Т.[1], Кульвелис Ю.В.[1], Вуль А.Я.[2],
Куклин А.И.[3], Примаченко О.Н.[4], Одиноков А.С.[4], Мариненко Е.А.[4]

[1]*Петербургский институт ядерной физики им. Б.П.Константинова, НИЦ КИ, Гатчина, Ленинградская обл., Россия*
[2]*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия*
[3]*Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия*
[4]*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия*

Методом малоуглового рассеяния нейтронов с анализом данных в прямом и обратном (импульсном) пространствах изучена надмолекулярная структура перфторированных сульфосодержащих протонопроводящих мембран на основе сополимеров, синтезированных с помощью водно-эмульсионной полимеризации и служивших для получения мембранных плёнок методом полива раствора на подложку с последующим удалением растворителя и финальной термообработкой образцов. Согласно нейтронным данным, в мембранах характер и степень упорядочения диффузионных каналов, имеющих радиусы порядка нанометра и образующихся в результате сегрегации полярных сульфокислотных групп SO_3H боковых цепей сополимера от неполярных фрагментов его основной цепи, зависит от эквивалентной массы сополимера - массы участка цепи в расчёте на сульфокислотную группу (ЭМ ~ 600-1000). В мембранах наличие областей параллельной упаковки цепей (приближение к кристаллическому порядку) в большей степени присуще полимерам с высокой ЭМ. Полимеры с низкими значениями ЭМ склонны формировать менее упорядоченные структуры. Этим определяется геометрия сети диффузионных каналов. Как правило, они группируются в пучки с дистанцией между каналами на порядок выше их диаметра. Повышение ЭМ способствует усилению пространственных корреляций между пучками каналов на масштабах в десятки нанометров. Однако, при высокой ЭМ из-за уменьшения количества ионных групп, несущих протоны, падает протонная проводимость. Возможности компенсировать этот фактор связаны с введением в мембраны наночастиц с функциональными группами, несущими протоны. В настоящей работе изучена структура разработанных авторами композитных мембран, включающих детонационные алмазы (размер кристаллов ~ 5 нм) с привитыми карбоксильными группами (COOH). Этим обеспечивается комбинированный механизм проводимости - вдоль поверхности граней алмазов и через диффузионные каналы полимера. Для синтезированных и изученных мембранных композитов обсуждается зависимость проводящих и прочностных свойств от содержания алмазов и эквивалентной массы полимерных цепей, что важно учитывать при разработке эффективных мембран для водородных топливных элементов.

Работа поддержана РФФИ (проект № 19-03-00249 А)

Исследование реакционной способности 2-нитроксисукцината 3-гидрокси-6-метил-2-этилпиридина в модельных системах *in vitro*

Кормухина А.Ю.[1], Покидова О.В.[2], Котельников А.И.[2,1]

[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия*

Разработка и дальнейшее исследование эффективных вазодилатирующих препаратов-доноров монооксида азота (NO), является актуальным направлением современной фармакологии, биохимии и медицины.

В Институте проблем химической физики РАН было синтезировано оригинальное полифункциональное соединение - 2-нитроксисукцинат 3-гидрокси-6-метил-2-этилпиридина (**1**), сочетающее в себе свойства органического нитрата с антиоксидантным действием, и являющееся перспективным соединением для комплексного лечения сердечно-сосудистых заболеваний. Структура соединения приведена на рис. 1.

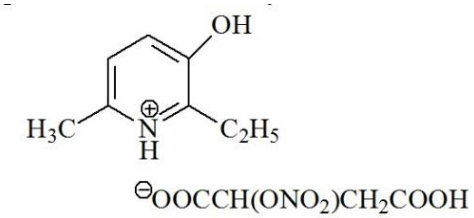


Рис. 1. Структурная формула соединения **1**.

Для оценки возможности дальнейшего применения соединения **1** в качестве лекарственного препарата необходимо изучить процессы, происходящие при его взаимодействии с различными биологическими молекулами *in vitro* и *in vivo*.

Согласно литературным данным, в биотрансформации органических нитратов основную роль играют тиолы. При этом на первой стадии данного процесса образуются тионатраты. В дальнейшем из тионитратов образуется как нитрит-ионы ($^{NO_2^-}$), так и NO. В литературе установлена корреляция между нитрит-генерирующей активностью и NO-донорными свойствами органических нитратов. Поэтому изучая нитрит-генерирующую способность соединения **1**, можно судить о его NO-донорной активности. Для этого удобно использовать широко применяемую в практике реакцию Грисса.

NO-донорная активность соединения **1** была изучена в модельных системах с восстановителями различной природы. Показано, что наибольшая скорость накопления $^{NO_2^-}$ происходит в системе с Cys (0,4 мкМ/мин), наименьшая – с GSH (0,03 мкМ/мин). Установлено, что скорость взаимодействия Cys с соединением **1** имеет pH-зависимый характер. Анализ этого процесса методом кинетического моделирования показал, что на первом этапе образуется тионитрат цистеина с k=(9.7±2) $\cdot 10^{-2}$ $M^{-1}\cdot c^{-1}$, который далее восстанавливается до нитритов с k=(2.1±1.5) $\cdot 10^{-2}$ $M^{-1}\cdot c^{-1}$. Кинетическая кривая накопления нитрит-ионов в реакции соединения **1** с сульфатом железа (II), имеет не линейный характер, а наибольшая концентрация нитритов образуется за первые 10 минут.

Способность соединения **1** генерировать NO была исследована в модельной системе Cys-органический нитрат-дезоксигемоглобин (Hb). Hb удобно использовать для анализа NO-донорной активности, так как он является «ловушкой» NO (константа связывания $k=3\cdot 10^{10}$ M^{-1}). За сутки инкубации соединение **1** в тройной системе эффективно донирует NO: образуется 18.6 мкМ нитрозилированного гемоглобина (HbNO), то есть 88.6% Hb переходит в HbNO.

Таким образом, полученные результаты позволяют рекомендовать соединение **1** для дальнейшего исследования в качестве потенциального лекарственного препарата при лечении заболеваний сердечно-сосудистой системы.

Новый подход к моделированию электронных спектров флуоресценции матрично-изолированных атомов металлов

Лейбин И.В.[1], Клещина Н.Н.[1], Калинина И.С.[2], Безруков Д.С.[1,2], Бучаченко А.А.[2]

[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия*

При описании электронных спектров испускания, а также теоретического исследования свойств атомов p- и d- элементов в условиях матричной изоляции необходим способ описания атомов в анизотропных электронных состояниях и их взаимодействия с окружением. Для этого подходит разработанный в 1963 году и к настоящему времени успешно апробированный на широком классе систем метод двухатомных фрагментов в молекуле (DIM).

В настоящей работе основные уравнения данного метода были модифицированы для описания атомов в P состояниях. В общее конфигурационное пространство были введены дополнительные параметры, однозначно задающие разложение волновой функции атома металла по базису функций свободного атома. Благодаря использованию этих параметров наравне с ядерными координатами была значительно снижена вычислительная сложность расчета энергии системы и ее градиента. Подобное рассмотрение электронных степеней свободы в значительной степени напоминает динамику Кара-Паринелло, где им присвоены координаты, использующиеся в расчетах наравне с ядерными.

Разработанный подход был применен для моделирования полос флуоресценции в спектрах атомов Ba и Na в матрицах Ar, Kr, Xe. Для этого были определены сайты захвата атомов Ba, Na в возбужденных состояниях ^{1}P и ^{2}P соответственно, вычислены энергии вертикальных переходов S – P и методами молекулярной динамики определены формы полос.

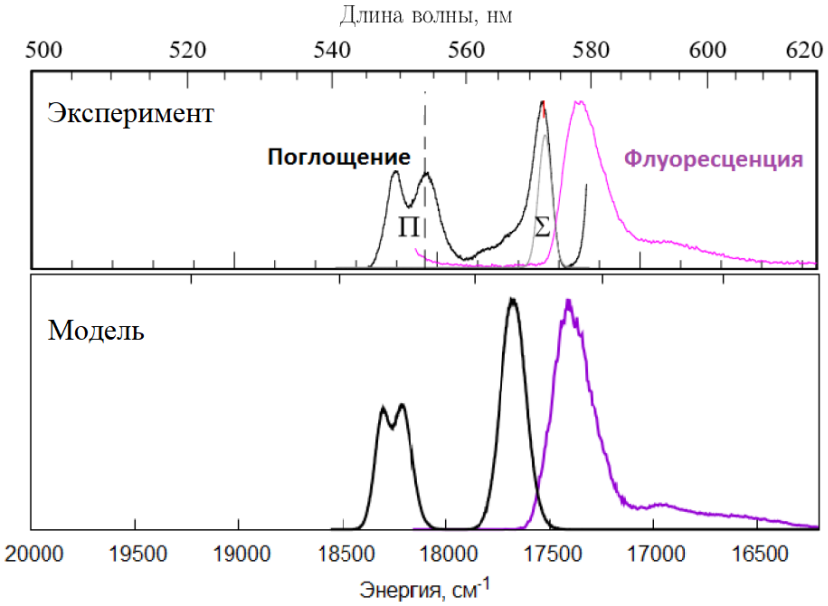


Рис. 1. Сравнение спектров поглощения и флуоресценции атома Ba в матрице Xe, полученных с использованием разработанного подхода, с экспериментальными данными.

Согласованность результатов моделирования с экспериментальными данными свидетельствует о применимости разработанного подхода для моделирования спектров испускания атомов металлов в P состояниях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 17-13-01466)

Изучение взаимодействия наночастиц пористого кремния с живыми клетками с использованием оптических методов КРС и люминесцентной микроскопии

Максутова Д.Е.[1], Евстратова Я.В.[2], Цурикова У.А.[1], Кудрявцев А.А.[2], Осминкина Л.А.[1]

[1]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
[2]Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН, Пущино, Россия

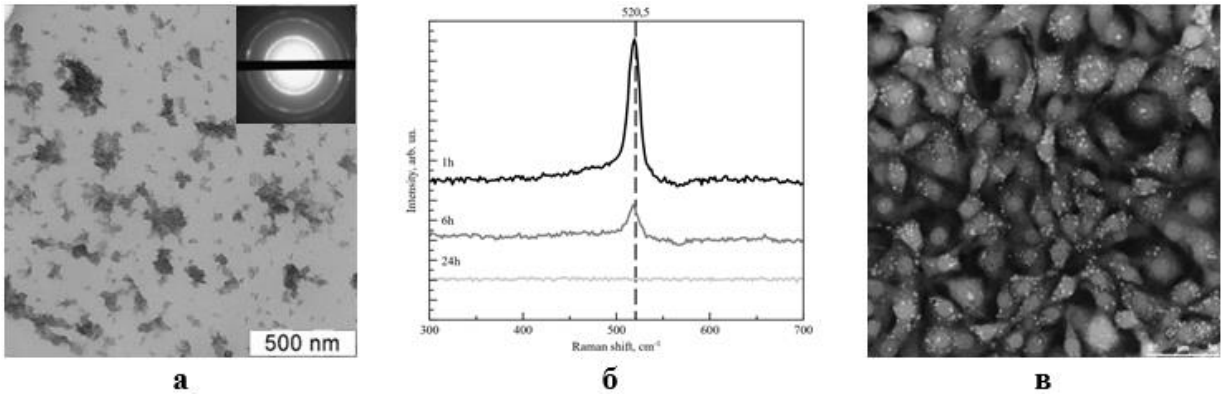
В данной работе изучена динамика растворения наночастиц пористого кремния (НЧ ПК) в модельной жидкости - натрий-фосфатном буфере (наночастицы помещали в диализный мешок) и в живых клетках с помощью микро-спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и люминесцентной микроскопии.

Водные суспензии НЧ ПК были получены измельчением массивов пористых нанонитей кремния, которые в свою очередь получались методом металл-стимулированного химического травления.

Структурные свойства наночастиц изучались методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (см. рис. 1а). Показано, что НЧ ПК представляют собой 100-200 нм в диаметре пористые частицы. Наличие ярких колец в дифракционной картине (см. вставку рис.1а) указывает на то, наночастицы являются агломератами мелких нанокристаллов кремния – квантовых точек (КТ).

Методом спектроскопии КРС показано, что при инкубации НЧ ПК в натрий-фосфатном буфере при температуре 37 °С наблюдается их полное растворение, чему свидетельствуют низкочастотный сдвиг максимума, падение интенсивности спектра после 6 часов и полное исчезновение сигнала после 24 часов инкубации (см. рис. 1б). Размер КТ кремния, вычисленный по положению максимума спектра КРС, после одного часа инкубации составлял 4,6 нм, а после 6 часов – 3,6 нм.

При длительной инкубации НЧ ПК с живыми клетками 3T3 NIH было показано тушение их фотолюминесценции и падение интенсивности сигнала КРС, что указывает на полное растворение наночастиц в клетках. На рис. 1в представлено изображение клеток 3T3 NIH после инкубации 24 часа с НЧ ПК.



а **б** **в**

Рис. 1 а) микрофотография НЧ ПК, полученная с помощью ПЭМ, в левом верхнем углу – дифракционная картина электронов от НЧ ПК; **б)** спектры КРС НЧ ПК после инкубации в натрий-фосфатном буфере при температуре 37 °С в течение 1, 6, 24 часов; **в)** конфокальная микроскопия клеток 3T3 NIH после инкубации 24 часа с НЧ ПК (наночастицы видны как яркие светлые точки).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-32-90122.

Биосовместимые скаффолды на основе модифицированной гиалуроновой кислоты для тканеинженерных конструкций

Мариянац А.О.[1], Миронов А.В.[1], Савельев А.Г.[1,2], Сочилина А.В.[1, 3], Сячина М.А.[1,4], Бухарова Т.Б. [4], Хайдуков Е.В.[1, 2], Попов В.К.[1]

[1] Институт фотонных технологий, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

[2] ФГАОУ ВО Первый МГМУ им. И.М. Сеченова Минздрава России, Москва, Россия

[3] ФГБУН «Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова» РАН, Москва Россия

[4] ФГБНУ «Медико-генетический научный центр имени академика Н.П. Бочкова», Москва

Тканеинженерные конструкции (ТИК) используются в регенеративной медицине для восстановления поврежденных или утраченных тканей организма. Они представляют собой совокупность биосовместимого каркаса (скаффолда), живых клеток и вспомогательных веществ. Поиск новых материалов для скаффолдов, обладающих оптимальными свойствами, наиболее близкими к свойствам естественных тканей, продолжает оставаться актуальной задачей. Гидрогели, в том числе на основе гиалуроновой кислоты, являются перспективными материалами для создания скаффолдов. Гиалуроновая кислота – это натуральный полимер, который является одним из основных компонентов внеклеточного матрикса в организме. Она входит в состав соединительной, нервной и эпителиальной тканей.

Однако, исходные свойства гиалуроновой кислоты (текучесть, высокая степень набухания) не позволяют использовать её в качестве материала для стабильных конструкций. Одним из способов решения этой проблемы является создание композиций на основе модифицированной гиалуроновой кислоты и фотоинициатора, которые могут быть отверждены при помощи лазерного излучения. В настоящей работе гиалуроновая кислота была модифицирована глицедил метакрилатом, в качестве фотоинициатора был использован рибофлавина мононуклеотид (водорастворимая форма витамина B2).

Для изготовления трехмерных структур заданной архитектоники из полученной фотополимеризуемой композиции был разработан экструзионный 3D-принтер с источниками лазерного излучения (445 нм). В ходе тестовых экспериментов были определены оптимальные параметры трехмерной печати для исследуемой композиции. На экспериментальной установке была изготовлена серия образцов, представляющих собой объемные сетчатые структуры. Морфология полученных образцов была изучена с помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии. Гигроскопичность была изучена методом гравиметрии. Так же образцы были протестированы на цитотоксичность колориметрическим методом с применением МТТ и на адгезию клеток методом флуоресцентной микроскопии на мультипотентных мезенхимальных стромальных клетках, меченых витальным флуоресцентным красителем PKH-26.

Таким образом, в ходе проделанной работы, была разработана методика 3D-печати структур из композиции, на основе модифицированной гиалуроновой кислоты. Изготовленные структуры имели высокое пространственное разрешение. Определено, что образцы способны набирать до 336 мас. % воды за времена до 30 сек. Показано отсутствие цитотоксического эффекта исследуемых образцов. Продемонстрированно сохранение адгезии клеток на полимерных структурах в течение 11 дней. Все вышеперечисленное позволяет говорить о том, что полученные структуры на основе модифицированной гиалуроновой кислоты могут быть использованы в качестве скаффолда для ТИК.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части разработки установки трехмерной печати и клеточных испытаний и РФФИ в рамках научного проекта №19-33-90285 в части разработки полимерной композиции.

Влияние химических модификаций хромофорной группы ретиналь-содержащих белков на механизм и динамику реакции фотоизомеризации

Мезенцев-Черкес И.В., Кусочек П.А., Боченкова А.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Фотоизомеризация протонированного основания Шиффа ретиналя (RPSB) – первичный процесс, приводящий к передаче зрительного сигнала. В белках фотохимическая реакция характеризуется большим квантовым выходом и проходит за сверхкороткие времена, порядка 200 фс. Вопрос о роли белкового окружения в молекулярном механизме зрения остается до конца не изученным, что связано, в первую очередь, с отсутствием экспериментальных и достоверных теоретических данных о фотофизических и фотохимических свойствах изолированной хромофорной группы. Недавно нами было показано, что динамика релаксации первого электронно-возбужденного состояния в белках зрительной рецепции характеризуется такими же временами, как и фотоотклик их изолированной 11-*цис* хромофорной группы. Бактериальные родопсины, напротив, значительно уменьшают величину барьера в первом возбужденном состоянии полностью *транс* хромофора и, более того, меняют специфичность реакции изомеризации по сравнению с изолированным хромофором, приводя к образованию 13-*цис* изомера. Целью данной работы является изучение влияния химических модификаций, блокирующих изомеризацию по определенной двойной связи хромофора, на механизм и динамику его релаксации из первого электронно-возбужденного состояния.

С помощью многоконфигурационной квазивырожденной теории возмущений в варианте XMCQDPT2/CASSCF(12,12)/cc-pVDZ исследован механизм реакции фотоизомеризации модифицированных хромофоров RPSB с заблокированной двойной связью в положении C_{13}-C_{14} и C_{11}-C_{12}. Установлено, что динамика релаксации электронно-возбужденного состояния хромофорной группы сильно зависит от наличия стерических взаимодействий, которые приводят к неплоской структуре сопряженной системы в возбужденном состоянии и значительно уменьшают величину барьера реакции. Для расчета констант скоростей реакции и оценки статистического вклада построены профили пути наименьшей энергии вдоль координаты реакции в возбужденном состоянии и решены одномерные уравнения Шредингера для внутримолекулярного вращения в сильно ангармонических потенциалах. С помощью теории активированного комплекса рассчитаны средние времена жизни модифицированных хромофоров в первом возбужденном состоянии, варьирующиеся в широком диапазоне – от субпикосекунд до наносекунд. Рассчитанные величины хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными с помощью времяразрешенной фемтосекундной спектроскопии заряженных хромофоров в газовой фазе (Орхусский университет, Дания). Результаты работы свидетельствуют о наличии эффективных механизмов управления фотоотликом хромофорной группы ретиналь-содержащих белков с помощью химических модификаций и белкового окружения.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова и вычислительного кластера лаборатории квантовой фотодинамики химического факультета МГУ, закупленного согласно Программе развития МГУ имени М.В. Ломоносова.

