



УДК 50(063)

ББК 2я431

ISBN 978-5-4465-1813-5

Авторский знак Х46

Сборник тезисов докладов VI научной молодежной школы-конференции «Химия, физика, биология: пути интеграции».

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук (ИХФ РАН). Россия, Москва, 18 – 20 апреля 2018 года.

© Авторы, 2018.



VI научная молодежная школа-конференция «Химия, физика, биология: пути интеграции» организована Советом молодых ученых ИХФ РАН.

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

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

В 2018 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. Адсорбционные и каталитические процессы в наносистемах;
4. Химическая кинетика и газодинамика;
5. Эко- и биотехнология, "зелёная химия", биоинженерия;
6. Направленный органический синтез;
7. Химическая безопасность, спецхимия и технологии двойного назначения.

С 2018 года частью конференции стали пленарные доклады ведущих российских ученых. В этом году доклады представили:

- 1. Альберт Галиевич Насибулин**, д.т.н., профессор Сколтеха, руководитель Лаборатории наноматериалов
- 2. Антон Валерьевич Лобанов**, к.х.н., заведующий лабораторией фотобионики ИХФ РАН, заместитель заведующего кафедрой МИТХТ по научной работе
- 3. Юрий Иродионович Костюкевич**, к.ф.-м.н., научный сотрудник Центра масс-спектрометрии РАН, научный сотрудник Центра трансляционной биомедицины Сколтеха
- 4. Алексей Сергеевич Седов**, к.б.н., доцент кафедры физики живых систем МФТИ, заведующий лабораторией клеточной нейрофизиологии человека ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
- 5. Ашот Вачикович Арзуманян**, к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории кремнийорганических соединений им. К.А. Андрианова, ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова

Синтез и качественные характеристики связывания белков сополимера стирола и малеинового ангидрида и некоторых их производных

Акинфиев В.С., Мисин В.М., Левина И.И., Юрина Л.В., Васильева А.Д.

ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

Необходимость иммобилизации белка на поверхности полимеров возникает во многих случаях: при отделении промежуточных или конечных продуктов от реакционной среды при ферментативном катализе, для возможности направленного транспорта действующих веществ в нужную область организма, при создании биосовместимых материалов, хроматографических систем, биосенсоров и т.д. Большинство эффективных методов иммобилизации белка требуют предварительной обработки материала сравнительно дорогостоящими и токсичными реагентами. Подобных недостатков можно избежать при использовании полимеров, в которых изначально содержатся нелетучие (стабильные) функциональные группы, способные к ковалентному связыванию белков. Подобному требованию, в частности, удовлетворяют ангидридные группы, которые можно внедрить в полимер, например, путем синтеза сополимера малеинового ангидрида и стирола. Подобный сополимер давно известен и на данный момент используется в качестве добавок в различные лакокрасочные материалы. Однако его способность к связыванию белков рассматривалась только в нескольких работах [1].

В рамках изучения адсорбции белков на полимеры, содержащие малеиновый ангидрид в составе полимерной цепи, были получены и качественно охарактеризованы сам сополимер, некоторые его эфиры (этиловый, бутиловый, бензиловый и додециловый), а также эти эфиры после полного гидролиза непрореагировавших ангидридных групп.

Согласно данным ^1H -ЯМР все синтезированные образцы имеют почти регулярную структуру с соотношением мономерных групп, близким к 1/1. Этерификация сополимера с различными спиртами проходит не полностью, а в интервале 30-70%. Гидролиз полученных образцов эфиров в 1 М растворе NaOH приводит к раскрытию ангидридных групп, но не разрушает эфирные связи. Из полученных производных были получены плёнки толщиной порядка 10 мкм. При помощи иммуноферментного анализа качественно было показано, что образцы с гидролизованными ангидридными группами не связывают белок, в то время как все образцы с негидролизованными группами связывают его.

Так как гидролизованные производные содержат значительное число кислотных групп, расположенных попарно, была проведена апробация возможностей связывания ионов железа (II, III) поверхностью синтезированных полимеров. Было показано, что концентрации железа выше 0,01 мг/мм², остаются на образцах только для полностью гидролизованного немодифицированного сополимера.

Список литературы

1. Yindian Wang, Dong Chen, Guan Wang, Changwen Zhao, Yuhong Ma, Wantai Yang , Immobilization of Cellulase on Styrene/Maleic Anhydride Copolymer Nanoparticles with Improved Stability against pH Change // Chemical Engineering Journal, accepted manuscript, 4 November 2017.

Получение биоразлагаемых композиций полилактида с полисахаридами и исследование их структуры и свойств

Алексанян К.В.¹, Роговина С.З.¹, Владимиров Л.В.¹, Иванушкина Н.Е.²

¹ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

²ФГБУН Институт биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрыбина
Российской академии наук

В современном мире уровень загрязнения окружающей среды полимерными отходами растёт с каждым годом, в связи с чем необходимость создания биоразлагаемых материалов возрастает. Создание подобных материалов из полимеров природного происхождения, в частности, полилактида, образующегося из молочной кислоты, представляет особый интерес. Несмотря на то, что полилактид по своим свойствам близок к синтетическим полимерам, он хрупок и дорог. С целью устранения этих недостатков и получения композиций с повышенной биоразлагаемостью по сравнению с чистым полилактидом, к нему были добавлены полисахариды, представляющие собой практически неисчерпаемый сырьевой источник.

В данной работе композиции полилактида с полисахаридами были получены в условиях совместного воздействия на материал давления и сдвиговых деформаций. Исследование механических характеристик показало, что добавление жестких полисахаридов приводит к увеличению модуля упругости и снижению удлинения при разрыве. Для улучшения эластичности композиций в качестве пластификатора был введен полиэтиленгликоль (ПЭГ). Действительно при добавлении 20 мас. % пластификатора значение удлинения при разрыве увеличивается, дальнейшее увеличение содержания ПЭГ приводит к снижению ε_p . С использованием методов ДСК и ТГА были изучены теплофизические свойства композиций. Показано, что добавление полисахаридов к полилактиду, а также введение ПЭГ приводят к снижению термостабильности систем. Структура композиций была исследована с использованием метода СЭМ. Установлено, что введение ПЭГ приводит к более равномерному распределению полисахарида в матрице полилактида. Способность к биоразложению была изучена рядом независимых методов: оценкой потери массы образцов после выдерживания в почве, испытаниями на стойкость к воздействию плесневых грибов, исследованием морфологии поверхности образцов как после выдерживания в почве, так и после испытаний на грибостойкость. Оценка потери массы образцов после выдерживания в почве показала, что скорость биодеструкции зависит от природы используемого полисахарида; добавление пластификатора способствует увеличению скорости биоразложения. Такая же зависимость была обнаружена при испытаниях на грибостойкость, помимо этого впервые удалось определить виды грибов-деструкторов. Изучение поверхности образцов после выдерживания в почве и испытаний на грибостойкость методом СЭМ позволило выявить различия в механизмах биоразложения, происходящего в ходе этих исследований. Методом ИК-спектроскопии показано, что в процесс биodeградации участвует не только полисахарид, но и полилактид.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента Российской Федерации № МК-1631.2017.3.

DFT моделирование адсорбции нескольких молекул водорода на легированной атомом лития углеродной нанотрубке (7,7)

Аникина Е.В., Бескачко В.П.

Южно-Уральский государственный университет (НИУ)

Углеродные нанотрубки (УНТ) считаются перспективным сорбентом водорода, который рассматривается как эффективное хранилище химической энергии. Однако, несмотря на высокую удельную поверхность, чистые УНТ при комнатной температуре адсорбируют только до одного массового процента водорода, что объясняется слабой связью молекул газа с трубкой [1]. Решить данную проблему можно путем создания активных центров сорбции, например, легируя УНТ атомами металлов. Перспективным претендентом на эту роль является литий, обладающий значительным порогом нуклеации [2,3] и имеющий высокое сродство к водороду.

Сорбционные комплексы УНТ@Li в настоящее время изучены довольно подробно теоретически и экспериментально в связи с поиском материалов для анодов литий-ионных батарей [4,5]. Гораздо меньше известно о взаимодействии этих комплексов с водородом, особенно в случае внутренней адсорбции. В настоящей работе методами первопринципного моделирования исследуются энергетика и закономерности

рассматривались только те конфигурации, которые после оптимизации обладали наименьшей полной энергией. Энергия десорбции молекулы водорода определялась по формуле:

$$E_{\text{ads}} = E_k - E_{k-1} - E_{\text{H}_2}$$

где E_k – полная энергия комплекса УНТ(7,7)@Li@(H₂)_k с k адсорбированными молекулами водорода, E_{k-1} – полная энергия комплекса с $k-1$ молекулой водорода, E_{H_2} – энергия молекулы водорода.

Моделирование показало, что легирование литием позволяет увеличить энергию адсорбции до 4 молекул водорода, расположенных в первой координационной сфере атома Li. Это увеличение составляет до 100 мэВ по сравнению с адсорбцией на чистой УНТ(7,7) [9]. Однако при внешней адсорбции значения E_{ads} составляют около 131 мэВ на молекулу H₂ в приближении GGA и около 258 мэВ – в приближении LDA. Это слишком мало для практического применения рассматриваемых комплексов для хранения водорода при комнатной температуре, поскольку желаемый интервал энергий составляет от 200 до 700 мэВ на молекулу водорода [10]. Этот интервал оказывается достижимым при внутренней адсорбции 3-4 молекул H₂ вблизи атома Li (~204 мэВ/молекулу H₂ в приближении GGA и ~376 мэВ/молекулу – в приближении LDA). Однако в этом случае размер водородной оболочки атома Li таков, что могут возникнуть проблемы с миграцией водорода внутри трубки.

Список литературы

1. Ansón A., Callejas M.A., Benito A.M., Maser W.K., Izquierdo M.T., Rubio B., Jagiello J., Thommes M., Parra J.B., Martínez M.T. Carbon (2004), 42 (7), 1243
2. Sun Q., Jena P., Wang Q., Marquez M. Journal of the American Chemical Society (2006), 128 (30), 9741
3. Liu M., Kutana A., Liu Y., Yakobson B.I. The Journal of Physical Chemistry letters (2014), 5 (7), 1225
4. Sozykin S.A., Beskachko V.P. Molecular Physics (2013), 111 (7), 930
5. Созыкин С.А., Бескачко В.П. Вестник ЮУрГУ. Серия: «Математика. Механика. Физика» (2014), 6 (2), 63
6. Soler J.M., Artacho E., Gale J.D., García A., Junquera J. Journal of Physics: Condensed Matter (2002), 14 (11), 2745
7. Klimeš J., Michaelides A. The Journal of Chemical Physics (2012), 137 (12), 120901
8. Аникина Е.В., Бескачко В.П. Научный поиск. Материалы девятой научной конференции аспирантов и докторантов (2017), 126
9. Anikina E.V., Beskachko V.P. Bulletin of SUSU. Series: “Mathematics. Mechanics. Physics” (2017), 9 (2), 64
10. Xia Y., Yang Zh., Zhu Y. Journal of Materials Chemistry A (2013), 1 (33), 9365

От элементарного кремния до функционализированных кремнийорганических мономеров, полимеров и материалов на их основе: проблемы и достижения

Арзуманян А.В.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской Академии Наук (ИНЭОС РАН)

Кремний является основой всей неорганической природы, его содержание в земной коре оценивают до 29 % по массе. Это делает его практически неисчерпаемым сырьем для получения силиконовых материалов, которые со второй половины XX века стали синонимами прогресса в важнейших областях науки, техники, военной промышленности, строительства и медицины.

Одними из наиболее фундаментально и практически важных открытий, которые внесли неоценимый вклад в развитие методов получения кремнийорганических субстратов, являются:

- (1) прямой синтез метил-, фенил- и гидрид-содержащих хлорсиланов, разработанный Роховым и Мюллером;
- (2) реакция Li-, Na- и Mg-органических соединений с хлор- и алкоксисиланами;
- (3) реакция гидросилилирования непредельных соединений.

Эти процессы позволяют получать обширную базу кремнийорганических мономеров: метил-, фенил-, винил-, аллил-, гидрид- и т.д. содержащих хлор-, amino- и алкоксисиланов, – которые являются основой для получения олиго- и полиорганосилоксанов, а далее материалов на их основе – силиконов, с комплексом уникальных физико-химических свойств (термо- и морозостойкость, биосовместимость, гидрофобность, газоразделительная способность и т.д.).

Несмотря на ряд выдающихся преимуществ, у полиорганосилоксанов и материалов на их основе имеется, главным образом, два существенных недостатка: низкая механическая прочность и несовместимость с органическими полимерами – эти факторы ограничивают области их применения. Для преодоления отмеченных недостатков можно использовать такой подход, как введение в состав органического заместителя «полярных» ($-\text{C}(\text{O})\text{OH}$, $-\text{C}(\text{O})\text{R}$, $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$ и др.) функциональных групп. Кроме того, кремнийорганические субстраты с «полярной» функцией в органическом обрамлении могут служить основой для получения аэрогелей, самозалечивающихся материалов, металлоорганических каркасов/сеток (Metal-Organic Framework – MOF), водородно-связанных каркасов/сеток (Hydrogen-Bonded Organic Framework – HOF) и т.д.

Однако, несмотря на такую внешнюю простоту, применение существующих методов (главным образом, трех вышеуказанных) к получению кремнийорганических соединений не позволяют получать функционализированные кремнийорганические субстраты с «полярной» функцией в органическом обрамлении, кроме единичных случаев.

В качестве еще одной практически и фундаментально важной проблемы XXI века стоит отметить необходимость создания новых селективных методов получения кремнийорганических соединений, базирующихся на «зеленых», простых и коммерчески доступных реагентах и условиях.

Решением представленных выше проблем занимается наша научная группа [1 – 12]. Исследования выполняются при финансовой поддержке грантов РФФИ (№ [16-29-10781](#)) и РНФ (№ 14-23-00231 и 17-73-10462).

Список литературы

1. Arzumanyan A. V., Novikov R. A., Terent'ev A. O. et al. *Organometallics*. 2014, 33, 2230.
2. Arzumanyan A. V., Terent'ev A. O., Novikov R. A. et al. *Eur. J. Org. Chem.* 2014, 2014, 31, 6877.
3. Arzumanyan A. V., Terent'ev A. O., Novikov R. A. et al. *Organometallics*. 2016, 35, 11, 1667.
4. Anisimov A. A., Kononevich Yu. N., Zhemchugov P. V. et al. *RSC Adv.* 2016, 6, 22052.
5. Anisimov A. A., Zhemchugov P. V., Milenin S. A. et al. *J. Organomet. Chem.* 2016, 823, 103.
6. Anisimov A. A., Kononevich Yu. N., Buzin M. I. et al. *Macroheterocycles*. 2016, 9(4), 442.
7. Arzumanyan A. V. *Tetrahedron Lett.* 2017, 58 (50), 4667-4671.
8. Arzumanyan A. V., Goncharova I. K., Novikov R. A. et al. *Synlett*. 2018, 29, 489.
9. Goncharova I. K., Arzumanyan A. V., Milenin S. A. et al. *Journal of Organomet. Chem.* 2018, 862, 28.
10. Г.А. Абакумов, А.В. Пискунов, В.К. Черкасов и др. *Успехи Химии*. 2018, in the press
10. Temnikov M., Anisimov A., Zhemchugov P. et al. *Green Chem.* 2018, DOI: 10.1039/C7GC03862C.
11. Temnikov M. N., Kononevich Y. N., Meshkov I. B. et al. *Polymer*. 2018, 138, 255.
12. Arzumanyan A. V., Goncharova I. K., Novikov R. A. et al. *Green Chem.* 2018, 20, 1467.

Механизм проапоптотического действия N-ацилдофаминов по отношению к клеткам линии феохромоцитомы PC12

Ашба А.М., Акимов М.Г., Грецкая Н.М., Безуглов В.В.

ФГБУН Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова Российской академии наук

N-ацилдофамины (NADA) - биогенные конъюгаты дофамина с длинноцепочечными жирными кислотами. NADA индуцируют гибель раковых клеток различного гистологического происхождения с полулетальными дозами в диапазоне 2-50 мкМ (установлено с помощью МТТ и LDH-тестов). Активность зависит от структуры остатка жирной кислоты и модификации дофамина, и является специфической. NADA проявляют свойства агонистов рецепторов каннабиноидно-ванилоидной системы, однако молекулярная мишень NADA, обеспечивающая индукцию гибели клеток, до сих пор неизвестна. Цель данной работы – идентифицировать рецептор NADA в клеточной линии феохромоцитомы PC12 и изучить пути передачи внутриклеточного сигнала при индукции клеточной гибели.

Мы установили, что мишенью NADA является рецептор pop-CB1/CB2 – GPR55 (подтверждено с помощью фармакологической блокады под действием ингибитора O-1918 и известных агонистов, а также путем нокдауна siRNA). Этот рецептор передает сигнал на фосфолипазу C (установлено, с помощью использования специфического ингибитора и измерения уровня NO), которая генерирует инозиттрифосфат (IP3), вызывающий высвобождение Ca²⁺ из внутриклеточных пулов через IP3-рецептор (специфический ингибитор рецептора, измерение уровня NO). Ca²⁺ (измерение концентрации кальция, использован хелатор кальция, анализ экспрессии мРНК nNOS на фоне хелатора) через кальмодулин (ингибитор кальмодулина) и протеинкиназу CaMKIV (ингибитор CaMKIV) активирует фактор транскрипции CREB (измерен уровень АФК на фоне ингибитора CREB, анализ экспрессии мРНК nNOS на фоне ингибитора, репортерная система на основе люциферазы), который обеспечивает экспрессию нейрональной NO-синтазы (анализ экспрессии мРНК nNOS, iNOS, eNOS, использование ингибитора nNOS), последующую генерацию NO (измерение уровня NO, использование хелатора NO) и АФК (измерение АФК, ингибирование цистеином и аскорбатом для подтверждения окислительного стресса). Далее сигнал через чувствительную к АФК протеинкиназу ASK1 передается на протеинкиназу JNK (установлено с помощью ингибиторов данных киназ) и происходит запуск внутреннего пути апоптоза (измерение активности каспаз, использование панкаспазного и ингибитора аутофагии, анализ фрагментации ДНК, с помощью флуоресцентного красителя ApoTRACE и окраски аннексином) с активацией каспаз 9 и 3. В дополнение к данному пути зафиксированы дополнительные ветви с участием протеинкиназы G, гуанилилциклазы, белка Ras и калпаина (установлено с помощью специфических ингибиторов, измерения NO и АФК на фоне этих ингибиторов), которые предположительно служат для усиления и дублирования сигнала.

Таким образом, нам впервые удалось полностью и детально охарактеризовать передачу сигнала NADA при индукции клеточной смерти.

Работа была частично поддержана грантом РФФИ № 16-04-00729а.

Долгоживущее электронно-возбуждённое состояние анионной формы мета-хромофора зелёного флуоресцентного белка

Авдонин И.С., Боченкова А.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Хорошо изученный процесс электронной релаксации оптически возбуждённого хромофора зелёного флуоресцентного белка протекает на временах порядка пикосекунд [1]. Замена этого хромофора мета-изомером, не встречающимся в природе (Рис. 1), привела к обнаружению долгоживущего, нефлуоресцирующего электронно-возбуждённого состояния в растворе и газовой фазе.

Целью настоящей работы является исследование механизма безызлучательной электронной релаксации аниона мета-хромофора зелёного флуоресцентного белка в изолированном состоянии с помощью многоконфигурационных методов квантовой химии. Исследование энергетического спектра анионного хромофора на уровне XMCQDPT2/CASSCF(16,14)/(aug)-cc-pVDZ показало, что наиболее низкоэнергетическим и оптически разрешенным переходом при фотовозбуждении является переход во второе электронно-возбужденное состояние (S_2), тогда как первое электронно-возбужденное состояние является оптически тёмным (S_1) и характеризуется значительным перераспределением электронной плотности по сравнению с основным состоянием. Найдены три конических сечения, которые связывают между собой S_2 , S_1 и S_0 состояния. Релаксационный процесс из точки Франка-Кондона через коническое пересечение S_2/S_1 протекает безбарьерно. Показано, что наличие барьера на поверхности S_1 состояния приводит к значительному замедлению всего релаксационного процесса. С использованием теории РРКМ было установлено, что время жизни возбуждённого состояния составляет порядка 13 нс, что согласуется с экспериментальными данными, полученными с помощью метода газовой фемтосекундной фотоэлектронной спектроскопии с временным разрешением.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 17-13-01276 с использованием суперкомпьютерного комплекса Московского университета.

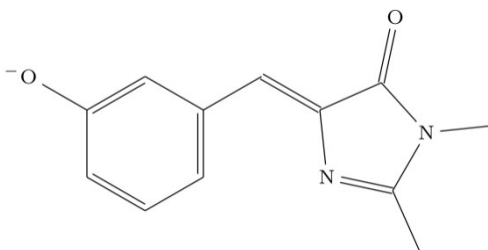


Рис. 1. Анион мета-хромофора зелёного флуоресцентного белка.

Список литературы

1. Svendsen Annette, Kiefer Hjalte V., Pedersen Henrik B., Bochenkova Anastasia V., Andersen Lars H., Journal of the American Chemical Society (2017), 25, 8766

Электропроводящий гидрофильный аэрогель на основе композита из восстановленного оксида графена и углеродных нанотрубок как электродный материал для емкостной деионизации воды

Бахия Т.^{1,2}, Хамизов Р.Х.³, Володина М.О.¹

¹МГУ им. М.В. Ломоносова

²НИЦ «АО «НПП «Радий», г. Москва

³Институт геохимии и аналитической химии имени В. И. Вернадского РАН

Аэрогели из восстановленного оксида графена и углеродных нанотрубок обладают высокими значениями пористости (сегодня лучшие показатели достигают 99,9 %), высокими показателями удельной площади поверхности и низким значением плотности, а также электропроводностью, что приводит к тому, что данный материал может использоваться в упругих и гибких проводниках, проводящих полимерных композиционных материалах, для адсорбции органических веществ, в том числе, для решения экологических проблем, в суперконденсаторах, аккумуляторах, а также - в установках для опреснения воды (Capacitive Deionization (CDI)) [1].

В связи с этим **целью** нашей работы является получение электропроводящего гидрофильного и высокопористого материала, который сможет применяться в ячейках для опреснения воды.

Задачи: 1) Анализ литературных данных по методам синтеза, а также теории и практике процессов с аэрогелями с фокусом на CDI; 2) Освоение методов синтеза оксида графена и аэрогеля, в том числе, изучение литературных данных по вопросу устойчивости суспензий многослойных углеродных нанотрубок в органических растворителях и подбор наиболее подходящего поверхностно-активного вещества; 3) Разработка более совершенного метода синтеза аэрогеля с заменой гидразин-гидрата на стадии восстановления оксида графена на более «зеленый» реагент; 4) Разработка методики гидрофилизация аэрогеля.

Первой частью нашей работы был синтез оксида графена модифицированным методом Хаммерса [2]. Синтез проводили из мелкодисперсного графита воздействием сильных окислителей. Также для улучшения диспергирования оксида графена на последней стадии синтеза была применена мощная ультразвуковая обработка.

Улучшения растворимости углеродных нанотрубок в воде удалось добиться с использованием ультразвуковой обработки, исключив применение поверхностно-активных веществ, которые неблагоприятно повлияли на образование “скелета” конечного материала.

В ходе работы нами был использован по аналогии с оксидом графена «зеленый» метод восстановления [3] композиционного материала – парами D-глюкозы. Данный химический реактив заменил такой токсичный реагент как гидразин-гидрат.

Нами был модифицировали метод синтеза аэрогеля зарубежных коллег с получением образцов, не уступающих по характеристикам существующим аналогам.

Были синтезированы образцы аэрогеля, которые могут быть применимы в ячейках для емкостной деионизации воды.

На основе результатов, рассчитанных по модели БЭТ и БДХ, был сделан вывод о том, что образец мезопористый и имеет значение удельной площади более 200 м²/г.

В ходе работы нами были сравнены такие методы восстановления аэрогеля как парами D-глюкозы (обработка в течение 12 часов) и микроволновым излучением (5 мин, 950 Вт). Был сделан вывод о необходимости увеличения времени обработки в СВЧ-излучении в связи с тем, что, по данным рамановской спектроскопии и рентгенофазового анализа, восстановление во втором случае прошло хуже.

Список литературы

1. Oren Y., Desalination (2008), 228, 10;
2. Marcano D. C., Kosynkin D.V., Berlin J. M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L. B., Wei Lu, and Tour J. M., ASC Nano (2010), 4 (8), 4806;
3. Jinping Zhao, Songfeng Pei, Wencai Ren, Libo Gao, and Hui-Ming Cheng , ASC Nano (2010), 4 (9), 5245.

Исследование свойств композитного материала с неорганическим наполнителем: дисперсный состав, химические и физические характеристики

Билалова Э.А., Кузнецова О.П., Прут Э.В.

ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

Проблема влияния дисперсности наполнителя в композиционном материале остается актуальной и по сей день. При разработке полимерных композиционных материалов (ПКМ) основной задачей является создание оптимальной структуры, которая соответствует условиям эксплуатации изделия из ПКМ. Это достигается путем выбора компонентов ПКМ, их соотношения, способа получения ПКМ и изделия из него. С помощью этого регулируются упруго-прочностные свойства, и другие актуальные эксплуатационные характеристики конечной продукции.⁽¹⁾

Для прогнозирования свойств ПКМ с мелкодисперсными наполнителями принципиально важно установить зависимости механических и реологических характеристик от дисперсности наполнителя.

Дисперсный состав карбоната кальция был определён методом лазерной дифракции на лазерном дифракционном анализаторе гранулометрического состава Analysette 22 MicroTescplus с блоком диспергирования в жидкости – WetDispersionUnit (диапазон размеров: 0,08 - 2000 мкм).

Найдено, что распределение частиц по размерам имеет полимодальный характер со значительной положительной асимметрией (табл. 1). Полученные размеры частиц $d'_1 = 4,06$ и $d'_2 = 3,33$ мкм, в несколько раз отличаются от заданных, $d_1 = 0,06$ мкм и $d_2 = 0,1$ мкм, соответственно.

Таблица 1. Диапазоны размеров частиц фракций жесткого наполнителя.

Наполнитель	Размер частиц, мкм		
	d	d_{min}	d_{max}
CaCO ₃ нормальный	$4,1 \pm 0,2$	$0,13 \pm 0,03$	$44,1 \pm 0,4$
CaCO ₃	$3,3 \pm 0,1$	$0,046 \pm 0,002$	$36,1 \pm 0,3$

Для получения ПКМ в работе был использован изотактический полипропилен (ПП) марки Morlen HP 5008 (PolyMurae, Basell, Corea) и карбонат кальция различной дисперсности. Смеси ПП-CaCO₃ получали в смесителе закрытого типа («Брабендер», Германия) в течение 10 мин. При температуре 190°C и скорости вращения роторов 100 об/мин. Содержание карбоната кальция в композициях варьировалось от 0 до 25 вес. %. Диапазон использованных размеров частиц составлял от 0,1 мкм до 80 мкм.

Реологические испытания проводили на вискозиметре ИИРТ-5 при температуре 190°C и нагрузке от 1,9 кг до 14 кг с шагом 0,5 кг, 1 кг и 1,5 кг. А также испытание на получение ПТР проводили на вискозиметре ИИРТ-5 при температуре 190°C. Нагрузка варьировалась по ГОСТ на 2,16 кг, 5 кг и 10 кг при временах измерения - 10 мин, 2 мин, 1 мин и 30 сек (для 10 кг), соответственно.

В изученном сдвиговом диапазоне вязкость, как ПП, так и ПКМ, монотонно убывает с увеличением напряжения сдвига (рис. 1), что характерно для неньютоновского течения. При этом с ростом содержания наполнителя, наблюдается усиление отклонения от ньютоновского течения.⁽²⁾

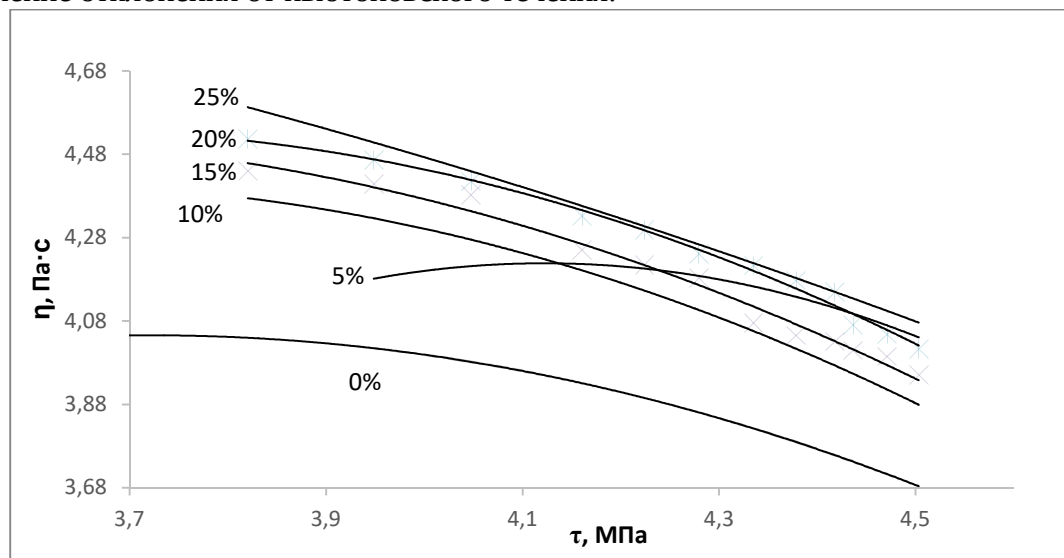


Рис.1. Зависимость вязкости η от напряжения сдвига τ в логарифмических координатах при различной концентрации наполнителя карбоната кальция CaCO_3 с диаметром $d_2 = 0,06$ мкм.

Заключение:

1. Исследована дисперсность жестких порошковых наполнителей методом лазерной дифракции.
2. Получены наполненные композиционные материалы на основе ПП и различной дисперсности наполнителя карбоната кальция CaCO_3 .
3. В зависимости от дисперсности наполнителя наблюдались диаграммы вязкости η от напряжения сдвига τ , описываемые неньютоновским течением.
4. Для дисперсно наполненных полимеров установлена взаимосвязь между закономерностями деформационных значений модуля упругости, деформации при пределе текучести, прочности и относительного удлинения при разрыве.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (Тема 46.14, 0082-2014-0006, № АААА-А17-117-117032750202-6).

Список литературы

1. Principles of Polymer Composites; ISBN 978-3-540-15051-0 Authors: Berlin, A.A., Volfson, S.A., Enikolopian, N.S., Negmatov, S.S
2. “Влияние дисперсной фазы на реологические и механические свойства дисперсно-наполненных композитов” - Э.В. Прут, О.П. Кузнецова, Д.В. Соломатин, М. В. Укк

Люминесцентные свойства соединений включения МОКП со стириловым красителем

Догадов О.А.^{1,2}, Свирида А.Д.^{1,2}, Петров Н.Х.^{1,2}

¹Центр фотохимии РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

²Московский физико-технический институт (государственный университет)

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) являются перспективным классом химических соединений, состоящим из атомов металлов, которые жёстко связанных органическими лигандами в упорядоченную структуру. В силу практически неограниченных возможностей дизайна таких структур существует целый ряд задач, которые могут быть выполнены с использованием МОКП, таких как разработка высокоэффективных энантиоселективных катализаторов и сорбентов, материалов для очистки веществ или хранения газов, структур, обладающих нелинейно-оптическими или ферроэлектрическими свойствами, доставка лекарств и др. [1]. Кроме того, некоторые МОКП проявляют целый ряд уникальных люминесцентных свойств [2], обусловленных особенностями их строения (свойствами мостиковых органических лигандов, центрального атома, гостевых молекул), что открывает возможности использования МОКП, например, в качестве химических сенсоров [3].