Работа поддержана грантом РНФ № 17-13-01276.

Композиционные материалы на основе полилактида и восстановленного оксида графена

Нечаева А.М., Кузнецова О.П., Роговина С.З, Ломакин С.М.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, Россия

Смешение полимеров с неорганическими наполнителями различной природы позволяет получать новые композиционные материалы с улучшенными характеристиками. В данной работе были получены композиции на основе полилактида (ПЛА) и восстановленного оксида графена (ВОГ) и изучены их механические, теплофизические и реологические свойства.

Композиции, содержащие от 0,05 до 0,25 масс.% ВОГ получали в смесителе закрытого типа Plastograph EC (Brabender) под действием сдвиговых деформаций при температуре 190°C. Композиции с высокими концентрациями ВОГ – 5 и 20 масс.% были приготовлены из раствора ПЛА в хлороформе. Для дальнейших исследований на лабораторном прессе Carver при температуре 190°C были спрессованы пленки толщиной 0,3 мм. В работе использовался термически восстановленный оксид графена, полученный в процессе многостадийного синтеза по методу Хаммерса в ИХФ РАН.

Термодеструкцию композиций изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) на приборе Netzsch TG 209 F1 при скорости нагревания 20°C/мин в атмосфере Ar. В результате проведенных исследований было обнаружено, что введение даже небольшого количества наполнителя (0,05-0,25 масс.% ВОГ) приводит к значительному увеличению термической стабильности. Однако при дальнейшем повышении концентрации ВОГ до 5 и 20 масс.% наблюдается торможение стабилизирующего эффекта, что может быть связано со структурными особенностями композиций. Теплофизические свойства полученных композиций анализировали методом ДСК на приборе DSC 204 F1 (Netzsch) в режимах первичного и вторичного нагревания. Установлено, что с увеличением концентрации наполнителя температура холодной кристаллизации ПЛА монотонно возрастает, изменяясь от 111,5°C для чистого ПЛА до 129,2°C для ПЛА в образце с содержанием ВОГ 20 масс.%. При этом значение теплоты холодной кристаллизации ПЛА в композициях, содержащих 5 и 20 масс.% оказалось значительно меньше, чем соответствующая теплота ПЛА в композициях с содержанием наполнителя до 0,25 масс.%, что свидетельствует о негативном влиянии высоких концентраций ВОГ на сегментальную подвижность макромолекул ПЛА. Также установлено, что увеличение концентрации ВОГ в смеси приводит к уменьшению степени кристалличности ПЛА.

Измерение механических параметров композитов проводили на разрывной машине “Instron-3365” (UK). Показано, что в диапазоне концентраций ВОГ в смесях от 0,05 до 0,25 масс.% происходит незначительное возрастание значений модуля упругости, прочности и удлинения при разрыве.

Оценку показателя текучести расплава (ПТР) проводили на капиллярном вискозиметре ИИРТ-5 при нагрузке 2,16 кг и температуре 170°C. Значения ПТР композиций с содержанием ВОГ 0-0,15 масс.% находятся в интервале от 10,92 г/10 мин. для исходного ПЛА до 14,55 г/10 мин. для композиции с содержанием ВОГ 0,15 масс.%. Для композиций с содержанием ВОГ 0,2 и 0,25 масс.% значение ПТР составили 3,2 и 5,15 г/10 мин. соответственно.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено влияние ВОГ на комплекс механических, теплофизических и реологических свойств композиций на основе ПЛА.

Работа выполнена в рамках Государственного задания АААА-А17-117040610309-0

Новый антипирен на основе окисленной целлюлозосодержащей биомассы

Перова А.Н.[1], Хватов А.В.[1], Сахаров П.А.[1], Ломакин С.М.[1], Фролов С.М.[2]

[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт Биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской Академии Наук, Москва, Россия
[2]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный Исследовательский Центр Химической Физики им. Н.Н. Семенова Российской Академии Наук, Москва, Россия

В работе исследован механизм огнезащитного действия интумесцентного биоантипирена, полученного методом жидкофазного каталитического окисления древесной муки хвойных пород марки MD-E.

При проведении испытаний на горючесть древесных образцов, обработанных биоантипиреном наблюдалось увеличение периода индукции воспламенения образца древесины обработанного биоантипиреном (42 с) по сравнению с исходным древесным образцом, с 19 до 42 с, а также двухкратное снижение максимального значения скорости потери массы, что свидетельствует в пользу высокой огнезащитной эффективности синтезированного биоантипирена. Характерной особенностью пиролиза образцов древесины, обработанной биоантипиреном, предшествующего горению является образование пенококса на поверхности образцов вследствие интумесценции биоантипирена.

Исследование механизма интумесцентного поведения антипирена показало, что, несмотря на сложный характер процесса термодеструкции биоантипирена, принципиальными являются три стадии процесса: Первая стадия протекает в температурном диапазоне температуры 200–280 ºС, вторая стадия 450–500 ºС, а третья (высокотемпературная) выше 700 ºС. На первой стадии термодеструкции, в основном, происходит выделение воды и углекислого газа за счет реакций дегидратации и декарбоксилирования биоантипирена. На второй стадии происходит термодеструкция основной углеродсодержащей структуры биоантипирена с последующей карбонизацией углеродного остатка и образованием пенококса. На третьей стадии происходит выгорание коксового остатка, сопровождающееся выделением CO_2. Декарбоксилирование и дегидратация на первой стадии, несомненно, вносят некоторый вклад в снижение горючести древесины, однако, их вклад на снижение горючести незначителен по сравнению с вкладом образующегося в процессе интумесценции пенококса, который эффективно снижает теплообмен между пламенем и поверхностью древесины.

В рамках настоящей работы по изучению механизма интумесценции впервые предложен метод совмещенного ДСК-ТМА анализа в одинаковых условиях динамического нагревания, с помощью которого были рассмотрены химический и физический аспекты интумесценции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России по государственному контракту № 05.607.21.0304 (идентификатор контракта RFMEFI60719X0304) «Разработка эффективных способов химического ингибирования гомогенных и гетерогенных процессов горения и создание демонстрационного образца детонационного конвертора техногенных отходов» в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы».

Трансформация динитрозильного комплекса железа с тиомочевинными лигандами в модельных биологических системах

Покидова О.В.[1], Емельянова Н.С.[1,2], Куликов А.В.[1,2],
Котельников А.И.[1,2], Санина Н.А.[1,2,3]

[1]Институт проблем химической физики, РАН, г. Черноголовка, Россия
[2]Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия
[3]Научно-образовательный центр МГОУ, г. Черноголовка, Россия

Структурные синтетические аналоги активного центра нитрозильных [Fe-S] белков – нитрозильные комплексы железа (НКЖ) с функциональными серосодержащими лигандами - представляют большой интерес в качестве перспективных лекарственных препаратов для лечения сердечно-сосудистых, онкологических и других социально-значимых заболеваний. Лечебный эффект таких полифункциональных молекул достигается за счет синергизма действия NO и биологически активных тиолов. На стабильность НКЖ, в том числе на их NO-донорную активность, значительное влияние оказывает не только исходное строение комплексов, но и компоненты биологической среды. Предполагается, что мишенями НКЖ *in vivo* могут являться Fe- и тиол-содержащие белки и низкомолекулярные тиолы. Для понимания механизма действия НКЖ необходимо провести комплексный анализ процессов их трансформации.

Настоящее исследование посвящено изучению трансформации одного из наиболее перспективных представителей данного класса соединений - катионного НКЖ $[Fe(SC(NH_2)_2(NO)_2]Cl\cdot H_2O$ (комплекс **1**) в присутствии восстановленного глутатиона (GSH) и бычьего сывороточного альбумина (BSA). Механизм трансформации комплекса **1** в водном растворе Трис-HCl буфера, pH 7.0 анализировался методами UV-Vis спектрофотометрии, флуоресценции, ЭПР-спектроскопии, с помощью сенсорного электрода, методами кинетического и квантово-химического моделирования.

Комплекс **1** имеет одну интенсивную полосу на 236 нм, которая, согласно квантово-химическим расчетам, соответствует переходу электрона с занятой орбитали, состоящей из неподеленных электронных пар атомов азота тиомочевинных лигандов, на вакантную орбиталь, состоящую из dz^2 орбиталей железа и p орбиталей серы. Показано, что после добавления к комплексу **1** избытка GSH, спектр поглощения изменяется – появляются две новые полосы на 310 и 360 нм. Форма спектра поглощения аналогична форме спектра биядерного НКЖ с двумя GS^--лигандами, максимумы поглощения совпадают с литературными данными. Кроме того, исчезает характерный для моноядерных НКЖ ЭПР сигнал с g=2.03. С помощью квантово-химического моделирования предложена схема реакции, согласно которой последовательно происходит замещение одной тиомочевины на GS^- с последующей димеризацией образующихся комплексов и отрывом второго тиомочевинного лиганда.

Согласно литературным данным, НКЖ связываются с цистеиновым или гистидиновым остатками в гидрофобном кармане молекулы BSA с образованием белок-связанных комплексов. Действительно, после добавления BSA к комплексу **1** наблюдаем появление полосы при 390 нм, что свидетельствует об образовании белок-связанного комплекса. Изменение NO-донорной активности было проанализировано с помощью реакции Грисса (по кинетике накопления нитрит-ионов - основного продукта окисления NO в растворе). Установлено, что скорость донирования NO комплексом **1** при добавлении BSA уменьшается в 10 раз. Для контроля связывания комплекса **1** с BSA удобно использовать тушение собственной флуоресценции белка. Константа связывания комплекса **1** с BSA вблизи одного из триптофанов BSA составляет $4\cdot10^5\ M^{-1}$.

Таким образом, GSH и BSA могут активно участвовать в трансформации комплекса **1** *in vivo*, влиять на процесс его распада и тем самым модулировать его свойства как потенциального лекарственного препарата.

Электронная структура и оптические свойства производных оксида графена

Рабчинский М.К.[1], Рыжков С.А.[1], Гудков М.В.[2], Столярова Д.Ю.[3], Шнитов В.В.[1], Байдакова М.В.[4], Лобанова Е.Ю.[1,4], Мальков М.Н.[5], Дианкин И.Д.[5] Брунков П.Н.[1]

[1]ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия
[2]ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
[3]НИЦ «Курчатовский Институт», Москва, Россия
[4]Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия
[5]Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

На сегодняшний день контролируемая изменение электронных и оптических свойств графена путем его химической модификации является одним из ключевых направлений в области исследования наноуглеродных материалов. Основные усилия предпринимаются в области химического легирования графена такими элементами как азот, фосфор или сера. Альтернативный подход заключается в получении функционализированных графенов (ФГ) - графеновых слоев, содержащих заданное количество и тип ковалентно связанных органических групп. За последние несколько лет в этой области был достигнут значительный прогресс в получении ФГ. Однако, детальное понимание влияния внедряемых функциональных групп, таких как карбоксилы, карбонилы и т. д. на электронные и оптические свойства материала все еще отсутствует.

Нами представлены результаты исследования электронной структуры и оптических свойств ряда синтезированных ФГ с заданной концентрацией карбоксильных (К-си), карбонильных (К-ни) и аминных (Ам) групп. Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии показано, что присутствие в составе графена 7 ат.% и более карбоксильных или карбонильных групп приводит к существенным изменениям в структуре валентной зоны материала. В случае К-си графена наблюдается значительный рост плотности электронных состояний в области 6 эВ и 10 эВ ниже уровня Ферми, тогда как присутствие карбонильных групп в К-ни графене увеличивает плотность электронных состояний вблизи 5.1 эВ ниже уровня Ферми. Сравнение полученных экспериментальных данных с результатами расчетов методом теории функционала плотности позволило установить, что наблюдаемые изменения в электронной структуре материалов обусловлены вкладом локализованных π-электронных состояний атомов углерода и кислорода, входящих в состав модифицирующих групп. В то же время установлено, что присутствие аминных групп в концентрациях порядка 5-7 ат.% не приводит к существенному изменению структуры валентной зоны, однако обеспечивает значительный рост электропроводности материала и снижение работы выхода вследствие эффекта n-допирования.

Дальнейшие исследования полученных ФГ, а также исходного и восстановленного ОГ методом спектрофотометрии в УФ и видимой областях позволили уточнить влияние хромофорных групп C=O и COOH на спектры оптического поглощения. Нами установлено, что спектр электронных переходов и, как следствие, оптическое поглощение в оксиде графена и его производных определяется длиной сопряженной цепи и степенью ароматичности в доменах sp2-гибридизованного углерода, окруженных участками функционализированной графеновой плоскости, и не зависит от электронных состояний, связанных с присутствием хромофорных кислородсодержащих группах.

Полученные результаты позволят значительно расширить возможности применения функционализированных графенов в области оптоэлектроники, биосенсоров и электрохимических систем запасания энергии.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (проект № 18-29-19172).

Исследование биодеструкции композитов на основе термопластичных полимеров и кератина

Смыковская Р.С.[1], Кузнецова О.П.[1], Иванушкина Н.Е.[2], Прут Э.В.[1]

[1] Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия
[2]Институт биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрябина Российской академии наук Пущино, Россия

Вопросы сбора и переработки куриных перьев в России, за последние годы превратились в весьма серьезную экологическую проблему. Основным компонентом куриных перьев является белок кератин. Химическая оценка кератинов позволяет положительно проанализировать потенциальные возможности этих белковых ресурсов, так как в них содержится до 85% белка при практически полном наборе аминокислот. Это делает кератин перспективным компонентом при создании новых композитов.

В работе был проведен эксперимент по определению грибостойкости образцов. Исследования образцов на стойкость к воздействию плесневых грибов проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 9.049-91. Для проведения испытаний использовались тест-организмы из фонда Всероссийской коллекции микроорганизмов (ВКМ) ИБФМ РАН.

Определено, что исходный полиэтилен (ПЭ) не подвержен воздействию плесневых грибов, в то время как для кератина наблюдается глубокое прорастание мицелия грибов в толщу материала (рис. 1а и 1г). Для композитов ПЭ/кератин грибостойкость зависит от соотношения компонентов. Увеличение содержания кератина в смесях до 40 масс. % приводит к их эффективной деградации плесневыми грибами (рис. 1в). При этом наблюдается глубокое прорастание гиф мицелия грибов в структуру полимера. Для сополимера этилена с винилацетатом (СЭВА) и композитов на его основе (рис.1д, 1е и 1ж) наблюдается аналогичный характер прорастания гиф мицелий в образцах. Однако следует отметить, что на образцах СЭВА/кератин происходит преобладающее прорастание тест-организма − Paecilomyces variotii. Это обусловлено структурой сэвилена.

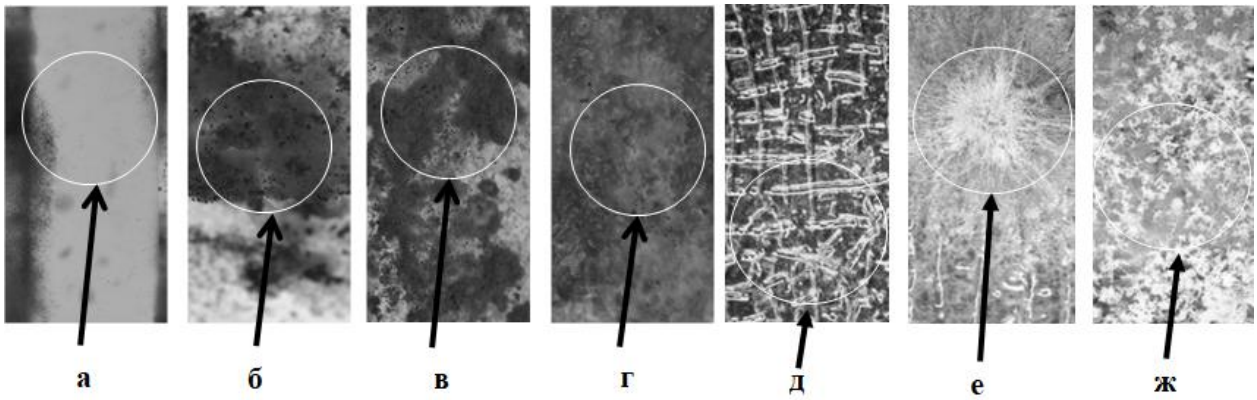


Рис. 1. Оптические фотографии ПЭ (а), композиций ПЭ/кератин при соотношении компонентов 90/10 (б), 60/40 (в) и кератина (г); СЭВА (д) и композиций СЭВА/кератин при соотношении компонентов 90/10 (е), 60/40 (ж) после воздействия на них плесневых грибов.

Таким образом, наличие биодеградируемого компонента – кератина в системе позволяет сделать вывод о том, что данные композиты способны к биодеструкции.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90240.

Антиоксидантная активность нитроксильных производных хитозана

Соколова Е.М., Нешев Н.И., Сень В.Д.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

Хитозан – нетоксичный, биосовместимый и биоразлагаемый полисахарид, состоящий из остатков D-глюкозамина и N-ацетилглюкозамина, связанных в линейную цепь β (1-4) гикозидной связью. Поликатионные свойства, обеспечивающие хитозану высокое сродство к слизистым оболочкам и клеточным мембранам, привлекли к нему широкое внимание как к перспективному средству доставки лекарств. Наличие в структуре хитозана химически активных гидроксильных и аминогрупп дает широкие возможности для его химической модификации фармакофорными химическими группами. Одной из универсально значимых фармакофорных функций является антиоксидантная функция, в основе которой лежит антирадикальная активность определенной химической группировки. Одной из известных структур, обладающих выраженной антирадикальной активностью являются нитрокильные радикалы. Ранее путем химической модификации аминогрупп глюкозамина в ИПХФ РАН, В.Д. Сенем, были синтезированы полинитроксильные производные хитозана (ПНПХ), включающие нитроксильные радикалы 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ПНПХ-I) и 3-карбамоил-2,2,5,5-тетраметилпирролин-1-оксил (ПНПХ-II). Степень модификации глюкозамина в ПНПХ составляла 0,15-0,28 [1].

В данной работе представлены результаты сравнения антиоксидантой активности ПНПХ и соответствующего нитроксильного радикала в свободном растворе в эквимолярных концентрациях. Антиоксидантную активность оценивали по ингибированию пероксидного гемолиза эритроцитов, инициируемого водорастворимым азогенератором пероксидных радикалов, 2,2'-азобис-(амидинопропан)-дигидрохлоридом (ААРН), гемолитическую активность которого характеризовали периодом индукции гемолиза I_{20} (время достижения 20 % гемолиза). Количественной характеристикой антиоксидантной активности служил отрицательный сдвиг величины периода индукции гемолиза ΔI_{20}.

Установлено, что антиоксидантные активности ПНПХ-I и ПНПХ-II превышают активности соответствующих свободных нитроксильных радикалов, взятых в экивимолярных дозах в 50 и 200 раз, соответственно. Увеличение антиоксидантной активности ПНПХ в сравнении с эквимолярным количеством нитроксильного радикала в свободном растворе, вероятно, связано со способностью поликатионной структуры хитозана обволакивать отрицательно заряженную поверхность эритроцита, обеспечивая создание повышенной концентрации нитроксильных фрагментов на поверхности клетки.