В данной работе методами оптической спектроскопии были исследованы флуоресцентные свойства соединений включения лактата терефталата цинка $[\text{Zn}_2(\text{dmf})(\text{bdc})(\text{S-lac})] \cdot \text{DMF}$ [4] и стирилового красителя (транс-4-[4-(диметиламино)стирил]-1-метилпиридиния). Инкапсуляция флуорофора проводилась из раствора в N,N-диметилформамиде.

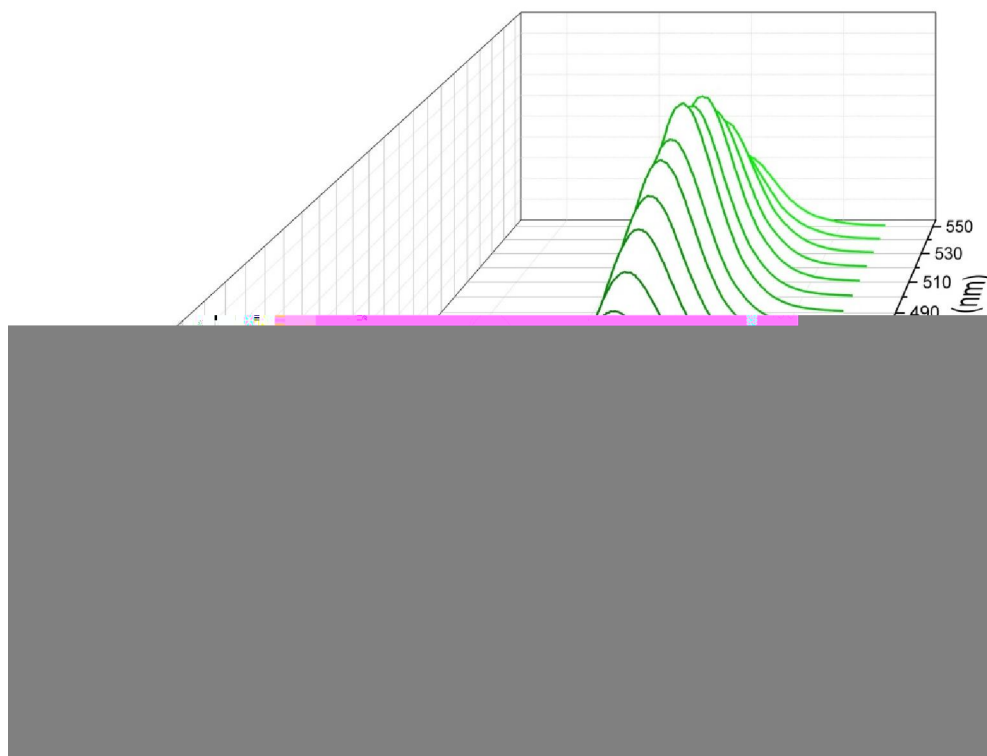


Рис. 1. Спектры флуоресценции комплекса включения исследуемого МОКП со стироловым красителем

На основе сравнения спектров флуоресценции соединений включения стирилового красителя (см. рис. 1) и его спектров в гетерогенных бинарных растворителях толуол/*N,N*-диметилформамид показано, что диэлектрическая проницаемость в области локализации флуорофора равна приблизительно 5.

Список литературы

1.

Моделирование адсорбции водорода на интерфейсе наночастицы золота и графита

Дохликova Н.В., Колченко Н.Н., Гришин М.В., Шуб Б.Р.

ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

В представленной работе проводилось квантово-химическое моделирование адсорбции водорода на интерфейсе наночастицы золота, нанесенной на край графитовой плоскости (рис. 1). Целью расчетов было сравнение энергии связи адатома (атома водорода) в различных позициях, и определение соответствующих изменений локальной плотности состояний системы, формирующих топографические и спектроскопические особенности СТМ-СТС измерений.

Проведенный численный эксперимент позволил сделать следующий вывод:

1. Наибольшее изменение плотность электронных состояний вблизи уровня Ферми претерпевает в случае адсорбции на интерфейсе, которым соответствуют и максимальные значения энергии адсорбции атома водорода.

2. Различие в энергии адсорбции на интерфейсе и на кластере невелико, из чего можно сделать вывод о том, что миграция адатомов водорода связана с переходами через значительный активационный барьер.

3. Наибольшее влияние на энергию связи атомов водорода с кластером золота оказывает подвижность ближайших атомов золота.

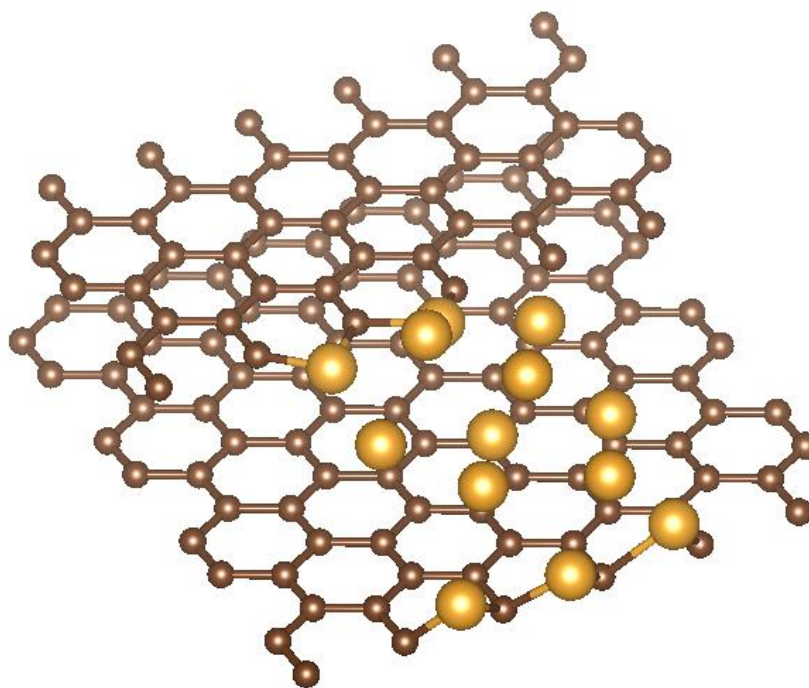


Рис. 1. Суперкластер Au₁₃C₁₃₈ – модель наночастицы золота на краю графитовой плоскости

Особенности деградации полимерных матриц из алифатических полиэфиров

Антонов Е.Н., Дунаев А.Г., Кротова Л.И., Попов В.К.
ИФТ ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия

Биосовместимые и биорезорбируемые алифатические полиэферы (далее полимеры) играют важную роль при создании тканеинженерных конструкций (ТИК) и готовых лекарственных форм (ГЛФ) пролонгированного действия. При создании ТИК и ГЛФ пролонгированного действия для обеспечения требуемых свойств готового продукта необходимо учитывать не только все факторы, влияющие на деградацию полимера как основного компонента вышеперечисленных систем, но и сам механизм его деградации. Известно, что в водной среде полимерные матрицы подвергается сразу двум типам деградации: поверхностной гидролитической, а также объемной автокаталитической. На скорость деградации полимера оказывает значительное влияние pH окружающей среды. Увеличение pH снижает скорость деградации и улучшает стабильность системы [2], а закисление, в свою очередь, увеличивает скорость деградации.

В ходе автокаталитической деградации, кислый побочный продукт остается внутри объема полимерного матрикса, автокатализирует дальнейший процесс деградации, что в итоге приводит к образованию высококислых микросред.

В случае поверхностной гидролитической деградации сложноэфирные связи, присутствующие вдоль поверхности полимерного матрикса, случайным образом гидролизуются [1], что приводит к выделению длинных полимерных цепей в объем среды, и, соответственно, к уменьшению молекулярной массы самого полимера, увеличивая тем самым его гидрофильность. Выделенные полимерные цепи далее гидролизуются до молочной и гликолевой кислот которые, в свою очередь, разбиваются на двуокись углерода и воду. При поверхностной деградации полимера, уровень pH среды практически не меняется из-за значительно сниженного влияния автокаталитической деградации. Так как гидролиз происходит на гидрофильной поверхности, продукты гидролиза могут легче диффундировать из объема полимерного матрикса и затем нейтрализоваться большим количеством буфера присутствующего на его поверхности.

В нашей работе был исследован процесс деградации монолитных полимерных пластин на основе поли-(лакто-ко-гликолевой кислоты) (PLGA) разной толщины и с разным соотношением лактидных и гликолидных звеньев в растворе фосфатно-солевого буфера (PBS) в течение четырех недель. Было установлено, что толщина образца существенно влияет на скорость деградации (Рис.1) и изменение морфологии внутреннего объема полимерного матрикса (Рис.2). Полученные данные дают возможность построения математической модели для моделирования и прогнозирования скорости деградации полимерного матрикса в зависимости от его структуры и морфологии.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/ЧЗ363/26) в части создания и подготовки образцов для исследования и Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект 16-29-07356) в части исследования кинетики изменения молекулярной массы исследуемых образцов.

Утилизация газовых выброс на примере опытной установки по производству хлоропренового каучука

Дюбанов М.В.¹, Соловьянов А.А.², Трегер Ю.А.³

¹ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

²ФГБУН «Всероссийский научно-исследовательский институт охраны окружающей среды»

³Общество с ограниченной ответственностью «Научно-исследовательский инженерный центр «Синтез»

Научно-технический прогресс в химической промышленности связанный с интенсификацией процессов производства, предусматривает внедрение новых принципов и технических решений на базе использования новых химических веществ и материалов, уточнения технологических режимов процесса. В этих условиях не только материальные аспекты производства, но и вопросы экологической безопасности приобретают важное социально-экономическое значение.

В настоящее время в Российской Федерации нет производства хлоропреновых каучуков, отсутствует также и производство хлоропрена-мономера, необходимого для производства каучука. Российская Федерация закупает хлоропреновый каучук, в том числе и для удовлетворения потребности оборонно-промышленного комплекса.

Технологический процесс синтеза хлоропренового каучука на ряду с использованием клеев на основе хлоропрена сопровождается газовыми выбросами, которые необходимо собрать и утилизировать.

Способы утилизации газовых выбросов в первую очередь зависят от способа получения хлоропренового каучука.

Исторически хлоропреновый каучук начали получать из исходного сырья – ацетилен, который в гомогенном каталитическом растворе комплексной соли однохлорной меди превращался в моновинилацетилен. Затем моновинилацетилен с концентрированным раствором соляной кислоты в присутствии катализаторов (в основном галогенидов переходных металлов) образует хлоропрен. Этот процесс с некоторыми видоизменениями, начиная с 1931 года и по настоящее время является одним из двух основных процессов получения хлоропрена в промышленности. Несмотря на видимую простоту, двух – стадийный процесс получения хлоропрена из ацетилена является не таким уж простым и легким. Основная причина заключается в необычайно высокой реакционной способности ацетилена, винилацетилена, хлоропрена и ряда промежуточных и побочных продуктов их производства.

Все они даже со следами кислорода образуют перекисные соединения, которые при малейшем неосторожном обращении или под действием источников энергии легко взрываются и служат причиной аварий на производстве.

Многолетняя эксплуатация этого производства показала, что оно сопряжено с постоянным напряжением, вызванным необходимостью обеспечения мероприятий безопасной эксплуатации.

Начиная с 1950 – 60-х годов, в связи с созданием крупных мощностей по переработке нефти и газа, многие традиционные виды органического сырья были заменены нефтехимическим сырьем. Ряд производств на основе ацетилена был переведен на этилен и пропилен (винилхлорид, акрилонитрил, винилацетат, ацетальдегид и др.).

Используемый в мировой практике процесс получения хлоропрена из бутадиена является наиболее перспективным в связи с его значительно меньшей стоимостью по сравнению с ацетиленовым и значительно большей безопасностью производства.

В рамках проектирования опытной установки по производству хлоропренового каучука из бутадиена были рассмотрены несколько способов утилизации газовых выбросов с учетом специфики технологической площадки и мощности лабораторной установки.

При работе технологических стадий дегидрохлорирования и полимеризации образуются газовые выбросы в основном состоящие из хлоропрена, азота и паров воды. Выходящие газы при работе стадии дегидрохлорирования направляются на свечу рассеивания и разбавляются доступным количеством азота. Несконденсированные газы в процессе работы стадии полимеризации поступают в абсорбер, орошаемый потоком 3,4-дихлорбутена-1.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований ИХФ РАН № 46.15. Номер темы ФАНО 0082-2014-0005. Номер государственной регистрации ЦИТИС: АААА-А17-117091220076-4

Влияние локализованных состояний на проводящие свойства нанокомпозиционного материала

Дюрягина Н.С., Яловец А.П.

Южно-Уральский государственный университет (Национальный исследовательский университет)

Электрофизические свойства диэлектриков и полупроводников определяются кинетикой носителей заряда, которая зависит от спектра локализованных состояний, обусловленных различными структурными дефектами. Например, полиметилметакрилат (ПММА), обладает дырочным экспоненциальным спектром локализованных состояний [1], в то время как спектр локализованных состояний оксида алюминия является электронным и содержит только глубокие ловушки, что позволяет использовать его в дозиметрии [2-3].

Внедрение в диэлектрическую матрицу наночастиц приводит к появлению дополнительных локализованных состояний, обусловленных образованием потенциальной ямы из-за различий в уровнях Ферми выбранных материалов на границе наночастица-матрица. В результате можно создать нанокомпозиционный материал с новыми свойствами. Перспективность нанокомпозиционных материалов заключается в возможности контролирования энергетического спектра примесных ловушек.

Система уравнений Роуза-Фаулера наиболее полно описывает кинетику носителей заряда в запрещенной зоне и позволяет описать различные электрофизические свойства диэлектрического материала. В рамках данной модели исследуют радиационную проводимость полимерных материалов [1], а также дозовую зависимость термостимулированной люминесценции чистого оксида алюминия при облучении малыми мощностями дозы [2-3]. В существующих решениях системы уравнений Роуза-Фаулера были рассмотрены только чистые материалы, в которых энергетический спектр ловушек ограничен одним или двумя уровнями [2-3], или их распределение подчиняется экспоненциальному закону [1]. Для описания электрофизических свойств нанокомпозиционного материала необходимо решение системы уравнений Роуза-Фаулера для произвольного спектра локализованных состояний [5-6].

В рамках модели Роуза-Фаулера было показано, что мелкие ловушки влияют на скорость релаксации к равновесному значению радиационной электропроводности, а доля глубоких ловушек, глубина которых много больше kT , на чувствительность к поглощенной дозе ионизирующего излучения. Показано, что наиболее перспективными для дозиметрии являются нанокомпозиты на основе оксида алюминия, в которых концентрация примесных центров, обусловленных наночастицами, не превышает концентрацию собственных локализованных состояний, а размер наночастиц не превышает ~ 2 нм.

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (научно исследовательская работа ФГБОУ ВПО «ЮУрГУ» (НИУ), проводимая в рамках государственного задания №3.9684.2017/БЧ (№2017122-ГЗ).

Список литературы

1. Tyutnev A.P., Saenko V.S., Pozhidaev E.D., Ikhsanov R. IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE. (2015), 43, 9. 2915.
2. Кортон В.С., Мильман И.И. , Никифоров С.В. Известия Томского политехнического университета (2000), 303, 35.
3. Никифоров С.В., Кортон В.С. ФТТ. (2014). 56, 10. 1999.
4. Шапилов Р.Р., Галяметдинов Ю.Г. Вестник Казанского технологического университета. (2013). 16, 15. 322.
5. Dyuryagina N.S., Yalovets A.P. J. Phys.: Conf. Ser, (2017), 830, 1, 12130.
6. Дюрягина Н.С., Яловец А.П. ЖТФ (2018), 88, 6, 864.

Определение различий активности мозга испытуемых во время выполнения автоматизированных и целенаправленных движений в норме и при болезни Паркинсона.

*Филюшкина В.И.¹, Седов А.С.¹, Попов В.А.^{1,3}, Ушаков В.Л.²,
Баталов А.И.³, Томский А.А.³¹, Пронин И.Н.³*

¹ФГУБН Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

²НИЦ «Курчатовский институт»

³Центр нейрохирургии им. Н.Н.Бурденко

Движения, выполняемые человеком, можно условно разделить на автоматизированные (habitual) и целенаправленные (goal-directed). Предполагается, что моторный контроль за этими движениями осуществляется различными нейронными сетями, так называемыми функциональными петлями. В настоящее время существует большое количество работ, посвященных исследованию этих механизмов поведения человека, а также патологиям, которые связаны с их нарушениями. Так, например, считается, что у людей с болезнью Паркинсона (БП) нарушена сенсомоторная петля, которая отвечает за автоматизированные движения, а движение осуществляется с вовлечением ассоциативной петли [1]. В связи с этим пациенты с БП с трудом выполняют простые движения, которые в норме не требуют произвольного внимания. Целью настоящего исследования являлось определение различий активности мозга испытуемых во время выполнения автоматизированных и целенаправленных движений в норме и при болезни Паркинсона.

В представленной работе использовался метод функциональной МРТ. В исследовании приняли участие 20 добровольцев (11 мужчин и 9 женщин) и 20 пациентов с болезнью Паркинсона (9 мужчин и 11 женщин). Парадигма исследования целенаправленных и автоматизированных движений имела блоковый дизайн: 7 чередующихся периодов покоя и активности длительностью по 30 секунд каждый. В период активности испытуемому предъявлялись звуковые стимулы в виде повторяющихся щелчков. В режиме исследования привычной (habitual) двигательной деятельности испытуемому было дано задание сжимать ведущую (правую) руку в кулак после каждого щелчка, следующего с интервалом 0,75 с. В режиме исследования целенаправленных (goal-directed) движений испытуемому предъявлялось задание сжимать ведущую руку в кулак с опережением каждого звукового стимула, следующего с интервалом 1,5 с. Анализ анатомических и функциональных МРТ данных осуществлялся в программном пакете SPM12.

В результате анализа статистических параметрических карт мозга здоровых испытуемых были обнаружены различия как в размерах, так и в локализации активных зон мозга при выполнении этих двух типов движений.

Отличия активности мозга человека при выполнении целенаправленных (goal-directed) и привычных (habitual) движений заключались как в количестве и объёме активированных кластеров, так и в различии их локализации. В режиме habitual наблюдалась активность нескольких кластеров, локализованных в ключевых звеньях системы моторного контроля – сенсомоторных отделах коры, стриатуме, таламусе и

мозжечке. Выявленные нами зоны являются частью сенсомоторной петли, которая представляет собой консолидированную систему, поскольку для выполнения автоматизированных движений не требуется ни формирования сложной двигательной программы, ни системы управления с обратными связями в различных ассоциативных зонах коры [2]. В отличие от автоматизированных движений, реализация целенаправленного движения вызывала активацию большого количества небольших по размеру кластеров, распределенных как в левом (контралатеральном), так и в правом полушарии. Активность моторной коры сместилась от сенсомоторных отделов (M1, SMC) к дополнительной моторной области (SMA и pre-SMA), представленной в обоих полушариях, которая участвует в подготовке к реализации движения и управлении произвольными действиями [3]. Наряду с моторными зонами, наблюдалась активность нескольких кластеров в теменной и лобной доле правого полушария. Активность лобной коры при выполнении осознанных движений определяется одной из ее основных функций - создание программы действий и контроль ее выполнения, необходимые для осуществления целенаправленного действия. Теменная доля и прецентральная извилина относятся к проприоцептивным проводящим путям, с помощью которых осуществляется обратная связь от мышц для более точной регуляции движений.

В отличие от здоровых испытуемых активность моторных отделов мозга больных паркинсонизме в режиме *habitual* и *goal-directed* отличалась не так значительно. При выполнении автоматизированных движений пациентами с БП наблюдалась сниженная активность как в моторной коре, так и в подкорковых ядрах. В отличие от этого выполнение целенаправленных движений вызывало повышенную активность как задних так и передних отделов стриатума, что свидетельствует о подключении ассоциативной петли базальных ганглиев для осуществления этих движений.

Список литературы

1. Redgrave, P., Rodriguez, M., Smith, Y., Rodriguez-Oroz, M.C., Lehericy, S., Bergman, H., Agid, Y., DeLong, M.R., Obeso, J.A., *Nature Reviews Neuroscience* (2010), 11, 760.
2. Wu T., Kansaku K., Hallett M., *J. Neurophysiol.* (2004), 91(4), 1690
3. McNamee, D., Liljeholm, M., Zika, O., O'Doherty, J.P., *Journal of Neuroscience* (2015), 35, 3764.

Спекание керамики на основе системы диоксид циркония - оксид алюминия, содержащей оксиды металлов

Гольдберг М.А., Оболкина Т.О., Смирнов В.В., Крылов А.И., Смирнов С.В., Антонова О.С., Титов Д.Д., Баринов С.М.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук

Материалы на основе системы $ZrO_2-Al_2O_3$, содержащие частично стабилизированный диоксид циркония (ЧСЦ) благодаря своим высоким механическим свойствам, износостойкости, химической инертности нашли широкое применение при изготовлении медицинских инструментов и имплантатов.

В последнее время появились исследования, направленные на комплексное введение добавок - вместе с добавками-стабилизаторами вводят оксидные добавки, понижающие температуру спекания материала и добавки, препятствующие рекристаллизации. Известно, что даже при небольшом количестве 1-5 масс.% введение Al_2O_3 препятствует росту кристаллов ЧСЦ керамики и способствует повышению механических свойств. Это является следствием высокого модуля упругости Al_2O_3 и его ограниченной растворимости в ZrO_2 . Дальнейшее снижение температуры спекания будет достигнуто совместным влиянием Al_2O_3 и оксидов металлов. В качестве объектов исследования в работе были выбраны материалы, содержащие 5 мол.% Al_2O_3 , а также оксиды железа и кобальта.

Целью работы являлось исследование спекания материалов системы $ZrO_2-Al_2O_3$, содержащего 3 мол. % оксида иттрия (по отношению к диоксиду циркония), 5 масс. % оксида алюминия в зависимости от различного содержания оксида железа и кобальта.

Количество добавки рассчитывали из содержания металла в мол.% – 0% 0,33%, 1 и 3% по отношению к диоксиду циркония.

Материалы спекали в температурном диапазоне 1400-1550°C. Материалы были исследованы методом рентгенофазового анализа, и было установлено, что введение оксида железа приводит к снижению количества моноклинной фазы ZrO_2 по сравнению с материалами, содержащими оксид кобальта. Дилатометрическое исследование линейной усадки показало, что материалы характеризуются ростом скорости усадки по мере увеличения содержания оксидов металла. При этом использование оксида железа в качестве спекающей добавки позволило достичь меньшей пористости.

Наибольшая прочность – 447 МПа на низкую температуру спекания 1400 °C была достигнута для материала с большим содержанием оксида железа – 3 мол.% Это объясняется достижением плотной структуры ($P=4,1\%$) и большим содержанием высокопрочной тетрагональной фазы ($t-ZrO_2$) до 97,0-97,5 масс.%. Дальнейшее увеличение температуры приводит к уплотнению материала (1450 °C – $P=1,1\%$). Однако при этом происходит увеличение моноклинной фазы в количестве около 30-35 %, что является причиной падения прочности материала до 345 МПа.

Исследования микроструктуры показали, что материалы имели неоднородную структуру – состояли как из мелких кристаллов размером 0,1-0,4 мкм, так и из крупных - размером более 1 мкм. При этом можно отметить тенденцию к увеличению количества крупных кристаллов ZrO_2 в материалах с большим содержанием железа и кобальта, размер которых достигает при 1450 °C до 2-3 мкм, а при 1550 °C до 4-5 мкм, не зависимо от состава добавки.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента МК-5661.2018.8

Аэрогели на основе восстановленного оксида графена, наполненные полимерами и углеродными наноматериалами

Гудков М.В., Мельников В.П.

ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

Основной целью данного исследования является получение и изучение аэрогелей на основе восстановленного оксида графена с высокой площадью поверхности и электропроводностью, стабильных при циклических электрохимических воздействиях, являющихся перспективными материалами для электродов суперконденсаторов, а также рассматриваются в качестве перспективных углеродных носителей для металлических наноразмерных катализаторов.

В результате проведенных работ разработана новая модификация метода синтеза оксида графита, позволяющая проводить полное окисление частиц графита (рис. 1), не превышая стандартное количество окислителя (3 весовых эквивалента окислителя на 1 эквивалент графита). Показано, что в результате синтеза ОГ образуется примесь чрезвычайно мелкой мазеподобной фракции. Методом АСМ установлено, что эта фракция состоит из частиц ОГ, базальная плоскость которых покрыта большим количеством дырок. Основная фракция при этом имеет толщину чешуек порядка или менее 2.4 нм, что соответствует 1-3 монослоям оксида графена и значительно меньше дефектов.

Разработан принципиально новый режим восстановления оксида графита – взрывное восстановление, инициированное парами гидразина при комнатной температуре. Сравнение графеноподобных материалов, полученных при инициировании взрывного восстановления/эксфолиации ОГ термоударом и парами гидразина, методами ИК спектроскопии, элементного анализа и СЭМ показало, что они имеют близкий элементный состав, морфологию и набор остаточных функциональных групп.

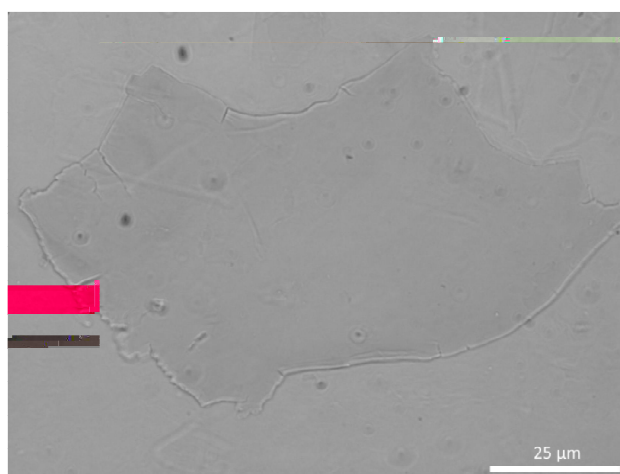


Рис. 1. Оптический снимок полностью окисленной частицы оксида графита

Проведено исследование влияния различных модификаторов (водные суспензии полимеров, растворы полимеров, углеродные наночастицы и др.) на структуру аэрогелей из восстановленного оксида графена. Методом СЭМ показано, что применяемый подход позволяет получать аэрогели с равномерным распределением наполнителей в структуре материала. Обнаружено, что модификация исходной суспензии оксида графена поливиниловым спиртом приводит к принципиальным

изменениям морфологии аэрогеля – вместо пластинчатого регулярного он приобретает фрактальный нерегулярный характер (рис. 2), и сопровождается значительным увеличением удельной поверхности.

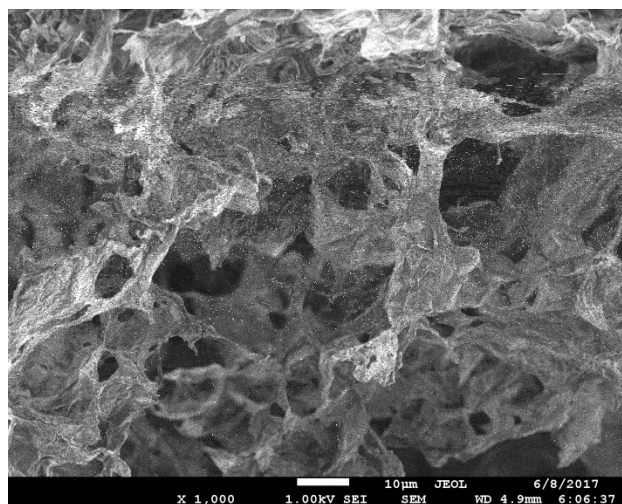


Рис. 2. СЭМ снимок аэрогеля: восстановленный оксид графена + 20% поливинилового спирта

Получены образцы полиэтилен-графеновых аэрогелей с разным характером распределения полимера в аэрогеле. Метод полимеризации *in situ* позволяет регулироваться в широких пределах содержание полиэтилена в аэрогеле.

Продemonстрировано, что выбранный нами подход к формированию 3D структуры аэрогелей на основе двумерного материала с различными полимерными и нанокуглеродными модификаторами, позволяет получать композиционные материалы с высокой удельной поверхностью до 630 м²/г и ультра низкой плотностью от 4 мг/см³, что свидетельствует об уменьшении агрегации графеновых листов в стопки.

Исследование выполнено за счет гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-29-06440 офи_м).

Наноструктурированные композитные пленки $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$: проводящие, фотопроводящие и сенсорные свойства

*Иким М.И.¹, Ильин А.С.², Трахтенберг Л.И.¹, Громов В.Ф.¹,
Герасимов Г.Н.¹, Спиридонова Е.Ю.¹, Бельшева Т.В.¹*

¹ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Сенсоры резистивного типа, содержащие в качестве чувствительного слоя металлоксидную пленку, в настоящее время являются наиболее распространенным средством детектирования различных химических соединений в газовой фазе [1]. При этом существенным недостатком применяемых в настоящее время сенсоров данного типа является недостаточно высокая чувствительность, сравнительно большое время отклика, а также высокая рабочая температура, что особенно неблагоприятно для сенсоров, предназначенных для детектирования взрывоопасных и токсичных газов. Перспективным способом усовершенствования кондуктометрических сенсоров является сочетание металлоксидов с различными электронными характеристиками. Было показано, что смешением нанокристаллических металлоксидов можно получить композитный сенсорный материал, который по чувствительности и селективности при детектировании газов в воздухе превосходит исходные металлоксиды, составляющие композит [2-4].

В данной работе были изучены структурные, проводящие, фотопроводящие и сенсорные свойства наноструктурированных композитных пленок $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, а также исследована возможность снижения рабочей температуры сенсоров вплоть до комнатной в результате освещения нанокompозитной пленки зеленым светом.

В работе использовали два метода синтеза нанокompозитов $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$. По первому методу (стандартный метод) необходимые количества нанопорошков, соответствующих металлоксидов, тщательно перетирали с водой в агатовой ступке и затем сушили при 500 °С. При таком методе синтеза получали композит, содержащий отдельные кристаллы оксида индия и оксида цинка. Во втором случае (метод импрегнирования) нанопорошок оксида индия перемешивали в водном растворе раствор азотнокислого цинка $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. По окончании перемешивания воду испаряли, порошок сушили при 100 °С и затем прокаливали на воздухе при 500-550 °С. В результате такой термической обработки соль распадалась, и при этом получались наночастицы оксида цинка, нанесенные на кристаллы оксида индия. Для получения сенсорных пленок на основе синтезированных металлоксидных нанокompозитов использовался метод трафаретной печати.