Важным патогенетическим элементом в развитии целого ряда тяжелых заболеваний, таких как атеросклероз и диабет, является активация процессов свободнорадикального окисления в мембранах эндотелия кровеносных сосудов. Обеспечиваемая хитозаном адресная доставка антирадикальной группировки в соответствующие пограничные области организма может существенно повышать эффективность фармакологической терапии указанных заболеваний.

Литература

1. V. D. Sen' et al. Reactive and Functional Polymers. 2017. – V. 111. - P. 53–59.

Синтез суперабсорбентов на основе водорастворимых производных хитозана и исследование их влагопоглощающей способности

Сорокин А.В., Лавлинская М.С.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Суперабсорбенты (СА) – полимеры, способные поглощать влагу в количествах в несколько сотен или тысяч раз превышающие их собственную массу – находят широкое применение в различных областях жизнедеятельности человека. Значительная часть производимых в настоящее время СА представляет собой полимеры на основе производных акриловой кислоты. Такие материалы демонстрируют отличные влагопоглощающие способности, однако, их использование сопряжено с высокой экологической нагрузкой. В связи с чем разработка полимерных СА способных разлагаться в условиях окружающей среды и характеризующихся высокой способностью к поглощению влаги является актуальной задачей. Цель настоящего исследования состоит в синтезе биодеградируемых полимерных суперабсорбентов на основе водорастворимых производных хитозана – *N*-сукциноилхитозана (СХТЗ) и *N*-малеоилхитозана (МХТЗ) – и исследование их водопоглощающей способности.

Суперабсорбенты на основе акриловой кислоты и акриламида с различным содержанием водорастворимых производных хитозана (2–30 % масс) были получены радикальной полимеризацией. Равновесная степень набухания синтезированных образцов в дистиллированной воде находится в диапазоне 102–1044 г/г и уменьшается с увеличением доли полисахарида в реакционной массе. Установлено, что СА, синтезированные с использованием СХТЗ, характеризуются более высокими степенями набухания по сравнению с полимерами, полученными на основе МХТЗ. Наивысшей равновесной степенью набухания (1044 г/г) характеризуется образец, содержащий 2 % масс СХТЗ.

Для всех синтезированных образцов была изучена кинетика набухания в дистиллированной воде. Установлено, что набухание протекает в два этапа: первая стадия – это быстрое набухание, длящееся в течение 30-50 минут, после чего процесс становится равновесным. Исследование полученных кинетических зависимостей с помощью математических моделей кинетических процессов псевдо-второго порядка и Ритгера-Пеппаса показало, что более точно процесс описывается моделью псевдо-второго порядка, а сорбция воды контролируется химической сорбцией.

Исследование водоудерживающей способности, проведенное термогравиметрическим методом, показало, что суперабсорбенты на основе СХТЗ характеризуются меньшей скоростью потери поглощенной влаги по сравнению с полимерами на основе МХТЗ.

Распределения длин одномерных наноструктур, или от равновесия к неравновесию и обратно

Сыромятников А.Г.[1,2], Клавсюк А.Л.[1], Салецкий А.М.[1]

[1]*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия*
[2] *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия*

Одномерные наноструктуры на металлических поверхностях привлекают внимание исследователей по всему миру, в силу ряда уникальных свойств, среди которых квантование проводимости, гигантское магнитосопротивление, эффект Рашбы, что позволяет использовать их для решения большого количества практических задач. Одномерные атомные структуры привлекательны еще тем, что экспериментальные данные могут быть объяснены при помощи расчетов в рамках теории функционала плотности либо в рамках простых теоретических моделей. Поэтому исследование процессов формирования наноструктур и изучение их свойств остается актуальной задачей.

В представляемой работе кинетическим методом Монте-Карло исследовались процессы напыления и роста наноструктур на вицинальных металлических поверхностях в системах Co/Cu и Ag/Pt. Как было показано экспериментально, распределение длин одномерных островов в разных системах имеет разный вид: в системе Ag/Pt оно мономодально, в случае Co/Cu оно обладает двумя ярко выраженными пиками. Было обнаружено, что распределение длин таких структур зависит не только от внешних параметров, но и от времени проведения эксперимента. Обнаружено, что переход из одного равновесного состояния в другое при нагреве или охлаждении происходит через неравновесное состояние, которое и наблюдается экспериментально.

Также был исследован вопрос стабильности наноструктур кобальта на поверхности меди: определены диапазоны температур, при которых возможно использование таких структур в различных устройствах, а также времена их жизни. Согласно расчетам, для этого длина одномерных островов кобальта должна составлять порядка 25-30 атомов.

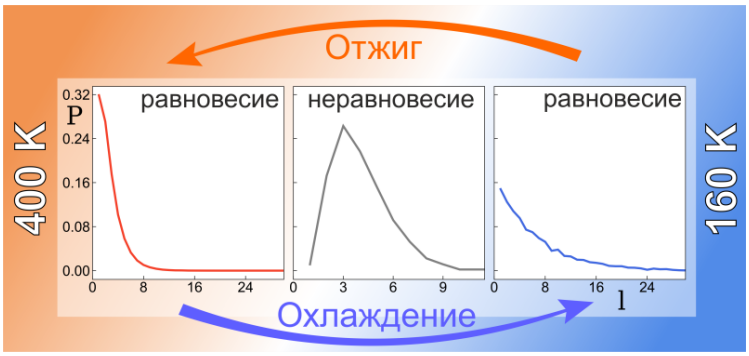


Рис. 1. Схематическое изображение изменения распределения длин одномерных островов в процессе охлаждения либо нагрева образца.

Окислительные модификации каталитических субъединиц фактора XIII плазмы крови на стадии фермента и профермента, выявленные с помощью масс-спектрометрии

Азарова Д.Ю.[1], Васильева А.Д.[2], Юрина Л.В.[2], Бугрова А.Е.[2], Кононихин А.С.[3,4], Николаев Е.Н.[5], Розенфельд М.А.[2]

[1]Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии - МВА имени К.И. Скрябина», Москва, Россия
[2]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской Академии наук», Москва, Россия
[3]Институт энергетических проблем химической физики имени В.Л. Тальрозе Российской академии наук, Москва, Россия
[4]Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный, Московская область, Россия
[5]Сколковский институт науки и технологий, Московская область, Россия

Плазменный фибринстабилизирующий фактор является членом семейства трансглутаминаз (эндо-γ-глутамин: ε-лизинтрансфераз), который способен продуцировать ковалентные связи между белковыми цепями. Как и многие другие белки плазмы крови, фибринстабилизирующий фактор является мишенью, чувствительной к активным формам кислорода.

Фибринстабилизирующий фактор был выделен из цитратной плазмы крови человека. Свободнорадикальное окисление было индуцировано озоном, количество окислителя составляло приблизительно 50мМ. Триптические пептиды идентифицировали путем поиска в базе данных UniProtKB (UniProtKB -P00488 (F13A_HUMAN)).

Методом масс-спектрометрии высокого разрешения были получены результаты об окислительной модификации субъединицы FXIII-A нативного и окисленного озоном фибринстабилизирующего фактора на стадии профермента (pFXIII-A2B2) и фермента (FXIII-A*). В результате были сделаны выводы: 1. Окислению подвержены аминокислотные остатки, расположенные во всех структурных элементах субъединицы FXIIII-A, за исключением активационного пептида (Рис.1). 2. При окислении субъединицы FXIII-A2* фибринстабилизирующего фактора степень окисления catalytic core фермента значительно возрастает по сравнению с проферментом 4. Наибольшую уязвимость к окислению каталитическая субъединица pFXIII приобретает после диссоциации молекулы, что позволяет предположить ранее не описанную антиоксидантную функцию субъединицы-носителя FXIII-B, что требует дополнительных исследований.

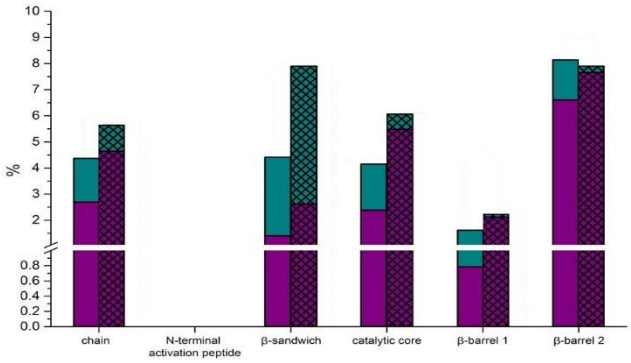


Рис. 1. Окисление фибринстабилизирующего фактора озоном. Количество окисленных аминокислотных остатков (темно-голубые столбцы) и степень окисления (фиолетовые столбцы) для структурных элементов профермента и фермента (перекрестная штриховка).

Исследование усталостной долговечности дорожных битумов и композиционных битумные вяжущие на основе АПДДР

Горбатова В.Н., Никольский В.Г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

Увеличение интенсивности транспортного потока на дорогах и потепление климата в РФ в последние 30-35 лет привели к практически повсеместному отказу от использования в условиях II-III дорожно-климатической зоны (ДКЗ) битума БНД 90/130, который проявлял значительные пластические деформации, приводившие к ускоренному образованию колеи пластичности. Применяемые в настоящее время, например, в московском регионе более вязкие битумы БНД 60/90 и БНД 70/100 более устойчивы к воздействию высоких температур, но обладают меньшей стойкостью к циклическим нагрузкам.

В настоящей работе исследована усталостная долговечность битумов марок БНД 90/130, БНД 60/90 и БНД 100/70 под действием циклических нагрузок в интервале температур от +19 до -5°С, а также этих битумов, модифицированных 12,5% активного порошка дискретно девулканизованной резины (АПДДР) получаемого по способу высокотемпературного сдвигового измельчения из резины отработанных автопокрышек.

Усталостные испытания проводили на реометре динамического сдвига MCR 101 (“Anton Paar”) в осцилляционном режиме при частоте 10 Гц со ступенчатым изменением амплитуды деформаций (γ) в интервале от 0,1 до 30%. Общее количество циклов составило 3100 − по 100 циклов на для каждого значения γ. Определены условия и температуры множественного разрушения образцов битумов после краткосрочного старения (RTFO - 85 мин при 163°С) и продолжительного старения (RTFO+PAV) - 20 часов под давлением при температуре 90°С). Обнаружено резкое изменение формы кривой напряжения сдвига (τ) от амплитуды деформации (наблюдается плато) для всех исследованных битумов при Т=4 °С (RTFO+PAV) и Т=1 °С (RTFO) Такую температуру можно назвать температурой множественного разрушения при циклической нагрузке. Это явление наблюдается при следующих параметрах: деформация (γ) 2÷5%, модуль потерь (G”)>25 МПа, напряжение сдвига (τ)>1,5 МПа.

Показано, что модельные композиционные вяжущие, получаемые в условиях кратковременного (3 минуты при 160 °С при перемешивании со скоростью 600 об/мин) смешения битума с 12,5% АПДДР, имеют температуру множественного разрушения при циклических нагрузках от 3 до 9°С ниже, чем соответствующие битумы.

Отмечен положительный эффект модификации, выразившийся в изменении характера кривых напряжения сдвига (τ), комплексного модуля (G*), модуля упругости (G’) и модуля потерь (G”) от деформации (γ) для КВ по сравнению с исходными битумами. Снижение максимального значения τ и отсутствие резкого спада кривых τ и модулей при γ>15% в случае КВ, свидетельствует о меньшей скорости накопления повреждений в образце КВ по сравнению с битумом при одинаковых температурах испытаний.

Таким образом, сравнительные испытания битумов и КВ, показали существенное улучшение эксплуатационных характеристик композиционных вяжущих по сравнению с исходными битумами в процессе усталостных испытаний в широком температурном диапазоне и, снижение температуры множественного разрушения RTFO и RTFO+PAV-состаренных образцов композиционных вяжущих от 3 до 9 °С по отношению к соответствующим битумам.

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания, тема 0082-2019-0009 (АААА-А20-120021390044-2).

Влияние аминокислотного окружения на ротамерное состояние триптофана на примере прионного белка

Мамчур А.А., Ярошевич И.А., Станишнева-Коновалова Т.Б.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Большинство аминокислот в белках могут присутствовать в различных ротамерных состояниях, которые отличаются друг от друга значениями двухгранных углов между атомами. Способность триптофана поглощать и испускать свет на определённых длинах волн позволяет сопоставлять теоретические сведения о его изомерном состоянии с экспериментальными. Ротамерное состояние определяется значениями углов χ1 (N,Cα,Cβ,Cγ) и χ2 (Cα,Cβ,Cγ,Cδ). Согласно литературным данным, энергетические минимумы достигаются при χ1 равном ±60 и 180 градусам и χ2 равном ±90 и -30 градусам.

Прионные белки или прионы – инфекционные агенты белковой природы, которые вызывают трансмиссивные губчатые энцефалопатии. Патогенной является аномальная изоформа клеточного белка PrP^C. В структуре этого белка выделяются 2 домена: неструктурированный N-концевой и глобулярный С-концевой. Из-за высокой подвижности N-концевого домена структурные исследования прионного белка затруднены. Структура белка с атомным разрешением доступна только для С-концевого домена, что делает актуальными теоретические расчёты динамических свойств полноразмерного PrP.

В аминокислотный состав прионного белка входят 7 молекул триптофана (номера остатков: 34, 60, 68, 76, 84, 93 и 102), и все они находятся в N-концевом домене. Информация о ротамерном состоянии каждого триптофана и его взаимодействиях с другими аминокислотами может многое сказать о структуре и динамике высокоподвижной части белка.

В данной работе были проведены расчёты молекулярной динамики с помощью программного пакета GROMACS 5.1.4. Для моделирования С-концевого домена была выбрана структура 1DX0 из базы данных PDB. Для N-концевого домена было получено 5 наиболее вероятных конформаций с помощью *de novo* моделирования I-TASSER. Для анализа данных использовался пакет CONAN, который позволил получить информацию о взаимодействиях аминокислот друг с другом. Для получения данных о положении энергетических минимумов и значениях энергетических барьеров были проведены квантово-химические расчёты с помощью программы ORCA 4.1.1.

Для каждого триптофана были построены гистограммы, описывающие все возможные значения углов χ1 и χ2. Максимумы этих гистограмм по положению совпадают с литературными данными и энергетическими минимумами, полученными с использованием квантовой химии. Однако, абсолютное значение этих максимумов различается от триптофана к триптофану, что свидетельствует о высокой степени влияния аминокислотного окружения на ротамерное состояние.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-74-20055).

Получение и исследование структуры и свойств нановолокнистой биополимерной матрицы на основе полигидроксибутирата и возможности его дальнейшего использования в медицинской практике

Романов Р. Р.[1], Тюбаева П. М.[2], Ольхов А. А.[3]

[1]*Московский государственный университет пищевых производств, Москва, Россия*
[2]*Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова, Москва, Россия*
[3]*Институт биохимической физики им. Н. М. Эммануэля РАН, Москва, Россия*

В настоящее время из полимеров изготавливается более трех тысяч различных видов медицинских изделий, начиная от аппаратуры и заканчивая биологически совместимыми эквивалентами различных тканей и органов человека. Однако специальных полимеров для применения в медицине выпускается крайне мало. Актуальной проблемой является непригодность многих полимерных материалов для контакта с организмом, которые должны удовлетворять жестким санитарно-гигиеническим требованиям.

В результате экспериментального изучения биополимерных материалов была выявлена потребность в создании специальных материалов специфической структуры. Большой практический интерес представляет производство биополимерных медицинских материалов, полученных методом электроформования. Данные материалы в дальнейшем могут служить для производства изделий на основе волокон и нетканых полотен. В ходе исследовательской работы реализована цель: разработан метод получения наноструктурированного материала пригодного, как для изготовления лекарственных средств, так и для перевязочных, изолирующих, защитных материалов, и для специфических типов биорезорбируемых имплантов, удовлетворяющих требованиям контакта со внутренней средой организма человека.

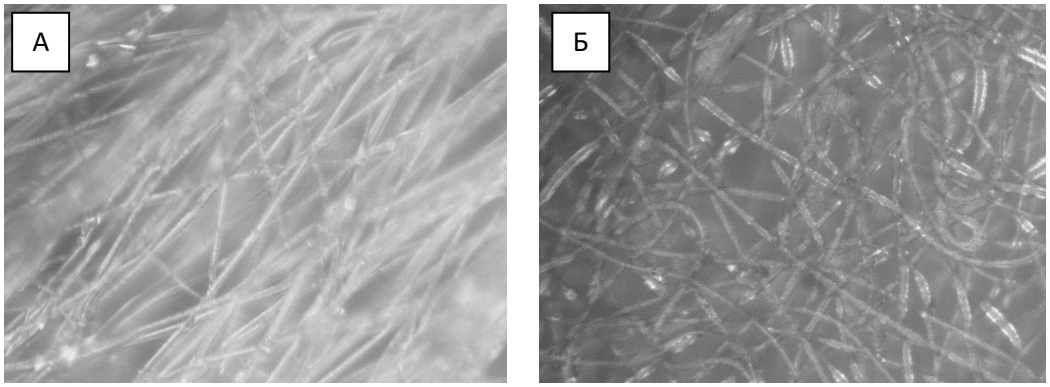


Рис. 1. Микрофотографии нановолокнистой биополимерной матрицы на основе ПГБ, где концентрация ПГБ в формовочном растворе составляла: А - 7 %, Б – 14 %.

Испытуемый материал, полученный методом электроформования, был исследован методами дифференциальной сканирующей калориметрии, механического испытания на разрыв, микроскопии. Были установлены теплофизические, физико-механические и морфологические характеристики (аморфность/кристалличность, наличие зон деформаций и внутренних напряжений). В работе была установлено то, что в случае 7 % ПГБ (рис. 1. А.) материал был крайне неустойчивым, при попытках отделить от подложки повреждался, не упруг и при небольшой нагрузке (в пределах 2 Н) рвался. В случае 14% ПГБ все было в точности до наоборот. Материал (рис. 1. Б.) был достаточно упругим, спокойно отделялся от подложки и выдерживал нагрузки при натяжении до 6 Н. Полученный продукт оказался идеальный претендентом на роль будущего биорезорбируемого материала.

Углеродные высокопористые материалы для емкостной деионизации воды

Бахия Т.[1,2], Хамизов Р.Х.[2,3], Бавижев З.Р. [2], Романчук А.Ю.[1], Калмыков С.Н.[1]

[1]Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия
[2]Научно-исследовательский центр АО «НПП «Радий», Москва, Россия
[3]Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского (ГЕОХИ) РАН, Москва, Россия

Углеродные мезопористые композиты являются весьма перспективными материалами для реализации новых электрохимических технологий. Емкостная деионизация воды (ЕДВ), а именно, удаление ионов из потока раствора путем приложения весьма малых значений внешнего напряжения к электродам с большой удельной площадью поверхности, представляется сегодня одним из наиболее многообещающих методов опреснения воды, который в будущем будет конкурировать с наиболее экономичными технологиями, используемыми сегодня, включая технологию обратного осмоса с рекуперацией электрической энергии. Проблема состоит в получении доступных материалов, обладающих большой пористостью, электропроводностью, гидрофильностью, хорошими механическими свойствами, позволяющими использовать в течение десятков тысяч циклов опреснения-десорбции концентрата.

Проведение физико-химического и математического моделирования процессов ЕДВ позволяет проводить численные эксперименты и предсказать весь комплекс необходимых свойств перспективных материалов для электродов.

Одними из наиболее перспективных высокопористых электропроводящих материалов являются композитные аэрогели из графена и углеродных нанотрубок, в которых графеновые листы служат каркасом, а нанотрубки - ребрами жесткости на этих листах.

Предложен новый более экологичный и доступный способ получения композитного аэрогеля, позволяющий использовать в качестве исходного сырья графит и многослойные углеродные нанотрубки и включающий стадии: получения оксида графена с использованием модифицированного метода Хаммерса; химического восстановления с использованием глюкозы в качестве реагента и СВЧ-обработки коллоидной смеси оксида графена и углеродных нанотрубок с получением гибридного гидрогеля на основе углеродных наноматериалов; лиофильной сушки гидрогеля с получением аэрогеля и гидрофилизации последнего с использованием смесей, содержащих разбавленный раствор азотной кислоты. Новая методика обеспечивает гидрофильность получаемого продукта наряду с его хорошей электропроводностью.

Другим перспективным направлением для создания электродов для емкостной деионизации воды является использование мезопористого порошка. Этот способ основан на высокотемпературной обработке смеси водорастворимой фенолформальдегидной смолы, углевода и графеновых нанопластинок.

В настоящее время проводятся практические испытания созданных материалов с использованием специальных ячеек для емкостной деионизации соленых вод и электросорбционной очистки от радионуклидов.

Биобанки – платформа для научных и биомедицинских исследований

Мальсагова К.А., Синицына А.А., Кайшева А.Л.

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение "Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича", Москва, Россия

Развитие биомедицинской науки нуждается в создании коллекций биологических материалов, позволяющих проводить поиск биомаркеров патологических состояний, выявлять новые терапевтические мишени, а также выполнять валидацию полученных результатов для биологических образцов больных и здоровых людей.

Понятие «биобанк» не является достаточно устоявшимся в научной литературе. Сегодня используется множество синонимов: биохранилище, биологический депозитарий, биологическая коллекция. В силу неопределенности понятия биобанком в равной степени можно назвать и индивидуальную коллекцию, которая хранится в холодильнике группы исследователей для нужд конкретного проекта, и национальный биобанк Великобритании, содержащий несколько миллионов образцов. Общей характеристикой любого биобанка является обязательное хранение биоматериала (клеточные линии, нуклеиновые кислоты, плазма или сыворотка крови, ткани и проч.). Биологический материал может быть различного происхождения – от человека и животных до растений и микроорганизмов. Особый интерес вызывают коллекции человеческого биоматериала.

Доступность стандартно паспортизованных клинических образцов часто препятствует проведению полноценных научных исследований. Сбор коллекции биообразцов, необходимых для выполнения исследований, продолжителен (в среднем от 6 мес.), сложен и требует дорогостоящей инфраструктуры. Зависит от налаженного контакта с клиническим партнером, заинтересованности клиники в сборе, хранении и транспортировке биообразцов. Современный биобанк активно участвует в научно-исследовательских проектах и государственных программах. В его задачи входит: получение, обработка и хранение образцов биологического происхождения; возможность создавать «добавленную стоимость» биологических образцов; распространение по запросу компетентных учреждений материалов для научных целей и проч.

Однако между биобанками существует высокий уровень гетерогенности, который обусловлен различными национальными директивами, а также индивидуальными подходами к методам сбора, хранения и аннотирования. Биообразцы неизбежно собираются в различных условиях с использованием разных стандартных операционных процедур и для разных целей, аннотация образцов также не стандартизована.

Любой биобанк работает с анонимизированной информацией граждан. Поэтому каждый биобанк в зависимости от своей целевой принадлежности, формата финансирования и масштаба коллекций вынужден постоянно обращаться к вопросам, связанным с этико-правовым регулированием.

В Научно-исследовательском институте биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича сформирована Группа биобанкинга, которая организует Цифровой биобанк при ЦКП «Протеом человека». На сегодняшний день коллекция сдержит около 2000 биологических образцов, включающую сыворотку, плазму крови, биоптаты тканей и образцы мочи, полученные от пациентов с различными патологиями – онкологические заболевания, психические расстройства, здоровые добровольцы. Кроме стандартной аннотации, для большинства образцов исследованы их метаболомно-протеомный состав, в том числе проведены количественные измерений молекулярного состава. Цифровой биобанк обеспечит доступность качественно аннотированных биологических образцов для планирования исследовательских программ, инновационного и персонализированного подхода к лечению заболеваний и диагностике.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 19-14-00298

N-ацилдофамины: новый подход к антинеопластическим агентам

Гамисония А. М.[1,2], Акимов М.Г.[1], Бобров М.Ю.[1,2], Грецкая Н.М.[1], Безуглов В.В.[1]

[1]ФГБУН ИБХ РАН, Москва, Россия
[2]ФГБУ «НМИЦАГиП им. В.И.Кулакова, Москва, Россия

N-ацилдофамины представляют собой семейство эндогенных амидных производных жирных кислот, действующих на ключевые белки каннабиноидно-ванилоидной системы. Было установлено, что соединения этой группы являются важнейшими биорегуляторами, обладающими широчайшим спектром действия и участвующими во многих физиологических и биохимических процессах. Среди всего многообразия функций N-ацилдофаминов особое внимание вызывает их способность оказывать существенное влияние на жизнеспособность клеток, вызывая гибель опухолевых клеток. Выяснение особенностей цитотоксического действия природных N-ацилдофаминов является актуальной задачей для понимания их роли в регуляции процессов в клетках, а также для раскрытия терапевтического потенциала этих соединений и их аналогов. Цель данной работы – оценить особенности цитотоксического действия природных ацилдофаминов и их аналогов на клетки неоплазий млекопитающих: феохромоцитомы крысы, рака молочной железы, клеток эндометрия и очагов эндометриоза.

Для оценки гибели клеток использовали МТТ тест. Для идентификации рецептора использовали ингибиторный анализ, метод фармакологической блокады и нокдаун с помощью siRNA. Для выяснения типа клеточной гибели использовали ингибиторы аутофагии и ингибиторы каспаз, флуоресцентный краситель ApoTRACE, анализ фрагментации ДНК, измерение активности каспаз, окраска аннексином-пропидием.

Для клеток феохромоцитомы PC12 N-ацилдофамины становились токсичными с LD50 в диапазоне от 2 до 4 мкМ. Мишенью N-ацилдофаминов при индукции апоптоза в клетках феохромоцтомы крысы является рецептор GPR55. В свою очередь, для клеток рака молочной железы MDA-MB-231 N-ацилдофамины становились токсичными с LD50 в диапазоне от 70 до 82 мкМ, а мишенью при индукции апоптоза в клетках молочной железы человека является также рецептор GPR55. N-ацилдофамины в концентрациях от 2 до 4 мкМ индуцируют апоптоз по внутреннему пути активации в стромальных клетках эктопического эндометрия из очагов эндометриоза за счет активации рецептора CB1, и являются в семь раз менее токсичными агентами для клеток нормального эутопического эндометрия, также индуцируя апоптоз через CB1. Для клеток фибробластов человека BJ-5ta N-ацилдофамины токсичны с LD50 в диапазоне от 47 до 76 мкМ. Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что N-ацилдофамины, обладающие специфическим цитотоксическим действием по отношению к патологически пролиферирующим клеткам различного гистологического происхождения, могут рассматриваться в качестве потенциальных анти-неопластических агентов.

DFT-моделирование адсорбции водорода на биметаллических наночастицах золота, меди и никеля

Дохликова Н.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю., Гришин М.В., Шуб Б.Р.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, Россия

При разработке функциональных наноматериалов и нанокатализаторов большой интерес представляют покрытия на основе наночастиц биметаллов, нанесенных на подложки химически инертных веществ, таких как графит и оксиды. Физико-химические свойства таких систем могут кардинально отличаться от свойств массивных образцов вследствие комбинированного действия множества факторов. Для определения взаимосвязи изменений атомной и электронной структуры наночастиц биметаллов и их адсорбционных свойств в данной работе с помощью DFT-моделирования исследовано взаимодействие атома водорода кластерами биметаллов Au/Ni, Au/Cu, Cu/Ni. Установлено, что:

1. Изменения электронной структуры кластеров биметаллов зависят как от трансформации атомной структуры кластера, так и от переноса заряда.
2. Преобладающий фактор при изменении электронной структуры обусловлен элементным составом кластеров и разницей равновесных межатомных расстояний моноатомных кластеров.
3. В кластерах, содержащих атомы с большой разницей равновесных межатомных расстояний, а именно AuCu, AuNi, основное влияние оказывает атомная трансформация.
4. В кластерах CuNi межатомные расстояния различаются незначительно, поэтому изменения адсорбционных свойств главным образом связаны с переносом заряда.
5. Результаты коррелируют с данными экспериментов по адсорбции водорода на биметаллических наноструктурированных покрытиях Au/Ni, Au/Cu, Cu/Ni, выполненными с помощью методик сканирующей туннельной микроскопии/спектроскопии.

Модифицирование сорбционного материала на основе оксида алюминия органическим реагентом

Железнова К.А., Кайль В.И.

ФГАОУ ВО Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

Загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами является одной из прогрессивных проблем экологии, которую можно решить, применяя различные сорбенты.

Цель работы заключалась в создании сорбционного материала с варьируемой порозностью на основе оксида алюминия, модифицировании его поверхности органическим реагентом, а также исследовании сорбционных свойств материала.

Экспериментальный образец представлял собой блочный материал с варьируемой порозностью, который формировался из алюминиевой проволоки, изготовленной методом холодного волочения.

Создание адсорбционного слоя на поверхности образца включало в себя образование пористого оксидного слоя и проводилось путем химического оксидирования раствором, содержащим 50 г/л Na_2CO_3 и 15 г/л Na_2CrO_4 при температуре 90-95°С в течение 30-35 минут.

Для модифицирования поверхности использовался полифункциональный органический реагент нитрозо-р-соль. Выбор был основан на способности вещества образовывать устойчивые комплексы с ионами алюминия в водных растворах и на многообразии входящих в состав молекулы функциональных групп. Процесс проводился статическим способом, путем погружения образца в водный раствор модификатора.

Извлечение ионов кобальта из раствора проводили путем статической сорбции, которая заключалась в погружении модифицированного образца в раствор хлорида кобальта до наступления сорбционного равновесия. Количество сорбируемого вещества измеряли спектрометрически.

При извлечении ионов кобальта модифицированной сорбционной системой степень извлечения понизилась по сравнению с немодифицированной. Данный фактор может быть связан с наличием адсорбционных групп на поверхности экспериментального образца не только оксида алюминия, но и оксида хрома (III), а также других продуктов. Возможно, при проведении модифицирования органический реагент перекрыл часть адсорбционных центров, что привело к снижению эффективности извлечения ионов кобальта.

Таким образом, исследуемая методика может быть использована для модифицирования сорбционных систем блочного типа с варьируемой порозностью на основе оксида алюминия при условии оптимизации эксперимента: изменении рабочих характеристик экспериментального образца и способа его оксидирования.

Перспективы разработки технологии получения гетероструктур на основе сегнето-(магнито-)активных материалов со структурой ТВБ

Жидель К.М.[1], Павленко А.В.[2]

[1]*Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия*

[2]*Южный научный центр Российской Академии Наук, Ростов-на-Дону, Россия*

Прямым следствием значительного развития в последние десятилетия функциональной электроники гражданского и военного назначения как в Российской Федерации, так и в ряде других ведущих странах мира явилось возникновение необходимости считаться с рядом ограничений (физических, химических, геометрических, конструкционных) при дальнейшем развитии данной области, что обусловило стремительный прогресс в физическом материаловедении и физике твердого тела направлений, посвященных исследованию полифункциональных гетероструктур на основе наноразмерных пленок мультиферроиков и сегнетоэлектриков. Это связано, с одной стороны, с возможностью осуществления миниатюризации новых функциональных элементов на их основе, а с другой — проявляющиеся в наноразмерных структурах вследствие вынужденной деформации элементарной ячейки новые свойства, что открывает широкие перспективы для их использования в микроэлектронике, СВЧ-технике, микроэлектромеханических системах, фотонике и устройствах терагерцового диапазона. Последнее обусловлено проявлением в указанных объектах комплексом эффектов, которые чаще всего вкладывают в понятие «размерные эффекты».

В связи с введением в действие директивы 2002/96/ЕС Европейского Парламента и Совета от 27 января 2003 года (RoHs) по отходам электрического и электронного оборудования (WEEE) перед современной радиоэлектронной промышленностью встала задача организации сбора и удаления отходов, имеющих в своем составе тяжелые металлы и огнезащитные составы. Достаточно сильно это ударило и по физическому материаловедению — именно Pb-содержащие активные диэлектрики ($Pb(Ti, Zr)O_3$, $PbTiO_3$, $PbZrO_3$ и многочисленные композиции на их основе) нашли применение в устройствах гражданского и военного назначения. Учитывая это, разработка технологии получения гетероструктур на основе наноразмерных пленок активных диэлектриков со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТВБ) — $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ и $Ba_2NdFeNb_4O_{15}$ лежит в русле современного развития основных направлений исследований в мировой науке.

В настоящее время тонкие пленки SBNx, как и монокристаллы, достаточно интенсивно исследуются, в первую очередь, это касается исследований электрооптического эффекта. С использованием плёнок SBNx могут быть созданы многослойные пленочные структуры с периодически меняющимися показателями преломления для создания многослойных интерференционных покрытий или одномерных фотонных кристаллов, с полосой отражения, локализованной в различных областях оптического диапазона. Не менее интересны и одноосные мультиферроики со структурой $Ba_2NdFeNb_4O_{15}$ (Ln = Pr, Nd, La, Eu, Sm), которые в виде керамики и кристаллов впервые удалось получить только в 2006–2007 гг., а в тонкопленочном — в 2016–2017. Однако на настоящий момент в литературе отсутствуют какие-либо экспериментальные сведения на основе материалов со структурой ТВБ.

Проведенные нами предварительные исследования, а также учёт стремления перехода в современной технике к использованию не содержащих Pb-функциональным материалам, показали, что на базе одностадийного (in-situ) метода высокочастотного катодного напыления возможно изготавливать гетероструктуры на основе $Ba_2NdFeNb_4O_{15}$ и n-слойников на основе $Ba_2NdFeNb_4O_{15}$ и $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Nb_2O_6$ (с близкими в крупнокристаллическом состоянии параметрами элементарной ячейки и температурой Кюри).

Высокоэффективные нанокомпозитные сенсоры SnO_2-In_2O_3 на водород: структура и свойства

Иким М.И.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, Россия

Полупроводниковые нанокристаллические металлоксиды являются в настоящее время одним из наиболее распространенных материалов для создания новых эффективных электронных, оптических, каталитических и сенсорных систем. Особый интерес в этом отношении представляют композиты, состоящие из металлоксидных компонентов различного электронного строения. Свойства таких композитов можно варьировать в широких пределах в зависимости от природы и содержания компонентов композита, а также процедуры их формирования. Это создает новые возможности для целенаправленного синтеза материалов с заданными свойствами.

Важнейшим фактором, определяющим свойства металлоксидного композита, является взаимодействие между его компонентами. Это взаимодействие может быть обусловлено как специфическими контактами между разнородными металлоксидными частицами, составляющими композит, так и изменением структуры этих частиц в результате внедрения ионов металла одного металлоксида в кристаллическую решетку другого оксида, которое может происходить при формировании композита.

В данной работе исследованы структура, проводимость и сенсорные характеристики композитных материалов SnO_2-In_2O_3, полученных в результате импрегнирования нанокристаллов In_2O_3 размером 30 – 40 нм раствором $SnCl_4$ с последующей термической трансформацией соли олова в SnO_2. Свойства образующегося композита зависят от содержания в нем SnO_2 ($(X_w)_{SnO2}$). При $(X_w)_{SnO2}$ <20 вес. % композиты являются однофазными и состоят из нанокристаллов In_2O_3, содержащих растворенный SnO_2 ($(In_2O_3)_{SnO2}$). В таких композитах ток протекает через кристаллы $(In_2O_3)_{SnO2}$, и добавки SnO_2 повышают проводимость композитов, а также снижают сенсорный отклик при детектировании водорода в воздухе. При $(X_w)_{SnO2}$ > 20 вес. % композиты содержат две фазы: нанокристаллы $(In_2O_3)_{SnO2}$ и нанокластеры SnO_2 размером 5 – 7 нм. В двухфазных композитах при увеличении $(X_w)_{SnO2}$ от 20 до 40 вес % происходит переход от проводимости через кристаллы $(In_2O_3)_{SnO2}$ к проводимости через нанокластеры SnO_2, сопровождающийся падением проводимости и увеличением сенсорного откликана водород. Сенсорный отклик достигает максимального значения при $(X_w)_{SnO2}$ около 40 вес. % и резко падает при дальнейшем увеличении $(X_w)_{SnO2}$ до 60 вес. %. Результаты исследований XRD, EDX и XPS позволили сделать вывод, что высокий сенсорный отклик нанокомпозита 40% SnO_2 – 60% In_2O_3 обусловлен включением ионов In в решетку кластеров SnO_2, что приводит к деформациям решетки. Падение сенсорного отклика при увеличении $(X_w)_{SnO2}$ до 60 вес. % можно объяснить разрушением напряженных структур и выделением ионов In из решетки кластеров. Рассмотрен механизм проводимости и сенсорных процессов в связи со структурой композитного материала.

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания по теме «Фундаментальные основы создания наноструктурированных систем нового поколения с уникальными эксплуатационными свойствами» (АААА-А18-118012390045-2), и при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-07-00251_а.

Исследование процесса жидкофазного хлорирования бутадиена-1,3 с целью получения 3,4-дихлорбутена

Шаповалова О.В., Дюбанов М.В., Шиянова К.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, Россия

Процесс производства 3,4-дихлорбутена-1 состоит из трех основных стадий и заключается в жидкофазном хлорировании бутадиена-1,3 в среде хлороформа.

Стадии производства:

- стадия приема, хранения и испарения бутадиена-1,3;
- стадия жидкофазного хлорирования бутадиена-1,3 в среде хлороформа;
- стадия выделения 3,4-дихлорбутена-1 методом ректификации при атмосферном давлении.

Исследования проводились с целью определения условий, которые должны обеспечивать высокие селективность образования 3,4-дихлорбутена-1 и суммарный выход дихлорбутенов.

При жидкофазном хлорировании бутадиена в среде хлороформа протекают реакции аддитивного и заместительного хлорирования. Таким образом, продукты хлорирования представляют собой многокомпонентную смесь хлорсодержащих углеводородов C_4.

Селективность образования 3,4-дихлорбутена-1 зависит от ряда факторов и возрастает:

- при понижении температуры процесса [1];
- при увеличении мольного избытка бутадиена по отношению к хлору [2];
- при снижении времени пребывания продуктов реакции в зоне контакта с хлором [3].

Конверсия хлора в реакторе предлагаемой конструкции ожидается близкой к 100 %. Из-за взаимодействия хлора не только с бутадиеном, но и с первичными продуктами хлорирования (3,4-дихлорбутен-1 и 1,4-дихлорбутен-2), конверсия бутадиена при 20 % мольном избытке по отношению к хлору составляет около 77 %.