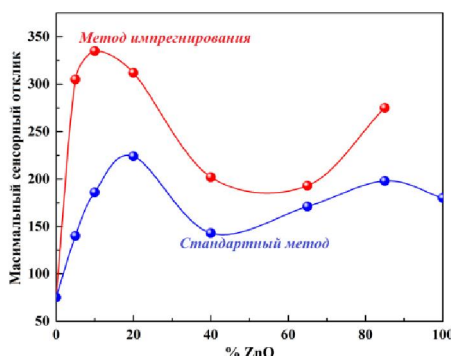


Рис. 1. Зависимость максимального сенсорного отклика на 1100 ppm H_2 от содержания ZnO в нанокompозитных пленках $\text{ZnO} - \text{In}_2\text{O}_3$.

Результаты измерения сенсорного отклика нанокомпозитных пленок при детектировании H_2 показали, что сенсоры характеризуются наличием максимальной чувствительности S_{max} при определенной температуре T_{max} . Зависимости максимальной чувствительности на 1100 ppm водорода от состава нанокомпозитов, полученных как импрегнированием, так и стандартным методом, имеет практически одинаковый вид, но сенсорный отклик импрегнированных нанокомпозитов при всех составах в 1,5-2 раза превышает отклик образцов, полученных стандартным методом (рис.1). Причиной этого является малый размер нанонаночастиц оксида цинка, нанесенных в импрегнированном композите на поверхность оксида индия.

Для определения чувствительности на водород при освещении, нанокомпозитные пленки освещались зеленым светом в течение нескольких часов. После этого напускался водородом, после чего образец помещался в атмосферу чистого воздуха для восстановления. На рис. 2 показано изменение фотопроводимости нанокомпозитной пленки $90\%In_2O_3-10\%ZnO$ при напуске водорода. Видно, что фотопроводимость значительно изменяется в атмосфере с водородом.

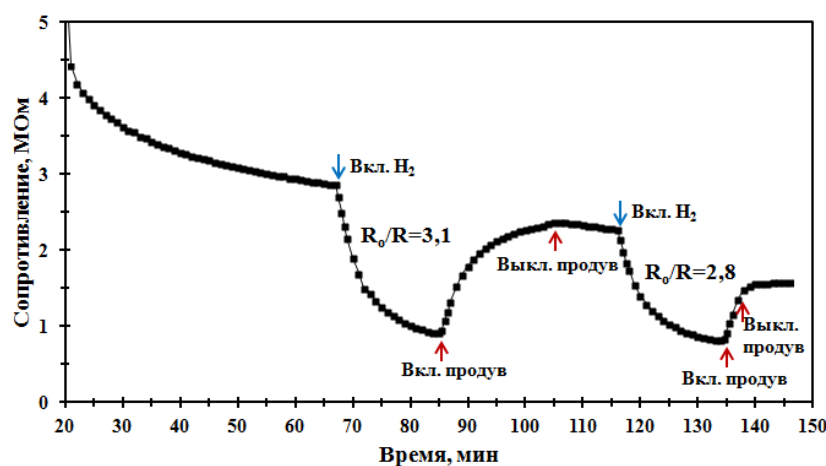


Рис. 2. Изменения фотопроводимости нанокомпозитной пленки $90\%In_2O_3-10\%ZnO$ при периодическом напуске чистого воздуха с водородом.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-00741 мол_а.

Список литературы

1. Fine G.F., Cavanagh L.M., Afonja A., Binions R. Metal Oxide Semi-Conductor Gas Sensors in Environmental Monitoring // Sensors. –2010. – V. 10. –P. 5469.
2. Kim K.-W., Cho P.-S., Kim S.-J., Lee J.-H., Kang C.-Y., Kim J.-S., Yoon S.-J. The selective detection of C_2H_5OH using SnO_2-ZnO thin film gas sensors prepared by combinatorial solution deposition // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2007. – V. 123. – P. 318.
3. Trakhtenberg L.I., Gerasimov G.N., Gromov V.F., Belysheva T.V., Ilegbusi O.J. Effect of composition on sensing properties of $SnO_2 + In_2O_3$ mixed nanostructured films // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2012. – V. 169. – P. 32.
4. Trakhtenberg L. I., Gerasimov G. N., Gromov V. F., Belysheva T. V., Ilegbusi O. J. Effect of composition and temperature on conductive and sensing properties of $CeO_2 + In_2O_3$ nanocomposite films // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2015. – V. 209. – P. 562.

Квантово-механическое описание внедренного атома в состоянии 2D в матрице инертного газа

Калинина И.С.

Сколковский институт науки и технологий

Матрично-изолированные системы используются для изучения индивидуальных свойств внедренных в них атомов и молекул, стабилизируя неустойчивые формы и увеличивая время жизни возбужденных состояний. Теоретическое моделирование таких систем на сегодняшний день является одним из наиболее востребованных способов, позволяющих объяснить результаты экспериментальных спектроскопических исследований.

Для описания взаимодействия между внедренным атомом и элементами решетки в качестве приближения можно рассматривать модель парных взаимодействий атомов, что является хорошим приближением для ван-дер-ваальсовых систем. В случае, когда система анизотропна, необходимо построить в явном виде гамильтониан парного взаимодействия как функцию от ориентации в пространстве, что позволяет получить теоретическое описание матрично-изолированной системы в целом. Таким образом для описания состояния атома в состоянии с ненулевым значением момента необходимо знать вид матрицы оператора Гамильтона в пространственно-фиксированной системе координат в базисе сферических гармонических функций. В данной работе предлагается способ решения этой задачи для случая атома, находящегося в состоянии 2D .

Оператор Гамильтона H в данном случае может быть рассмотрен в виде суммы нерелятивистской H_{norel} и спин-орбитальной части H_{so} . Каждый из этих операторов требует свой базис сферических гармонических функций. Первый базис состоит из функций $\{Y_{20}, Y_{21}, Y_{2-1}, Y_{22}, Y_{2-2}\}$, второй – из функций $\{Y_{1/2\ 1/2}, Y_{1/2\ -1/2}\}$. Таким образом матрицу оператора Гамильтона необходимо записать в составном базисе, определенном как декартово произведение описанных выше пространств.

Нерелятивистский оператор H_{norel} имеет матрицу, состоящую из двух одинаковых блоков для $Y_{1/2\ 1/2}$ и $Y_{1/2\ -1/2}$ случаев. Каждый блок представляет собой диагональную матрицу с собственными значениями V_{Σ} , и двукратно вырожденными V_{Π} и V_{Δ} , отвечающими различным значениям проекции орбитального момента. Для определения матрицы спин-орбитального оператора H_{so} используется приближение центрального поля, а именно $H_{\text{so}} = A(L, S)$, скалярное произведение L и S операторов углового момента для нерелятивистской и спин-орбитальной части соответственно с коэффициентом A , орбитальной константой сцепления [1].

Для перехода в общую для всех систему координат необходимо перейти к новому базису. Матрица перехода M состоит из коэффициентов Клепша-Гордана [2]. После преобразования базисов $H^{\text{JM}} = M^{-1} H M$ получаем гамильтониан в молекулярно-фиксированной системе координат в базисе сферических гармонических функций. Матрица имеет пять различных собственных значений, каждое из которых дважды вырождено.

Для перехода из молекулярно-фиксированной в пространственно-фиксированную систему координат удобно построить матрицу перехода, состоящую из коэффициентов Вигнера $d_{lm}(\varphi, \theta, \chi)$, где необходимый поворот определяется через углы Эйлера φ, θ, χ [2]. Получившаяся матрица будет искомой и может служить для приведения гамильтонианов каждой пары к единому пространственно-фиксированному

базису. Расчет гамильтониана системы производится программно, а данные результаты используются в качестве входных параметров. В данной работе способ построения требуемой матрицы приведен только для 2D , однако он может быть обобщен для произвольного состояния.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (# 17-13-01466).

Список литературы

1. Krems R.V., Buchachenko A.A. J. Phys. B, 33(2000) 4551-4564.
2. Zare R.N. Angular Momentum. Understanding spatial aspects in chemistry and physics. Willey, New York. 1988.

Особенности моделирования заряженных атомов в экспериментах матричной изоляции

Каморзин Б.Б.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Эксперименты по матричной изоляции привлекают большое внимание последние несколько десятилетий. Помимо получения информации о стабилизированных объектах, недоступных для изучения в другом состоянии [1] (например, в газовой фазе), такого рода опыты открывают широкий простор для построения на их основе других, более сложных и информативных исследований. Например, в экспериментах по измерению дипольного момента электрона [2] внедрению в решётку инертных газов подвергаются молекулы с постоянным значением дипольного момента, а в рамках проекта ЕХО-200 по регистрации нейтрино [3] возникают системы типа $Ba^+@Xe$.

При моделировании матрично-изолированных систем хорошо зарекомендовало себя приближение парных потенциалов, используемое в рамках молекулярно-механической модели. Однако в случае заряженных систем ситуация меняется. Кроме ван-дер-ваальсового взаимодействия в системе возникает источник электрического поля, которое поляризует ближайшие атомы, тем самым добавляя в описание системы дальнедействующие кулоновские силы. Отдельной проблемой является также то, что величина наведенного дипольного момента может определяться не только точечным зарядом, но и наведенными дипольными моментами соседей, что приводит к необходимости использования сложных самосогласованных моделей.

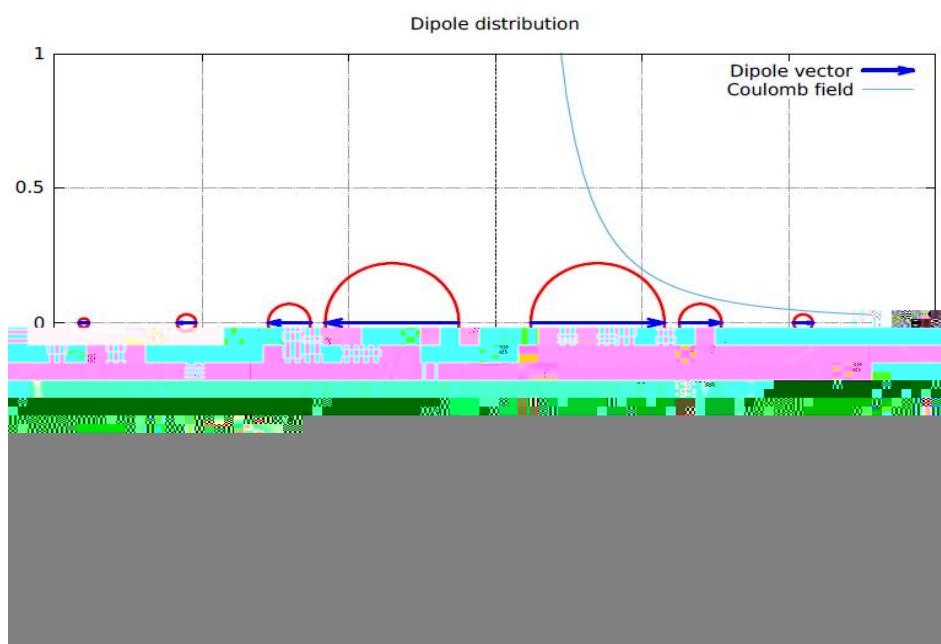


Рис. 1. Зависимость величины наведённых диполей от величины кулоновского потенциала, создаваемого заряженной частицей

Целью данной работы являлось систематическое изучение ряда модельных систем, отвечающим случаю внедрения одного заряженного атома в фрагменты решётки кристалла инертного газа. Были рассмотрены изменения структурных и энергетических параметров при появлении источника кулоновского поля на примере

таких систем как $Rg^+@Rg$ ($Rg = Ne, Ar, Kr, Xe$), а также при замене одного атома Rg в нейтральном кристалле на ион Ba^{+2} или Na^+ . В результате работы получены качественные картины, характеризующие поведение результирующего электростатического поля в зависимости от значения поляризуемости атомов кристаллической решётки.

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

Список литературы

1. Jacox M.E., Chem. Soc. Rev. (2002), 31, 108
2. Vutha A.C., Horbatsch M., Hessels E.A., Atoms (2018), 6, 3
3. Auger M. et al. (EXO Collaboration), Phys. Rev. Lett., (2012) 109, 032505

Оптимизация условий утилизации подстилочного помета курицы

Маклашова И.В.¹, Губин С.А.¹, Василик Н.Я.², Карпова А.В.¹

¹НИЯУ МИФИ

²ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

Непрерывное потребление мяса курицы требует от сельскохозяйственной промышленности увеличения производства цыплят, что приводит к возрастающему количеству отходов. Из-за особенностей физико-химических свойств отходов их прямое сжигание может приводить к трудностям, препятствующим долговременной и эффективной работе твердотопливных котлов. Термическое разложение позволяет превратить помет в энергонасыщенный газ, который впоследствии может стать топливом. Необходимо определить оптимальные условия термического разложения подстилочного помета кур, обеспечивающие максимальную газификацию исходной биомассы и образование более энергетически выгодной смеси газов, пригодной для дальнейшей генерации энергии.

Пиролиз представляет собой процесс разложения органических соединений под действием высоких температур (500–1000°C) при отсутствии окислителя (кислорода) с целью получения смеси горючих газов для последующего использования в качестве газообразного топлива. Термодинамический расчет был выполнен с использованием разработанного на кафедре №4 «Химическая физика» НИЯУ МИФИ программного кода TDS на основе элементного состава образцов. Выполнение термодинамических расчётов проводилось по методу минимизации термодинамических потенциалов, решались TP и HP – задачи (определялся равновесный состав смеси и другие термодинамические параметры при заданных значениях температуры (T) или энтальпии (H) и давления (расчет проводился при атмосферном давлении). Экспериментальный метод исследования – метод синхронного термического анализа. Для проведения экспериментов использовался прибор Netzsch STA 409 PC Luxx.

Элементный состав исходного сырья представлен в табл. 1.

Таблица 1. Состав (элементный) сырья, массовый %

С	H	N	S	O	Зола
34.21	6.24	4.03	0.26	41.05	13.9

Оценить низшую теплотворную способность (НТС) исходного топлива можно в соответствии с массовыми концентрациями соответствующих химических элементов в исходном составе (табл. 1) по формуле Менделеева, которая учитывает тепловые потери с парами воды (в квадратных скобках указано процентное (масс. %) содержание соответствующих химических элементов в исходном составе топлива):

$$Q_n = 0.339[C] + 1.025[H] + 0.1085[S] - 0.1085[O] - 0.025[W], \text{ (МДж/кг)}.$$

Значение НТС исходного сырья оценено как 11.2 МДж/кг.

В результате термодинамического моделирования по элементному составу (табл. 1) получены равновесные теплофизические, термодинамические свойства и состав продуктов разложения. Концентрации компонентов газовой фазы для температуры от 500°C до 900°C при приведен на рис. 1. По составу продуктов пиролиза можно сделать оценку его теплотворной способности. НТС пиролизного газа, полученного при температуре 500°C, составила 11,7 кДж/м³, а при 700°C - 12,9 кДж/м³. Данные значения схожи с результатами, полученными в [1].

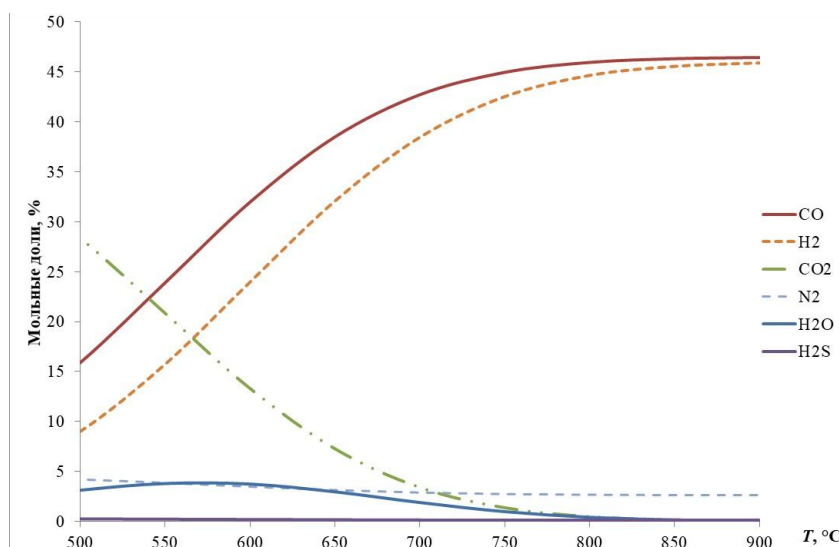


Рис. 1. Состав (мольные доли) газовой фазы пиролиза исходного сырья (равновесный расчет) для температуры от 500°C до 900°C

Затраты тепла на нагрев сырья можно оценить как сумму тепловых затрат на нагрев влажного сырья (смесь соломы и птичьего помета), испарение воды нагрев сухого сырья, нагрев паров воды, химическое образование и нагрев продуктов разложения до интересующей температуры, нагрев конденсированного остатка. Суммируя затраты на нагрев исходного сырья, образование продуктов пиролиза и испарение воды с учетом образование золы, общие затраты на образование 1 кг пиролизного газа при 500°C составило 2,45 МДж/кг.

Так же был произведен расчет свойств продуктов горения пиролизного газа. Температура горения газообразных продуктов пиролиза в кислороде повышается до 2100°C при стехиометрии. В продуктах горения присутствует небольшое количество диоксида серы, а сероводород полностью выгорает.

В результате экспериментального синхронного термического анализа были получены термограммы пиролиза образцов помета. В результате анализа термогравиметрических характеристик можно выделить основные диапазоны температур: сушки и испарение влаги (до 120°C), активной возгонки летучих веществ (от 150 до 450°C), разложения углеродистого остатка и газообразных компонентов на более легкие (до 900°C). Влажность в среднем составила 20% (массовых процентов).

Таким образом: оптимальная температура пиролиза 700 °C обеспечивает максимальную газификацию исходной биомассы и образование более энергетически выгодной смеси газов, пригодной для дальнейшей генерации энергии.

Список литературы

1. D. Lynch, A. M. Henihan, B. Bowen, D. Lynch, K. McDonnell, W. Kwapinski, J.J. Leahy. Biomass and Bioenergy, 2013, №49, 197

Вынужденные колебания системы в режиме акустического вакуума

Кеворков С.С.¹, Хамидуллин Р.К.², Королева И. П.¹, Смирнов В.В.¹

¹ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

²АО "ВПК "НПО машиностроения"

Существенно нелинейные системы представляют интерес с точки зрения функционирования в механике, физике и химии.

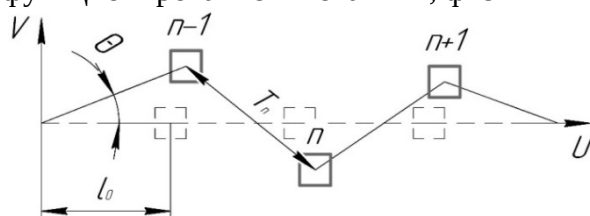


Рис 1. Система в режиме «акустического вакуума».

В работе рассматриваются вынужденные колебания плоской системы, состоящей из нескольких массивных элементов, соединенных упругой нитью без предварительного растяжения (рис. 1), в режиме «акустического вакуума». Ранее было показано, что нормальные моды поперечного движения описываются выражением [1, 2]

$$V_n = v_k \sin \frac{\pi k n}{N+1} \quad (k = 1, \dots, N) \quad (1)$$

где k - волновое число, n - номер массивного элемента. Амплитуда моды v_k определяется уравнением

$$\frac{d^2 v_k}{dt^2} + \frac{\kappa}{4} \omega_k^4 v_k^3 = F_k, \text{ где } \omega_k = 2 \sin \frac{\pi k}{2(N+1)} \quad (2)$$

$$F_k = \frac{2}{(N+1)} \sum_{n=0}^N F(n, t) \sin \frac{\pi k n}{N+1} = f \cos \Omega t$$

где $F(n, t)$ - вынуждающая сила. Анализ уравнения (2) удобно ввести новые комплексные переменные [2]

$$\Psi_k = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{i}{\sqrt{\omega}} \frac{dv_k}{dt} + \sqrt{\omega} v_k \right) \quad (3)$$

где ω - неопределенная (пока) частота. Подставляя выражения (3) в уравнение (2), будем искать одночастотные решения в виде $\Psi_k = \psi_k e^{-i\omega t}$, где ψ_k - вообще говоря, медленно меняющаяся функция времени.

Стационарным вынужденным колебаниям соответствует значение параметра ω , равное частоте внешней силы:

$$\omega = \Omega, \psi_k = \text{const} \quad (4)$$

Усредняя уравнение для функции Ψ_k по периоду $2\pi/\omega$, и учитывая только резонансные члены, получаем алгебраическое уравнение для амплитуды ψ_k :

$$\frac{\Omega}{2} \psi_k - \frac{3\kappa\omega_k^4}{16\Omega^2} |\psi_k|^2 \psi_k = -\frac{f}{2\sqrt{2}\Omega} \quad (5)$$

Соотношение между модулем комплексной функции $|\psi_k| = \sqrt{X}$ и амплитудой колебаний A_k непосредственно следует из выражений (3):

$$X = \frac{\Omega}{2} A_k^2 \quad (6)$$

Таким образом, из уравнений (5),(6) получаем амплитудно-частотную характеристику вынужденных стационарных колебаний, т.е. связь между частотой (Ω) и амплитудой (f) внешней силы и амплитудой колебаний (A_k):

$$\Omega^2 = \frac{3}{16} 3\kappa A_k^2 \omega_k^4 - \frac{f}{A_k} \quad (7)$$

На рисунке 2 показано амплитудно-частотная характеристика, полученная из (7)

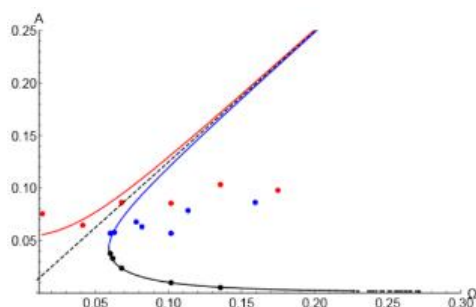


Рис. 2. Линии отражают решение уравнения (7), точки – численное решение уравнения движения.

Цветочки соответствуют различным начальным условиям.

для струны с 10 частицами ($k=3$). На рисунке 2 черная линия показывает скелетную кривую, которая соответствует свободным колебаниям ($f = 0$). Следует отметить, что полный диапазон частот можно разделить на две области: $\Omega < \Omega_b$ и $\Omega > \Omega_b$ для каждого значения амплитуды возбуждающей силы. В первой области есть только одна амплитуда. Во второй области существует три ветви амплитуд. Частоту, соответствующую бифуркации колебаний, можно определить из соотношения в качестве корня уравнения $d\Omega/dA_k=0$.

Для выявления нелинейной зависимости частоты резонансных колебаний от их амплитуды, были проведены частотные испытания экспериментальной модели энергетической ловушки в режиме «акустического вакуума». Испытания проводились в прямом и в обратном режиме сканирования в диапазоне частот (10-40 Гц) при нагрузке 0,15г. Полученные амплитудно-частотные характеристики (АЧХ) в местах установки датчиков представлены на рисунке 3. Таким образом, было установлено, что для проведенных режимов испытаний резонансная частота варьировалась в диапазоне частот от 12 до 21 Гц.

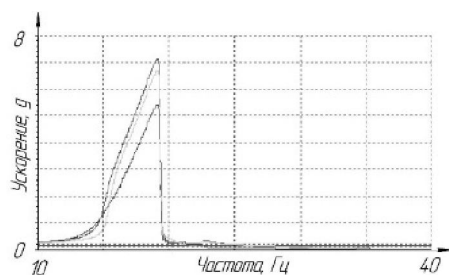


Рис. 3а. АЧХ при 10-40 Гц, 0,15г

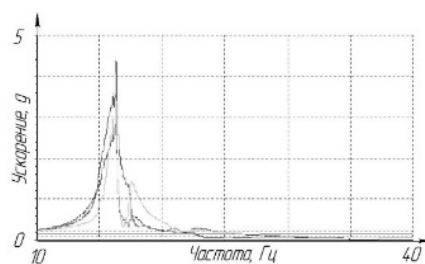


Рис. 3б. АЧХ при 40-10 Гц, 0,15г

Различия в АЧХ (понижение резонансной частоты и амплитуды колебаний), полученных при прямом и обратном сканировании, полностью согласуются с теорией и подтверждают предположение о том, что система сильно нелинейна, а условия испытаний близки к акустическому вакууму.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-302-00001.

Список литературы

1. Manevitch L. I., Vakakis A. F., SIAM J. Appl. Math. (2014), 74(6), 1742.
2. Королева И. П., Маневич Л. И. Нелинейная динамика (2015), т. 11, № 3, 487

Экспериментальная установка для исследования функционирования энергетических ловушек

Кеворков С.С.^{1,2}, Королева (Кикоть) И.П.², Хамидуллин Р.К.^{1,3}

¹АО «ВПК «НПО машиностроения»,

²ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

³МГТУ им. Н.Э. Баумана

В настоящее время вопросы аккумуляции энергии и возобновляемых источников активно дискутируются в мировом научном сообществе [1, 2]. Теоретические основы энергетических ловушек, функционирующих на принципах нелинейного резонанса, обсуждались в работах [3, 4]. Важнейшей чертой энергетической ловушки является эффективность ее отклика в широком диапазоне внешних воздействий. Такому условию удовлетворяют системы, функционирующие в условиях «акустического вакуума», который характеризуется отсутствием линейной компоненты упругой силы [3, 4]. Это приводит к отсутствию собственной частоты и зависимости частоты колебаний от их амплитуды, что обеспечивает возможность эффективного поглощения энергии в широком диапазоне частот.

Целями настоящей работы являлись: разработка модели энергетической ловушки, определение параметров экспериментальной установки и подтверждение возможности её функционирования в условиях «акустического вакуума». Разработанная модель представлена на рис. 1. Ловушка состоит из трех массивных элементов, связанных между собой и с основанием упругой струной без предварительного натяжения. В рассматриваемой системе режим «акустического вакуума» реализуется, когда доминируют колебания в плоскости, перпендикулярной плоскости расположения упругих элементов. В этом случае упругая сила пропорциональна третьей степени поперечной деформации струн.

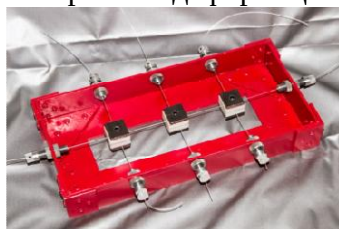


Рис. 1. Опытный образец энергетической ловушки

Колебания возбуждались при помощи системы задания вибрации VR8500 на электродинамическом вибростенде Д40А. Измерение колебаний осуществлялось посредством ИСР-акселерометров, закрепленных на массивных элементах и основании ловушки.

Характеристики системы определялись сканированием по частоте (10 - 40 Гц) при различных уровнях кинематического нагружения (3 - 20 м/с²). В результате экспериментов было показано, что колебания эффективно возбуждаются в диапазоне от 15 до 25 Гц и зависимость частоты от амплитуды хорошо согласуется с теоретическими оценками (рис.2а,б).

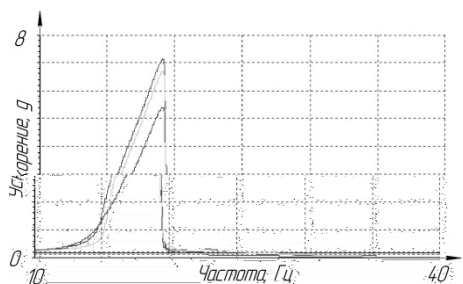


Рис. 2а. АЧХ при 10-40 Гц, 0.15g

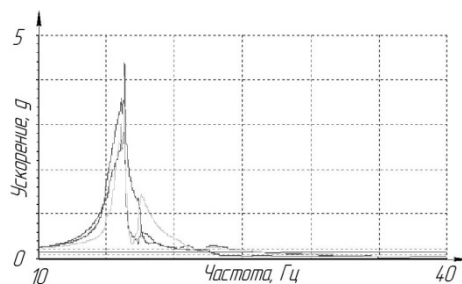


Рис. 2б. АЧХ при 40-10 Гц, 0.15g

При импульсном нагружении колебания возбуждались при помощи ударного воздействия струей сжатого воздуха на один из массивных элементов с суммарной силой давления, приходящейся на поверхность осциллятора, равной 5Н. При таком режиме нагружения наблюдались биения, при которых энергия периодически перераспределялась между осцилляторами (рис.3).

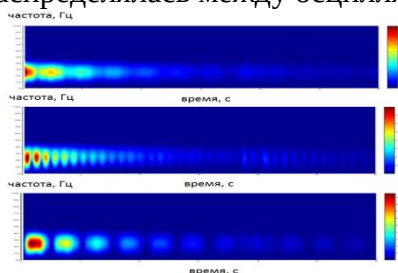


Рис. 3. Изменение во времени амплитуды колебаний осцилляторов в результате ударного воздействия.

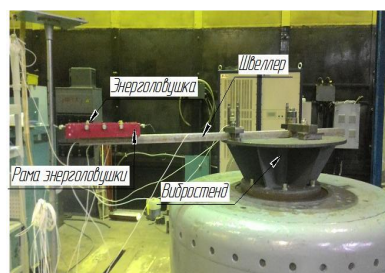


Рис. 4. Экспериментальная установка для изучения эффективности гашения колебаний.

Эффективность поглощения энергии ловушкой определялась в экспериментах по гашению колебаний консольно-закрепленной балки (рис.4), возбуждаемых виброударным нагружением с максимальной нагрузкой, приходящейся на частотный диапазон 15-25Гц и длительностью 750мс. Контроль режима осуществлялся по датчику, установленному на столе вибратора, измерительный датчик был установлен на свободном конце балки. Измерения показали, что наличие энерголовушки уменьшает время диссипации в 2.5 раза, а амплитуду колебаний - в 1,25 раза (рис.5).

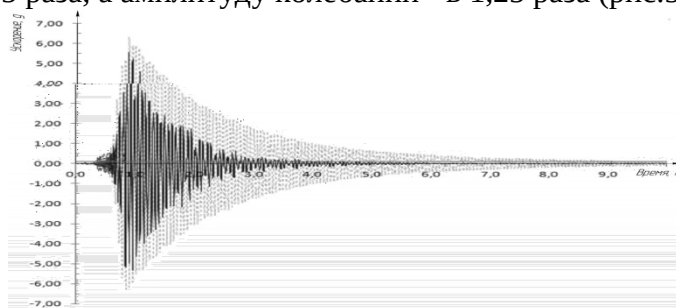


Рис. 5. Колебания консольно-закрепленной балки: пунктир - без ловушки, сплошная-с ловушкой.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-302-00001)

Список литературы

1. H B Radousky and H Liang, Nanotechnology 23 (2012) 502001.
2. N.S. Hudaka, G.G. Amatucci, J Appl Phys (2008) 103, 101301
3. Manevitch L, Vakakis A. (2014) SIAM J. Appl. Math. 74, 1742 – 1762.
4. Koroleva (Kikot) I, Manevitch L, Vakakis A. (2015) J. Sound Vib. 357, 349 – 364

**Моно- и бикомпонентные наноструктурированные покрытия на
основе платиновых и борорганических наночастиц для
каталитического разложения аммиака**

*Харитонов В.А.¹, Уласевич С.А.², Сарвадий С.Ю.¹, Кирсанкин А.А.¹,
Дохликова Н.В.¹, Гатин А.К.¹*

¹ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

²ИОНХ НАН Беларуси

Примеры использования нескольких компонентов для получения уникальных каталитических свойств широко распространены в области нанокатализа [1]. Сочетание наночастиц платины с одним или несколькими другими компонентами позволяет создавать новые нанокатализаторы с высокими селективностью, каталитической активностью и стабильностью для процессов разложения аммиака [2]. Ранее нами впервые была обнаружена способность борорганических наночастиц (БОН) проявлять каталитические свойства в реакции разложения аммиака [3]. Было установлено, что химические свойства системы в реакции зависят от взаимодействия наночастиц покрытия с подложкой, что связано с зарядением наночастиц [4]. Это делает интересным исследование свойств бикомпонентных систем на основе наночастиц платины и БОН.