Было найдено, что применение большого избытка бутадиена не подавляет образование побочных тетрахлорбутанов, поэтому хлорирование бутадиена может быть проведено при избытке бутадиена не выше 20 %.

Положительное влияние на селективность образования 3,4-дихлорбутена-1 оказывает применение катализаторов на основе четвертичных фосфониевых и аммониевых солей. Выход дихлорбутенов при этом составляет не менее 90 %, с преимущественным образованием 3,4-дихлорбутена-1.

Список литературы:

1. Карташов Л.М., Чернышева Т.В., Занавескин Л.Н., Трегер Ю.А. Разработка процесса жидкофазного хлорирования бутадиена – стадия получения хлоропрена // Химическая промышленность. – 1996. - №6. – С. 45–48.

2. Занавескин Л.Н., Аверьянов В.Л. Химические и технологические аспекты промышленного синтеза хлоропрена. Перспективы создания ресурсосберегающих процессов // Химическая промышленность. – 2002. – № 3. – С. 9–26.

3. Мхитарян С.А., Смирнов В.В., Шилина М.И. и др. Кинетика и механизм жидкофазного хлорирования 1,3-дихлорбутена-2 и бутадиена-1,3 // Кинетика и катализ. – 1988. – Т.29. – №1. – С. 70–75.

Сайты захвата атома Li в кристаллах инертных газов Ar, Kr и Xe и моделирование ЭПР спектров

Тараканова А.С.[1], Каморзин Б.Б.[2], Калинина И.С.[2], Безруков Д.С.[1,2], Бучаченко А.А.[2]

[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*Сколковский институт науки и технологии, Москва, Россия*

Основными методами изучения матрично-изолированных систем являются оптическая, ИК, КР и ЭПР-спектроскопия. Как показывают результаты экспериментов, атомы металлов в кристаллах инертных газов обычно занимают несколько сайтов захвата. Поскольку в оптических спектрах поглощения имеет место быть перекрывание полос из-за влияния матричного окружения, а в спектрах ЭПР уширение полосы как правило, существенно меньше, то ЭПР спектры являются более информативными при исследовании систем с несколькими сайтами захвата, при этом обычно достаточно рассматривать только одну из характеристик спектра ЭПР - константу сверхтонкого взаимодействия (СТВ). Однако, спектральные методы, как правило, не позволяют однозначно охарактеризовать строение сайтов захвата, поэтому для получения этой информации используются теоретические модели.

В данной работе на примере атома лития была предложена методика моделирования ЭПР спектров матрично-изолированных металлов в рамках модели, позволяющей определять стабильные сайты захвата и их геометрию при помощи разработанного ранее подхода, основанного на анализе выпуклых оболочек. Моделирование поведения матрицы инертного газа проводили таким образом, что система представляла собой сферический фрагмент ГЦК решетки кристалла из 8000 атомов, в центре которого размещен атом металла, который окружают 1000 подвижных атомов инертного газа. Данная модель реализуется на основе представления поверхности потенциальной энергии как суммы парных потенциалов, рассчитанных *ab initio*. Были определены термодинамически стабильные сайты захвата атома Li в кристаллах инертных газов Ar, Kr и Xe (Li@RG). Зависимость константы сверхтонкого взаимодействия A от расстояния в комплексах Li–RG была рассчитана в программном пакете ORCA с матрицами нерелаксированной плотности уровня CCSD в корреляционно-согласованном базисном наборе aug-cc-pV5Z в аддитивном приближении.

К устойчивым сайтам захвата атома Li в кристаллах Ar. Kr и Xe относятся структуры полиэдрической симметрии, соответствующие внедрению Li в октаэдрическую полость ГЦК ячейки IS(Oh), замещению атома RG на Li в SS и размещению Li в тетраэдрической TV и октаэдрической HV вакансиях, образованных удалением из решетки четырех и шести атомов RG соответственно. На основании анализа относительной устойчивости разных сайтов и присущих им сдвигов сигналов ЭПР было выполнено отнесение экспериментально наблюдаемых сигналов, учитывающее также особенности спектров, полученных при различном приготовлении образцов в трех разных матрицах. Наиболее устойчивый сайт SS проявляется только в спектрах образцов, получаемых лазерной абляцией Li в Ar и Kr, как и предполагалось ранее. В матрице Xe он, по всей вероятности, отвечает за единственный сигнал, наблюдаемый при термическом осаждении атомарного Li. В случае матриц Ar и Kr термическое осаждение дает сигналы, сдвинутые на 1–2% от такового для свободного атома. На основании моделирования они отнесены к устойчивому сайту TV. Сигналы с отрицательным сдвигом в этих матрицах отнесены к сайту HV, который в Xe устойчивым не является. В целом предложенное отнесение подтверждается и данными оптической спектроскопии Li в матрицах инертных газов. Для наиболее устойчивых сайтов захвата сдвиги константы A составляют 11,4% для вакансии SS в системе Li@Ar, 8,9% для вакансии SS и 0(3)% для сайта IS(Oh) в системе Li@Kr и 6,5% для вакансии SS в системе Li@Xe.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 17-13-01466)

Спектроскопические свойства атомов металлов, встроенных в матрицы инертных газов

Клещина Н.Н.[1], Безруков Д.С.[1,2], Бучаченко А.А.[2]

[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*Сколковский институт науки и технологии, Москва, Россия*

В настоящее время системы матричной изоляции, в частности Me@Rg (Me – металл, Rg – инертный газ), активно изучаются как в экспериментальном, так и в теоретическом аспектах. В результате встраивания атом металла приобретает новые спектроскопические свойства, отличные от его свойств в газовой фазе. Узкая линия (линии у Na) поглощения превращается в размытые полосы, смещенные либо в синюю, либо в красную области. Число полос поглощения в спектре совпадает с количеством различных окружений (сайтов захвата) атома-гостя, а структура полосы может дать некоторую информацию о геометрии вакансии. Так, спектры поглощения систем типа Me@Rg зачастую характеризуются триплетными полосами, что в силу эффекта Яна-Теллера свидетельствует о высокой симметрии сайтов захвата. Однако, возможны и сайты с более низкой симметрией. Такая вакансия была найдена для систем Ba@Rg (Ar, Kr и Xe), чья полоса поглощения в экспериментальном спектре продемонстрировала (2+1) структуру. По экспериментальным спектрам можно узнать только категорию группы симметрии сайта, но получить точную информацию о геометрии невозможно. Точно определить структуры вакансий можно только с привлечением теоретических методик.

Для поиска сайтов нами была разработана молекулярно-механическая модель, в рамках которой, в связи с тем, что изучаемые системы являются ван-дер-ваальсовыми, энергия рассчитывалась только с учетом потенциалов парных взаимодействий. Сам кристалл состоял из подвижной (около 1000 атомов изменяют свои координаты в процессе оптимизации) области, имеющей форму шара, который был вложен в шар большего диаметр. Атомы Rg, принадлежащие большему шару, но лежащие вне меньшего, были неподвижны (около 7000 атомов имитируют дальний порядок кристалла). Поиск сайтов начинался с встраивания атома металла в октаэдрическую и тетраэдрическую вакансии внедрения в центре смоделированного кристалла (в подвижной области), а затем поочередно (до 20) удалялись ближайшие к атому металла атомы Rg, после каждого шага проводилась оптимизация системы. Сравнение энергий систем с разным числом атомов проводили с учетом корректировки на энергию атомизации избыточного числа частиц. Подход был апробирован на системах Na@Ar, Me@Rg (Me = Ba, Eu, Yb, Mn).

По зависимости относительной энергии от числа удаленных атомов строилась выпуклая оболочка. Сайты захвата, чьи энергии попали на нее являются устойчивыми и видны на спектре поглощения. В результате расчетов было показано, что большинство систем Me@Rg обладают сайтами замещения (O_h), тетраэдрическим (T_d) и октаэдрическим (O_h), а менее симметричная вакансия (C_{3v}) получена удалением семи атомов Rg.

Проверка правильности полученных геометрий сайтов выполнялась по средству моделирования спектров поглощения соответствующих систем. Энергия матричной системы в возбужденном состоянии определялась в рамках метода двухатомных фрагментов в молекуле, а сам спектр получали интегрированием вдоль молекулярно-динамической траектории. В большинстве случаев рассчитанные спектральные полосы были очень близки к экспериментальным, как по форме, так и по величине сдвига относительного линии атома металла в вакууме. Таким образом, разработанная модель позволяет правильно определять количество и геометрии стабильных сайтов захвата в системах Me@Rg.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 17-13-01466).

Синтез и свойства новых флуоресцентных лигандов к транспортёру дофамина на основе N-ацилдофаминов и аналога ингибитора обратного захвата дофамина GBR12909

Лаврова А.В.[1], Акимов М.Г.[1], Блохин В.Е.[2], Грецкая Н.М.[1], Безуглов В.В.[1]

[1]*Институт биоорганической химии им. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова, РАН, Москва, Россия*
[2]*Институт биологии развития им. Н.К. Кольцова, РАН, Москва, Россия*

Развитие болезни Паркинсона сопровождается прогрессирующей гибелью дофаминергических нейронов и снижением уровня синаптического дофамина. Наиболее перспективным подходом к терапии болезни Паркинсона является применение таргетных многофункциональных препаратов, направленных на повышение уровня дофамина в синапсах, а также на снижение окислительного стресса и воспаления в дофаминергических нейронах. Цель данной работы – создание молекулярных инструментов для визуализации клеток, содержащих белки дофаминовой системы.

В рамках данной работы были синтезированы новые флуоресцентные лиганды к дофаминовому транспортёру на основе N-ацилдофаминов и ингибитора обратного захвата дофамина GBR12909.

Синтезированные N-ацилдофамины 12-гидроксидодекановой и 13-гидрокситридец-9-еновой кислот были модифицированы по ω-гидроксильной группе флуоресцентной BODIPY-C3 кислотой. Данные соединения являются флуоресцентными аналогами пальмитоил- и олеоилдофамина, соответственно, и способны связываться не только с транспортёром дофамина, но и с рецепторами дофаминергических нейронов. Активность синтезированных флуоресцентных аналогов пальмитоил- и олеоилдофамина была продемонстрирована на клетках феохромоцитомы PC12 с функционально активным DAT и дофаминовыми рецепторами.

Ингибитор обратного захвата дофамина GBR12909 является высоко аффинным и селективным лигандом к белку-транспортёру дофамина. Эти свойства делают его структуру подходящей для разработки новых соединений для направленной доставки к дофаминергическим нейронам. Нами был синтезирован новый функционализированный аналог ингибитора GBR12909, содержащий линкер на основе 6-аминогексановой кислоты, к аминогруппе которой присоединена флуоресцентная BODIPY-C3 кислота (GBR12909-BODIPY-C3). Для данного флуоресцентного аналога GBR12909 было продемонстрировано накопление в клетках феохромоцитомы PC12 и дофаминергических нейронах чёрной субстанции мыши по механизму, чувствительному к ингибированию дофаминового транспортёра. Специфическая тропность синтезированного флуоресцентного аналога GBR12909 к дофаминергическим нейронам была подтверждена в эксперименте с двойным мечением клеток первичной культуры нейронов черной субстанции мозга мышей GBR12909-BODIPY-C3 и флуоресцентными антителами к тирозингидроксилазе.

Таким образом, было показано, что новые BODIPY-меченые лиганды к транспортёру дофамина на основе N-ацилдофаминов и аналога ингибитора обратного захвата дофамина GBR12909 могут выполнять роль молекулярных инструментов для визуализации дофаминергических нейронов. При этом флуоресцентные N-ацилдофамины обладают более широкой специфичностью к белкам дофаминовой системы, тогда как GBR12909-BODIPY-C3 преимущественно взаимодействует с дофаминовым транспортёром, что позволяет визуализировать клетки на основании различных критериев.

Работа проведена при частичной поддержке Программы научных исследований президиума РАН «Биомедицинские технологии: инновационные разработки».

Исследование влияния микроокружения на фотохимические свойства бетаиновых и амфифильных стириловых красителей

Лач Е.А.[1,2], Лобова Н.А.[1,2], Александрова Н.А.[2], Ведерников А.И.[2], Громов С.П.[1,2]

[1]Московский физико-технический институт (НИУ), Долгопредный, Россия
[2]Центр Фотохимии РАН ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

В данной работе изучается поведение стириловых красителей при облучении видимым светом в средах различной полярности.

Объекты исследования – производные стириловых красителей **1-6** (рис. 1), различающиеся стерическим объёмом заместителя в бензольном кольце и длиной, и зарядом *N*-заместителя. Сульфонатоалкильные соединения **1-4** благодаря бетаиновой структуре обладают высокой растворимостью в воде. Красители **5**,**6** с гидрофобным *N*-заместителем могут подвергаться внутримолекулярной фотоциклизации.

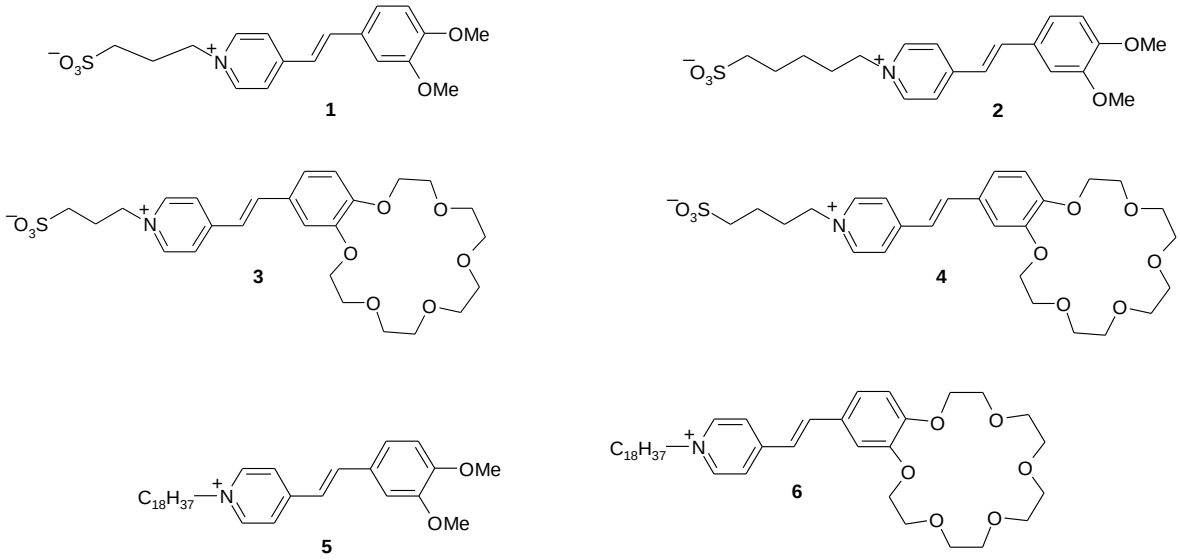


Рис. 1. Структурные формулы **1-6**

Кукурбит[n]урилы (CB[n] , n = 5, … 8) – макроциклические кавитанды, обладающие большой гидрофобной полостью, позволяющей образовывать с красителями комплексы включения в воде. Стириловые красители образуют комплексы включения с кукурбит[7,8]урилами составов 1:1 и 2:1 в водных растворах (рис. 2). Были изучены их устойчивость и спектральные свойства.

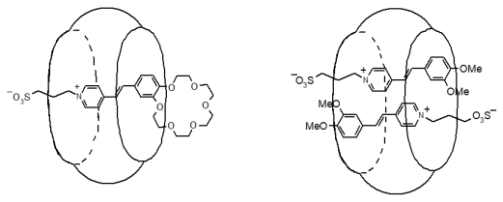


Рис. 1. Комплексы **3**@CB[7] и $\mathbf{1}_2$@CB[8]

При облучении видимым светом комплексов состава 2:1 молекулы красителей способны вступать в реакцию [2+2]-фотоциклоприсоединения внутри полости кукурбит [8] урила. Нами были изучены факторы, влияющие на возможность протекания этой реакции.

Катализ гомо- и кросс-электрофильного сочетания ацидокомплексами платины(II)

Краснякова Т.В.[1,2], Мерзликина М.А.[1], Никитенко Д.А.[1], Митченко С.А.[1]

[1]*Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, г. Донецк*
[2]*Луганский национальный университет имени Тараса Шевченко, г Луганск*

Одним из путей осуществления реакций образования С-С связи является кросс-электрофильное сочетание (КЭС) R^1-X и R^2-X (R^1, R^2 – арил, винил, алкил, X – галоген или псевдогалоген) при участии переходного металла в качестве катализатора. Кроме продукта кросс-сочетания R^1– R^2 в системе образуются димеры R^1– R^1 и R^1– R^2.

$$R^1\text{-X} + R^2\text{-X} \xrightarrow{M_{кат}} \underset{\text{кросс-}}{R^1\text{-}R^2} + \underset{\text{гомо-сочетание}}{R^1\text{-}R^1 + R^2\text{-}R^2}$$

Толчком для разработки методов КЭС послужили проблемы, связанные с используемыми при традиционных способах кросс-сочетания нуклеофильными реагентами. Так, широко применяемые борорганические соединения имеют ограниченную коммерческую доступность по сравнению с галогенорганическими электрофилами. Кроме того, некоторые классы борорганических реагентов нестабильны и требуют особой подготовки перед использованием, в конечном итоге добавляя этапы процедуре синтеза и удлиняя его. Многие металлоорганические соединения или их прекурсоры чувствительны к атмосферному кислороду и следам влаги, что налагает особые требования к условиям их обработки и хранения. К тому же, высокая реакционная способность, присущая органическим производным магния и цинка (RMgX и RZnX) или субстратам, облегчающим трансметаллирование ($RB(OR')_2$ и $RSiR'_3$), налагает ограничения на использование соединений с электрофильными функциональными группами или имеющих кислые протоны.

Нами показана возможность осуществления каталитического С-С сочетания винилиодида с образованием бутадиена в присутствии ацидокомплексов платины(II) в ацетоновом растворе при избытке NaI. Выход продукта реакции в расчете на прореагировавший C_2H_3I составляет около 60%. При наличии в системе двух субстратов – винилиодида и метилиодида – кроме продукта гомо-сочетания бутадиена путем КЭС получается пропилен.

$$H_2C{=}CHI + CH_3I \xrightarrow{Pt^{II}} \begin{cases} H_2C{=}CH\text{-}HC{=}CH_2 \\ H_2C{=}CH\text{-}CH_3 \end{cases}$$

В докладе будут рассмотрены кинетика указанных реакций и их возможные стадийные механизмы.

Технологии получения кальцийфосфатных покрытий различного состава при физиологических условиях

Михеева П.В.[1], Тетерина А.Ю.[1], Смирнов И.В.[1], Егоров А.А.[1], Минайчев В.В.[2], Теплова П.О.[2], Комлев В.С.[1]

[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия*
[2]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теоретической и экспериментальной биофизики Российской академии наук, Москва, Россия*

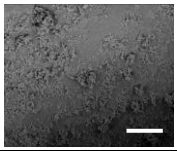
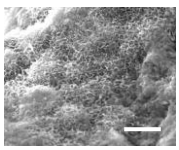
Создание биоинженерных конструкций, «воссоздающих» биогенную костную ткань является важной задачей исследований в области регенеративной медицины. Анализ процесса биоминерализации межклеточного неорганического вещества показывает, что в составе кости единовременно могут находится несколько фаз фосфатов кальция. Для *in vitro* получения материалов, обладающих схожими физико-химическими параметрами, необходимо разработать технологию, моделирующую биогенные процессы соблюдая физиологические условия (температура от 35 °C до 40 °C, pH от 5 до 8).