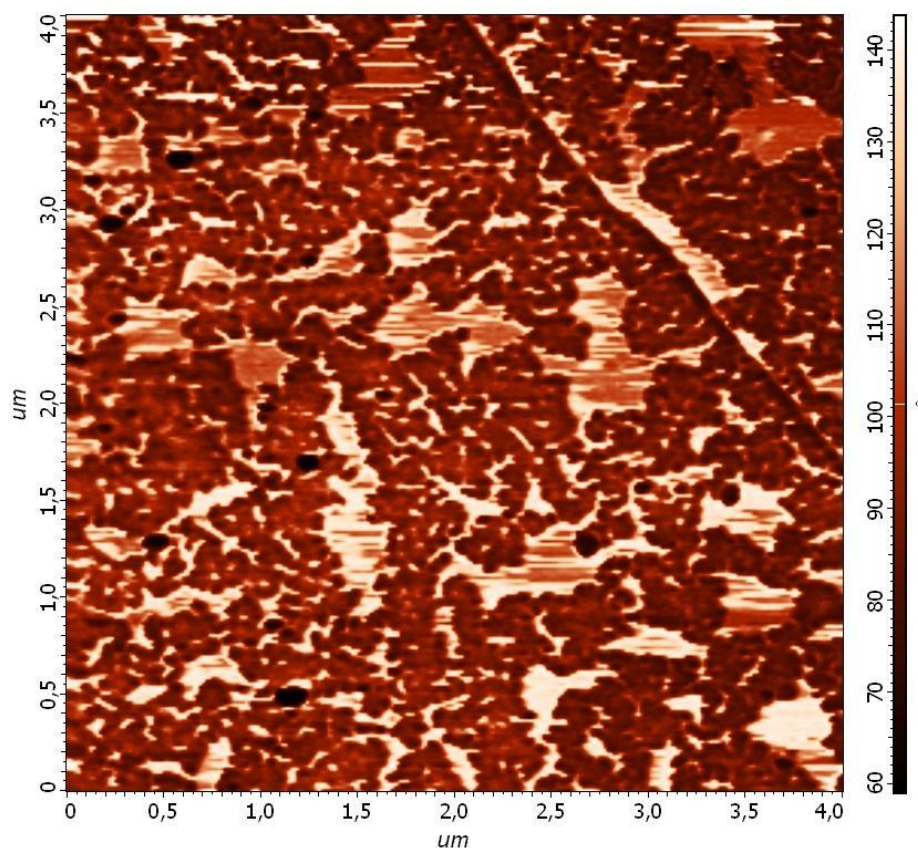


Рис. 1. Топографическое изображение бикомпонентного покрытия Pt/БОН/ВОПГ

Список литературы

1. Yu W., Porosoff M. D., Chen J. G., Chemical Reviews (2012), 112, № 11, 5780.
2. Hansgen D. A., Vlachos D. G., Chen J. G., Nature Chemistry (2011), №2, 484.
3. Гришин М. В., Гатин А. К., Слущкий В. Г., Харитонов В. А., Шуб Б. Р., Химическая физика (2014), 33, №6, С. 73.
4. Гатин А. К., Гришин М. В., Сарвадий С. Ю., Харитонов В.А., Шуб Б.Р., Российские нанотехнологии (2016), 11, № 1, С. 12.

Синтез кальцийфосфатных костных цементов, содержащие гипсовые гранулы

Хайрутдинова Д.Р., Смирнов С.В., Антонова О.С., Гольдберг М.А.
ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук

Одним из основных требований к кальцийфосфатным биоматериалам, предназначенным для замещения и регенерации поврежденной костной ткани, является наличие порового пространства, необходимого для формирования костной ткани. [1,2]. Достигнуть требуемой пористости можно *in vivo* с помощью введения биodeградируемых гранул различного размера.

Целью исследования являлось получение кальцийфосфатных цементных материалов, содержащих гранул из гипса. Гипсовые гранулы получали из сульфата кальция марки Elite Model. Для этого формировали цементный камень из гипса, а затем его измельчали и протирали через капроновые сита 100-200 мкм и 300-470 мкм. Для получения цементного раствора использовали порошок α -ТКФ и жидкость на основе фосфата магния. В полученный цементный раствор добавляли гранулы гипса заданной фракции в количестве до 50 об.%. На рис. 1 показан шлиф цемента, содержащего гипсовые гранулы.

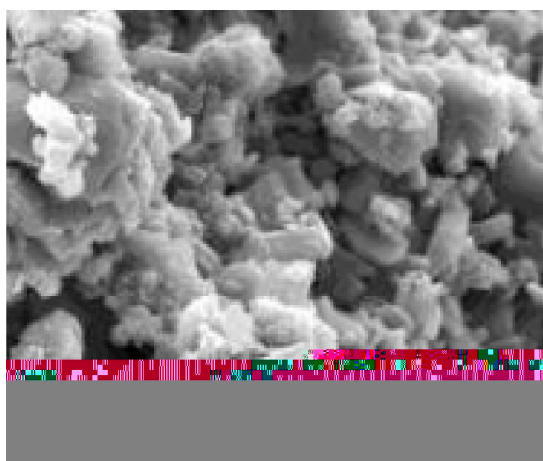


Рис. 1. Микроструктура шлифа цемента с гипсовыми гранулами.

В таблице 1 приведены значения прочности при сжатии цементов.

Таблица 1 Механическая прочность цементов

Обозначение	Количество гранул, %	Размер гранул, мкм	Прочность при сжатии, МПа
ТКФ	0	-	35
1	25	100-200	30
2	25	300-470	15
3	50	100-200	28
4	50	300-470	22

При добавлении мелких гранул гипса размером 100-200 мкм прочность изменяется незначительно – нет выраженной зависимости от количества гранул (таблица образцы 1 и 3) и находится в пределах значений 28-30 МПа. При введении крупных гранул (таблица образцы 2 и 3) размером 300-470 мкм значение прочности ниже. При этом с увеличением количества гранул прочность возрастает от 15 до 22 МПа, при 25% и 50% содержании гранул, соответственно. Таким образом, введение гранул в цементы с матрицей ТКФ приводит к незначительному снижению прочности образцов, при этом наиболее прочные образцы получали при использовании мелких гранул 100-200 мкм. Была исследована растворимость материалов в физиологическом растворе. Показано, что в первые 7 -14 суток наиболее быстро происходит растворение гипсовых гранул. Окончательно растворение гранул происходит к 28 суткам.

Таким образом были разработаны новые композиционные материалы в системе ТКФ-гипс, исследована механическая прочность, фазовый состав, растворимость и микроструктура в зависимости от количества и размера гипсовых гранул.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 18-03-00429а.

Список литературы

1. Dorozhkin S.V. Calcium orthophosphate cements and concretes // Materials. 2009. V. 2. P. 221-291
2. Баринов С.М., Комлев В.С. Кальцийфосфатные костные цементы (обзор). Часть 1. Вяжущие системы. // Материаловедение. 2014. № 1. С. 33-39

Влияние технологических параметров процесса на прочность углеродных молекулярных сит, применяемых в установках короткоциклового адсорбции

*Кириллова А.А.¹, Стариченко Н.С.², Петров А.В.², Бейлина Н.Ю.²,
Насибулин А.В.²*

¹ Московский технологический университет

² АО «НИИГрафит»

Наиболее перспективным способом разделения газовых смесей является метод короткоциклового безнагревной адсорбции (КБА) с использованием углеродных адсорбентов с молекулярно-ситовыми свойствами - УМС, которые в свою очередь обладают уникальной пористой структурой. Применение УМС обусловлено их способностью к регенерации только за счет сброса давления без применения нагрева, высокой адсорбционной емкостью и селективностью.

Важными характеристиками УМС являются такие показатели как сорбционная активность, размер и объем микропор, а так же прочность УМС при ударном воздействии и истирании. От прочности УМС зависит срок их использования в установках КБА. При работе УМС в установках КБА они подвергаются жестким режимам периодической смены давления за короткие промежутки времени.

В данной работе в качестве объекта исследования были выбраны углеродные молекулярные сита, разработанные сотрудниками НИИГрафит [1]. Структурная прочность УМС оценивалась по методике, которая состоит в воздействии на навеску дозированной ударной нагрузки с последующим определением гранулометрического состава полученного порошка. Структурная прочность оценивается работой, затраченной на образование новой поверхности вследствие разрушения частиц материала от удара в лабораторном копре при многократном сбрасывании на навеску (масса навески -1 г) исследуемого образца груза массой 0,25 кг с высоты 0,25 м.

Определение структурной прочности проводят по формуле:

$$\sigma_{\text{стр.}} = \frac{A}{S_k - S_0},$$

где $\sigma_{\text{стр.}}$ – структурная прочность материала, кгм/м²;

A – работа разрушения материала, кгм;

S_k – расчетная площадь поверхности частиц углеродного материала после разрушения, м²;

S_0 – расчетная площадь поверхности частиц исходного углеродного материала, м².

УМС НИИГрафит изготавливают из следующих основных компонентов, которые обеспечивают его максимальные технические характеристики: древесный уголь, являющийся основным сырьевым материалом, каменноугольный пек – связующим веществом, лигносульфонат - основным порообразователем, олеиновая кислота - источником углеродсодержащих веществ, необходимых для формирования пор оптимального размера, что является отличительным признаком данного изобретения.

На структурную прочность УМС влияют вид исходного сырья и параметры процесса их изготовления. В данной работе было исследовано влияние различного содержания пластификаторов в рецептуре УМС, а так же влияние содержания пек в угольно-пековой массе на прочность готовых гранул УМС. Также было рассмотрено влияние режимов термообработки и конечной температуры обработки УМС на

величину их структурной прочности. Изменение различных технологических параметров процесса изготовления УМС позволило увеличить прочность готовых гранул на 25 % с 58 кгм/м² до 72 кгм/м².

В ходе исследования определены оптимальные соотношения угля, пека-связующего, пластификаторов и температурные режимы для создания прочного материала с сохранением необходимой пористой структуры, обеспечивающей получение технического азота высокой чистоты.

Список литературы

1. Бейлина Н. Ю. , Липкина Н.В., Стариченко Н.С., Петров А.В., Рощина А.А., Лейн Е.С., Терентьев А.А. Патент РФ № 2467793, 2012.

Моделирование структурных и спектральных характеристик атома бария в матрицах аргона, криптона и ксенона.

Клещина Н.Н.

МГУ имени М.В. Ломоносова

Матричная изоляция атомов и молекул в инертных матрицах активно изучается в настоящий момент. Такие системы интересны тем, что при встраивании молекул в матрицу спектроскопические свойства «гостя» могут изменяться. Например, спектры поглощения и испускания молекулы в вакууме и в кристалле отличаются как количеством, так и формой сигналов. В матрице число полос обычно больше, а сама полоса уширена и зачастую обладает мультиплетной структурой.

Ранее в нашей группе была разработана методика поиска стабильных сайтов захвата атомов металлов и их димеров в матрицах инертных газов ($Rg = Ne, Ar, Kr, Xe$). В рамках данной модели исследуется зависимость относительной энергии системы от числа удаленных из решетки атомов инертного газа. В систему входили атомы инертного газа и один встроенный атом металла или димер. Из сравнительного анализа делался вывод, какие сайты термодинамически стабильны, а какие нет. Все расчеты проводили в рамках молекулярной механики, энергию системы вычисляли как сумму парных потенциалов $Me-Me$, $Me-Rg$, $Rg-Rg$. Метод был апробирован на атомах иттербия [1], марганца и его димере [2].

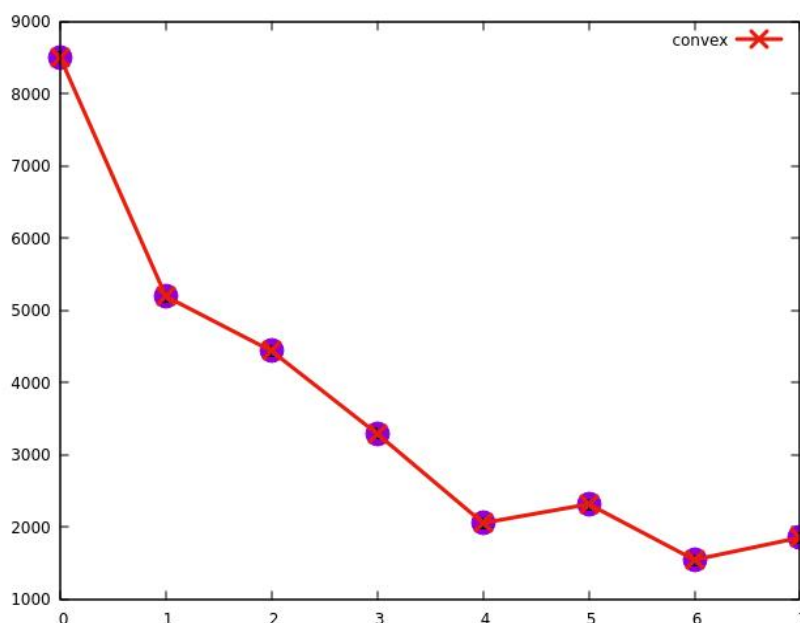


Рис. 1. Относительная энергия системы $Ba@Ar$ от числа удаленных атомов аргона.

В данной работе наша методика была применена для поиска стабильных сайтов захвата атома бария в матрицах аргона, криптона и ксенона. Кроме расчета энергий для каждого числа удаленных атомов Rg из кристалла был проведен анализ устойчивости возможных геометрий со встроенным в разные позиции атомом металла.

Для верификации полученных результатов для стабильных сайтов захвата в системах Ba@Ar, Ba@Kr и Ba@Xe были рассчитаны спектры поглощения S→P (Один из спектров представлен на рис. 2). Расчет формы линии проводили при помощи термодинамического интегрирования.

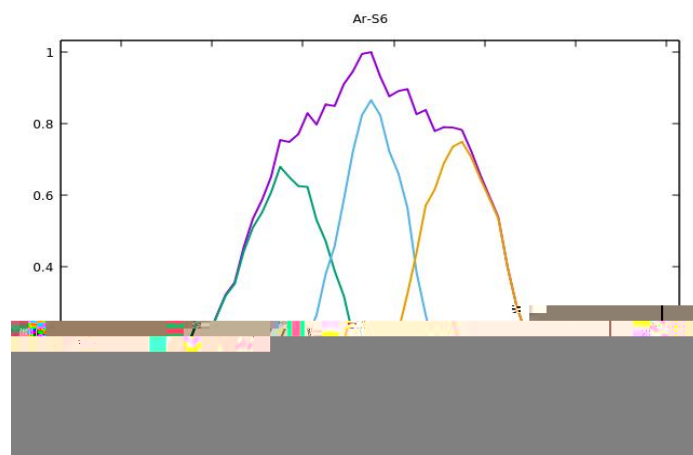


Рис. 2. Спектр поглощения Ba@Ar для сайта захвата H_v (по оси абсцисс отложена частота в см⁻¹). Фиолетовый — полный спектр; зеленый, голубой и желтый — спектры поглощения, где переход осуществляется с S на одну из трех компонент P-терма.

Число полос на экспериментальных спектрах Ba@Ar, Ba@Kr и Ba@Xe отвечает количеству разных сайтов связывания, характерных для атома бария в определенной матрице, однако отсутствует информация о геометрии этих сайтов захвата. В это же время с помощью молекулярно-механических расчетов можно определить и количество стабильных сайтов связывания, и их структуры.

В результате нашей работы были установлены геометрии стабильных сайтов захвата для систем Ba@Rg (Rg = Ar, Kr, Xe). Во всех трех матрицах мы получили одни и те же устойчивые сайты связывания, отличающиеся относительной стабильностью в разных кристаллах: тетраэдрический T_v (из кристалла fcc удалено 4 атома Rg), октаэдрический H_v (удалено 6 атомов Rg) и сайт S₇ (удалено 7 атомов Rg). Количество рассчитанных нами сайтов связывания совпадает с экспериментальными данными.

Для всех стабильных сайтов захвата изучаемых систем были смоделированы спектры поглощения, которые при сравнении с экспериментальными спектрами дали хорошее согласование, что свидетельствует о правильности определения геометрий сайтов. Также в работе показано, что триплетная структура полос на спектрах поглощения проявляется в следствие эффекта Яна-Теллера (Рис. 2).

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

Список литературы

1. Tao L.G., Kleshchina N.N., Lambo R. *et al.* J.Chem.Phys. (2015), vol. 143, p. 174306.
2. Kleshchina N.N., Korchagina K.A., *et al.*, J. Phys. Chem. A. (2017), vol. 121, p. 2429.

Зависимость эффективных потенциалов взаимодействия ионов Na и Cl в воде от температуры и концентрации ионов

Клинов А.П.^{1,2}, Зубова Е.А.¹, Мазо М.А.¹

¹ ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

В молекулярном моделировании биофизических процессов часто возникает проблема учета взаимодействий макромолекул с молекулами растворителя (воды). Явный учет этих взаимодействий в полноатомных (ПА) моделях требует значительных вычислительных ресурсов, что затрудняет изучение системы на больших пространственных и временных масштабах. Поэтому также применяются модели неявного растворителя, в которых молекулы растворителя исключаются из системы, а их влияние на растворенные вещества учитывается эффективно с помощью крупнозернистых (КЗ) потенциалов. Этот потенциал представляет собой функцию от координат растворенных частиц, которая задает силу взаимодействия, совпадающую со средней силой, действующей на частицу в ПА модели при зафиксированной конфигурации растворенных частиц. КЗ потенциалы часто используются для описания взаимодействий ионов в воде при моделировании биологических молекул (см. например, КЗ модель ДНК [1]). Если система рассматривается в широком диапазоне термодинамических (ТД) параметров, необходимо учесть зависимость КЗ потенциалов от состояния системы (температуры, концентрации частиц). В работе [2] мы выяснили, каким образом зависят КЗ потенциалы взаимодействия ионов от температуры и концентрации ионов в системе ионов Na и Cl в воде. Представленные результаты могут быть использованы как для улучшения модели [1], так и для моделирования в неявной воде других молекулярных систем.

Ранее этот вопрос (для системы Na, Cl в воде) исследовался в работах ван-дер-Вегта [3], Любарцева [4] и их коллег. При рассмотрении эффективных взаимодействий ионов потенциал часто разделяют на две части: дальнедействующую кулоновскую часть с некоторой диэлектрической проницаемостью ϵ и короткодействующую часть, отражающую структуру сольватационных оболочек ионов. В статье [3] для получения короткодействующей части использовали метод интегрирования средней силы, и было показано, что при изменении концентрации ионов меняется только дальнедействующая часть потенциала. Температурная зависимость исследовалась в работах Любарцева и соавторов [4]. Они использовали метод обратного Монте-Карло для полного КЗ потенциала (в этом случае ϵ определяется из итерационной процедуры) или для короткодействующей части (ϵ равно константе, не зависящей от ТД параметров). В первом случае не обнаруживается явной зависимости сольватационной части потенциала от температуры, а во втором – эта зависимость не локализована и, по-видимому, включает в себя также изменение дальнедействующей части с температурой. Поскольку ϵ из итерационной процедуры определяется с большой относительной ошибкой (до 10 %), рассчитанные для разных значений ТД параметров КЗ потенциалы могут быть неразличимыми в пределах ошибки. В работе [2] мы показали, что если принять в качестве ϵ величину, полученную из ПА моделирования (относительная ошибка не превышает 3 %), то короткодействующая часть КЗ потенциалов зависит от температуры в довольно узкой области (до 4 Å) и только для пар ионов Na-Na, Na-Cl (см. рис. 1). Дальнедействующая часть КЗ потенциалов зависит

от ТД параметров через зависимость от них эффективной диэлектрической проницаемости (см. рис. 2).

Механизм низкотемпературного окисления СО на катализаторе $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Корынаева В.В., Загидуллина Л.А., Устюгов А.В., Брук Л.Г.

Московский технологический университет (ИТХТ имени М.В. Ломоносова)

Низкотемпературное окисление монооксида углерода представляет фундаментальный и практический интерес. Фундаментальный интерес заключается в использовании данной реакции в качестве модельной для изучения механизма активации молекулярного кислорода. С точки зрения практики, исследование данной реакции интересно для решения экологических проблем, связанных с обезвреживанием газовых выбросов промышленных предприятий и транспорта. Исследованию процесса окисления монооксида углерода посвящено большое количество работ. Эта реакция катализируется металлами, оксидами, металло-оксидными контактами и комплексами металлов в жидкой и газовой фазах [1, 2]. Тем не менее, вопрос о механизмах этой реакции при использовании катализаторов разной природы нельзя считать решенным.

Цель данной работы заключается в исследовании активности катализатора $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в реакции окисления монооксида углерода кислородом воздуха, а также в изучении изменений состояния палладия на поверхности катализатора до и после его использования в процессе низкотемпературного окисления СО кислородом воздуха методом рентгено-фотоэлектронной спектроскопии. Обозначение катализаторов: АП-8 – свежеприготовленный катализатор; АП-8-1 – восстановленный катализатор, восстановление проводилось газовой смесью «воздух + СО», содержание СО ~ 6% объемных; АП-8-2 – предварительно восстановленный и протестированный в течение 25 часов катализатор. В экспериментах по проверке активности катализатора использовали один и тот же образец (АП-8-2) во всех опытах и содержание СО в воздухе при этом составляло ~100 мг/м³. Анализ содержания СО в воздухе на входе и выходе реактора проводили с использованием сенсорных анализаторов с электрохимическими датчиками.

Если сопоставить данные по исследованию активности катализатора (рисунок 1) и результаты РФЭС анализа (таблица 1), то можно предположить, что наиболее активными в изучаемой реакции являются соединения Pd(I), или Pd(II), или Pd(I) и Pd(II) в определенном соотношении. В начале каждого эксперимента катализатор проявляет наибольшую активность и при этом содержит больше палладия в форме Pd(I) и Pd(II), чем к концу эксперимента. Очевидно, что в ходе эксперимента происходит восстановление палладия до Pd(0) и снижение доли палладия с более высокой степенью окисления (таблица 1). Поэтому можно заключить, что падение активности связано с увеличением доли палладия(0). После каждого эксперимента катализатор при хранении контактирует с воздухом, что, по-видимому, приводит к частичному окислению Pd(0) до Pd(I) и Pd(II). Поэтому в начале каждого следующего эксперимента мы наблюдаем более высокую активность катализатора, по сравнению с таковой для конца предыдущего опыта. В докладе обсуждаются вероятные структуры соединений палладия, активных в низкотемпературном окислении монооксида углерода.

Таблица 1. Данные РФЭС для катализатора окисления СО (результаты аппроксимации).

Образец №	Область анализа	Параметры	Pd3d5/2		Al2p	C1s		O1s
			1	2	1	1	2	1
АП-8	13	Есв, эВ	335,4	336,8	74,3	284,9	288,7	-
		ПШПВ, эВ	2,2	2,5	2,22	2,35	3,0	-
		%	40	60	100	80	20	-
АП-8-1	5	Есв, эВ	334,7	336,8	74,6	285,2	288,9	531,5
		ПШПВ, эВ	2,07	2,8	2,37	2,5	3	3,4
		%	80	20	100	85	15	15
АП-8-2	6	Есв, эВ	334,8	336,4	74,6	-	-	-
		ПШПВ, эВ	2,07	2,8	2,42	-	-	-
		%	65	35	100	-	-	-

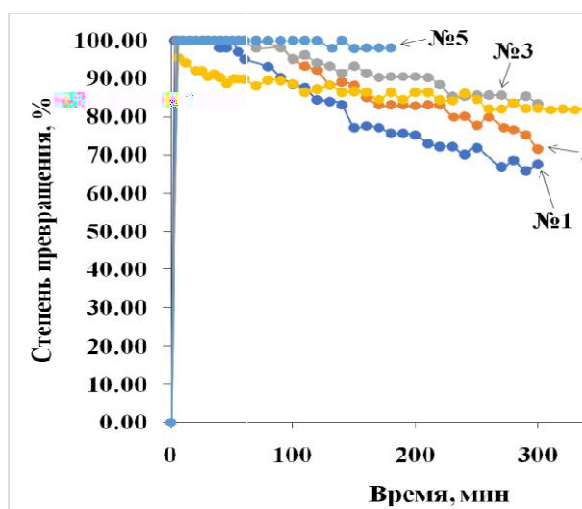


Рис. 1. Зависимость степени превращения монооксида углерода от времени опыта. Условия: объемная скорость $\sim 12000 \text{ ч}^{-1}$; температура катализатора $\sim 25^\circ \text{C}$; содержание СО на входе в реактор $\sim 100 \text{ мг/м}^3$; влажность $\sim 14 \text{ г/м}^3$.

Список литературы

1. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Паина В.Л. // Катализаторы низкотемпературного окисления монооксида углерода // Одесский государственный университет им. И.И. Мечникова, Инженерный центр «Экология в сварочном производстве» М.: Цинтихимнефтемаш, 1991. С. 35.
 2. Брук Л.Г., Ошанина И.В., Титов Д.Н., Темкин О.Н., Устюгов А.В., Каля О.Л., Голуб Ю.М. // Российский химический журнал.- 2013.- Т. 57.- № 2.- С. 129.
- Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-33-00482.
- Исследования катализаторов методом рентгено-фотоэлектронной спектроскопии были выполнены в ЦКП «Материаловедение и металлургия» Московского государственного института стали и сплавов.

Исследование структуры кристаллов DNA-Dps, полученных *in vitro*, методами рентгеновской дифракции

Коваленко В.В.¹, Лойко Н.Г.¹, Терёшкина К.Б.¹, Терёшкин Э.В.¹, Чуличков А.Л.¹, Попов А.Н.², Крупянский Ю.Ф.¹

¹ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

²European Synchrotron Radiation Facility

Известно, что структурные, биохимические и генетические изменения в результате воздействия стрессорных факторов во многом схожи для клеток всех современных организмов, унаследовавших основные стратегии адаптации к различным видам стресса от своих древних предков. В данной работе процесс адаптации рассматривается *in vitro* моделированием кристаллизации нуклеоида бактерий *E. coli*. Экспериментальные исследования, проведенные в последнее время на простейших живых организмах – прокариотических бактериальных клетках, показали, что при неблагоприятных условиях среды (например, голодании) бактериальные клетки могут задействовать особый, обычно не свойственный живым системам механизм защиты генетического аппарата (нуклеоида) – биокристаллизацию. Этот механизм помогает избежать повреждения нуклеоида и дает возможность возобновления активности бактериальных клеток в дальнейшем, при улучшении внешних условий. В работе приведены результаты изучения структуры кристалла DNA-Dps, полученного *in vitro* с использованием синхротронного излучения на станции ID23-1 синхротрона ESRF.

Во время проведения второй серии опытов на станции ID 23-1 синхротрона ESRF, были выращены *in vitro* кристаллы комплекса dps-ДНК. Рост этих кристаллических структур занимал по времени около двух недель при постоянно поддерживающейся температуре окружающей среды 18°C. Кристаллы имели игольчатую форму и достигали размеров большей стороны до 100 мкм.

В результате эксперимента удалось исследовать 12 кристаллов комплекса dps-ДНК и собрать качественную и количественную информацию об их структуре. Все кристаллы обладали симметрией $P 1\ 2\ 1$, параметры решётки кристалла, по данным которого удалось восстановить трёхмерную структуру элементарной ячейки представлены в таб.1

По полученным данным с помощью пакета программ CCP4, методом молекулярного замещения была восстановлена структура кристалла комплекса ДНК-dps и получена карта электронной плотности для данного кристалла. Данные о структуре додекамера белка dps были взяты из базы данных RCSB Protein Data Bank [1]. Разрешенная нами структура кристалла комплекса ДНК - Dps отлична от ранее опубликованной в базе данных RCSB Protein Data Bank. Разрешение данной структуры составляет 2.45Å и R-фактор 0.21. Карта электронной плотности достаточно хорошо совпадает с элементарной ячейкой содержащей два димер додекамера белка dps (Рис.1).

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ИХФ РАН на выполнение государственного задания, тема 0082-2014-0001 “Изучение принципов структурно - функциональной организации биомолекулярных систем, разработка методов дизайна их физико-химических аналогов и создание на этой основе биологически активных препаратов нового поколения”, № AAAA-A17-117040610310-6.