Материалы и покрытия на основе гидроксиапатита (ГАп), октакальциевого фосфата (ОКФ) и дикальций фосфат дигидрата (ДКФД), по данным исследований, способствуют регенерации кости по месту дефекта, минимизируют появление фиброзного капсулирования и усиливают костное взаимодействие с имплантом.

В данной работе был разработан метод биомиметического осаждения из ацетатного раствора ДКФД на коллагеновый матрикс, с последующей химической трансформацией в ОКФ и ГА, соответственно. Были подобраны оптимальные физико-химические параметры реакции, при физиологических условиях. Установлено влияние pH растворов, концентрации, времени процесса кристаллизации, способа выдержки и сушки на изменения состава, плотности, толщины и микроструктуры покрытия.

На основании полученных экспериментальных данных, с использованием методов рентгенофазового анализа, инфракрасной спектрометрии, химического анализа и сканирующей электронной микроскопии были выбраны оптимальные условия процесса и показана принципиальная возможность регулирования свойств материала с изменением условий.

Таблица 1. Фазовый состав и микроструктура кальцийфосфатных соединений, осаждённых коллагеновый матрикс.

Фосфат кальция	Химическая формула	Интервал pH раствора	Микроструктура покрытия (100 μm)
Дикальций фосфат дигидрат	$CaHPO_4 \cdot H_2O$	2 - 6	
Октакальций фосфат	$Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$	6 - 8	
Гидроксиапатит	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	> 9	

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ 18-33-00955 мол_а).

Каталитические системы на основе платиновых металлов и оксида молибдена

Морозов Р.А., Тупикова Е.Н.

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

В настоящее время в области катализа широко исследуется комбинация благородный металл-молибден. Свойства таких катализаторов изучаются в реакциях окисления органических соединений, восстановления оксидов азота, электрокатализе, нефтехимических процессах и других. В ряде работ показано наличие синергетического эффекта от добавления молибдена, кроме того добавка молибдена позволяет уменьшить отравление платинового металла серосодержащими соединениями и повысить термостабильность катализатора.

Для синтеза таких катализаторов используются разные методы, причем свойства катализатора напрямую зависят от способа его приготовления. Таким образом, разработка новых способов получения платина- и палладий-молибденовых катализаторов является актуальной задачей.

Цель работы заключалась в получении новых катализаторов процессов глубокого окислений органических соединений с использованием автоклавного термолиза молибдатов тетраамминплатины (II) и тетраамминпалладия (II) в присутствии аморфного гидроксида алюминия.

Гидротермальный термолиз $[Pd(NH_3)_4]MoO_4$ и $[Pt(NH_3)_4]MoO_4$ проводили в присутствии аморфного гидроксида алюминия при температуре 190 °C в течение 3 часов. Методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) в сочетании с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом (EDX-анализ) и оптико-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой было установлено, что комплексы в автоклавных условиях полностью разлагаются с образованием металлических платины или палладия с включениями коллоидного оксида молибдена.

Для приготовления катализаторов полученную в автоклаве суспензию наносили на блоки из материала с варьируемой порозностью, изготовленного из проволочной стальной спирали 17Х18Н9 методом холодного прессования, так называемой «металлорезины» (МР).

Были проведены сравнительные каталитические испытания блочных катализаторов $Pt/Al_2O_3+MoO_3$/МР, $Pd/Al_2O_3+MoO_3$/МР, Pt/MoO_3/МР, Pd/MoO_3/МР, Pt/Al_2O_3/МР, Pd/Al_2O_3/МР в реакции дожига пропана и н-гексана.

Был сделан вывод о том, что активность платиновых катализаторов значительно выше, аналогичных по способу получения и составу палладиевых катализаторов. Добавление оксида молибдена позволяет существенно повысить активность палладиевого катализатора и практически не влияет на активность платинового катализатора. Степень превращения н-гексана на катализаторах с оксидом алюминия значительно выше, чем без него.

Теоретическая модель подвижности иона Ba^+ в жидких инертных газах

Озеров Г.К.[1], Бучаченко А.А.[1], Безруков Д.С.[1,2]

[1]*Сколковский институт науки и технологии, Москва, Россия*
[2]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

Подвижность ионов является важной транспортной характеристикой, необходимой для описания электрокинетических свойств заряда в среде и анализа результатов экспериментального исследования электрохимических реакций, процессов ядерного распада и фотоионизации, фотоиндуцированного дрейфа и динамики плазмы. При этом арсенал стандартных методов оценки газофазных подвижностей оказывается неприменимым для конденсированных сред, где многочастичные индукционные силы перестают быть пренебрежимыми, а поле иона существенно модифицирует ближайшего окружение, приводя эффектам локального смещения фазового равновесия. Для того, чтобы учесть эти особенности, был предложен ряд подходов, основанных на прямом гидродинамическом, молекулярно-динамическом (МД), электрокинетическом и кинетическом рассмотрении, введении поправок в уравнениях модели Эткинса, Нернста-Эйнштейна и соотношениях термодинамической теории отклика, где все реализации перечисленных техник предполагали фиксированную иерархию типов взаимодействия и динамических эффектов. К примеру, в МД подходах часто рассматривалась заряженная частица в растворе электролита, где среда предполагалась бесструктурной, или же учет поляризационных взаимодействий «ион-среда» был ограничен двухчастичными вкладами.

Цель данной работы – описать дрейф иона Ba^+ в неполярной диэлектрической среде при помощи молекулярно-динамического моделирования. В качестве среды были рассмотрены жидкие Ar, Kr и Xe при различных температурах и плотностях. Системы вида Ba^+@Rg были выбраны ввиду того, что они характеризуются существенным вкладом индукционных взаимодействий, включающих сильную поляризацию на примесном центре, а подвижность ионов в Ba^+@Xe представляет интерес и экспериментально исследована ввиду активного изучения двойного безнейтринного бета-распада. На основании результатов *ab initio* расчетов трехчастичных систем и индивидуальных атомов были построены необходимые индукционные силовые поля, учитывающие поляризуемость иона металла. Стандартный метод суперячейки был модифицирован для более эффективного описания дрейфа в бесконечной среде. Были апробированы две альтернативы описания поляризации: введение новых переменных, отвечающих поляризации атомов, и решения статических уравнений поля. Также были исследованы способы отдельного рассмотрения медленной динамики поляризации внешним полем и дрейфа. Коэффициенты подвижности восстанавливались из рассчитанных МД траекторий тремя независимыми методами: из средней силы лобового сопротивления, из средней скорости и из корреляционных функций компонент скорости заряда (метод соотношений Кубо). Для этого расчет был представлен двумя режимами моделирования движения заряда: равномерным движением с постоянной скоростью и свободным дрейфов во внешнем постоянном электрическом поле. Полученные величины сравнивались между собой и экспериментальными результатами для системы Ba^+ в Xe.

В результате проделанной работы было показано, что наилучшее совпадение с экспериментальными данными может быть получено из средней скорости дрейфа, что вызвано в первую очередь более быстрой сходимостью по времени этого среднего значения в случае Ba^+@Xe. Помимо этого, были получены радиальные и аксиальные плотности распределения атомов инертного газа относительно положения иона, которые представляют интерес для статистического анализа системы в рамках модели Эткинса.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 19-73-00240).

Исследование динамики разрыва водородных связей в Оранжевом Каротиноидном Белке с помощью фемтосекундной флуоресцентной спектроскопии триптофана

Протасова Е.А.[1], Цораев Г.В.[1], Ярошевич И.А.[1], Молденхоер М.[2], Слонимский Ю.Б.[3], Случанко Н.Н.[1, 3], Фридрих Т.[2], Максимов Е.Г.[1, 3]

[1]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
[2] Берлинский технический университет, Берлин, Германия
[3]Институт биохимии имени А.Н. Баха РАН, Москва, Россия

У цианобактерий регуляцию процесса передачи энергии от светособирающих комплексов на фотосистемы осуществляет Оранжевый Каротиноидный Белок (ОКБ) – небольшой (35 кДа) водорастворимый белок, состоящий из двух доменов. Интенсивный сине-зеленый свет активирует оранжевую форму ОКБ и приводит к появлению красной активной формы. При этом переход в красную форму сопровождается значительными конформационными перестройками на миллисекундных масштабах.

В этой работе мы исследуем начальные стадии фотоактивации ОКБ, связанные со взаимодействием белка и кето-каротиноида эхиненона и происходящие в течение первых сотен пикосекунд после поглощения кванта света. Предполагается, что разрыв водородных связей при фотовозбуждении каротиноида является одним из первых событий на пути к активному состоянию ОКБ, однако механизм данной реакции неизвестен, как и скорость этого процесса.

Мы полагаем, что за разрывом водородных связей при фотовозбуждении каротиноида можно проследить по изменению интенсивности флуоресценции триптофана-288. Для этого мы использовали мутантную форму белка ОКБ, содержащего только один триптофан. Методом фемтосекундной флуоресцентной спектроскопии накачки-зондирования было получено характерное время разрыва водородной связи равное 23 пс. Этот результат дополняет данные, свидетельствующие о том, что время релаксации «горячего» состояния S* каротиноида в составе ОКБ составляет 20-24 пс. Так как время жизни S* и характерное время увеличения флуоресценции триптофана совпадают, мы считаем, что результатом релаксации состояния S* является реакция разрыва водородной связи в ОСР между каротиноидом и триптофаном.

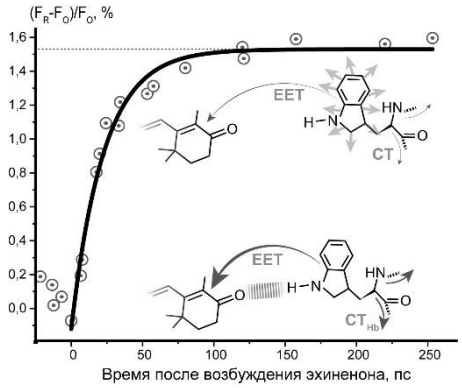


Рис. 1. Зависимость относительного увеличения флуоресценции триптофана от времени, прошедшего после возбуждения каротиноида. EET – Excitation Energy Transfer; CT – Charge Transfer state.

Карбоксилированный графен: от синтеза к применениям

Рыжков С.А.[1,2], Рабчинский М.К.[1], Поторочин Д.В.[3], Шнитов В.В.[1], Байдакова М.В.[2], Кириленко Д.А.[1], Мальков М.Н.[4], Кульвелис Ю.В.[5] и Брунков П.Н.[1]

[1] ФТИ им. А.Ф.Иоффе, Санкт-Петербург, Россия
[2] ИТМО, Санкт-Петербург, Россия
[3] Technische Universität Bergakademie Freiberg, Freiberg, Germany
[4] Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия
[5] НИЦ «Курчатовский Институт» - ПИЯФ, г.Гатчина, Ленинградская обл., Россия

Интенсивное изучение графеновых материалов привело к появлению нового подкласса наноуглеродных материалов – химически модифицированных графенов (ХМГ). ХМГ представляют собой графеновые слои, содержащие определенный тип функциональных групп в заданной концентрации. Наличие этих групп оказывает сильное влияние на электронные, оптические, и химические свойства, открывая новые возможности по использованию графеновых материалов.

В этом исследовании мы представляем наши результаты по синтезу, анализу физических свойств и применению одного из ХМГ – карбоксилированного графена. Карбоксилированный (К-си) графен был получен путем фотохимической модификации пленок оксида графена (ОГ) в атмосфере аргона с использованием мягкого УФ-излучения. Вследствие фотоиндуцированных химических процессов, часть групп, располагающихся на базальной плоскости оксида графена, переходит в карбоксильные, приводя к образованию отверстий в графеновом слое. При этом оставшаяся часть функциональных групп элиминируется с поверхности оксида графена, свидетельствуя о частичном восстановлении, что было показано с помощью ряда спектроскопических методов и электронной микроскопии. Также, данный метод модификации позволяет варьировать концентрацию карбоксильных групп в получаемом материале от 3 до 11 ат.%.

Более детальное изучение К-си графена рядом синхротронных методов диагностики показало значительное изменение электронных свойств материала. Структура валентной зоны и работа выхода К-си графена сильно отличаются от таковых в ОГ и чистом графене. В частности, появляются новые электронные состояния вблизи энергий 6.7 эВ, 10-13.5 эВ и 25.1 эВ, соответствующие электронным состояниям π- и σ-орбиталям карбоксильных групп, что было продемонстрировано дальнейшим сопоставлением экспериментальных данных с результатами расчетов по DFT.

Не менее интересной особенностью материала является наличие химически активных карбоксильных групп, что позволяет осуществлять коньюгацию аптамеров (коротких цепочек ДНК) к проводящему графеновому листу. Как показали предварительные эксперименты и анализ полученных материалов методами жидкостной хроматографии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, К-си графен обеспечивает устойчивое связывание аптамеров на поверхности слоя, которое отсутствует в случае чистого графена. Дальнейшее моделирование системы методами молекулярной динамики позволило уточнить конфигурацию коньюгированных аптамеров и их доступность для связывания с таргетными белками. Совместно, эти результаты демонстрируют перспективность К-си графена с ковалентно присоединенными аптамерами в качестве электрохимических биосенсоров многократного использования с высокой чувствительностью и селективностью для выявления вирусных заболеваний, в частности гепатитов В и С.

Представленная работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 18-29-19172).

Аминированный графен: синтез, свойства и применения

Савельев С.Д.[1], Рабчинский М.К.[1], Рыжков С.А.[1,2], Шнитов В.В.[1], Байдакова М.В.[2], Кириленко Д.А.[1], Беседина Н.А.[3] Поторочин Д.В.[4], Кульвелис Ю.В.[5] и Брунков П.Н.[1]

[1] ФТИ им. А.Ф.Иоффе, Санкт-Петербург, Россия
[2] ИТМО, Санкт-Петербург, Россия
[3] СПбАУ РАН им. Ж.И. Алферова, Санкт-Петербург, Россия
[4] Technische Universität Bergakademie Freiberg, Freiberg, Germany
[5] НИЦ «Курчатовский Институт» - ПИЯФ, г.Гатчина, Ленинградская обл., Россия

Получение функционализированных графенов (ФГ), содержащих заданный тип функциональных групп, ковалентно связанных с краями и плоскостью графенового листа, на сегодняшний день является одной из центральных направлений в исследовании графеновых материалов. Это обусловлено обширным потенциалом применения ФГ в различных практических областях, в частности в газоаналитических системах и хеморезистивных биосенсорах. В то же время, несмотря на обширное количество работ, посвященных тематике синтеза ФГ, вопрос получения данных материалов все еще остается открытым.

В данном исследовании представлен разработанный нами простой метод получения аминированного графена путем одновременного восстановления и аминирования оксида графена в ходе двухстадийной жидкофазной обработки оксида графена бромистоводородной кислотой и раствором аммиака в изопропиловом спирте. С помощью инфракрасной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было установлено, что степень аминирования полученного материала составляет около 4-5 ат.%, тогда как отношение C/O составляет порядка 17. Исследования методами электронной микроскопии позволили установить, что наличие аминных групп приводит к сильному изгибу графеновых слоев, в результате чего образуются графеновые мезопористые структуры с высокой удельной площадью. Лиофилизация суспензий аминового оксида графена позволяет получать проводящие аэрогели с удельной площадью поверхности 600-800 $м^2$/г.

На основе ряда тестовых опытов, в частности ковалентного связывания полученного материала с 3-хлорангидридом бензойной кислоты и реакции окисления раствора хлорида меди, было продемонстрировано, что содержащиеся в материале аминные группы обладают химической активностью. Это позволяет утверждать, что полученный аминографен являются универсальной платформой для дальнейшего формирования композитных структур на основе графенов путем ковалентного связывания с различными наноуглеродными частицами и биомолекулами. Кроме того, присутствие активных аминных групп в совокупности с высокой электропроводностью полученного материала делает данный материал перспективным в электрохимических и сенсорных приложениях, в частности получения хеморезистивных газовых и биосенсоров.

Представленная работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 18-29-19172).

Комплексообразование иона европия с замещенными 2,2'-бипиридин-дикарбоксамидами в этаноле

Сумянова Ц.Б.[1], Борисова Н.Е.[1], Иванов А.В.[1], Усачева Т.Р.[2]

[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

Одной из важных характеристик поведения лиганда в процессе комплексообразования является константа устойчивости комплексов, которая указывает на прочность возникающих комплексов. Целью данной работы являлась исследование влияния акцепторного заместителя фтора в различных положениях в структуре N,N'-диарил-N,N'-диэтиламидов 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты на устойчивость их комплексов с Eu^{3+} в этаноле.

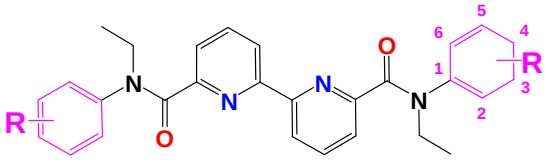


Рис. 1. Структура замещенной 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты (R: (1) 3-F; (2) 4-F).

Методом спектрофотометрического титрования определена константа устойчивости комплекса. Спектрофотометрическим методом регистрировали поглощение при температуре окружающей среды (24,5±1,0°C) в области длин волн 260-500 нм (с шагом 1 нм) при помощи спектрофотометра Hitachi U-1900 с использованием кварцевой кюветы 10 мм (Hellma). Было обнаружено, что в растворе образуется только одна комплексная частица с составом металл-лиганд 1:1. Для спектрофотометрического титрования был приготовлен раствор лиганда с концентрацией 0.2 ммоль/л, раствор титранта $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ – 2,9 ммоль/л готовили растворением навески соли металла в приготовленном растворе лиганда. К 2 мл раствора диамида добавляли по 9.9 мкл раствора $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Кинетические эксперименты показали, что реакция комплексообразования проходит быстро и поглощение остается устойчивым в течение 3–5 секунд. Результаты обработаны с помощью программы *HypSpec2014*.

Термодинамические параметры для реакций комплексообразования между соединениями $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и анилидом (рис. 1) в этаноле были получены из калориметрических экспериментов с помощью системы калориметрического титрования TAM III (микрокалориметр, TA Instruments, США) при температуре 25°C, снабженной ячейкой для титрования 20 мл. Калориметрическая система TAM III откалибрована электрически. Кроме того, была проведена химическая калибровка по реакции связывания между Ba^{2+} и 18C6 в воде при 298,15K. Была применена стандартная процедура титрования. В ячейку помещали раствор диамида в EtOH с начальной концентрацией 4 ммоль/л. В шприце находился раствор $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ в EtOH с начальной концентрацией 30 ммоль/л. Начальный объем раствора диамида в клетке составлял 10 мл. В каждой серии титрования было сделано от 10 до 12 добавлений титранта. Программное обеспечение *TAM Assistant* использовалось для расчета термодинамических параметров реакций комплексообразования (lgK; $\Delta_r H$; $T\Delta_r S$) по калориметрическим данным.