Таблица 1. Параметры решётки кристалла комплекса ДНК-dps.

a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)
150.543	89.471	151.488	90.00	90.17

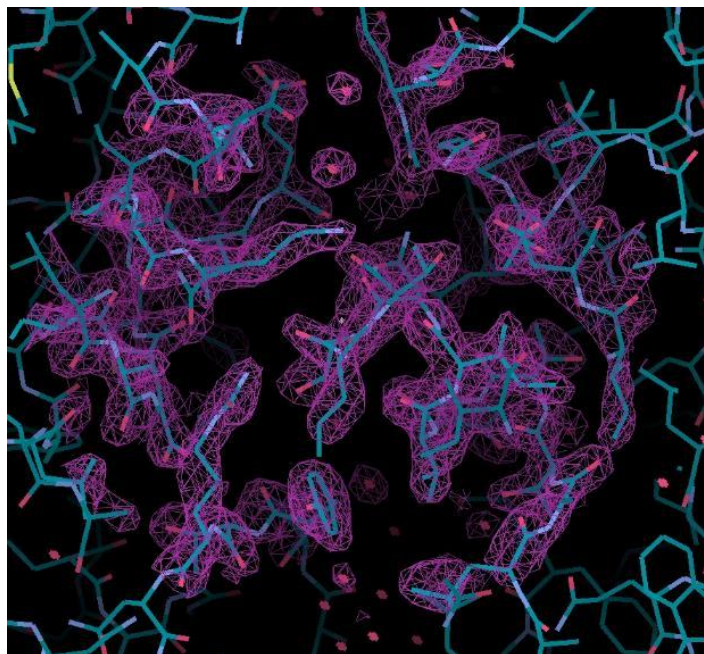


Рис. 1. Название рисунка

Список литературы

1. Grant R.A., Filman D.J., Finkel S.E., Kolter R., Hogle J.M. The crystal structure of Dps, a ferritin homolog that binds and protects DNA // Nature Struct. Biol. – 1998. Vol. 5. – pp. 294–303

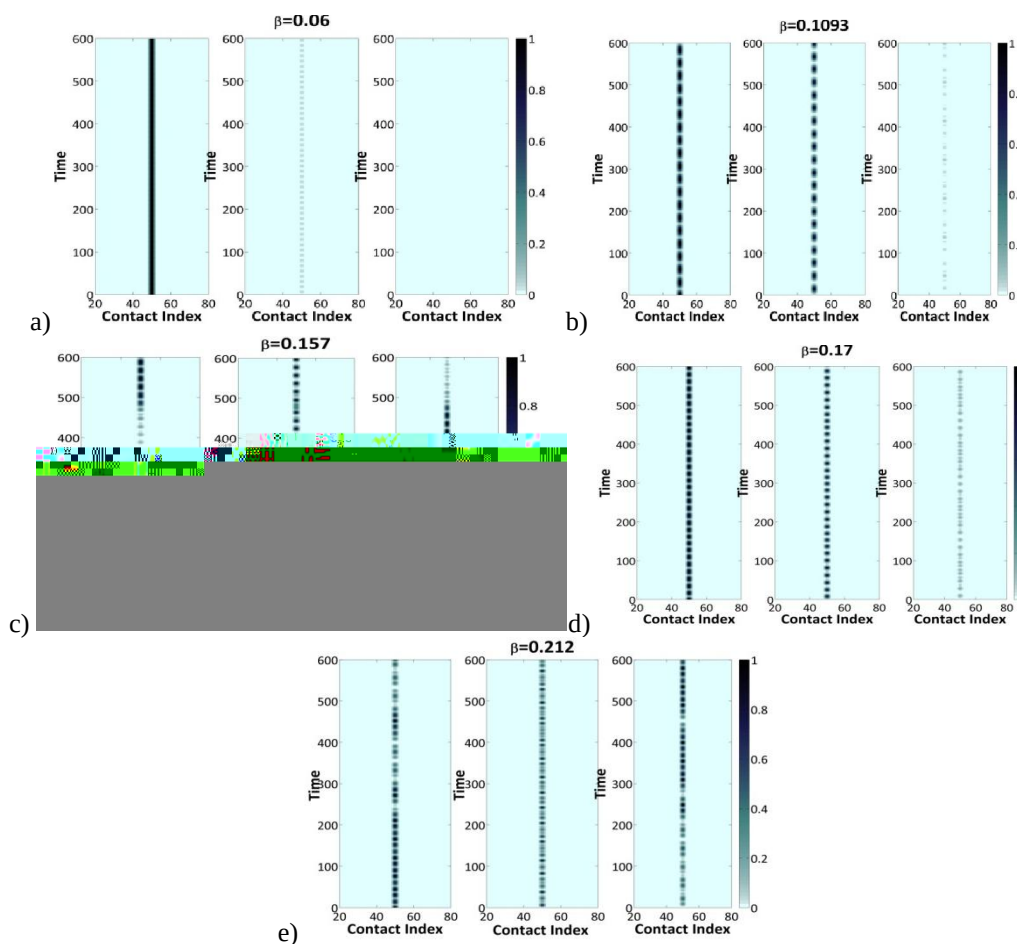


Рис. 2. Временная эволюция переноса возбуждений в системе трех слабо связанных гранулярных цепей при различных значениях параметра связи β

Ковалева М.А. Благодарит РФФИ за финансовую поддержку (грант 18-03-00716).

Список литературы

1. Nicolaou Z. G., Motter A. E., Nature Mater. (2012) 11, 608.
2. Grima J. N., Caruana-Gauci R., Nature Mater. (2012) 11, 565.
3. Deymier P.A., Acoustic Metamaterials and Phononic Crystals (2013) Springer Verlag Berlin.
4. Nesterenko V.F., Dynamics of Heterogeneous Materials (2001), Springer Verlag, Berlin.
5. James, G., Math. Models Meth. Appl. Sci. 21 (2011), 2335-2377
6. Y. Starosvetsky, A.F. Vakakis, Phys. Rev. E (2010) 82 026603.
7. K.R. Jayaprakash, Y. Starosvetsky, A.F. Vakakis, M. Peeters, G. Kerschen, Nonlinear Dynamics (2011) 63, 359.

Биополимерный имплант на основе волокон из ПГБ, полученных методом электроформования

*Кучеренко Е.Л.¹, Староверова О.В.¹, Ольхов А.А.¹, Иорданский А.Л.¹,
Акатов В.С.¹*

¹ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

²ФГБУН Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН

В настоящее время для формирования нетканых волокнистых матриксов (НВМ) широко используется метод электроформования, т.к. им можно получить волокнистые структуры с большим отношением площади поверхности к объёму, что создаёт условия для свободной миграции и пролиферации клеток в трехмерном пространстве НВМ, т.о. обеспечивая высокий уровень интеграционной и регенеративной способности материала в тканях организма [1].

Физико-механические испытания НВМ на основе ПГБ показывают, что введение диоксида титана значительно меняет свойства конечного волокнистого материала. Добавление в полимерное волокно наночастиц TiO_2 приводит к ускорению процессов кристаллизации полимера-матрицы и к снижению энергии активации процесса плавления кристаллической полимерной фазы.

Наночастицы TiO_2 ведут себя в растворе полимера в качестве «зародышей» кристаллизации. Можно предположить, что увеличение физико-механических показателей волокнистых материалов в присутствии наночастиц TiO_2 является следствием ускорения процессов ориентационной кристаллизации ПГБ в поле действия растягивающих сил при формировании первичной струи формовочного раствора [3]. При этом формируется более упорядоченная надмолекулярная структура ПГБ.

Волокна, модифицированные наноразмерными частицами, проявляют большую стойкость к УФ-старению по сравнению с волокнами без него, что подробнее рассмотрено в [4].

Для оценки биосовместимости полимерных матриксов использовали метод культивирования клеток на поверхности матриксов, были использованы мезенхимальные стволовые клетки (МСК) жировой ткани человека («Биолог», Россия). Наблюдается прямая пропорциональность между интенсивностью роста клеток на НВМ и плотностью упаковки волокон. Структуры из волокон диаметром ~ 1 мкм создают наиболее благоприятную основу для роста МСК благодаря наличию максимального количества узлов зацеплений и переплетений в единице объема по сравнению с волокнами меньшего диаметра.

Исследование регенерационного потенциала разрабатываемых сухожильных имплантантов проводили на модели тотального дефицита ахиллова сухожилия, утрата

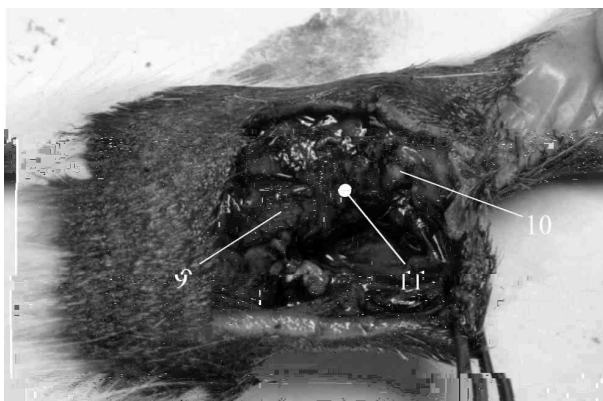


Рис. 1. Сухожильно-связочный аппарат конечности крысы породы Wistar: 9 – икроножная мышца; 10 – пяточный бугор; 11 – тотальный дефект ахиллова сухожилия

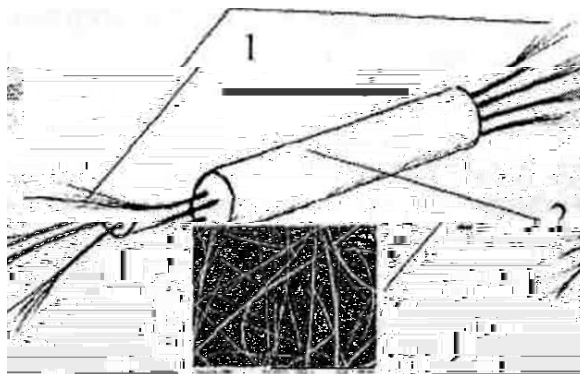


Рис. 2. Биополимерный имплантат, состоящий из полиамидных нитей (1), выполняющих роль осевых опорных нитей протеза, около которых размещен слой НВМ (2) из волокон ПГБ.

Учитывая преимущественно осевые механические напряжения, испытываемые ахилловым сухожилием при функциональных нагрузках, и его округлую в сечении анатомическую форму, для восстановления целостности сухожилия в экспериментальном дефекте применили биополимерный композитный имплантат, изображенный на рис. 2, состоящий из четырех полиамидных не связанных между собой плетеных нитей диаметром 200 мкм, выполняющих роль осевых опорных нитей протеза, около которых размещен слой микроволокон ПГБ.

Макроскопическая оценка полученных регенератов показала адекватное структурно-анатомическое соответствие опытного регенерата ахиллову сухожилию в отличие от контроля, где формировался тонкий, удлинённый регенерат, за пять недель не достигший сухожильной плотности и формы. Т.о. разработана конструкция искусственного биорезорбируемого имплантата связки, которая обеспечивает условия эффективного формирования в тканевом дефекте прочного и морфологически оформленного регенерата связки.

Список литературы

1. Полимеры в биологии и медицине. / Под ред. М. Дженкикса. - М.: Научный мир, 2011. - 256 с.
2. Фомин В.А., Гузеев В.В. // Пластические массы. 2001. №2. С.42.
3. Филатов Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс). / Москва: Нефть и Газ, 1997. 298 с.
4. Olkhov A.A., Staroverova O.V., Bonartsev A.P., Zharkova I.I., Sklyanchuk E.D., Iordanskii A.L., Rogovina S.Z., Berlin A.A., Ishchenko A.A. Structure and properties of ultrathin poly-(3-hydroxybutyrate) fibers modified by silicon and titanium dioxide particles // Polymer Science, Series D. 2015. V. 8. No. 2. P. 100–109.

Роль парамагнитных металлов в стрессоустойчивости лишайников

Кузёмин А.Г., Бондаренко П.В., Журавлева С.Е.

Московский физико-технический институт (государственный университет)

Лишайники реагируют на загрязнение воздуха, было замечено еще в XIX веке. Чувствительность лишайников к загрязнению объясняется тем, что у лишайников нет восковой кутикулы или другого внешнего слоя для защиты от влияния окружающей среды или снижения водных потерь, фактически лишайники находятся в равновесии с атмосферой. Токсины из воздуха беспрепятственно проникают в ткани лишайника и вызывают физиологические нарушения и морфологические изменения. Лишайники выбраны в качестве объекта глобального биологического мониторинга, за счёт их распространённости и поскольку их собственная изменчивость незначительна по сравнению с другими организмами.

Методы спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) широко используются при изучении биологических объектов. Установлено, что при нарушении гомеостаза исследуемых видов увеличивается концентрация парамагнитных центров (ПМЦ). Для исследования образцов предлагается использовать метод ЭПР-спектроскопии лишайников, предложенный в патенте РФ № 2549471, позволяющий фиксировать изменение физиологического состояния лишайников в зависимости от качества окружающей среды [1], а также оптико-эмиссионную спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС), позволяющую определять содержание химических элементов в образцах. Кроме того, планируется применить метод абсорбционной спектроскопии для исследования пигментного состава..., чтобы оценить физиологическое состояние лишайника. В талломах лишайника *Xanthoria parietina* (L.) Th. Fr. вырабатывается антрахиноновый оранжевый пигмент париедин, расположенный в виде мелких кристаллов в верхнем корковом слое. Он синтезируется микобионтом под воздействием средневолнового ультрафиолетового излучения (280 – 320 нм). Процесс синтеза стимулируется фотосинтезом, который протекает в клетках зеленой водоросли *Trebouxia*, входящей в состав лишайника. Париедин эффективно поглощает излучение в области спектра 400 – 500 нм, по этой причине он может участвовать в защите фотосинтетического аппарата фотобионта от интенсивного излучения.

Видовое различие лишайников определяет степень поглощения веществ из окружающей среды. В талломах устойчивых к загрязнению видов уровень концентрации металлов (Fe;Cu) увеличивается в сравнении со значением концентрации этих же металлов в видах лишайников, исчезающих при загрязнении воздуха [2]. Смена видового состава эпифитных видов на урбанизированных территориях сопровождается изменением содержания ионов металлов и парамагнитных центров. При исследовании механизмов стрессоустойчивости лишайников методом ЭПР-спектроскопии установлено, что парамагнитные свойства эпифитных лишайников определяются качеством состояния окружающей среды [2]. Так же было показано, что изменение количества парамагнитных центров (ПМЦ) в лишайниках коррелирует с изменением содержания металлов переменной валентности. Из парамагнитных металлов наибольшую концентрацию в образцах имеет железо, поэтому в работе наиболее подробно исследуется паго метад ы я

концентрации ионов железа на метаболизм лишайника нами проведено измерение концентраций фотосинтетических пигментов и экранирующих пигментов (антрахинонов) на спектрометре СМ 2032.

Выбранный метод относится к биотестированию, так как предполагает изучение конкретного организма в лабораторных условиях, в отличие от оценки биоразнообразия он не требует трудоёмкого исследования территории и отражает комплексный эффект поллютантов на состояние организма, в отличие от биоиндикационных методов, которые позволяют лишь оценить насколько неблагоприятны условия для исследуемого организма (в том числе лишеноиндикационный метод проективного покрытия).

В качестве объекта исследования был выбран эпифитный лишайник Ксантория настенная (*X. parietina*). Данный вид широко распространен, легко идентифицируется по характерным внешним особенностям обладает высокой аккумуляционной способностью, а так же достаточно устойчив к антропогенным нагрузкам и встречается на урбанизированных территориях.

Образцы талломов лишайников были собраны в фоновой зоне (вдали от крупных городов, автомагистралей, промышленных объектов) 08.10.2017 г. со стволов форوفитов *Acer negundo* (L.) на западном склоне широколиственного лесного массива вдоль канала река Москва города Долгопрудный Московской области (55°56'32.71" с.ш. 37°28'53.49" в.д.). Образцы лишайников срезались вместе с корой субстрата форوفита на высоте двух метров от уровня земли. Талломы лишайников собирались из одного строго ограниченного участка со сходными микроклиматическими условиями (высота дерева, диаметр ствола, вид дерева, экспозиция, наклон ствола).

Длительность изучения образцов лишайника в лабораторных условиях составила четыре недели. Для оценки изменения состояния системы результаты данного исследования будут сопоставлены с итогами аналогичных измерений, проведенных в 2014 году. Практическая значимость работы заключается в интегрированной оценке антропогенной нагрузки физическим методом, с использованием биосенсоров (лишайники) окружающей среды. Полученные данные также могут быть применены для многолетнего мониторинга состояния атмосферы в г. Долгопрудный.

Список литературы

1. Журавлева, С.Е., Бондаренко П.В., Трухан Э.М. Биомониторинг индикаторных видов лишайников методом ЭПР-спектроскопии. Биофизика (2013), Т. 58. С. 329.
2. Бондаренко П.В., Журавлёва С.Е. Содержание металлов и парамагнитных частиц в лишайниках., Сборник научных статей IX-й Международной научно-технической конференции., Уфа: УГАТУ (2012). Т. II. С.124.
3. Ле Тхи Бич Нгуэт, Журавлёва С.Е., Бондаренко П.В., Трухан Э.М., Влияние факторов окружающей среды на лишайник *Xantoria Parietina* (L.) Th. Fr. Спектрометрические методы исследования, Аналитика (2017), №4 (35). С. 58

Амилоидные фибриллы белков

Кузьмина Н.В.

МГУ имени М.В.Ломоносова

Биологические молекулы проявляют удивительное свойство самоорганизовываться в высокоупорядоченные стабильные структуры на наноуровне. Одним из примеров таких высокоупорядоченных стабильных структур служат амилоидные образования белков. Термин “амилоид” впервые был введен в 1838 году Маттиасом Шлейденом при описании крахмалистых составляющих растений, а затем долгое время отождествлялся с веществом, которое красится йодом подобно крахмалу. Современное биофизическое определение амилоида включает в себя любые типы полипептидов, образующие β -складки как *in vivo*, так и *in vitro*. Наиболее часто встречаемые случаи амилоидной агрегации связаны с заболеваниями человека, такими как нейродегенеративные болезни Альцгеймера, Паркинсона, Хантингтона; диабет второго типа и др. Однако в последние годы стало ясно, что при определенных условиях амилоидную форму могут иметь чуть ли не все белки. Амилоиды могут вырасти из различных по своим функциям и структуре белков, тем не менее, все они имеют много общего: амилоиды устойчивы к воздействию денатурирующих агентов и протеаз, имеются данные об их способности к самосборке и стабильности при высоких температурах (вплоть до 140°C) [1]. В связи с выдающимися механическими свойствами амилоидных фибрилл предлагаются различные биоинженерные направления их использования: создание наноструктурированных пленок с прочностью, сравнимой с прочностью шелка; использование амилоидных фибрилл в качестве ориентирующей матрицы для органических солнечных элементов; создание на их основе электрической нанопроволоки посредством нанесения наночастиц золота и многое другое [2].

Ранее нами была выявлена спонтанная амилоидная агрегация *in vitro* σ^{70} -субъединицы РНК-полимеразы *E. coli*. При исследовании фибрилл дикого типа белка методом атомно-силовой микроскопии было продемонстрировано, что агрегаты σ^{70} -субъединицы имеют диаметр $\sim 5,4$ нм и длину до 300 нм [3]. На основании известных данных о структуре σ^{70} -субъединицы было исследовано влияние N-концевого участка на агрегацию белка. Три типа мутантной σ^{70} -субъединицы (лишённые полностью или частично N-концевого домена) показали способность к образованию агрегатов, подобных агрегатам σ^{70} -субъединицы дикого типа. Количественные оценки агрегации мутантов позволили предположить о том, что разупорядоченные участки N-концевого домена играют роль “локального шаперона” и препятствуют интенсивной агрегации белка. Была исследована интенсивность амилоидной агрегации в зависимости от ионной силы раствора белка. При критически низком содержании электролита NaCl способность к агрегации σ^{70} -субъединицы оказалась практически нулевой, что можно объяснить электростатическим отталкиванием мономеров белка (суммарно имеющего отрицательный заряд). При умеренном содержании соли (концентрация NaCl 20-40 mM) электростатическое отталкивание уменьшается вследствие Дебаевской экранировки, и становится возможным близкий контакт мономеров белка, что приводит к увеличению вероятности агрегации, поэтому наблюдался значительный рост интенсивности амилоидной агрегации. При дальнейшем увеличении ионной силы преобладает переход σ^{70} -субъединицы в компактное состояние, поэтому наблюдалось понижение способности белка к агрегации при 100-200 mM NaCl [4].

Несмотря на обширный интерес к амилоидам, их структурные детали стали выявляться с помощью биофизических методов совсем недавно. Благодаря высокоразрешающим технологиям стало ясно, что на молекулярном уровне амилоиды представлены большим разнообразием структур. Исследование тонкой структуры фибрилл σ^{70} -субъединицы РНК-полимеразы *E. coli* методом атомно-силовой микроскопии выявило левозакрученную спиральность с шагом витка ~ 20 нм (рис. 1).

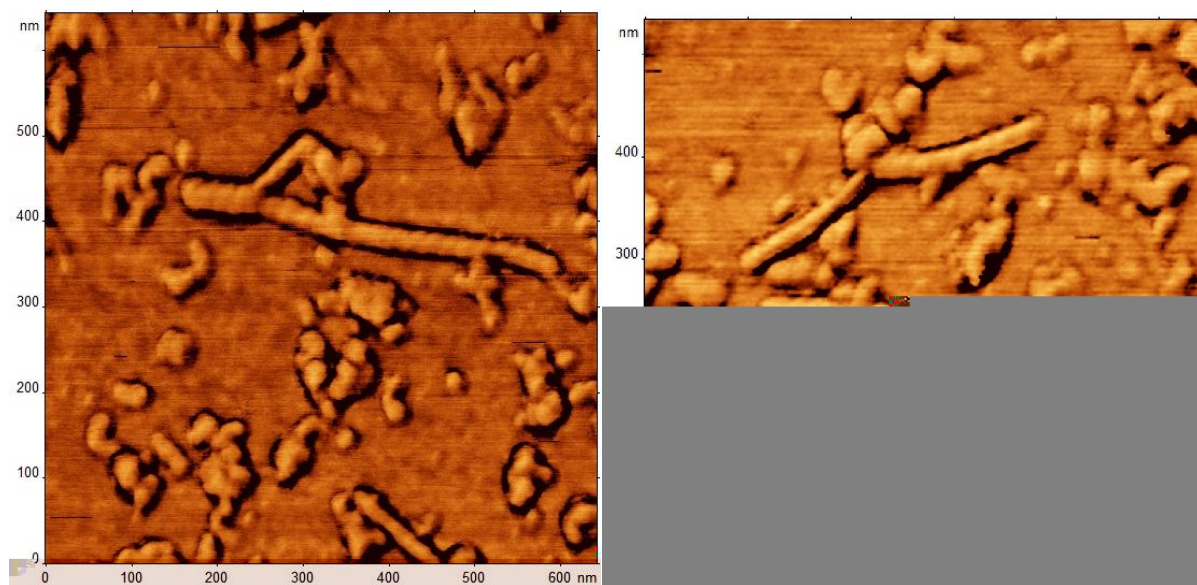


Рис. 1. АСМ-изображения мутанта σ^{70} -субъединицы РНК-полимеразы *E. coli*.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта мол-а № 18-34-00623.

Список литературы

1. A. Arora, C. Ha, C.B. Park. Insulin amyloid fibrillation at above 100 degrees C: new insights into protein folding under extreme temperatures // Protein Sci. Publ. Protein Soc., - 2004, - Vol. 13, - P. 2429–2436.
2. T.P.J. Knowles, M.J. Buehler. Nanomechanics of functional and pathological amyloid materials // Nat. Nanotechnol., - 2011, - Vol. 6, - P. 469–479.
3. E.V. Dubrovin, O.N. Koroleva, Yu.A. Khodak, N.V. Kuzmina, I.V. Yaminsky, V.L. Drutsa. AFM study of Escherichia coli RNA polymerase σ^{70} subunit aggregation. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, 2012, 8, 54-62.
4. O.N. Koroleva, E.V. Dubrovin, Yu.A. Khodak, N.V. Kuzmina, I.V. Yaminsky. The model of amyloid aggregation of Escherichia coli RNA polymerase σ^{70} subunit based on AFM data in vitro assays. Cell Biochemistry and Biophysics, 2013, 66(3):623-36.

Фотохимические свойства растворов стироловых красителей с сульфатоалкильными заместителями в присутствии кукурбитурилов или перхлората бария

Лач Е.А.¹, Александрова Н.А.², Лобова Н.А.^{1,2}, Ведерников А.И.²,
Громов С.П.^{1,2}

¹Московский физико-технический институт (государственный университет)

²Центр Фотохимии РАН ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

В данной работе исследуются супрамолекулярные комплексы стироловых красителей с кукурбитурилами или катионами Ba^{2+} , а именно их устойчивость и спектральные свойства.

Нами были синтезированы сульфатоалкильные производные стироловых красителей **1-4** (рис. 1) бетаиновой структуры, обладающие высокой растворимостью в воде.

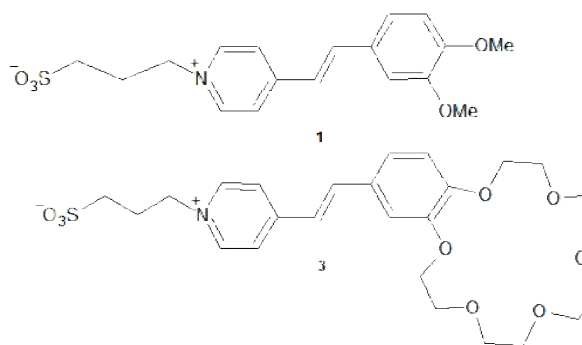


Рис. 1. Структурные формулы красителей **1-4**

Кукурбит[*n*]урилы (CB[*n*]) – макроциклические кавитанды, состоящие из *n* гликользурильных фрагментов.

Полученные нами соединения могут образовывать в растворах комплексы включения с кукурбит[7,8]урилами составов 1:1 и 2:1 (рис. 2). Ранее показано, что комплексы диметоксизамещённых бетаиновых красителей как с CB[7], так и с CB[8] менее устойчивы по сравнению с их катионными аналогами: $\Delta \lg K_{1:1} = 0,9$; $\Delta \lg K_{2:1} = 1,5$. Также, внутри полости кукурбит[8]урилы они способны вступать в реакцию [2+2]-фотоциклоприсоединения при облучении видимым светом [1].

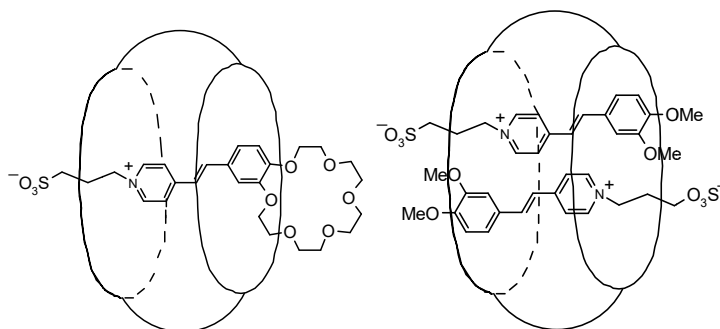


Рис. 2. Комплексы **3@CB[7]** и **1₂@CB[8]**

Краунсодержащие вещества **3** и **4** перспективны в качестве ионофоров в водной среде. Комплексообразующие свойства краунсодержащих соединений были изучены в ацетонитриле (MeCN) и воде (H₂O) в присутствии перхлората бария (Ba(ClO₄)₂). Установлено, что с катионами Ba²⁺ получают достаточно прочные комплексы: константы устойчивости достигают значений до lgK = 4,8 в MeCN и до lgK = 2 в H₂O.

Список литературы

1. Gromov S.P., Vedernikov A.I., Kuz'mina L.G. , Kondratuk D.V. , Sazonov S.K. , Strelenko Y.A. , Alfimov M.V. , Howard J.A.K., Eur. J. Org. Chem. (2010), p. 2587

Теоретическое моделирование атома кислорода в матрицах Ar, Kr, Xe

Лейбин И.В.¹, Калинина И.С.²

¹Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Сколковский институт Науки и Технологий, Москва, Россия

Атомарный кислород является удобным объектом для изучения химических реакций в условиях матричной изоляции. Известно, что начиная с некоторой пороговой температуры (30-40 К) атом кислорода в матрице инертного газа начинает мигрировать по решетке инертного газа, проявляя значительную мобильность, благодаря чему реакция димеризации матрично-изолированных атомов кислорода с образованием молекулы O₂ имеет первый порядок по реагенту [1]. Однако, предложенные попытки объяснения этой мобильности и моделирования пути реакции не согласуются с экспериментальными данными. В настоящей работе при помощи разработанного ранее подхода [2, 3] определены термодинамически стабильных сайтов связывания атома кислорода в матрицах Ar, Kr, и Xe, а также выполнено моделирование процесса миграции атома кислорода внутри решетки инертного газа и определены величины барьеров и энергий активации.

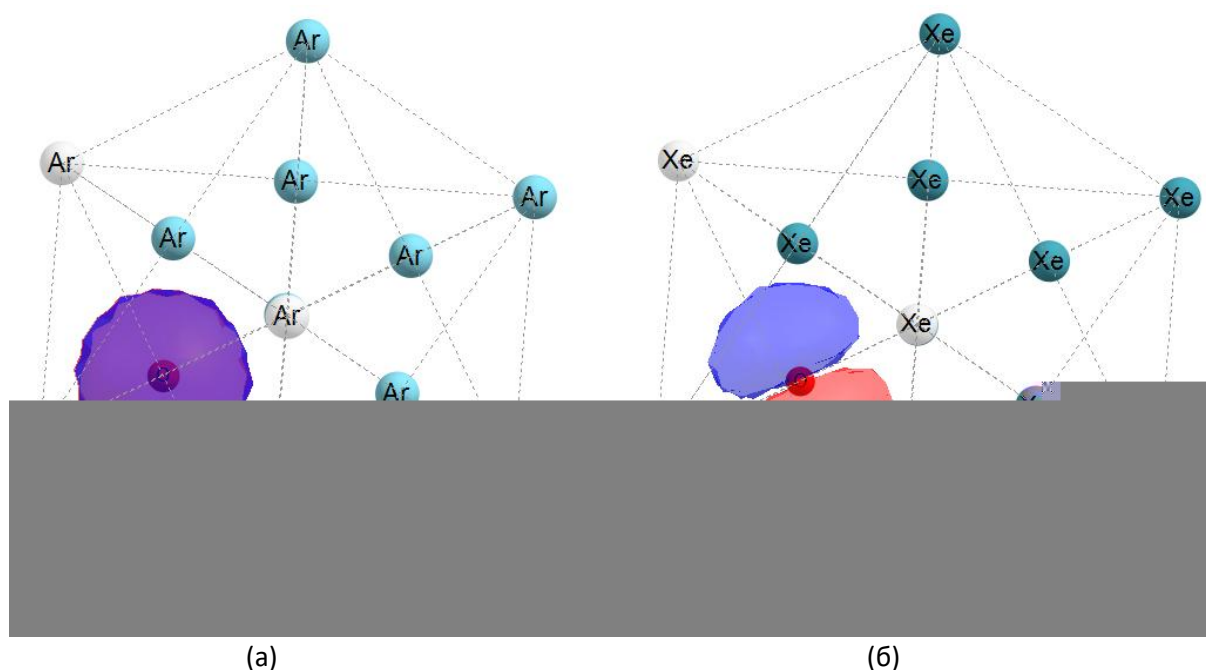


Рис. 1. Наиболее стабильное местоположение атома кислорода в аргоновой (а) и ксеноновой (б) матрицах

В настоящее время для компьютерной симуляции поведения матрично-изолированных систем широко используют молекулярно-механическую модель, которая при исследовании матрично-изолированных атомов металла позволила предсказать строение наиболее вероятных сайтов связывания и соотнести их с полосами поглощения в оптическом спектре [2]. Основное электронное состояние атома кислорода обладает ненулевым значением орбитального момента и анизотропная природа взаимодействия не позволяет применять данную модель для описания системы O@Rg. В более ранних работах для исследования Р-состояния матрично-

изолированных атомов успешно применялся метод «двухатомных фрагментов в молекуле» (DIM), но расчеты с его использованием значительно более трудоемки, что накладывает ограничение на круг решаемых задач. В настоящей работе используется альтернативный метод расчета энергии Р-состояния, основанный на поиске экстремума в расширенном функциональном пространстве с введением двух дополнительных переменных. Данный метод согласуется и является логическим продолжением метода DIM, и дает аналогичные результаты, однако требует значительно меньших вычислительных затрат, и является схожим по идеологии с подходом, лежащим в основе метода Кара-Парринелло, предложенным в 1985 году [4].

Используя разработанный метод расчета энергии, в настоящей работе был проведен поиск термодинамически стабильных сайтов связывания атома кислорода в основном состоянии в матрицах Ar, Kr, Xe. По результатам расчета, во всех трех матрицах атом занимает преимущественно вакансию замещения (Рис. 1), причем электронная конфигурация в Xe отличается от таковой в Ar и Kr. Вместе с тем также можно ожидать, что в случае матрицы Xe возможна реализация так называемых вакансий внедрения.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 17-13-01466.

Список литературы

1. A.V. Danilychev, V.A. Apkarian, The Journal of Chemical Physics (1994), 100, 5556
2. L.G. Tao, N.N. Kleshchina, R. Lambo, A.A. Buchachenko, X.G. Zhou, D.S. Bezrukov, S.M. Hu, : The Journal of Chemical Physics (2015), 143, 174306.
3. N.N. Kleshchina, K.A. Korchagina, D.S. Bezrukov, A.A. Buchachenko, The Journal of Physical Chemistry A (2017), 121, 2429
4. R. Car, M. Parrinello, Physical Review Letters (1985), 22, 2471

Надмолекулярный контроль в химии тетрапирролов

Лобанов А.В.

ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

Надмолекулярная химия тетрапирролов (ТР) рассматривает свойства этих соединений в зависимости от взаимодействия пигмент-пигмент и пигмент-носитель. Комплексы ТР с d^0 - и d^{10} -элементами II, III и IV групп обладают редкими долгоживущими (0.1-2 мс) триплетными возбужденными состояниями и, в случае фталоцианинов и хлоринов, поглощением в области прозрачности биотканей. Молекулярным дизайном макрогетероцикла ТР возможно достичь лишь длинноволнового сдвига полосы поглощения, тогда как агрегация ТР, приводящая к формированию ими наноразмерных надмолекулярных структур, существенно влияет на *тип* фотохимической активности ТР: фотосенсибилизирующей (перенос энергии), фотокаталитической (перенос электрона) или люминесцентной. Управлять агрегацией ТР возможно путем включения их в различные супрамолекулярные и наноразмерные системы.

В комплексах с биосовместимыми носителями Н-агрегаты ТР проявляют селективную фотоактивность в переносе электрона на O_2 с образованием АФК, но триплет-триплетный перенос энергии и флуоресценция невозможны. Мономеры и J-агрегаты ТР флуоресцируют, а также могут участвовать в триплет-триплетном переносе энергии с образованием 1O_2 ; конкурирующий перенос электрона в этом случае практически подавлен. J-Агрегаты по фотохимическим свойствам превосходят мономеры ТР. Для J-агрегатов фталоцианинов подобраны носители, тушащие триплетные состояния, но не влияющие на флуоресценцию. Рассмотрены традиционные и новые приложения фотоактивности и люминесцентных свойств ТР и надмолекулярных структур на их основе.

Комплексы ТР с d^{1-9} -металлами при агрегации существенно меняют каталитическую активность в образовании АФК и соответствующие биомедицинские свойства. В случае ТР с f -металлами переход от мономолекулярной формы к сэндвичевым комплексам приводит к появлению новых свойств, прежде всего, способности к обратимым редокс-переходам. Рассмотрены возможности разработки такого рода сенсорных редокс-систем для определения био- и нанообъектов в растворах.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема 0082-2018-0006, регистрационный номер № АААА-А18-118020890097-1).

Высококчувствительное обнаружение белков в сыворотке крови с помощью нанопроволочного детектора

*Мальсагова К.А., Плешакова Т.О., Канащенко С.Л., Козлов А.Ф.,
Иванов Ю.Д.*

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

В настоящее время активно разрабатываются новые технологические подходы для анализа состояния здоровья человека, ранней диагностики заболеваний в режиме реального времени и для малого количества анализируемого биологического материала [1]. Примером такого подхода является нанопроволочный детектор (НП-детектор). Система НП-детектора состоит из аналитического и электронно-измерительного модулей. Аналитический модуль состоит из: (1) чипа, содержащего массив из 12 кремниевых нанопроволок со следующими характеристиками – длина 10 мкм, ширина 90 нм или 3 мкм, высота – 32 нм (Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, Новосибирск), (2) кюветы для детектирования частиц в растворе биологического образца. Электронно-измерительный модуль предназначен для снятия сигнала одновременно с пяти нанопроволок, расположенных на НП-чипе и визуализации сигнала на компьютере во время проведения эксперимента в режиме реального времени [2].

В измерительной системе НП-детектора целевая заряженная или нейтральная частица при осаждении на сенсорную поверхность нанопроволоки меняет поверхностный потенциал нанопроволоки и служит локальным «виртуальным» затвором, модулирующим ее проводимость. Функционализация поверхности нанопроволок с помощью молекулярных зондов (моноклональные антитела или аптамеры), специфичных против целевых белков обеспечивает специфичность выполняемого анализа.

В работе с помощью НП-детектора проводилась регистрация двух целевых белков в сыворотке крови – кор-антигена вируса гепатита С (HCVcoreAg) и белка D-NFATc1, ассоциированного с развитием онкопатологий. HCVcoreAg является перспективным маркером в ранней диагностике вируса гепатита С. В свою очередь D-NFATc1 является транскрипционным фактором, экспрессия которого повышается в раковых клетках [3].

Для биоспецифического детектирования HCVcoreAg и D-NFATc1 на нанопроволоки на НП-чипе функционализировали аптамерами. Такие свойства аптамеров, как высокая специфичность к целевым белкам при комнатной температуре, высокая константа аффинности и специфическое связывание с целевыми белками в физиологических условиях, делают их идеальными зондами для обнаружения целевых белков. Для определения их выбора в качестве молекулярных зондов. Обнаружение целевых белков проводилось в кювете НП-детектора. при р

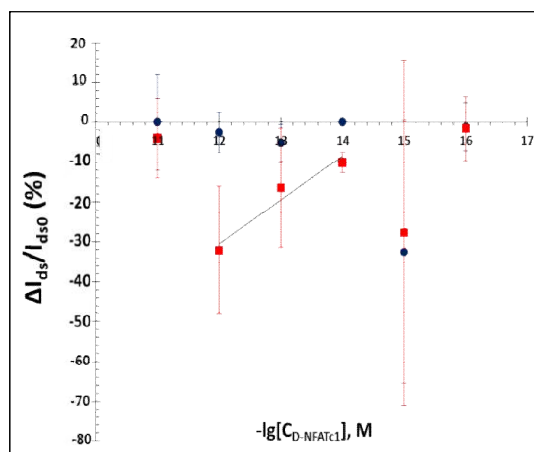


Рис. 1. Зависимость силы тока от концентрации белка D-NFATc1 в сыворотке крови. Маркер ● – среднее значение тока в буферном растворе; маркер ■ – среднее значение тока в образцах сыворотки крови.

Для обнаружении белка HCVscoreAg использовались сыворотки крови пациентов с подтвержденным диагнозом вируса гепатита С и сыворотки крови здоровых добровольцев. Селективная детекция белка осуществлялась посредством функционализации поверхности нанопроволок аптамерами специфичными против HCVscoreAg. Для учета неспецифической сорбции, контрольная пара нанопроволок была функционализирована контрольным аптамером, не имеющим специфического взаимодействия с детектируемым белком. В образце сыворотки крови, полученного от больного вирусным гепатитом С наблюдалось уменьшение сигнала/отклика. В контрольных экспериментах, проводимых в образцах сыворотки здоровых добровольцев изменение сигнала не наблюдалось, либо было гораздо меньшим.

Таким образом, был разработан метод нанопроволочной детекции белка D-NFATc1 и кор-антигена вируса гепатита С в образцах сыворотки крови в режиме реального времени. Аналитическая чувствительность метода детекции белка-онкомаркера D-NFATc1 в сыворотке крови составила $2,5 \times 10^{-14} M$. При обнаружении HCVscoreAg в серии экспериментальных повторов наблюдали уменьшение уровня сигнала на 15%-20% для образцов сыворотки больных гепатитом С по отношению сравнению с сыворотками здоровых добровольцев. Разработанные методы нанопроволочной детекции являются научным заделом для последующего развития в методы скрининга инфекций. Размещение на чипе 12 нанопроволок определяет возможность мультиплексной детекции нескольких маркерных белков в одном анализе.

Список литературы

1. Cho, Il-H., Lee, J., Kim, J., Kang, Min-S., Paik, J. K., Ku S., Cho, H.-M., Irudayaraj, J. and Kim, D.-H., *Sensors* (2018), 18, 207.
2. Ivanov Y.D., Pleshakova T.O., Kozlov A.F., Malsagova K.A., Krohin N.V., Shumyantseva V.V., Shumov I.D., Popov V.P., Archakov A.I., Naumova O.V., Fomin B.I., Nasimov D.A., Aseev A.L., *Lab on a Chip* (2012), 23, 5104.
3. Yiu, G.K., Kaunisto, A., Chin, Y.R., Toker, A., *Biochemical Journal* (2001), 440 (1), 157.

**Модель эффективного однокомпонентного флюида: влияние
потенциальных параметров компонентов на точность расчетов на
основе Монте-Карло моделирования**

Мамедов З.И., Богданова Ю.А.

Национальный исследовательский ядерный университет МИ МН

vdW1f, от результатов бинарной смеси. Отклонения представлены в зависимости от отношения потенциальных параметров компонентов (жесткости, глубин потенциальной ямы и расстояния). Также результаты продемонстрированы на рисунках 1 и 2 в виде зависимости отклонений результатов расчета давления (рис.1) и внутренней энергии (рис.2) по модели vdW1f от точного моделирования бинарной смеси расчетных значений давления и внутренней энергии.

Таблица 1. Статистика отклонений результатов расчетов давления и внутренней энергии в зависимости от потенциальных параметров компонентов

$\frac{\alpha_{He}}{\alpha_{H2}}$	$\delta p, \%$	$\delta U, \%$	$\frac{\epsilon_{He}}{\epsilon_{H2}}$	$\delta p, \%$	$\delta U, \%$	$\frac{r_{He}^*}{r_{H2}^*}$	$\delta p, \%$	$\delta U, \%$
1.08	10.07	11.50	0.29	2.46	0.80	0.44	1.62	2.73
1.17	3.25	1.64	0.55	1.02	1.99	0.87	2.46	0.80
1.23	2.46	0.80	0.82	3.51	3.76	1.17	5.71	2.58
1.35	3.27	2.43	1.65	10.68	9.84	1.46	10.21	6.81
1.80	8.60	5.07	2.47	16.55	15.20	1.75	14.39	10.54
2.70	10.37	1.02	4.12	26.29	24.90	2.33	15.25	11.53

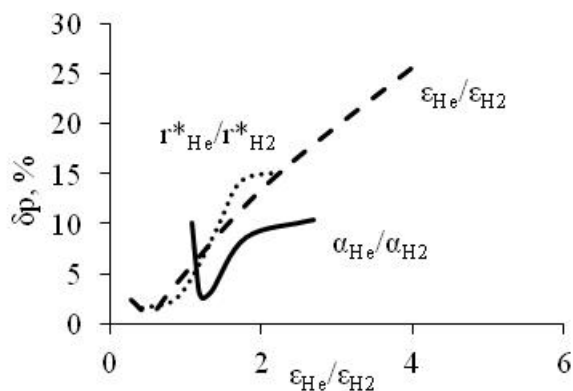


Рис. 1. Зависимость погрешности давления от потенциальных параметров

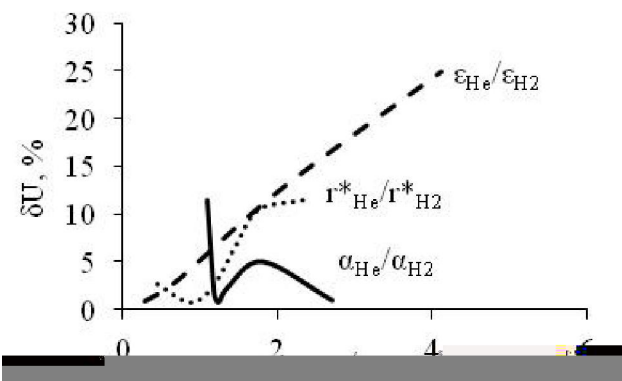


Рис. 2. Зависимость погрешности внутренней энергии от потенциальных параметров

Как видно из таблицы 1 и рис.1 и 2, различие энергетических потенциальных параметров компонентов $\epsilon_{He}/\epsilon_{H2}$ оказывает наиболее существенное влияние на точность рассчитываемых величин. Таким образом, модель эффективного однокомпонентного флюида не применима при расчете термодинамических параметров бинарных смесей с сильно различающимися энергетическими потенциальными параметрами компонентов.

Список литературы

1. Ree F.H. J. Chem. Phys. 1983. Vol. 78. No. 1. P. 409
2. Victorov S.B., Gubin S.A. Proc. 13th Int. Detonation Symp. 2006. P. 13.1118.
3. Victorov S.B., El-Rabii H., Gubin S.A., Maklashova I.V., Bogdanova Yu.A. Journal of Energetic Materials. 2010. V. 28. P. 35.
4. Додж Б. Ф. Химическая термодинамика в применении к химическим процессам и химической технологии. Москва: Изд-во иностр. лит., 1950 . 786 с.
5. MCCCSTowhee. <http://towhee.sourceforge.net>

Физико-химические особенности структурообразования в процессе антисольвентной трёхмерной печати алифатическими полиэфирами

Мариянац А.О., А.В. Миронов, О.А. Миронова, В.К. Попов

Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника»
Российской академии наук

Одним из основных подходов к регенерации биологических тканей является применение тканеинженерных конструкций из биосовместимых материалов. Трёхмерная (3D) печать позволяет получать различные каркасные структуры заданной архитектоники, обладающие требуемыми физико-химическими и биохимическими свойствами. В настоящей работе методами лазерной рефрактометрии и видеофиксации изучены процессы диффузии в модельных системах на основе алифатических полиэфиров, тетрагликоля и водосодержащих сред для антисольвентной 3D печати. Показано влияние пространственного распределения и кинетики диффузионных процессов на особенности микро- и макроструктуры формируемых полиэфирных мембран и волокон.

Антисольвентная 3D печать представляет собой метод получения объемных структур из растворов различных веществ при их экструзии в среду (антирастворитель), обладающую лучшим термодинамическим сродством к растворителю, по сравнению с растворённым в нем веществом. В процессе экстракции растворителя происходит образование твердой фазы, микроструктура которой прямо связана с интенсивностью диффузионного процесса. Исследования проводились на модельных растворах полимолочной кислоты различных концентраций (10%, 15%, 20%, 25%, 30%) с молекулярными массами от 52 и 82 кДа в тетрагидрофуруриловом эфире полиэтиленгликоля (ТГ). В качестве антирастворителей использовались дистиллированная вода, а также 25%-ные водные растворы этилового спирта или глицерина.

Ввиду значительной разницы показателей преломления у ТГ и антирастворителя исследование кинетики диффузии тетрагликоля из раствора полимера в воду производилось с помощью метода лазерной денситометрии. На графиках зависимости показателя преломления от времени для всех растворов полимеров можно выделить нестационарную (I) и линейную области (II) (Рис.1).

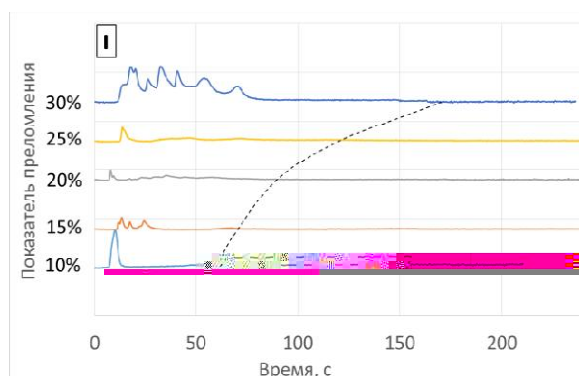


Рис. 1. Временные зависимости изменения показателя преломления в процессе диффузии тетрагликоля из раствора полимера в воду на примере полимера с ММ 82кДа. I – зона нестационарной диффузии, II – зона линейной диффузии.

Длительность нестабильной области увеличивается с ростом концентрации полимера в растворе и обратно пропорционально зависит от его молекулярной массы. Отсутствие значимых изменений показателей преломления во второй (линейной) области свидетельствует о стабилизации скорости диффузии, что, вероятно, связано с завершением формирования полимерной мембраны.

Для изучения образующихся в модельной системе микро- и макроструктур были изготовлены серии экспериментальных образцов полиэфирных волокон и плёнок.

Срез пленок, а также их поверхности были изучены на сканирующем электронном микроскопе (Рис.2-а). Исследованные образцы имеют однотипную слоистую структуру, образованную каналами различного сечения. Регулярность структур, наблюдаемых в полимерных пленках, заметно нарушается при использовании в качестве антисольвента раствора глицерина или этилового спирта. Поверхность пленок, обращенная к осадительной среде, практически полностью идентична для всех образцов и представляет собой абсолютно гладкую поверхность, с толщиной менее 10 мкм не содержащую пор или иных аномалий. Поверхность, обращенная к подложке, напротив, покрыта отверстиями, представляющими собой устья внутренних каналов.

Сечение волокон представляет собой каналы, радиально разветвляющиеся по направлению к поверхности, обращенной к среде (Рис.2-б). В ряде случаев в середине канала находится губчатая структура (занимает ~ 15%) с диаметром пор около 15 мкм. Как в случае плёнок, так и в случае волокон характерный размер структуры прямо зависит от вязкости начального раствора полимера и скорости массообмена в трёхкомпонентной системе полимер/ТГ/антирастворитель.

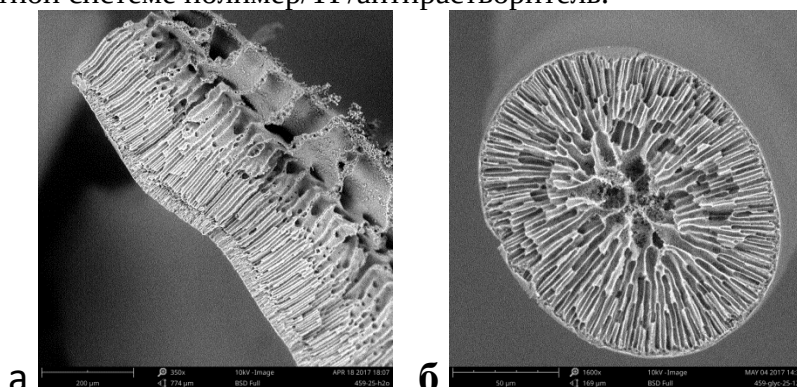


Рис. 2. Срезы полилактидной пленки (а) волокна (б).

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/ЧЗ363/26) в части разработки процесса антисольвентной 3D печати и Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 16-29-11722) в части исследования особенностей структурообразования в алифатических полиэфирах.

Список литературы

1. Mironov A.V., Grigoryev A.M., Krotova L.I., Skaletsky N.N., Popov V.K., Sevastianov V.I. 3D printing of PLGA scaffolds for tissue engineering // J Biomed Mater Res Part A 2017. Vol. 105A. №1. P. 104

Горение модельных борсодержащих составов на основе перхлората аммония

Мееров Д.Б.¹, Мельников И.Н.^{1,2}

¹ ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

² Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (НИЯУ МИФИ)

В настоящее время бор и полибориды металлов рассматриваются в качестве наиболее перспективных горючих для прямоточных воздушно-реактивных двигателей ПВРД [1]. Теплота сгорания бора на единицу объема (140 кДж/см^3) является наибольшей среди всех элементов, а в расчете на единицу массы (59 кДж/г) – третьей после водорода и бериллия.

Однако, использование бора в высокоэнергетических композициях, как правило, сопровождается невысокой полнотой его сгорания и формированием агломератов частиц бора и твёрдого остатка (каркаса) в камере сгорания газогенератора. Как следствие, эффективность двигательных установок снижается. Основная причина заключается в особенностях процесса горения частиц бора, среди которых можно выделить: (i) трудность воспламенения твердых частиц бора, обусловленную тем, что при температуре свыше 450°C твердое ядро бора покрывается регенерирующим расплавленным слоем оксида бора (температура кипения 1860°C); (ii) предотвращение горения бора в газовой фазе вследствие высокой температуры его кипения (3865°C при давлении 0.1 МПа) и протекание более медленных гетерогенных реакций его окисления на поверхности [2]; (iii) высокая склонность частиц бора к формированию агломератов при нагревании, связанная с наличием расплавленного слоя на поверхности частиц, что приводит к увеличению времени сгорания частиц бора (как правило, частицы диаметром 100 мкм сгорают за $20\text{--}30 \text{ мс}$ [3]) и к превышению этого времени по сравнению со временем пребывания частиц горючего в камере сгорания двигателя.

В работе исследованы порошки бора, полученные методами металлотермии, крекингом борводородов и электролитическим способом (Таблица). Цель работы – оценить влияние физико-химических параметров частиц бора, полученных различными методами, на параметры горения модельных составов на основе перхлората аммония ($75\%\text{ПХА} + 25\%\text{В}$).

Исходные образцы бора *as-received* изучены методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии, лазерной дифрактометрии, газовой адсорбции и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Содержание активного бора в исходном порошке и в конденсированных продуктах сгорания (КПС) определялось термогравиметрическим методом.

Скорость горения модельных составов на основе ПХА, содержащих полученные различными методами частицы бора, определена с добавлением парафина для снижения пористости образцов. Определены параметры горения, размер и морфология КПС, вылетающих с поверхности горения, а также содержание активного бора в продуктах сгорания. Полученные результаты проанализированы с точки зрения влияния физико-химических характеристик исходного бора на параметры горения модельных составов на основе перхлората аммония.

Получено, что скорость горения модельных составов при начальном давлении азота 4 МПа , а также размер отобранных агломератов КПС, практически не зависят от способа получения частиц бора. Однако, активный бор в конденсированных продуктах сгорания составов на основе бора, полученного методом металлотермии (кривые 3,4 на рис. 1), практически не обнаруживается, в то время в составах на основе бора,

синтезированного электролитическим методом и крекингом бороводородов, обнаружено существенное содержание активного бора (кривые 1,2 на рис.). Выявленное различие имеет большое значение для оптимизации работы ПВРД и выбора оптимального горючего компонента твердотопливных композиций.

Таблица. Исследуемые образцы

Образец	Метод получения	D_{43} , мкм	$S_{уд}$, m^2/g	Элементный состав, %
1	Электролитический	$2,3 \pm 0,2$	$10,0 \pm 0,1$	B-99, O-1
2	Крекинг бороводородов	$3,2 \pm 0,2$	$7,2 \pm 0,2$	B-97, O-3
3	Металлотермический	$4,5 \pm 0,2$	$5,2 \pm 0,1$	B-92, O-2, Al-6
4		$8,1 \pm 0,5$	$4,7 \pm 0,1$	B-95, O-1, Mg-4

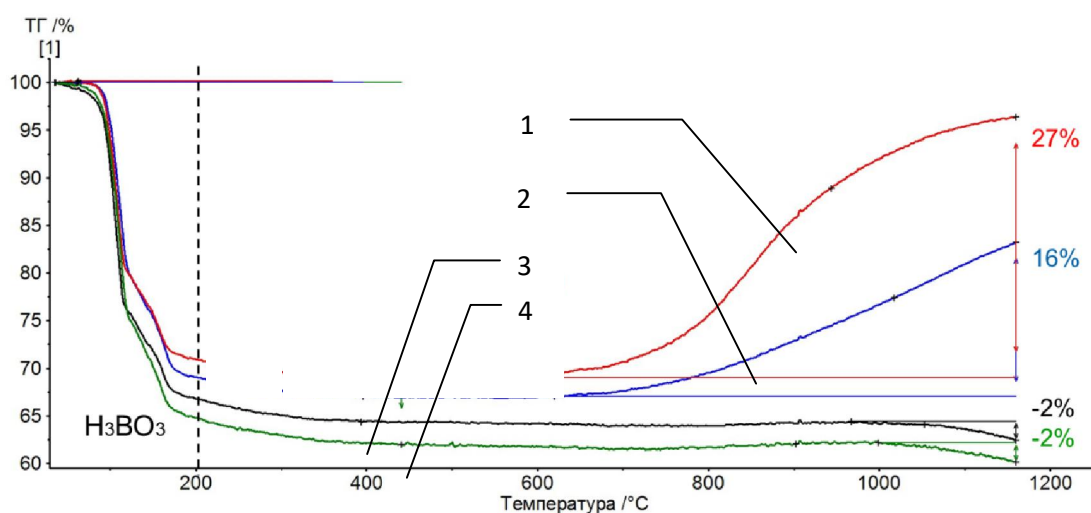


Рис. 1. Термогравиметрический анализ отобранных КПС (нагрев со скоростью $10^\circ/\text{мин}$ в потоке воздуха 100 мл/мин). Прирост массы после 600°C соответствует окислению активного бора.

Список литературы

1. Ракетно-прямоточные двигатели на твердых и пастообразных топливах. Основы проектирования и экспериментальной отработки / Под ред. Ю.М. Милехина, В.А. Сорокина. – М.: Физматлит, 2010.
2. Foelsche R., Burton R., Krier H. Boron particle ignition and combustion at 30-150 atm // Combust. Flame. – 1999. – Vol. 117, № 1–2. – P. 32–58.
3. Gany A., Netzer D.W. Combustion studies of metallized fuels for solid-fuel ramjets // J. Propuls. Power. – 1986. – Vol. 2, № 5. – P. 423–427.

Использование энергии сгорания пиротехнического состава для разрушения отработавших отделяемых частей ракеты-носителя из композитных материалов

Мельников И.Н.¹, Моногаров К.А.¹, Пивкина А.Н.¹

¹ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

Современные стандарты безопасности космических аппаратов требуют минимизации образования космического мусора и его воздействия на окружающую среду. Реализация этих стандартов приводит к необходимости разработки соответствующих технологий и проектных решений, целью которых является предотвращение образования космического мусора. В настоящее время проблема разрушения различных объектов, возвращающихся из космоса в атмосферу Земли со скоростями около 7 км/с, описана в значительном числе работ [1-4]. Однако объекты из углеродных композитных материалов, входят в атмосферу со скоростью около 1 км/с. Из-за их аэродинамических характеристик скорость в плотных слоях атмосферы значительно снижается, достигая значений порядка десятков м/с, а аэродинамический нагрев объекта значительно ниже, чем у тех, которые попадают в атмосферу со скоростью около 7 км/с. В связи с этим существует высокая вероятность достижения объектами поверхности Земли без значительного разрушения. В качестве возможной технологии минимизации образования космического мусора, предлагается использование пиротехнического состава (ПС), устанавливаемого на объект, в качестве источника дополнительного тепла, необходимого для обеспечения разрушения при падении в плотных слоях атмосферы.

Композитный полимерный материал (КПМ) состоит из двух углеродных композитных пластин (УП) и расположенного между ними алюминиевого сотового заполнителя (АСЗ). Теплофизические параметры полимерного материала необходимые для расчетов определены экспериментально. Физические и химические процессы, протекающие при нагревании углеродного материала, изучались методом синхронного термического анализа (Netzsch STA 449 F3 Jupiter). Образцы с массой навески около 20 мг помещались в открытые алюминиевые тигли и подвергались линейному нагреву со скоростью 10 К/мин в воздушном потоке 100 мл/мин. Было установлено, что до температуры 620°C происходит полное разложение связующего и углеродные волокна становятся несвязанными, т.е. происходит разрушение материала.

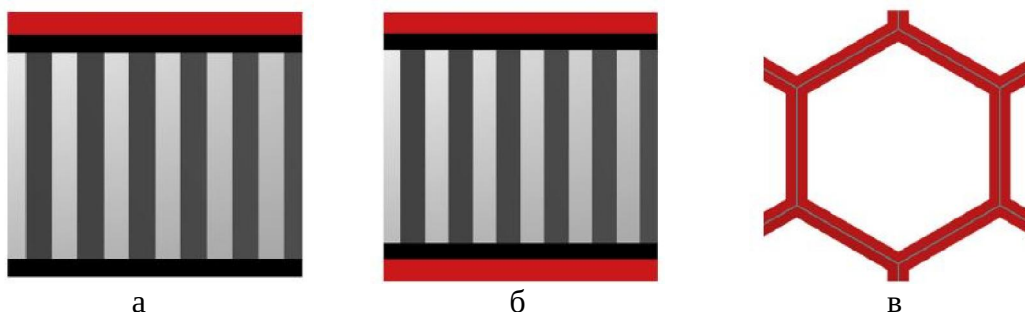


Рис. 1. Геометрия расчетных доменов

Математическая модель теплового воздействия ПС на композитный материал была разработана с использованием программной среды ANSYSR15.0 (модуль CFX). Цель моделирования заключалась в определении массы ПС, необходимой для разрушения композитного материала. Моделирование базировалось на решении трехмерного уравнения теплопроводности. Предполагалось, что через верхнюю и нижнюю поверхности модели происходит потеря тепла на конвекцию и излучение, а боковая поверхность находится при адиабатических условиях. На рисунке 1 изображена геометрия вычислительных доменов секции 25×25мм. Рассмотрены три варианта расположения ПС. В первом случае ПС однородным слоем нанесен на поверхность одной из пластин (рисунок 1а). Во втором случае состав располагается на обеих углеродных пластинах (рисунок 1б). В третьем варианте однородным слоем ПС покрыта внутренняя поверхность АСЗ (рисунок 1в). Толщина пиротехнического заряда варьировалась в расчетах. В качестве ПС был выбран термитный состав Al/Co_3O_4 , который, как показано в работе [5], хорошо подходит для решения подобных задач.

В результате вычислений получено пространственное распределение температуры как функции времени в зависимости от толщины слоя ПС. Критерием разрушения АСЗ выбрана температура плавления алюминия ($660^{\circ}C$), а для углеродных пластин – завершение разложения связующего ($620^{\circ}C$). В Таблице 1 представлены минимальные значения удельной массы заряда (M_{AC3} и $M_{УП}$), которые достаточны для разрушения АСЗ или УП в составе КПМ, а также время полного разрушения КПМ с пометкой, что разрушается в последнюю очередь. Из результатов видно, что масса ПС, необходимая для разрушения КПМ, сильно зависит от положения заряда.

Таблица 1. Масса ПС, достаточная для разрушения КПМ.

Расположение ПС	M_{AC3} , г/см ²	$M_{УП}$, г/см ²	t , с
Одна сторона УП	1,55	-	24,0 (разрушается АСЗ)
Две стороны УП	0,533	0,307	19,6 (разрушается АСЗ)
Внутри АСЗ	<0,054	0,607	23,0 (разрушается УП)

Таким образом при помощи термической модели показано, что пиротехнический состав, установленный на отделяемых элементах ракет-носителей, может служить дополнительным источником тепла, обеспечивающим разрушение материала при падении в плотных слоях атмосферы. Экспериментально определена температура разрушения углеродного композитного материала и его теплофизические свойства, необходимые для построения математической тепловой модели. В расчетах с изменением положения пиротехнического заряда оценено количество ПС, достаточное для разрушения КПМ, для трех вариантов расположения заряда.

Список литературы

1. M.A. Shoemaker, Jozef C. vanderHa, S. Abe, K. Fujita, J. Spacecr. Rockets(2013), 50 (2)326.
2. B. Fritsche, H. Klinkrad, A. Kashkovsky, E. Grinberg, Acta Astronaut.(2000), 47 (2) 513.
3. D. Balakrishnan, J. Kurian, J. Spacecr. Rockets(2014), 51 (4), 1319.
4. J. Manu, G. Vinod, Dr R.N. Mathews, Int. J. Sci. Eng. Technol. Res. (2016), 5 (1) 125.
5. K.A. Monogarov, A.N. Pivkina, L.I. Grishin, Y.V. Frolov, D. Dilhan, Acta Astronaut. (2016), 135 69.