Исследование выполнено при поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-33-50103

Двухслойные матриксы на основе альгината натрия с антибактериальными свойствами для замещения кожных покровов

Фетисова В.Э., Тетерина А.Ю., Баранов О.В., Радькова Е.А., Комлев В.С.

ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

В связи с тем, что в современное консервативное лечение хронических раневых дефектов нижних конечностей остаётся актуальным в современной медицине, но часто приводит к негативным последствиям, в том числе ампутациям, потребность в разработке новых материалов и технологий возрастает. Таким образом, эффективное лечение обширных кожных дефектов требует использование её искусственных эквивалентов. Интересным, в научном и практическом плане, является подход восстановления дефектов с использованием матриксов на основе биополимеров природного и растительного происхождения. В отличии от ауто- и алло- трансплантатов такие материалы обеспечивают эффективное покрытие дефектов, простоту применения, возможность избежать инфекций и отторжения. Наиболее популярными биополимерами для инженерии кожных покровов являются материалы на основе биополимера животного происхождения – коллагена. Несмотря на высокую биосовместимость, его широкое использование для регенерации кожных покровов затруднено рядом недостатков, в частности: сложностью очистки и её дороговизной, возможностью передачи инфекций и заболеваний. По этой причине большое количество современных исследований направлено на поиск альтернативного материала, с близкими биологическими характеристиками. Так, в настоящее время, значительный интерес вызывают материалы на основе полимеров растительного происхождения. Наиболее часто используются матриксы на основе альгината натрия - биосовместимого полисахарида растительного происхождения, позволяющего создавать высокопористые структуры с высокими прочностными характеристиками. Ещё одним очевидным преимуществом альгината натрия является возможность его функционализации препаратами различного действия – противоопухолевыми, антибактериальными и т.д.

Наиболее распространённым вариантом создания матриксов с антибактериальным эффектом является включение в их состав лекарственных препаратов – антибиотиков. Включение их в состав матриксов позволяет сделать возможным пролонгированное высвобождение препарата в зоне поражения кожного покрова.

В данной работе выполнена разработка принципов функционализации композитных матриксов антибактериальными препаратами. Также установлены закономерности влияния способа включения (инфильтрация или включение в состав гидрогелей), химического строения препарата (цефотаксим, линкомицин или ванкомицин) и его содержания (от 5 мг/мл до 50 мг/мл) на морфологию, микроструктуру, а также на кинетику высвобождения препарата и биологические свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ 19-33-70042 мол_а_мос)

Режимы спонтанных вибраций и стохастического резонанса при распространении возбуждений в сетях

Фролкина М.А., Аветисов В.А.

ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

Исследование коллективных эффектов в сетях методами компьютерного моделирования является новой, быстро развивающейся междисциплинарной областью с широким спектром вопросов, относящихся к различным физическим, биологическим и социальным явлениям. Особый интерес представляют процессы критического характера.

Развивающийся на сети процесс может пониматься как заданное вероятностными правилами изменение состояния узлов. Критический характер нелинейных процессов с коллективными локальными взаимодействиями исследовался во многих работах. Нас же интересовали другие проявления критичности - спонтанные вибрации (СВ) и стохастический резонанс (СР), характерные для бистабильных систем. Более того, нас интересовали такие сети, в которых бистабильность, СВ и СР наблюдаются даже при линейной кинетике передачи активности, например, когда активный узел может активировать неактивного соседа с вероятностью λ, и любой активный узел может стать неактивным с вероятностью μ. Область вблизи "порога зажигания" λ = μ представляет здесь наибольший интерес.

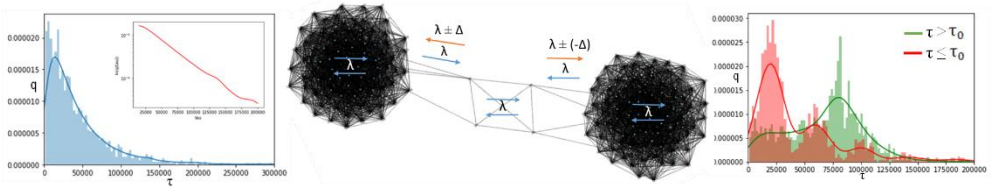


Рис. 1. Явления СВ и СР в трехкластерной сети.

В данной работе мы показываем, что бистабильность, СВ и СР могут наблюдаться в сильно неоднородных, "модульных" сетях. В качестве примера рассматривалась трехкластерная сеть, в которой два больших кластера (модуля) связаны несопоставимо меньшим кластером, как "узкой перемычкой" (рисунок 1б). Как выяснилось, вблизи критического порога зажигания такая сеть действительно оказывается бистабильной - активность попеременно локализуется то в одном кластере-модуле, то в другом, и СВ обусловлены резкими случайными переходами активности между этими двумя состояниями. Нами показано (рисунок 1а), что в режиме СВ, распределение случайных времен перехода τ_i между двумя состояниями близко к экспоненциальному, с дисперсией, задаваемой средним значением τ_0. Явление СР мы наблюдали при приложении периодического "сигнала" амплитуды Δ и периода τ (рисунок 1б) к λ. На рисунке 1в показано типичное для СР распределение времен переходов между состояниями, имеющее в широком диапазоне значений τ характерный пик на периодах $\tau_i \approx \tau_0$. Особое внимание привлекают дополнительные резонансные отклики, эквидистантно спадающие по амплитуде в низкочастотной области. Такая дискретизация спектра СР, насколько нам известно, наблюдается впервые.

Таким образом, вблизи критического порога распространения возбуждений в сетях модульного типа возможны проявления бистабильности, СВ и СР, и эти коллективные эффекты возможны даже при отсутствии кооперативных механизмов передачи активности. Обнаруженный эффект дискретизации СР-спектра представляет несомненный интерес для дальнейшего изучения.

Работа частично выполнена в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема 0068-2019-0016, № N FFZE-2019-0016).

Температурные изменения люминесценции водорастворимых комплексов европия с N-гетероциклическими лигандами, замещенными фосфоновыми кислотами

Харитонов Д.А., Харчева А.В., Фарат О.К., Борисова Н.Е., Пацаева С.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Комплексы редкоземельных элементов с органическими лигандами могут использоваться в качестве молекулярного термометра, сенсора синглетного кислорода и химических соединений, а также для создания люминофоров, в том числе для органических светодиодов.

Поскольку на люминесценцию комплексов редкоземельных элементов могут существенно влиять внешние условия, нами проводились исследования люминесцентных характеристик водорастворимых комплексов европия с органическими лигандами в зависимости от температуры.

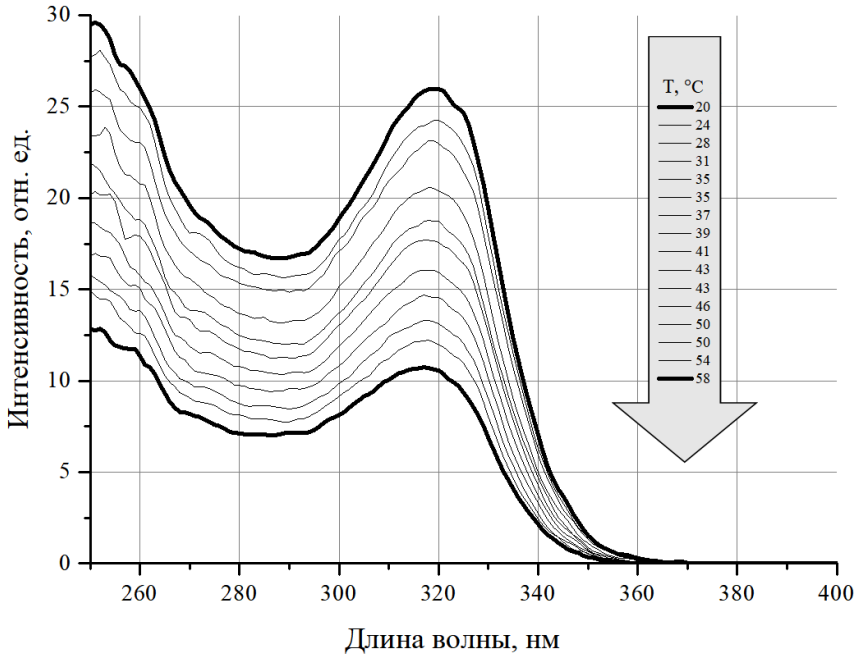


Рис. 1. Спектр возбуждения люминесценции раствора одного из исследованных комплексов европия в тяжелой воде при различных температурах, λem=614 нм.

В работе исследовались растворы комплексов европия(III) с N-гетероциклическими лигандами на основе 2,2’-бипиридила или 1,10-фенантролина, замещенных фосфоновыми группами, в воде и тяжелой воде. В результате работы были получены спектры поглощения, испускания, возбуждения и кинетики затухания люминесценции растворов четырех комплексов европия в диапазоне температур от 20 до 60°C. Спектры регистрировали с помощью спектрофотометра Solar PB2201 и спектрометра Solar CM2203. По полученным данным рассчитано время жизни люминесценции и количество молекул воды, входящих в первую координационную сферу иона европия, и произведено сравнение с полученными из структурного анализа данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 18-02-01023 и РНФ № 16-13-10451.

Влияние размера частиц наполнителя на упаковку, тип структуры и свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов

Харламова К.И., Симонов-Емельянов И.Д.

«МИРЭА - Российский технологический университет» (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, Россия

Для создания дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) с необходимым комплексом свойств часто используют дисперсные порошкообразные наполнители. Они могут обладать разной природой, удельной поверхностью, упаковкой и пористостью частиц, что позволяет выбирать наполнители, обеспечивающие требуемый комплекс физико-химических, механических и других характеристик.

Согласно теории, упаковка дисперсных шарообразных частиц не зависит от их размера. Так для кубической упаковки максимальное содержание наполнителя в ДНПКМ (φ_m) составляет ~ 0,64 об. д. (64 об. %). Однако форма, размер, поверхность частиц и агломерация наполнителя существенно влияют на параметры упаковки.

Значения параметра φ_m (об. д.) для твердых наполнителей с разными размерами частиц приведены ниже:

- наночастицы размером 1-100 нм - $\varphi_m \approx 0,05 - 0,20$ об. д.
- ультрадисперсные размером 0,1-1,0 мкм – $\varphi_m \approx 0,20 – 0,255$ об. д.
- микрочастицы размером 1,0-10 мкм – $\varphi_m \approx 0,255 – 0,45$ об. д.
- макрочастицы размером 10-40 мкм – $\varphi_m \approx 0,45 - 0,62$ об. д.
- крупные частицы размером более 50 мкм – $\varphi_m \approx 0,62 - 0,64$ об. д.

В работе получена зависимость максимальной упаковки дисперсных частиц φ_m, на примере диоксида кремния, от их размера (от нано- 1-100 нм до макрочастиц > 50 мкм). Показано, что с уменьшением диаметра частиц (d) параметр φ_m снижается в ~2,5 раза. В работе предложено уравнение для описания зависимости - $\varphi_m = f(d)$ для частиц диоксида кремния. Для обработки экспериментальных данных были использованы пакеты программного обеспечения Origin 8.5 и Microsoft Excel 2007.

Обобщенная модель ДНПКМ построена на основных положениях теории решеток, упаковок и перколяций (модель Шкловского – Де Жена) и функционального деления полимерной матрицы на три составляющие $\varphi_п = Θ + В + М$, что позволило провести классификацию дисперсных систем по типам структур с помощью обобщенных и приведенных параметров – разбавленные (РС), низко-наполненные (ННС), средне-наполненные (СНС) и высоконаполненные (ВНС) дисперсные системы.

Полученная зависимость $\varphi_m = f(d)$ позволяет рассчитать параметры структуры ДНПКМ в терминах обобщенных и приведенных параметров, которые учитывают одновременно упаковку, размер, форму, удельную поверхность дисперсных частиц, а также построить алгоритм и определить содержание дисперсного наполнителя с разным размером частиц (составы ДНПКМ) для формирования заданного типа структуры.

Показано, что реологические, физико-механические свойства ДНПКМ, представленные в обобщенных параметрах (Θ – доля полимерной матрицы для формирования прослоек между частицами), определяются типом и параметрами дисперсной структуры.

Влияние температуры восстановительного обжига железистой латеритной руды на степень извлечения никеля и кобальта в раствор

Хасанов М.Ш., Садыхов Г.Б., Заблоцкая Ю.В., Анисонян К.Г., Смирнова В.Б.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия

В последние годы все более актуальной становится сырьевая проблема никеля и кобальта для металлургической промышленности, в связи с растущим спросом на мировом рынке металлов. Основным сырьем для производства никеля являются сульфидные руды, запасы которых непрерывно сокращаются.

Альтернативным источником никеля являются окисленные никелевые руды. Выделяют два типа окисленных руд – силикатные сапролитовые (30 % общего объема) и железистые латеритные (70 %), которые наиболее перспективны для промышленной переработки. Содержание целевых компонентов в латеритных рудах относительно низкое: 0,8-1,5% Ni, 0,05-0,2% Co. Так же в руде присутствует 40-45% железа. В промышленности для их переработки применяют в основном HPAL-процесс и Caron-процесс, однако эти способы из-за ряда недостатков являются низкорентабельными. В связи с этим, в ИМЕТ РАН проводятся исследования по разработке нового способа извлечения никеля и кобальта из латеритных руд по схеме «восстановительный обжиг – сернокислотное выщелачивание».

Обжиг руды проводился в восстановительной атмосфере в интервале температур 400-900°С. Далее полученный огарок подвергался атмосферному выщелачиванию раствором слабой серной кислоты при 90°С и pH среды 2,5-3,0. Исследования проводились с целью определения условий, необходимых для селективного восстановления оксидов никеля и кобальта до металлического состояния, при котором также ограничивается восстановление оксидов железа. Избыток восстановленного железа влияет на степень извлечения Ni и Co в раствор при последующем выщелачивании.

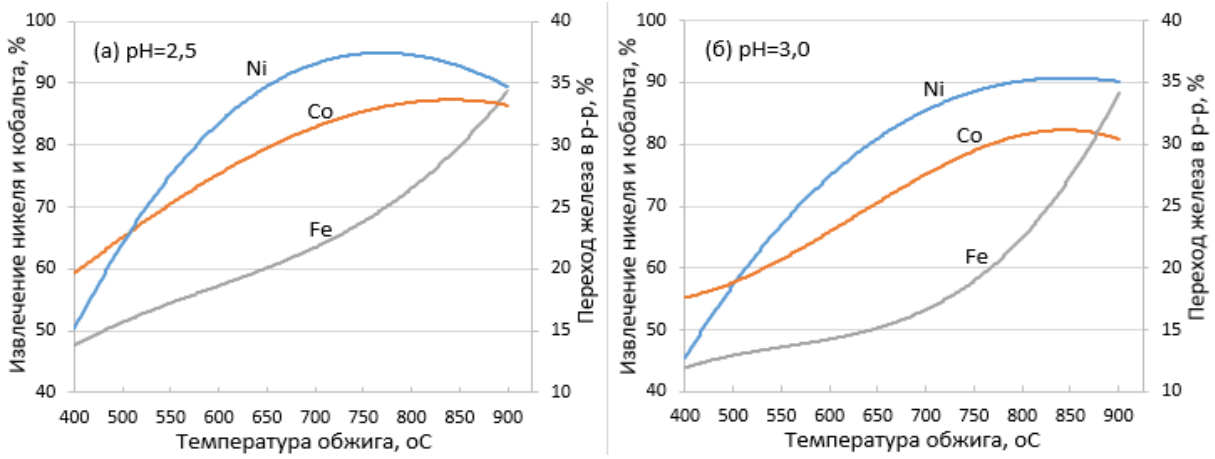


Рис. 1. Зависимость извлечения никеля, кобальта и железа в раствор при выщелачивании в условиях pH 2,5 (а) и 3,0 (б) от температуры восстановительного обжига.

Согласно полученным данным, графически представленным на рисунке 1, максимальное извлечение никеля (90-95 %) и кобальта (82-87 %) достигается при температурах обжига 750-850 °С. Следует отметить, что с повышением температуры выше 750 °С происходит интенсивный переход железа в раствор, что приводит к дополнительному расходы серной кислоты.

Сниженная биодоступность оксида азота NO при заболеваниях кишечника у лошадей

Ткачев Н.А.[1], Артюшина З.С.[2], В.А. Сереженков[1]

[1] Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

[2]ФГБОУ ВО Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии имени К.И. Скрябина, Москва, Россия

Распространенность и тяжесть желудочно-кишечных заболеваний лошадей, многофакторный характер их патогенеза, требуют дальнейшего изучения, обуславливая высокую практическую и теоретическую значимость этой проблемы. Заболевания кишечника лошади сопровождаются измененим его микрофлоры, снижением pH содержимого, что приводит к развитию воспалительного ответа и эндотоксического шока. Также нарушается работа нервной регуляции кишечника, кровоснабжение и проницаемость его стенки. В таких условиях возрастает выработка монооксида азота NO — важного регулятора кровоснабжения, воспалительных процессов и апоптоза. Однако несмотря на повышенную продукцию, защитное действие NO оказывается недостаточным вследствие разрушения его активными формами кислорода и нетрансферринсвязанным железом. Промежуточные же продукты NO оказывают токсическое и проапоптотическое действие.

Основные продукты метаболизма NO — нитрат и нитрит, причем их соотношение изменяется в условиях окислительного стресса. В нашей работе проведено определение уровня нитритов, метаболитов оксида азота, у лошадей с различными кишечными заболеваниями. Концентрация нитрита в сыворотке крови у лошадей возрастной группы 7-26 лет составила 3,6 ± 3,02 мкМ, а у молодых животных (1-5 лет) уровень этого показателя составил 8,3 ± 6,0 мкМ. Резкое снижение нитрита было отмечено у всех лошадей с кишечными заболеваниями 3,39 ± 2,85 мкМ, особенно при метеоризме 0,6 ± 0,4 мкМ и закупорке ободочной кишки 0,81 ± 0,5 мкМ.

Для восполнения биодоступного NO при заболеваниях ЖКТ прелагаются различные доноры, в первую очередь метронидазол. Но высвобождение NO из таких препаратов требует наличия восстановленных тиоловых групп, которых и так недостаточно в условиях окислительного стресса. По этой причине мы предлагаем применение динитрозильных комплексов железа (ДНКЖ) с низкомолекулярными лигандами: глутатионом и цистеином. Такие комплексы стабильны и защищают оксид азота от разрушения гемовым и негемовым железом или активными формами кислорода. Они идентичны эндогенным ДНКЖ, служащим в живых организмах основной рабочей формой доставки, депонирования и физиологического действия оксида азота. В нашей работе введение ДНКЖ с глутатионом в дозировке 1,7 мг/кг позволило купировать приступ кишечных колик у лошади.

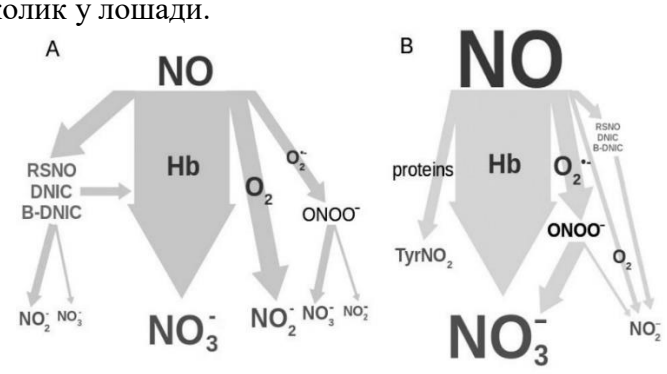


Рис. 1. Пути метаболизирования оксида азота: А – в норме; В – при окислительном стрессе.