Контуры физической модели целлюлозного волокна

Михалева М.Г., Втюрина Д.Н., Веденкин А.С., Ковалева К.И.

ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

В работе рассмотрены две перспективные материаловедческие задачи в области наукоемкого использования целлюлозы и нанотехнологий или нанохимии – получение и применение наноцеллюлозы и целлюлозного волокна путем растворения в ионных жидкостях. Цель работы – научиться управлять свойствами наноцеллюлозных материалов.

Ранее было показано [1], что кинетика процессов, происходящих в системе целлюлозного волокна лимитируется не диффузией, а процессом супрамолекулярного раскручивания нанофибрилл. Использование этой теории позволило сделать верные предсказания и подобрать условия для предобработки древесного сырья, что в свою очередь позволяет направленно влиять на свойства получаемого продукта.

В работе рассмотрен механизм образования неседиментирующего геля, полученного путем механического диспергирования целлюлозы в воде на коллоидной мельнице. Показано, что при взаимодействии отдельных элементов геля происходит изменение их супрамолекулярной структуры за счет раскручивания суперспирализованных фибрилл целлюлозы. Образующаяся при этом за счет зацеплений решетка приводит к стабилизации 2% геля. Так же получены растворы целлюлозы с $\alpha > 98\%$ в ионной жидкости [BMim]Cl при концентрациях (0,1-5,0)%, исследованы наноразмерные структурные элементы нитей и пленок и показано наличие бесструктурных фаз.

Определены контуры микроскопической (физической) модели целлюлозы, учитывающей морфологическое строение фибрилл целлюлозы, навязанное хиральностью – анизометрию, их структурную иерархию и суперспирализацию. В рамках модели рассмотрены структурные особенности дисперсий целлюлозы в различных растворах.

Список литературы

1. Стовбун С.В., Никольский С.Н., Мельников В.П., Михалева М.Г., Литвин Я.А., Щеголихин А.Н., Зленко Д.В., Твердислов В.А., Герасимов Д.С., Rogozin A.D. Химическая физика нитрования целлюлозы // Химическая физика. – 2016. – Т. 35. – № 4. – С. 20.

Углеродные нанотрубки: от синтеза к применениям

Насибулин А.Г.

Сколковский институт науки и технологий

Однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) представляют собой уникальное семейство материалов, обладающих замечательными химическими и физическими свойствами. Получение УНТ относят к одному из важнейших достижений в области материаловедения за последние 50 лет. Данная работа посвящена краткому обзору синтеза ОУНТ аэрозольным методом (метод летучего катализатора) химического осаждения из газовой фазы. Поскольку ОУНТ, синтезированные этим методом, практически не содержат аморфный углерод и другие нежелательные углеродные примеси, то продукт может быть использован непосредственно в том виде, в котором он покидает реактор. Показана возможность получения однородных пленок из ОУНТ, синтезированных аэрозольными методами, и их потенциальные применения в прозрачной, гибкой и эластичной электронике. Этот материал уже находит свое широкое применение в продуктах на высокотехнологическом рынке микроэлектроники.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-19-01787).

Влияние неучтенных аминокислотных модификаций на идентификацию и количественный анализ белков безметочными методами сравнительной протеомики

Новикова П.В.^{1,2}, Тарасова И.А.¹, Горшков М.В.^{1,2}

¹Институт энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе Российской академии наук, 119334 Москва, Россия

²Московский физико-технический институт (ГУ), 141707 Долгопрудный, Россия

Методы безметочной количественной оценки относительного содержания белков являются одними из наиболее часто используемых в «скорострельной» протеомике на основе хроматомасс-спектрометрического анализа (ВЭЖХ-МС/МС) клеточных экстрактов [1]. Популярность метода обусловлена простотой использования, метод не требует дополнительных шагов пробоподготовки и дорогостоящих реагентов, как, например, в случае использования изотопных меток. Несмотря на то, что безметочные методы представляют собой довольно грубую количественную оценку относительного содержания белков в клеточном лизате [2], это не только не уменьшает популярность безметочных алгоритмов, а скорее стимулирует исследования, направленные на дальнейшее усовершенствование безметочных методов и повышение их точности [3]. Как правило, решение этой задачи достигается посредством усовершенствования алгоритмов нормировки и выравнивания данных для ликвидации систематических технических сдвигов, стратегий обработки данных с недостающими измерениями, возникающими вследствие того, что некоторые белки могут быть идентифицированы не во всех технических повторах эксперимента, или других алгоритмических решений. В то же время, полномасштабных исследований, описывающих влияние параметров поиска при идентификации пептидов и белков на результаты количественного анализа с использованием безметочных методов, а также на оценку отклика клеток на внешнее воздействие практически нет. Тем не менее, в недавних работах сообщается, что существенная часть масс-спектров в «скорострельном» протеомном эксперименте остается не идентифицированной вследствие неучтенных модификаций аминокислотных остатков [4]. Однако до конца неясно, как такие неучтенные модификации влияют на результаты количественного анализа.

В данной работе было исследовано, какие модификации аминокислот встречаются наиболее часто в протеомных образцах, и как неучтенные модификации влияют на результаты идентификации и количественный анализ белков, а также на результаты анализа геномных онтологий для оценки отклика клеток на внешнее воздействие. В этих целях были рассмотрены протеомные экспериментальные данные, полученные для образцов клеток глиобластомы мультиформной и злокачественной меланомы, обработанных интерфероном α и γ соответственно, и выполнено количественное профилирование всех модификаций, встречающихся в данных протеомных образцах, с использованием стратегии «открытого» поиска [4] и поисковой машины MSFragger [5]. Количественное профилирование сдвигов масс ионов-прекурсоров с последующим подробным анализом тандемных масс-спектров позволило выявить наиболее часто встречающиеся модификации и их локализацию, и определить несколько наборов модификаций для дальнейшего исследования. Каждый набор модификаций затем использовался в стандартной процедуре поиска, идентификации и валидирования пептидов и белков, сопровождающейся статистическим анализом, направленным на определение дифференциально

регулируемых белков, на основе которых затем был выполнен ген-онтологический анализ реакции клеток на обработку интерфероном.

Исследование поддержано Российским научным фондом, проект № 14-14-00971.

Список литературы

1. A. Drabik, J. Silberring, Quantitative Measurements in Proteomics, in: *Proteomic Profiling Anal. Chem.*, Elsevier, 2016: pp. 145–160. doi:10.1016/B978-0-444-63688-1.00008-2.
2. M. Bantscheff, M. Schirle, G. Sweetman, J. Rick, B. Kuster, Quantitative mass spectrometry in proteomics: a critical review, *Anal. Bioanal. Chem.* 389 (2007) 1017–1031. doi:10.1007/s00216-007-1486-6.
3. Y. Lyutvinskiy, H. Yang, D. Rutishauser, R.A. Zubarev, In Silico Instrumental Response Correction Improves Precision of Label-free Proteomics and Accuracy of Proteomics-based Predictive Models, *Mol. Cell. Proteomics.* 12 (2013) 2324–2331. doi:10.1074/mcp.O112.023804.
4. J.M. Chick, D. Kolippakkam, D.P. Nusinow, B. Zhai, R. Rad, E.L. Huttlin, S.P. Gygi, A mass-tolerant database search identifies a large proportion of unassigned spectra in shotgun proteomics as modified peptides, *Nat. Biotechnol.* 33 (2015) 743–749. doi:10.1038/nbt.3267.
5. A.T. Kong, F.V. Leprevost, D.M. Avtonomov, D. Mellacheruvu, A.I. Nesvizhskii, MSFragger: ultrafast and comprehensive peptide identification in mass spectrometry-based proteomics, *Nat. Methods.* 14 (2017) 513–520. doi:10.1038/nmeth.4256.

Новые композиционные материалы на основе полипропилена и углеродных нанонаполнителей

Палазник О.М.¹, Недорезова П.М.¹, Шевченко В.Г.², Арбузов А.В.³

¹ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

²ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук

³ФГБУН Институт проблем химической физики Российской академии наук

В работе методом полимеризации *in situ* синтезированы композиционные материалы на основе изотактического полипропилена (ПП) и графеновых нанопластин, полученных термическим восстановлением оксида графита (ТРОГ), а также комбинации ТРОГ с углеродными нанотрубками различного типа: многостенными (МУНТ) или одностенными (ОУНТ).

Получение композитов осуществляли в присутствии высокоэффективной металлоценовой каталитической системы *rac*-Me₂Si(2-Me-4-PhInd)₂ZrCl₂/MAO или системы TiCl₄/(C₂H₅)₂Al. Введение всех исследованных нанонаполнителей в реакционную среду при полимеризации на металлоценовой системе приводит к уменьшению ее активности в 1.5–2 раза, но практически не влияет на стереорегулярность синтезированного полимера. При полимеризации на TiCl₄/(C₂H₅)₂AlCl в присутствии ТРОГ наблюдали заметное увеличение активности каталитической системы (в 3–4 раза) и стереорегулярности синтезированного ПП. Низкое содержание нерегулярных фракций в ПП связано с особенностями строения и химией поверхности использованных углеродных наночастиц. При полимеризации на этой же системе в присутствии бинарных нанонаполнителей содержание нерегулярной фракции в ПП заметно увеличивается.

Получен ряд композиционных материалов с содержанием наполнителя от 0.2 до 10 %мас. Исследовано влияния содержания нанонаполнителей на структуру и свойства полученных материалов. Показано, что при полимеризации на обеих каталитических системах в присутствии углеродных наночастиц ПП кристаллизуется в форме альфа-модификации. При использовании металлоценового катализатора степень кристалличности матричного ПП составляет около 65 %, а при полимеризации на системе на основе TiCl₄ около 55 %.

Изучены механические и электрофизические свойства, термостабильность полученных композиционных материалов. Показано, что по сравнению с матричным полимером они характеризуются повышенными значениями термостойкости, температуры кристаллизации, модуля упругости. Показано, что по сравнению с композитами на основе графеновых нанопластин, при использовании бинарных наполнителей близкие значения проводимости достигаются при меньшей концентрации наночастиц. Порог перколяции для композитов ИПП с ТРОГ составляет около 3 %мас., для композитов ИПП с ТРОГ+МУНТ около 2 %мас.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00573 мол_а.

Определение концентрации носителей заряда в кремниевых нанонитях методом спектроскопии комбинационного рассеяния света

Родичкина С.П.

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова

Легированные кремниевые нанонити (КНН) являются перспективным материалом для новых устройств оптоэлектроники, термоэлектричества, химических и биологических сенсоров [1–3]. Для изучения и применения КНН в указанных областях необходимы быстрые и удобные способы определения их уровня легирования. Стандартные методы, основанные на измерении электрической проводимости и успешно применяемые для объемного кристаллического кремния (с-Si), не подходят для наноструктур из-за сложности изготовления электрических контактов к наноструктурированной поверхности, а также ввиду трудности интерпретации полученных результатов из-за неизвестной мобильности носителей заряда в наноструктурах.

В данной работе показано, что для определения концентрации носителей заряда в КНН р-типа проводимости может быть использован метод спектроскопии комбинационного рассеяния света [4]. Основными достоинствами этого метода являются бесконтактность, быстрота и возможность применения к наноструктурам различной морфологии. На примере с-Si было установлено, что предложенный нами метод позволяет определять концентрации свободных дырок в диапазоне 10^{19} - 10^{20} см⁻³, необходимом для диагностики наноструктур. С помощью данного метода было изучено легирование нанонитей, изготовленных на основе слабо легированных подложек с-Si, примесью р-типа (бором) методом термической диффузии. Установлено, что данный метод позволяет достигать значений концентрации свободных дырок в легированных КНН с различной морфологией порядка 10^{19} - 10^{20} см⁻³.

Полученные результаты могут быть применены для изготовления и диагностики уровня легирования в КНН р-типа проводимости для новых устройств, основанных на наноматериалах.

Список литературы

1. Han, H., Huang, Z., Lee, W., *Nano Today* (2014), 9, 271
2. Hochbaum, A. I., Chen, R., Delgado, R. D., Liang, W., Garnett, E. C., Najarian, M., Majumdar, A., Yang, P., *Nature* (2008), 451, 163
3. Cui, Y., Wei Q, Park H, Lieber CM, *Science* (2001), 293, 1289
4. Fjeldly, T. A., Cerdeira, F., Cardona, M., *Phys. Rev. B* (1973), 8, 4723

Получение спиртов из синтез-газа в присутствии металл-углеродных композитов

Рыжикова А.И., Чудакова М.В., Куликова М.В.

Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН

Смесь алифатических спиртов C_2 - C_4 является эффективной высокооктановой добавкой, использование которой по сравнению, например, с чистым метанолом имеет ряд преимуществ: более низкое давление насыщенных паров, более высокая растворимость в нефтепродуктах, более высокая теплотворная способность. Вследствие этого, создание физико-химических основ конструирования эффективных гетерогенных наноразмерных каталитических систем, активных в процессах получения спиртов из синтез-газа является актуальным.

В ИНХС РАН разработан подход к созданию каталитических систем на основе полимеров, которые проявляют активность в реакции гидрирования СО и не требуют предварительной стадии активации, поскольку активная фаза катализатора

Непрерывная спиновая детонация стратифицированной системы «пленка жидкого горючего – газообразный кислород» в кольцевых камерах сгорания

Садыков И.А.¹, Фролов С.М.^{1,2}, Шамишин И.О.^{1,2}, Аксёнов В.С.^{1,2}

¹ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

²НИЯУ МИФИ

Экспериментально показана возможность организации непрерывного детонационного горения пленки жидкого горючего в кольцевой камере сгорания (КС) демонстрационного образца жидкостного детонационного ракетного двигателя, созданного в ИХФ РАН. В экспериментах зарегистрированы режимы «пленочной» детонации с одной или несколькими детонационными волнами, циркулирующими в кольцевом зазоре КС.

Использование системы газ (окислитель) – пленка жидкого горючего имеет несколько важных преимуществ для организации рабочего процесса в непрерывно-детонационных КС. Систему газ–пленка можно применить для активной тепловой защиты стенок КС. В такой системе детонационная волна распространяется практически при любой толщине жидкой пленки, что снижает требования к точности дозирования горючего и повышает надежность рабочего процесса. Система газ–пленка характеризуется относительно малой площадью межфазной поверхности раздела (по сравнению с системой газ–капли), поэтому предварительное испарение жидкости перед лидирующей ударной волной (УВ) детонационного фронта незначительно, что препятствует различным нарушениям рабочего процесса. В работе [1] экспериментально зарегистрирован переход горения в детонацию в системах «газ (кислород) – пленка жидкого горючего» при очень слабом источнике зажигания, который генерирует слабую первичную УВ с числом Маха 1,03–1,05.

Непрерывно-детонационная КС экспериментального образца жидкостного детонационного ракетного двигателя представляет собой кольцевой зазор между центральным телом цилиндрическо-конической формы и соосной внешней цилиндрической стенкой [2]. Тонкая пленка жидкого горючего (н-пептана) образуется при подаче горючего через внешнюю пористую стенку КС под давлением вытесняющего газа (азота). Окислитель (газообразный кислород) подается в КС через кольцевой щелевой зазор в осевом направлении, способствуя равномерному растеканию пленки по стенке. Инициирование пленочной детонации производится с помощью УВ, перепускаемой в кольцевой зазор КС.

Рабочий процесс в КС регистрируется фотодатчиками, термопарами и датчиками давления, измеряющими статическое давление в КС и пульсации давления в нескольких точках по окружности центрального тела. При детонационном режиме сгорания топлива в КС обнаруживается характерная частота колебаний давления, а в окружающем пространстве – характерная частота акустических возмущений. Диагностика процессов с помощью Фурье-анализа записей датчиков давления и микрофона подробно описана в работе [3]. Анализ экспериментальных регистрограмм показывает наличие выделенной частоты рабочего процесса в КС на уровне 2,8–3,1 кГц (см. рис. 1), что соответствует характерному времени квазистационарного рабочего процесса ~ 320–360 мкс. Такой частоте соответствует скорость вращения одной детонационной волны (ДВ) в кольцевом зазоре КС на уровне 860–950 м/с.

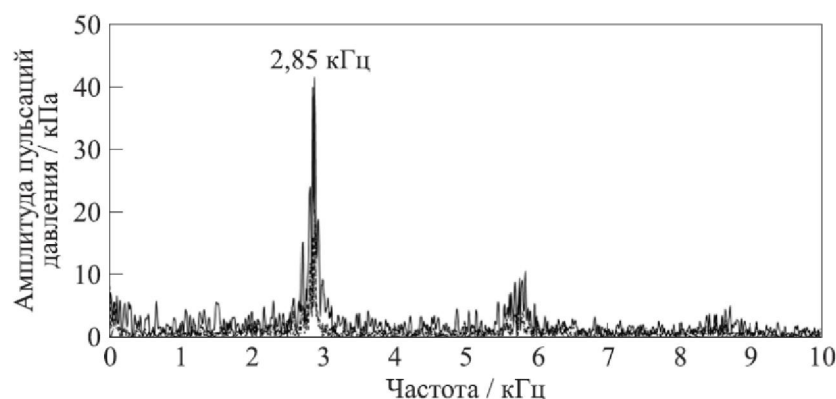


Рис. 1. Фурье-анализ фрагмента записей трех датчиков пульсаций давления, установленных в одном поперечном сечении КС

Аналогичные значения характерной скорости ДВ (~ 900 м/с) получены для продольно-пульсирующего режима сгорания при больших расходах окислителя. В таком режиме ДВ периодически самопроизвольно реиницируется у выходного сечения КС и распространяется вверх по течению к огневому днищу КС. В отдельных опытах зарегистрирован режим непрерывной спиновой «пленочной» детонации с выделенной частотой рабочего процесса ~ 4.7 кГц, что соответствует квазистационарному вращению двух диаметрально противоположных ДВ в кольцевом зазоре КС со скоростью ~ 730 м/с.

Типичное время огневого испытания составило 1–2 с. За это время температура неохлаждаемого центрального тела повышается на 90–100 К. Температура же пористой вставки, охлаждаемой жидким горючим, к концу испытания не превышает начальную температуру топлива. Полученные предварительные результаты подтверждают перспективность охлаждения стенок КС с помощью подачи жидкого горючего через проникаемую пористую стенку и организации рабочего процесса с помощью детонации образующейся тонкой пленки жидкого горючего.

Таким образом, в работе впервые экспериментально доказана возможность непрерывно-детонационного горения пленки жидкого горючего в кольцевой КС. Жидкая пленка обеспечивает устойчивость рабочего процесса и активную тепловую защиту стенок КС.

Список литературы

1. Фролов С.М., Аксёнов В.С., Шамшин И.О. Переход горения в детонацию в системе «кислород –пленка жидкого н-гептана». Горение и взрыв (2016), том 9, № 3, с. 92
2. Фролов С. М., Шамшин И. О., Аксёнов В. С., Садыков И. А., Гусев П. А., Зеленский В. А., Евстратов Е. В., Алымов М. И., Ракетный двигатель с непрерывной пленочной детонацией жидкого горючего. Горение и взрыв (2018), том 11, № 1, с. 82
3. Фролов С. М., Аксенов В. С., Дубровский А. В., Зангиев А. Э., Иванов В. С., Медведев С. Н., Шамшин И. О. Хемиионизационная и акустическая диагностика рабочего процесса в непрерывно-детонационных и импульсно-детонационных камерах сгорания // Докл. РАН (2015), том 465, № 1, с. 62.

Особенности образования плёнок титанового покрытия на поверхности высокоориентированного пиролитического графита

Харитонов В.А., Сарвадий С.Ю., Дохликова Н.В., Курсанкин А.А
ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

Свойства каталитической системы, состоящей из наночастицы и покрытой слоем оксида проводящей подложки, на которой она расположена, можно контролировать за счёт изменения толщины оксидного слоя [1, 2]. Толщина оксидного слоя определяет эффективность переноса заряда между подложкой и наночастицами и, соответственно, влияет на механизмы протекающих химических реакций. Сравнительно небольшая работа выхода электрона для титана (~3.95 эВ) [3] может обеспечить условия для эффективного переноса заряда между титановой подложкой и расположенными на ней наночастицами даже при достаточно большой толщине оксида, что делает титан интересным материалом с позиции создания модельных каталитических систем. При таком подходе особо важным становится знание морфологии и электронной структуры поверхности титана, а также особенностей роста титановых покрытий при различных методах их нанесения. Данная работа посвящена изучению особенностей роста поликристаллических плёнок титана в процессе их нанесения методом терморезистивного напыления в вакууме, а также их взаимодействию с атмосферным кислородом.

Титановые покрытия синтезировались методом терморезистивного напыления в вакууме: навеску титана помещали в танталовый испаритель, после чего камеру установки откачивали до давления остаточных газов $P = 10^{-6}$ торр, а испаритель разогревали до температуры плавления навески, пропуская через него переменный ток. Пластинку высокоупорядоченного пиролитического графита помещали в поток испаряющегося вещества, отодвигая на некоторое время заслонку, закрывающую образец. Образец экспонировался в потоке в течение 5 секунд.

Морфология синтезированного покрытия исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). На поверхности образца были обнаружены крупные капли титана, диаметром 300-400 нм и высотой 4-40 нм, равномерно распределённые по поверхности графита. Плотность заполнения поверхности каплями составила 0,24. При этом пространство между каплями также заполнено титаном, образующим плёнку из плотно пригнанных друг к другу зёрен. Характерный размер титанового зерна составил 40-50 нм. Наличие плотного покрытия с зернистой структурой в промежутках между крупными каплями говорит о том, что рост титановой плёнки происходит, по всей видимости, по механизму Странского-Крастанова [4].

Также методом АСМ была изучена структура покрытия образца, синтезированного в аналогичных условиях, но с большей экспозицией – образец выдерживали в потоке испаряющегося вещества до момента появления оптически видимого слоя металла и характерного изменения цвета поверхности графитовой пластинки. Было обнаружено, что покрытие состоит из нескольких слоёв вещества, различных по своей структуре. Более глубокий слой покрытия имеет разветвленную дендритную структуру и образует сплошную сетку с размерами «ячеек» порядка 30 нм. Поверх этого слоя расположен слой частиц с диаметром 40-50 нм, собранных в крупные скопления. Верхний слой достаточно плотно покрывает поверхность образца. При этом обнаруживаются места выхода на поверхность более глубокого слоя.

Вероятно, причиной образования такой многослойной структуры является то, что испарение титановой навески происходит неравномерно, и это начинает сказываться на структуре синтезируемого покрытия при большом времени экспозиции образца в потоке.

Работа поддержана грантом РФФИ № 18-33-00020.

Список литературы

1. H.-J. Freund, Model systems in heterogeneous catalysis: Selectivity studies at the atomic level, *Top. Catal.* 48 (2008) 137.
2. H.-J. Freund, The surface science of catalysis and more, using ultrathin oxide films as templates: A perspective, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 8985.
3. Физические величины: Справочник /А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А. М. Братковский и др.; Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
4. Введение в физику поверхности / К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М. Катаяма. – М.: Наука, 2006. – 490 с.

Цитотоксичность новых синтетических производных бексаротена для 2D и 3D культур глиом

Шамишварова М.Г.¹, Ашба А.М.¹, Акимов М.Г.¹

¹Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова Российской академии наук

Глиомы на сегодняшний день являются неизлечимыми опухолями головного мозга. Стратегия лечения комбинирует хирургическое удаление опухоли, радио- и химиотерапию, однако медиана выживаемости пациентов составляет лишь 14,6 месяцев [1]. При этом хирургическое вмешательство характеризуется высоким риском развития неврологических нарушений, а глиомы высокой степени злокачественности устойчивы к радиотерапии. В связи с этим ведутся активные поиски новых ключевых препаратов для химиотерапии.

В данной работе изучалось цитотоксическое действие на клетки глиом нескольких производных бексаротена (Vxr) – препарата, обладающего цитотоксическим эффектом на клетки кожной Т-клеточной лимфомы. Рецепторы на бексаротен были обнаружены в головном мозге, однако данное вещество не обладает доказанной противоглиомной эффективностью. В качестве исследуемых веществ были взяты дофаминовое, нитроэтаноламиновое и динитроглицериновое производные бексаротена (Vxr-DA и Vxr-DNG соответственно). Их цитотоксический эффект сравнивали с эффектом на клетки глиом N-ацилдофаминов – N-арахидоноилдофамина (AA-DA) и N-докозагексаеноилдофамина (DHA-DA). Ранее в лаборатории оксипиринов ИБХ РАН было показано, что N-ацилдофамины являются индукторами апоптоза для многих клеточных линий.

Эксперименты проводились на клеточных линиях глиом C6, Umg-78 in vitro в двух вариантах – на монослое клеток и на сфероидных клеточных структурах, имитирующих формирование раковой опухоли в организме. Для стимулирования клеток к образованию сфероидов клетки в течение 72 часов инкубировали с 25 мкМ пептида cyclo-RGDfK(TPP). Для изучения цитотоксического эффекта веществ на нормальных клетках организма эксперименты были повторены на линии фибробластов человека BJ-5tm.

В результате экспериментов были получены значения полумлетальных доз (LD₅₀) исследуемых веществ, которые указаны в Таблице 1. Были проведено сравнение соответствующих значений для монослоя клеток и клеточных сфероидов, а также значений LD₅₀ для клеток глиом и BJ-5tm. Было показано, что LD₅₀ в экспериментах на сфероидах превышают значения LD₅₀ для монослоя клеток: для C6 в 1,2 – 6,6 раз и в 1,1 – 3,85 раз для клеток Umg-78. Данные позволяют предположить, что эксперименты на сфероидах более приближены к экспериментам in vivo, что делает целесообразным дальнейший

ь Œ

Для выявления наиболее безопасного агента для химиотерапии было проведено сравнение LD₅₀ веществ для линий глиом и фибробластов человека. Было обнаружено, что LD₅₀ для глиом наиболее превышает LD₅₀ для фибробластов у вещества Vxr-NEA – в 1,9 раз (C6), в 1,4 раз (Umg-78). Как наименее безопасный агент предварительно был выявлен DHA-DA с LD₅₀ = 43,11±4 мкМ для Umg-78 при аналогичном значении для BJ-5tm, равном 46,92±3 мкМ.

Для выявления типа клеточной гибели, опосредованной исследуемыми веществами, были проведены эксперименты по измерению активности каспаз. При инкубации клеток с производными бексаротена повышалась активность каспаз 3 и 9, однако каспаза 8 оказалась не активна. Добавление панкаспазного ингибитора к клеткам на фоне инкубации с производными бексаротена повышало процент выживаемости клеток. Данные результаты позволили предположить, что гибель клеток глиомы C6 развивается по апоптотическому пути, что было подтверждено детектированием экспонирования фосфатидилсерина на поверхность клеточных мембран.

Таблица 1. Значения LD₅₀ для Vxr, Vxr-NEA, Vxr-DA, Vxr-DNG, AA-DA, DHA-DA, мкМ; * - статистически достоверное отличие LD₅₀ Vxr от LD₅₀ исследуемых веществ

	Vxr	Vxr-NEA	Vxr-DA	Vxr-DNG	AA-DA	DHA-DA
C6 (монослой)	121,9±2,0	31,41±1,0*	23,36±1,0*	>100	39,07±2,0*	3,315±1,0*
C6 (сфероиды)	147,7±3,0	50,65±2,0*	40,28±2,0*	>100	58,32±1,0*	21,80±2,0*
BJ-5tm	184,1±2,0	95,79±4,0*	71,09±3,0*	>100	75,89±1,0*	46,92±3,0*
Umg-78 (монослой)	141,0±3,0	59,13±2,0*	42,18±1,5*	>100	49,22±2,0*	11,19±1,0*
Umg-78 (сфероиды)	150,2±1,0	70,02±3,0*	58,83±2,0*	>100	68,33±3,0*	43,11±4,0*

Список литературы

1. Thomas R. P., Recht L., Nagpal S., Clinical pharmacology: advances and applications (2013), Т. 5., С. 1.
2. Akimov M. G., Ashba A.M., Gretskeya N.M., Bezuglov V.V., Doklady Biochemistry and Biophysics (2017), Т. 474 №. 1, С. 155.

Высоконаполненные биокomпозиты на основе этиленвинилацетата и целлюлозных наполнителей

Шеленков П.Г.¹, Пантюхов П.В.^{1, 2}, Попов А.А.^{1, 2},

¹ ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук

² ФГБОУ ВО «Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова»

На сегодняшний день в мире существует острая экологическая проблема, связанная с утилизацией полимерных отходов. Данную проблему принято решать тремя способами, первый – вторичная переработка полимерных отходов (рециклинг), второй – сжигание отходов на специальных станциях, третий способ – создание биоразлагаемых полимерных материалов. В свою очередь, биоразлагаемые полимерные материалы можно разделить на две категории: синтезированные биопластики (полилактид, поликапролактон, полигидроксибутират и т.д.) и композиционные материалы на основе синтетических полимеров с природными наполнителями.

Вопрос создания биоразлагаемых полимерных композиций достаточно глубоко изучен, в последнее время вышло большое количество публикаций, посвященных разработке и совершенствованию биокomпозитов[1-2]. Однако мало изучен вопрос создания высоконаполненных композиций, так называемых суперконцентратов, придающих биоразлагаемые свойства синтетическим полимерам. На сегодняшний день наиболее широко распространены суперконцентраты красителей – мастербатчи. Также изготавливают суперконцентраты оксоразлагающих добавок, УФ-стабилизаторов, антистатиков, антиоксидантов, ароматизаторов и др. Актуальным является вопрос создания суперконцентратов биоразлагаемых композиций на основе синтетических полимеров и биоразлагаемых наполнителей.

Подобный суперконцентрат описан в статье [3], он состоит из крахмала и линейного полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) в соотношении 45/55. Данный суперконцентрат затем смешивали с ПЭНП в соотношениях: 100/0, 80/20, 70/30, 60/40. В другой публикации [4], изучали композиции на основе сополимера этилена со стеном двумя наполнителями – древесной мукой и стеблями масличного льна. В данной работе были получены композиции с содержанием наполнителя 30, 40, 50, 60, 70 мас. %, композиции с содержанием наполнителя выше 50% можно отнести к суперконцентратам. В работе[5], был охарактеризован процесс биоразложения этих композиций. Однако вопрос взаимодействия данных суперконцентратов при смешении с традиционными синтетическими полимерами (ПЭНП, ПЭВП, ПП, ПЭТФ, ПС, ПВХ) остается неизученным.

В данной работе было изучено влияние химического состава и физических свойств матрицы на основе сополимера этилена с винилацетатом (СЭВА) в высоконаполненных композициях с древесной мукой и микрокристаллической целлюлозой, с наполнением 50; 60 и 70% по массе. Для изучения влияния состава полимерной матрицы на свойства высоконаполненной, биоразлагаемой композиции, были взяты несколько различных марок сополимера этилена с винилацетатом от компании LGChem, отличающиеся содержанием винилацетатных групп и показателем текучести расплава (ПТР). На предварительной стадии обора наполнителя были просеяны через сито с размером ячейки 100 мкм с помощью ситового анализатора MatestA059. Затем, с помощью обогреваемых смесительных валцов UBL-6175-BL были приготовлены композиции СЭВА + микрокристаллическая целлюлоза M101 (50%, 60,

70%) и СЭВА + древесная мука (50%, 60, 70%), с различными марками СЭВА. Температура валков составляла 130 и 150 гр. С. Затем, из полученных композиций с помощью пресса с блоком нагрева плит Биолент РПА-12 при температуре 140 гр. С и давлении 4 МПа были получены пленки толщиной 300 +/-20 мкм.