Нетканые материалы на основе биополимеров и металлокомплексов тетрафенилпорфирина с особыми свойствами

Тюбаева П.М.[1,2], Ольхов А.А.[1,2,3], Карпова С.Г.[2], Лобанов А.В.[3], Попов А.А.[1,2]

[1]*ФГБОУ ВО «РЭУ им. Г.В. Плеханова», Москва, Россия*
[2]*ФГБУН «ИБХФ им. Н.М. Эмануэля» РАН, Москва, Россия*
[3]*ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия*

В современном мире большой интерес представляет проектирование и производство полимерных носителей биологически активных веществ в качестве матриц пролонгированного действия, матриксов для клеточной инженерии, антибактериальных терапевтических систем, матриц контролируемого высвобождения лекарственных веществ [1]. Эффективным методом производства таких материалов является электроформование, так как позволяет получать ультратонкие волокон с особыми свойствами [2]. Для придания таким волокнам антибактериальных свойств, улучшениях их морфологии, а также физико-механических характеристик могут быть использованы различные функциональные добавки, в том числе комплексы порфиринов с металлами [3].

Целью работы являлось изучение влияния комплексов тетрафенилпорфирина цинка, марганца и железа (рис. 1 а, б, в) на надмолекулярную структуру и эксплуатационные свойства ультратонких волокон, полученных методом электроформования на основе поли-(3-гидроксибутирата) (ПГБ) волокон (рис. 1, г).

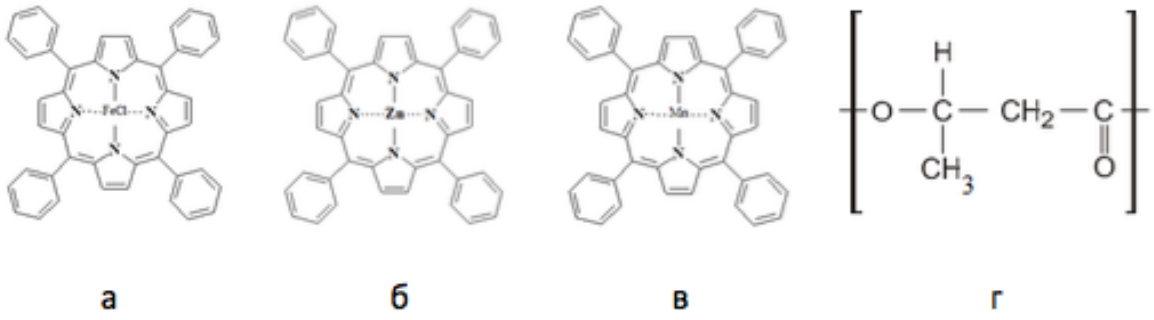


Рис. 1. Объекты, использованные в работе: а – железо-порфирин; б – цинк-порфирин; в – марганец-порфирин; г – мономерное звено биополимера поли-(3-гидроксибутирата).

В работе были установлены существенные различия в структуре ПГБ с 1-5 масс. % комплексов с различными металлами. Было установлено влияние каждой добавки на морфологию полимерных волокон, физико-механические и диффузионные свойства, кинетику биодеградации нетканого материала. Интересно, что каждая добавка вносит различный вклад в формирование эксплуатационных свойств материалов, так как существенно различается характер внутримолекулярного взаимодействия с ПГБ, результат которого наблюдался в изменении наиболее чувствительных характеристик надмолекулярной структуры: характеристик кристаллической и аморфной фазы полимера.

Оценка реакционной способности наночастиц гидроксиапатита

Фомичев В.А., Лобанов А.В.

Московский педагогический государственный университет, Москва, Россия

Общеизвестно, что гидроксиапатит (ГАП) – основный фосфат кальция является главным минеральным компонентом костной ткани и зубов человека, поэтому представляет большой интерес для развития биохимической физики материалов на его основе.

Получение наночастиц ГАП и разработка наиболее эргономичных способов их формирования является отдельно взятой проблемой, но даже с успешными вариантами ее решение остается актуальной оценка термодинамической реакционной способности (энергии Гиббса) наночастиц ГАП, включающая склонность частиц к модификации химического и фазового состава.

Изменение энергии Гиббса при динамике размеров частиц ГАП с учетом уравнения Лапласа можно найти по формуле: $\mathbf{\Delta G_{g_{1,2,3}}} = \pm \frac{\mathbf{2 \cdot \sigma \cdot V_m}}{\mathbf{r_{1,2,3}}}$, где σ – поверхностное натяжение, V_m – мольный объем, $r_{1,2,3}$ – размер частиц. Уравнение учитывает пропорциональную зависимость между реакционной способностью и дисперсностью. Мольный объем определяется, как: $\mathbf{V_m} = \frac{\mathbf{M}}{\boldsymbol{\rho}}$, где M – молярная масса и ρ – плотность ГАП.

Оценке подвергались частицы размером $20 \cdot 10^{-9}$ м, $40 \cdot 10^{-9}$ м, $60 \cdot 10^{-9}$ м с поверхностным натяжением 0.0467 Дж/м^2, плотностью $3.16 \cdot 10^3$ кг/м^3 и молярной массой 1.005 кг/моль.

Установлено, что реакционная способность ГАП снижается с увеличением размера частиц и составляет 1485 Дж/моль для $20 \cdot 10^{-9}$ м, 743 Дж/моль для $40 \cdot 10^{-9}$ м и 495 Дж/моль для частиц $60 \cdot 10^{-9}$ м. Однако энергия Гиббса для рассмотренных размеров остается достаточно высокой. Это обстоятельство объясняет природу наночастиц ГАП в составе нативных биосистем, а также определяет развитие методов получения его композиционных составов и иных дисперсий, пригодных для решения социально-значимых задач.

Спектрально-люминесцентные свойства комплексов европия и тербия с N-гетероциклическими лигандами в смешанных растворителях

Чарышникова З.А., Харчева А.В., Иванов А.В., Фарат О.К.,
Борисова Н.Е., Пацаева С.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Соединения редкоземельных металлов сегодня все чаще применяются в качестве люминофоров. Лантаниды можно встретить в составе люминесцирующих комплексов для освещения, они используются при изготовлении дисплеев, в биомедицинских целях, с помощью них делают лазеры и оптические волокна. Все это возможно благодаря тому, что лантаниды обладают способностью к интенсивной люминесценции в видимой области спектра с длительными временами жизни, поэтому создание и изучение новых соединений с редкоземельными ионами представляет большой научный интерес.

В данной работе исследовались спектрально-люминесцентные свойства органорастворимых комплексов европия (III) и тербия (III) и водорастворимые комплексы европия (III) с органическими лигандами на основе 2,2'-бипиридила и 1,10-фенантролина в смешанных растворах тяжелой воды, метанола, этанола, воды и глицерина. Спектры испускания и время жизни люминесценции измеряли при помощи флуориметра Solar CM 2203, спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Solar PV 2201 при комнатной температуре. Кроме того, проводились измерения спектрально-люминесцентных характеристик (время жизни люминесценции, квантовый выход люминесценции и ее интенсивность) в зависимости от pH при использовании трифторуксусной кислоты и гидроксида натрия.

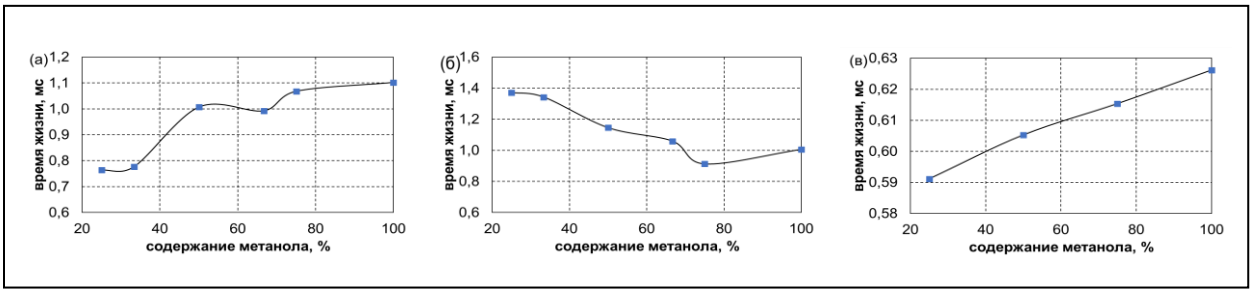


Рис.1. Зависимости времени жизни люминесценции водорастворимого комплекса европия от содержания метанола: (а) – метанол и вода, (б) – метанол и тяжелая вода, (в) – метанол и глицерин.

Для водорастворимого комплекса европия характерно уменьшение времени жизни люминесценции на 31% при увеличении концентрации воды в смеси с метанолом, в смеси же метанола и тяжелой воды время жизни люминесценции увеличивается на 27% при добавлении воды, в присутствии глицерина время жизни люминесценции возбужденного состояния иона европия падает на 7%. Измерения зависимостей люминесценции комплекса европия от pH показали, что при уменьшении pH происходит уменьшение квантового выхода люминесценции.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 18-0201023 и РНФ № 16-13-10451.

Электропроводящие композиты с сегрегированной структурой на основе различных полимеров и восстановленного оксида графена

Шиянова К.А., Гудков М.В., Горенберг А.Я., Баженов С.Л., Мельников В.П.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, Россия

В настоящее время получение полимерных композиционных материалов с сегрегированной структурой (заведомо неравномерное распределение электропроводящего наполнителя) является одним из наиболее перспективных способов получения электропроводящих полимерных материалов. Интерес к композитам с сегрегированной структурой обусловлен возможностью достижения высоких значений электропроводности с достаточно низкой загрузкой электропроводящего наполнителя. Большой интерес представляют композиты, в которых графен или графеноподобные материалы используются в качестве электропроводящего наполнителя. Во-первых, это связано с тем, что графен обладает уникальными механическими и электрофизическими свойствами. Во-вторых, его прекурсор, оксид графена, превращается из диэлектрика в графеноподобный электропроводящий материал, который представляет собой графен с большим количеством структурных дефектов и остатков кислородосодержащих групп, которые положительно сказываются на электропроводности.

В данной работе было исследовано влияние полимерной матрицы на электропроводящие и механические свойства таких композитов. Композиты были получены путем нанесения оксида графена (ОГ) из водно-спиртовой дисперсии на поверхность частиц порошка полимерной матрицы с последующим удалением жидкой фазы, далее образцы восстанавливали парами гидразина при 100 ^{0}C и прессовали в форме дисков диаметром 12 мм. В качестве полимерных матриц использовали поливинилхлорид (ПВХ), сополимер поливинилиден фторида и тетрафторэтилена (П(ВДФ-ТФЭ)) и свехвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ).

Показано, что в случае использования неполярной матрицы из СВМПЭ электропроводность была значительно ниже, чем при использовании полярных ПВХ и П(ВДФ-ТФЭ) с одинаковым наполнением. Однако независимо от используемой матрицы, предлагаемый подход обеспечивает увеличение проводимости более чем на 8 порядков по сравнению с чистым полимером уже при 0,25 об.%. Было получено, что даже 1 масс.% содержания наполнителя оказывает критическое влияние на стекловидную полимерную матрицу ПВХ, предел текучести снижается на 77 % по сравнению с чистым полимером, а модуль упругости снижается с 17 до 5,7 %. Для матрицы П(ВДФ-ТФЭ) содержание наполнителя 1 масс.% приводит к увеличению модуля упругости на 17%, наблюдается армирующий эффект. Механические свойства композитов сегрегированной структуры на основе СВМПЭ изменялись незначительно на протяжении всего интервала содержания наполнителя.

Вышеописанный метод получения электропроводящих композитов с сегрегированной структурой является универсальным и может применяться для широкого спектра различных полимеров. Данная работа расширяет понимание возможностей использования таких материалов в различных отраслях промышленности.

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания № 0082-2019-0008.

Исследование термических и механических свойств биоразлагаемых полимерных композиций на основе полилактида и полигидроксибутирата

Яхина А.Р.[2], Жорина Л.А.[1], Кузнецова О.П.[1], Роговина С.З.[1]

[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия
[2]Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

Проблемы, связанные с постоянно растущим загрязнением окружающей среды твердыми промышленными и бытовыми отходами, привели к потребности создания новых полимерных материалов, распадающихся под действием окружающей среды на безвредные для природы вещества. В связи с этим разработка полимерных композиций на основе получаемых из природного сырья полиэфиров, становится в настоящее время все более актуальной. К таким полиэфирам относятся полилактид (ПЛА) и полигидроксибутират (ПГБ).

Процесс смешения полимеров проводили в смесителе Брабендер экологически чистым методом в отсутствии растворителей в условиях высокотемпературного совместного воздействия давления и сдвиговых деформаций. Поскольку ПЛА и ПГБ являются жесткими и хрупкими полимерами, то их смешение проводили в присутствии пластификатора полиэтиленгликоля (ПЭГ) различной молекулярной массы (400, 600 и 1000), увеличивающего пластичность полимеров.

При проведении исследований механических характеристик композиций было обнаружено, что полученные параметры характерны для стеклообразных полимеров. Показано, что с увеличением количества ПГБ в смесях происходит незначительное снижение модуля упругости, удлинения при разрыве и разрывной прочности. Удлинение при разрыве для всех смесей остается весьма низким, за исключением композиций, содержащих 10% $ПЭГ_{400}$. В этом случае происходит изменении характера деформации от хрупкого разрушения к пластическому течению и удлинение при разрыве достигает 13%.

Для изучения теплофизических свойств полученных композиций использовали метод ДСК. Были измерены энтальпии и температуры фазовых переходов и рассчитана степень кристалличности при первичном и вторичном нагревании образцов. Показано, что вторичное нагревание приводит к увеличению степени кристалличности полимеров и росту энтальпии плавления, что связано с перестройкой кристаллов и образованием более мелких кристаллитов.

Поскольку одной из важнейших характеристик подобных систем является биоразложение, то для оценки этой характеристики проводили испытания на грибостойкость образцов с использованием тест-организмов из фонда Всероссийской коллекции микроорганизмов и на потерю массы при экспонировании образцов в почве. В результате проведения оценки грибостойкости было обнаружено, что ПГБ, в отличие от ПЛА, показал полное отсутствие грибостойкости, а увеличение содержания ПГБ в смеси привело к возрастанию биоразлагаемости композиций. Потеря массы композиции содержащей 10 мас.% ПЭГ при экспонировании в почве в течение 12 месяцев составила около 10%.

Благодаря возможности переработки на традиционном полимерном оборудовании, а также комплексу термических и механических свойств, полученные биоразлагаемые полимерные композиции могут использоваться для получения одноразовой посуды, контейнеров и блистерных упаковок.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-29-05017/19.

Исследование процесса удаления загрязняющих веществ из водной среды методом динамической адсорбции

Дюбанов М.В., Рощин А.В., Шаповалова О.В., Кумпаненко И.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

В России содержание химически опасных веществ в воде регулируется нормативами, определяющими предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водоемов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

Состав производственных сточных вод различных предприятий специфичен, что вызывает необходимость детального обоснования и эффективного выбора технологий очистки сточных вод, а также процессов и вспомогательных материалов (веществ) для их реализации, средств очистки в каждом конкретном случае.

Наибольшее практическое применение до настоящего времени получили установки полупериодического действия (непрерывного по воде и периодического по углю), в которых осуществляется процесс адсорбции в динамических условиях.

Метод динамической адсорбции в настоящее время широко используется для очистки промышленных отходящих газов, питьевых и сточных вод. Динамическая адсорбция обычно протекает в открытых системах, когда поток газа или жидкости, содержащих загрязняющие вещества, проходит через колонку с адсорбентом, извлекающим эти вещества из потока. Важнейшие характеристики колоночной динамической адсорбции можно получить из анализа выходных (проскоковых) кривых, описывающих зависимости концентрации веществ в подвижной фазе на выходе из колонки от времени или элюентного объема растворителя.

Чаще всего под выходными кривыми подразумеваются кривые зависимости от времени отношения C(t)/C0, где C(t) – концентрация испытуемого вещества на выходе из сорбционной колонки в момент времени t, а C0 – исходная концентрация этого вещества на входе в колонку.

Исследование динамической адсорбции в неподвижном слое адсорбента некоторых загрязняющих веществ, растворенных в воде, является интересной и перспективной задачей.

Авторами разработан новый подход к математическому описанию зависимости проскоковой кривой от пространственно-временного профиля концентраций загрязняющих веществ вдоль неподвижного слоя сорбента в процессе сорбционной очистки воды. Для проскоковой концентрации загрязняющего вещества в воде C, вытекающей из неподвижного слоя, выведена формула определяющая ее зависимость от времени t, что позволяет определить скорость протекания сорбции, зная ДАЕ адсорбента.

Анализ и оценка возможности производства детонационных углеродных структур

Шаповалова О.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

На военных базах и арсеналах Министерства обороны Российской Федерации в настоящее время находится большое количество боеприпасов с истекшим гарантийным сроком хранения и их использование по прямому назначению связано с большим риском возможных незапланированных взрывов. Хранение такой техники и боеприпасов требует значительных бюджетных затрат, большого количества обслуживающего персонала, и главное, повышение социальной напряженности в местах хранения и подвергание риску жизнь и здоровье населения. Все это неоспоримо обуславливает необходимость их обезвреживания [1,2].

Утилизация взрывчатых веществ и боеприпасов является сложной технической и экономической проблемой, она требует комплексного решения многих задач, главными из которых являются задачи создания безопасных, экологически чистых и экономически оправданных технологий по извлечению взрывчатых веществ (ВВ) из боеприпасов и их вторичной переработке.

Самым простым методом является уничтожение данных боеприпасов на специальных полигонах подрывом, но более экологичным и экономически целесообразным является их утилизация с максимальным использованием входящих в них компонентов - сохраненных ВВ.

Наиболее прогрессивным направлением является их применение для получения детонационной шихты, содержащей углеродные наноструктурированные объекты.

Приоритетным направлением является поиск наиболее рационального технического облика перспективных установок по синтезу детонационных наноструктур, разработка ключевых технологий подготовки ВВ и очистки полученного продукта, а также исследование возможности реализации системы комплексной утилизации боеприпасов с получением наноструктурированных материалов энергоемкого синтеза, технологий и материалов.

Проведены научно-технические исследования свойств углеродных наноструктур и процессов их формирования. Определены основные направления создания технологии получения наноструктурированных объектов для совершенствования физико-химических свойств перспективных композиционных материалов и покрытий на их основе. Подобраны оптимальные начальные условия и вектор дальнейших исследований.

Список литературы:

1. Чайка Т.В., Гавриш В.М., Дербасова Н.М., Васильев Д.М. Утилизация взрывчатых веществ и боеприпасов микробиологическим способом с автоматизированным контролем параметров процесса. // Системы контроля окружающей среды. – 2017. – №10 (30). – С.144–149.

2. Овчинников-Лазарев М.А., Королёва М.Ю., Спицын Б.В. Очистка детонационной алмазсодержащей шихты. // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31. – № 13. – С. 48–50.

ISBN 978-5-4465-2744-1