Были оценены реологические и механические свойства этих композиций. Для оценки реологии данных композиций был измерен их показатель текучести расплава (ПТР г/10мин), который определяли по ГОСТ 11645 на пластометре ИИРТ 5М.

Для оценки механических свойств данных суперконцентратов. использовалась универсальная испытательная машина (УИМ) марки GOT я мАт 3

Свойства композиционных материалов на основе полиэтилена и кератина

Смыковская Р.С., Кузнецова О.П., Прут Э.В

ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

Развитие современной техники требует новых конструкционных материалов, превосходящих по своим прочностным, упругим и другим свойствам традиционные. К числу наиболее интересных и перспективных относятся полимерные материалы, и в первую очередь наполненные.

Куриные перья, состоящие главным образом из кератина, являются перспективным белковым ресурсом, который можно рассматривать в качестве компонента для получения биокмполитов. Введение кератина в состав композиций приводит к уменьшению веса получаемых из них изделий. При этом увеличивается модуль упругости, поскольку по жесткости среди материалов биологического происхождения кератин уступает лишь хитину

Целью работы являлось получение и исследование свойств полимерных материалов на основе полиэтилена 5230 ELITETMG и кератина.

Для создания композиционных материалов в работе использовали кератин различной дисперсности и полиэтилен (ПЭ) марки ELITETM 5230G (Dow, USA) с плотностью $\rho = 0.916 \text{ г/см}^3$ и температурой плавления $T_{пл} = 122^\circ\text{C}$. Композиции ПЭ-кератин получали в смесителе закрытого типа («Брабендер», Германия) в течение 10 мин. при температуре 130°C и скорости вращения роторов 100 об/мин. Содержание кератина в композициях варьировали от 10 до 50 масс. %.

Анализ дисперсного состава кератина, определенный методами вибрационного просева и лазерной дифракции, показал, что распределение частиц по размерам имеет полимодальный характер и ассиметричную форму.

При исследовании механических свойств смесей ПЭ/кератин было установлено, что вид диаграмм напряжение σ – удлинение ϵ зависит от содержания кератина в композиции. При небольшом наполнении кривые деформации смесей практически не зависят от размера частиц кератина. С увеличением содержания наполнителя в смеси вид диаграмм σ – ϵ меняется. Так же установлено, что введение кератина в ПЭ приводит к росту модуля упругости композиций независимо от размера частиц наполнителя, однако предельная прочность и удлинение при разрыве снижаются. Кроме того, удлинение при разрыве зависит от дисперсности кератина.

При выборе оптимальных условий переработки наполненных композитов большое значение имеет их реологическое поведение. Реологические исследования композиций проводили на капиллярном вискозиметре ИИРТ-5 при 190°C в режиме постоянной нагрузки. Отношение длины капилляра к его диаметру $L/D = 16$. Для композиций разного состава были получены кривые течения, из которых рассчитывали зависимости эффективной сдвиговой вязкости η в диапазоне напряжений сдвига $\tau = 10^3$ – 10^5 Па. Установлено, что вязкость как ПЭ, так и смесей ПЭ/кератин линейно убывает с увеличением напряжения сдвига, что характерно для неньютоновского течения. Показано, что вязкость возрастает с увеличением содержания наполнителя и практически не зависит от дисперсности кератина (рис. 1).

Для исследования процессов биоразложения полимерных композиций в работе была определена стойкость смесей к воздействию плесневых грибов согласно ГОСТ 9.049-91.

Для композиций ПЭ/кератин грибостойкость зависит от соотношения компонентов. Увеличение содержания кератина в смеси приводит к более эффективной деградации материала. Имеет место глубокое прорастание гиф мицелия грибов в структуру полимера, которая заметно изменяется в ходе деградации.

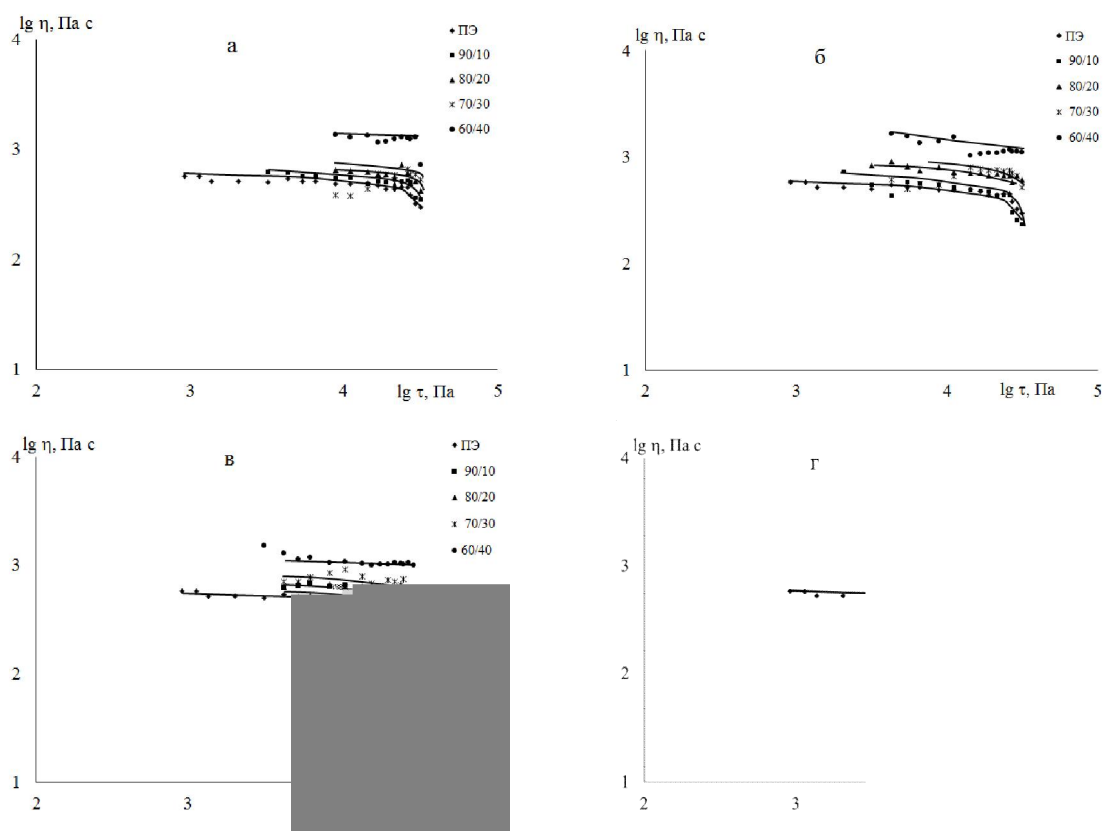


Рис. 1. Зависимости $\lg \eta$ от $\lg \tau$ композиций ПЭ/кератин, содержащих различные фракции кератина: не фракционированный (а); $0.01 < d < 0.315$ мм (б); $0.315 < d < 0.40$ мм (в); $0.40 < d < 0.63$ мм (г).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 14-13-00803.

Моделирование самоорганизации атомных цепочек на ступенчатых поверхностях

Сыромятников А. Г.^{1,2}, Клавсюк А. Л.¹, Салецкий А. М.¹

¹МГУ им. М. В. Ломоносова, Физический факультет

²ФГБУН Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук

В последнее время металлические атомные провода привлекают значительный интерес исследователей по всему миру. Это связано с тем, что свойства таких одномерных структур существенно отличаются от свойств тонких пленок и квантовых точек. Им присущи такие свойства, как квантованная проводимость, волны спиновой и зарядовой плотности, эффект гигантского магнетосопротивления. Контроль за ростом таких проводов даст возможность создания новых устройств с возможностью тонкой настройки их электронных и магнитных свойств.

До сегодняшнего дня считалось, что энергию связи в металлических атомных проводах возможно получить из распределения длин цепочек в рамках одномерной модели решеточного газа[1]. Другое заблуждение связано с точкой зрения, что квантовые эффекты, в частности Фриделевские осцилляции, могут влиять на процесс роста атомных проводов даже после следующего за фазой напыления отжига при температурах 400-600 K[2].

В литературе встречаются несколько типов экспериментальных распределений длин атомных цепочек на вицинальной поверхности: мономодальное[3]; с двумя пиками, при этом экспоненциально спадающее с ростом длины цепочки[1] и с несколькими пиками, которые как будто осциллируют[2].

Для моделирования процесса осаждения адатомов на вицинальную поверхность был использован кинетический метод Монте-Карло. Диффузионные барьеры были рассчитаны в рамках теории функционала электронной плотности.

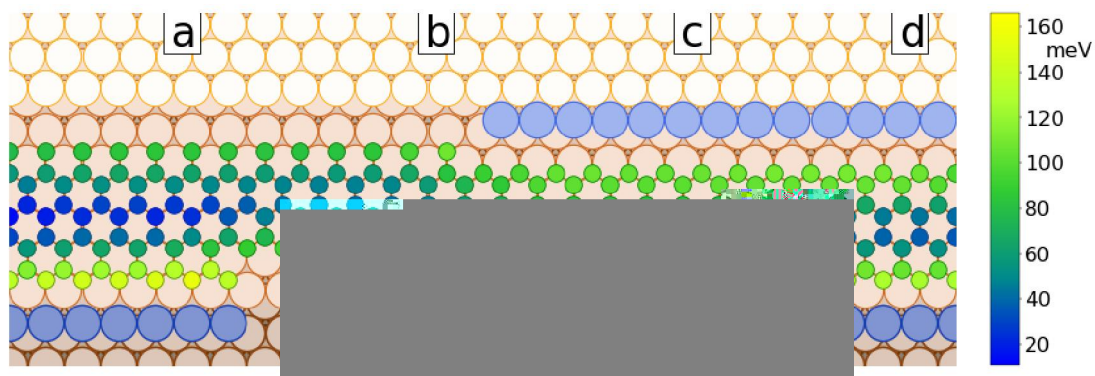


Рис. 1. Карта потенциальной энергии для адатома Co на поверхности Cu(775). (a) и (c) На поверхности присутствуют атомные цепочки кобальта на различных террасах. (b) Чистая поверхность. (d) Вицинальная поверхность декорирована цепочками Co.

Говоря о самообразовании атомных цепочек, необходимо понять, как адатомы подходят к краю ступени. Как известно[4], адатом испытывает отталкивание от края террасы. На рис. 1 изображена карта потенциальной энергии для адатома кобальта на поверхности Cu(775). Видно, что барьеры для прохода вниз и вверх сильно

различаются: 69 и 136 мэВ, соответственно. Такая разница связана с перераспределением заряда на краю ступени. При наличии провода, декорирующего край террасы, барьер увеличивается до 118 и 227 мэВ соответственно.

Для того, чтобы сравнить модель с экспериментом, были построены распределения длин цепочек при разных температурах, которое оказалось мономодальным[5]. С увеличением температуры пик смещается в область более длинных цепочек, а распределение становится все более размытым. Учет димеров в модели не увеличил число пиков.

После повторного анализа экспериментальных работ в модели была учтена неидеальность поверхности, что позволило получить бимодальное распределение, которое качественно хорошо повторяет экспериментальное. Высота второго пика зависит от различия между характерными ширинами террас. Более того, если характерных ширин три, то распределение становится трехпиковым.

В результате систематического исследования роста металлических нанопроводов на вицинальных поверхностях установлено, что энергия связи в атомной цепочке зависит от ее длины и не влияет на рост проводов ($T < 300\text{K}$). Показано, что кинетические параметры эксперимента, температура, поток и покрытие, а также диффузия димеров играют главную роль при формировании цепочек. Расчеты показали, что при наличии нескольких характерных ширин террас распределение становится многомодальным.

Список литературы

1. Zaki, N.; Potapenko, D.; Johnson, P. D.; Osgood, R. M. *Phys. Rev. B* (2009), *80*, 155419.
2. Mocking, T. F.; Bampoulis, P.; Oncel, N.; Poelsema, B.; Zandvliet, H. J. W. *Nature Communications* (2013), *4*, 2387.
3. Gambardella, P.; Brune, H.; Kern, K.; Marchenko, V. I. *Phys. Rev. B* (2006), *73*, 245425.
4. Syromyatnikov, A. G.; Klavsyuk, A. L.; Saletsky, A. M. *JETP Letters* (2014), *100*, 24–27.
5. Syromyatnikov, A. G.; Kabanov, N. S.; Saletsky, A. M.; Klavsyuk, A. L. *Journal of Experimental and Theoretical Physics* (2017), *124* (1), 139–142.

Биосовместимые трехмерные композиционные материалы на основе биополимеров и фосфатов кальция для тканевой инженерии

Тетерина А.Ю., Федотов А.Ю., Баринов С.М., Комлев В.С.

ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук

Целью настоящего исследования было получение и исследование трехмерных конструкций методом 3D – печати на основе биополимеров (альгинат натрия, желатин) и фосфатов кальция, предназначенных для замещения костно – хрящевых дефектов при реконструктивно – пластических операциях в травматологии, стоматологии и онкологии. В работе показана принципиальная возможность создания с использованием метода прототипирования биосовместимых функционально – ориентированных трехмерных конструкций с антибактериальной/противоопухолевой активностью и сохранением остеокондуктивных свойств.

Современные методы получения остеопластических материалов в значительной степени основаны на фундаментальных концепциях физиологии и структуре межклеточного вещества костной ткани, состоящей из коллагеновых фибрилл и биологического апатита. Среди полимеров, особый интерес представляют биосовместимые полисахариды – альгинат натрия и желатин [1,2], в качестве керамического наполнителя – керамика на основетрикальцийфосфата (ТКФ) и октакальцийфосфата (ОКФ), благодаря относительно высокой растворимости этих материалов в биологических жидкостях. Наиболее перспективным в этой области стоит обозначить ОКФ, который, являясь предшественником биологического апатита, способствует процессу биоминерализации появляющейся костной ткани [3,4].

Разработанная технология создания трехмерных композиционных материалов основана на технологии трехмерной печати, при которой биополимерный гидрогель низкой вязкости с керамическим наполнителем наносится через сопло или иглу одноразового шприца на охлаждаемую (от -55 до -85 °С) подложку. В процессе создания проведены исследования по получению композиционных материалов с антибактериальной \противоопухолевой активностью. Показана принципиальная возможность функционализации трехмерного продукта как в процессе печати, так и в последующей его постобработке. Изучено влияние состава композиционного материала на его структуру, пористость и механические свойства. Определение влияния на компонентный состав трехмерных образцов введения в гидрогель лекарственных препаратов определяли методом ИК-спектроскопии.

В ходе работ был разработан подход получения функционально-ориентированных материалов основанный на технологии трехмерной печати, при которой биополимерная композиция низкой вязкости («чернила») содержит лекарственный препарат. Для гидрогелевых материалов, установлено влияние соотношения альгинат натрия – лекарственные препараты, оказываемое на процесс печати. Изучены физико - химические характеристики композиций на основе альгината натрия, желатина и октакальциевого фосфата с различными концентрациями лекарственных препаратов.

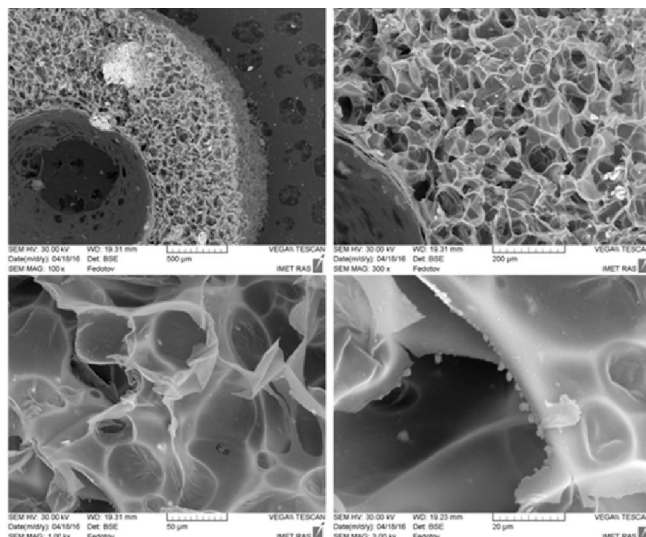


Рис. 1. Микрофотографии трёхмерных образцов, полученных методом трёхмерной печати на основе альгината натрия и ОКФ

Установлено, что при смешении компонентов системы остаются стабильными, а получаемые композиции можно отнести к низковязким. Введенные в них лекарственных препаратов не образуют осадков, что позволяет говорить о возможности создания гидрогелевых композиций для трехмерной печати указанной бicomпонентной системы. Изучена совместимость альгината натрия и лекарственных препаратов в одной композиции. Установлено влияние концентрации каждого компонента на свойства экспериментальных образцов трехмерного каркаса.

Работа выполнена благодаря финансовой поддержке гранта РФФИ 18-33-00955 мол_а.

Список литературы

1. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция // М: Наука – 2005.
2. V. S. Komlev, N. S. Sergeeva, A. Yu. Fedotov, I. K. Sviridova, V. A. Kirsanova, S. A. Akhmedova, A. Yu. Teterina, Yu. V. Zobkov, E. A. Kuvshinova, Ya. D. Shanskiy, and S. M. Barinov. Investigation of Physicochemical and Biological Properties of Composite Matrices in a Alginate–Calcium Phosphate System Intended for Use in Prototyping Technologies during Replacement of Bone // *Inorganic Materials: Applied Research*, 2016, Vol. 7, No. 4, pp. 630–634.
3. A. Yu. Fedotov, A. A. Egorov, Yu. V. Zobkov, A. V. Mironov, V. K. Popov, S. M. Barinov, V. S. Komlev 3D printing of mineral-polymer structures based on calcium phosphate and polysaccharides for tissue engineering // *Inorg. Mater. Appl. Res.*, 2016, Vol. 7, pp. 240.
4. Stoppato M., Vahabzadeh S., Bandyopadhyay A. Bone tissue engineering using 3D printing // *Bioactive and Compatible Polymers* – 2013 – 28 – C.16–32.

Образование нитрозильных комплексов железа при распаде нитробензоксадиазолов в присутствии восстановителей

Ткачев Н.А., Серезженков В.А.

ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

Монооксид азота (NO) наряду с другими малыми молекулами осуществляет передачу информационных сигналов в клетках и тканях организма. Данный мессенджер принимает участие в работе иммунной и нервной систем, его уровень непосредственно определяет тонус сосудов и течение многих патологических процессов в организме. Особые физико-химические свойства данной молекулы обуславливают способ ее транспортировки — в форме нитрозильных комплексов с гемовым железом, нитрозотиолов RS-NO, а также высоко- и низкомолекулярных моно- и динитрозильных комплексов с негемовым железом — МНКЖ и ДНКЖ — с тиолатными лигандами. В литературе за последними закрепилось название «комплексов 2.03». Несмотря на высокую химическую активность радикала NO, для образования нитрозотиолов требуются особые условия: низкие значения pH=3, присутствие кислорода. Альтернативными моделями синтеза нитрозотиолов предполагается как участие тиольных радикалов RS•, так и каталитическое влияние ДНКЖ в качестве доноров NO+, что было предложено А.Ф. Ваниным и сотр. [1] Наиболее биологически оправданной моделью транспорта NO, по-видимому, следует считать его перенос в форме нитрозильных комплексов железа с тиолами белков в качестве лигандов. Помимо транспортной функции, ДНКЖ модулируют активность ряда белков. Кроме ДНКЖ, в последнее время на роль переносчиков NO предлагаются димерные или биядерные комплексы. Согласно Nickok et al. [2], концентрация ДНКЖ в клетке на порядок превышает концентрацию нитрозотиолов.

Производные нитробензоксадиазолов обладают широким спектром биологической активности, обусловленной их NO-донорными свойствами: антибактериальной, фунгицидной, альгицидной, а также сосудорасширяющей и антиагрегирующей. Используя теоретические модели, Kletskii et al. [3], 2017 проанализировали механизмы тиол-индуцируемой трансформации фуроксанов с образованием NO и предположили, что образование NO связано с атакой радикалом HS• атома углерода, входящего в оксадиазольный цикл. В работе Серезженков и сотр. [4], 2017 показано образование нитрозильных комплексов железа в присутствии цистеина, а также аниона HS⁻, что является важным фактом для понимания биологической активности этого класса соединений. M. Shipton et al. [5], M. Feelisch et al. [6], 1992 привели доказательства образования нитрозотиолов из бензофуроксанов в опытах in vitro с тиолами (глутатионом, цистеином, ацетилцистеином), однако до недавнего времени нитрозильные комплексы не были обнаружены. Нам представляется принципиально важным показать образование нитрозильных комплексов в случае введения нитробензоксадиазолов в организм животного.

В проведенном исследовании нами показано образование оксимов из трех нитробензоксадиазолов: 7-(1-метил-1Н-пиррол-3-ил)-4,6-динитро-2,1,3-бензоксадиазол-1-оксида, 7-метил-5-нитро-4-(2,4,6-триметоксифенил)-6,7,8-дигидро-5aH-[1,2,5]-оксадиазоло-[3,4-e]-изоиндол-3-оксида и N,N-диметил-4-(7-метил-5-нитро-7,8-дигидро-6H-[1,2,5]-оксадиазоло-[3,4-e]-изоиндол-4-ил) анилина (см. рис. 1) в присутствии восстановителей: цистеина, глутатиона, ацетилцистеина, альбумина, аскорбата, тиосульфата, боргидрида, дитиотриэтола, диэтилдитиокарбамата (ДЭТК) и N-метил-

D,L-глюкамин-дитиокарбамата (МГД) *in vitro*. Образующийся при распаде соответствующих оксимов NO образует МНКЖ и ДНКЖ с тиолатными лигандами. Также, при метаболизировании этих нитробензоксидиазолов в органах и тканях бодрствующей мыши — в печени, кишечнике и в крови — обнаружены комплексы гемоглобина с NO, МНКЖ с ДЭТК и ДНКЖ с эндогенными тиолатными лигандами.

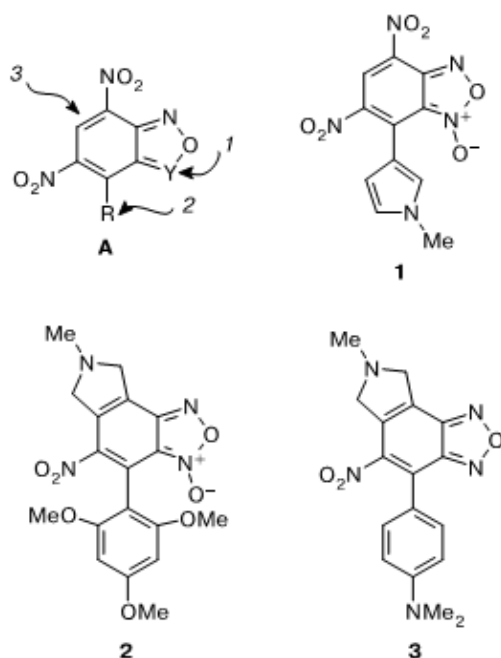


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых нитробензоксидиазолов.

Список литературы

1. Vanin A.F., Nitric Oxide Biol. Chem. (2009), 21, 1
2. Hickok J.R., Sahni S., Shen H., Arvind A., Antoniou C., Fung L.W., Thomas D.D., Free Radic Biol Med. (2011), 51(8), 1558
3. Kletskii M.E., Burov O.N., Fedik N.S., Kurbatov S.V., Nitric Oxide. (2017), 62, 44
4. Serezhenkov V.A., Tkachev N.A., Semenyuk Yu.P., Kurbatov S.V., Kharchenko E.Yu., Chistyakov V.A., Russian Chemical Bulletin, International Edition, (2017), 66(1), 1
5. Shipton M., Brocklehurst K., Biochem J. (1977), 167(3), 799
6. Feelisch M., Schönafinger K., Noack E., Biochem Pharmacol. (1992), 44(6), 1149

Одномерные КПЗ флуктуации в простом двумерном процессе с ограничениями

Валов А.Ф.

ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

Известно много примеров одномерных стохастических процессов с корреляциями, среднеквадратичное отклонение которых характеризуется показателем степени $\nu=1/3$, в отличие от процессов с показателем степени $\nu=1/2$, типичным для распределения независимых случайных величин. К таким процессам относятся, например, модели баллистической агрегации [1], модели трафика типа полностью ассиметричного процесса с исключениями (the totally asymmetric simple exclusion process, TASEP) [2], модель “направленных полимеров” в случайных средах [3]. Поведение приведенных выше моделей описывается известным уравнением Кардара-Паризи-Занга (КПЗ) [4]. В данной работе показывается, что одномерный скейлинг КПЗ с показателем степени $\nu=1/3$ может появляться в моделях простого двумерного блуждания с ограничениями.

Рассмотрим двумерное случайное блуждание, которое начинается в точке **A**, заканчивается в точке **B** и не попадает в область, ограниченную полукругом или равнобедренным треугольником (см **Рис. 1**). Нас будут интересовать только те траектории, которые натянуты на поверхность фигуры. Физически это означает, что длина N интересующих нас траекторий удовлетворяет соотношению $N=cR$, где R характерный размер области ограничения. Нас будет интересовать, как зависят средние отклонения таких траекторий от величины R в вершинной точке полукруга и треугольника.

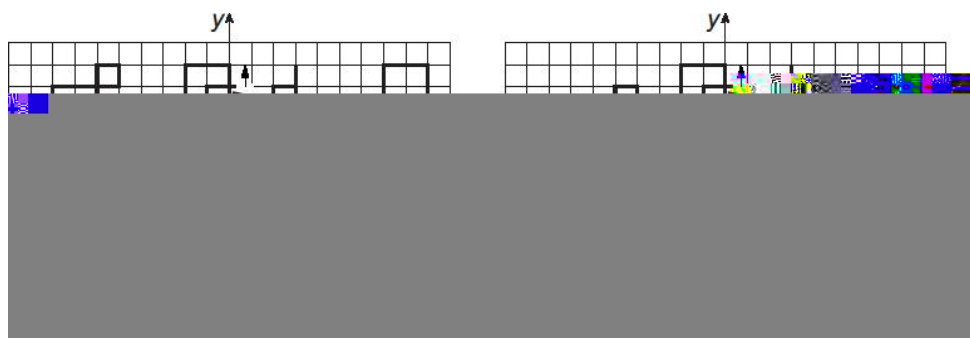


Рис. 1. Двумерное случайное блуждание над (а) полукругом радиуса R и (б) треугольников с основанием $2R$

Решение данной задачи строится по схеме, идея которой ранее обсуждалась в [5]. Исследуется двумерное уравнение диффузии, которое в случае блуждания над полукругом конформно отображается в горизонтальную полосу. Далее с помощью метода разделения переменных и разложения по малому параметру строятся функции распределения и вычисляются средние отклонения от ограничивающей поверхности. Нами показано аналитически и численно, что среднее отклонение $\bar{r}$ траектории от поверхности полукруга демонстрирует КПЗ-скейлинг $\bar{r} \sim R^{1/3}$, в то время как для треугольной области $\bar{r} \sim \text{const}$.

В развитие этой задачи, было также рассмотрено двумерное случайное блуждание со сносом при тех же ограничениях (**Рис. 2**). Средние отклонения траектории от вершинной точки полукруга и треугольника исследовались численно, и показано, что в случае с полукругом $\bar{r} \sim R^{1/3}$, а в случае треугольной области $\bar{r} \sim \text{const}$. Роль топологических ограничений остается доминирующей и в режиме сноса.

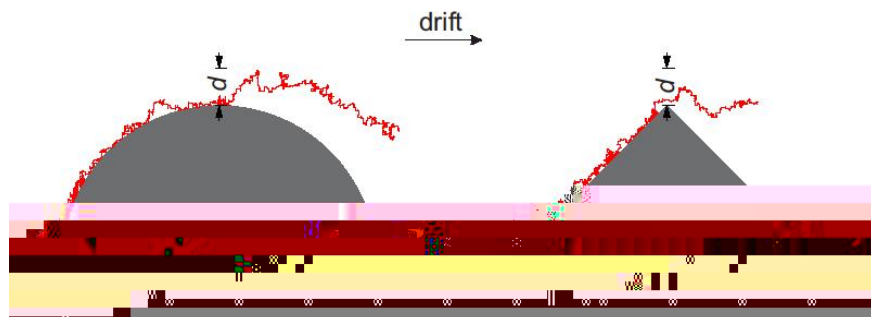


Рис. 2. Двумерное случайное блуждание со сносом над (а) полукругом радиуса **R** и (b) треугольником с основанием **2R**

Таким образом, показано, что двумерные процессы, введенные топологическими ограничениями в атипичный флуктуационный режим, проявляют одномерный скейлинг КПЗ, типичный для систем с пространственными корреляциями. Данные результаты демонстрируют, что в диффузионном перемешивании в приграничном слое геометрия стенки может играть важную роль.

Автор благодарен С.К. Нечаеву за постановку задачи и содержательные обсуждения, а также В.А. Аветисову за ценные замечания. Работа частично выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (Тема 0082-2014 0001, № АААА-А17-117040610310-6).

Список литературы

1. Eytan Katzav and Moshe Schwartz, What is the connection between ballistic deposition and the Kardar-Parisi-Zhang equation? Phys. Rev. E 70, 061608 (2004)
2. J.G. Brankov, N.C. Pesheva, N.Zh. Bunzarova, One-Dimensional Traffic Flow Models: Theory and Computer Simulations, arXiv:0803.2625 (2008)
3. Vic. Dotsenko, Zero temperature limit for (1+1) directed polymers with correlated random potential, J. Stat. Mech, 2016, 123304 (2016)
4. Kardar; Parisi; Zhang, Dynamic Scaling of Growing Interfaces. Physical Review Letters. 56 (9): 889–892 (1986)
5. Nechaev S. (2017) Concepts of polymer statistical topology. In: Bhattacharjee S., Mj M., Bandyopadhyay A. (eds) Topology and Condensed Matter Physics. Texts and Readings in Physical Sciences, vol 19. Springer, Singapore

Антимикотическая активность потенциального лекарственного средства на основе нового производного тиазолидин-2,4-диона

Веденкин А.С.

ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

Проблема химиотерапии заболеваний, вызванных патогенными грибами, до сих пор не решена. Трудности лечения поверхностных и глубоких микозов определяются особенностями биологии возбудителей, иммунным статусом пациентов, характером и расположением патологического процесса. Для лечения тяжелых, хронических форм микозов требуются различные фунгицидные лекарственные средства (ЛС) местного и системного действия. Развитие резистентности грибов к известным препаратам подталкивает исследователей к изучению новых веществ.

В ходе экспериментов были получены результаты по специфической антимикотической активности потенциального лекарственного средства на основе нового производного тиазолидин-2,4-диона, 3% геля *in vitro* и *in vivo*. Установлен молекулярный механизм действия субстанции, а также изучена фармакокинетика ЛС.

Изучена острая токсичность ЛС на двух видах лабораторных животных: белых аутбредных мышей обоего пола и белых аутбредных крыс обоего пола. ЛС применяли наружно, в качестве дополнительного пути введения препарата использовали внутрижелудочный способ. ЛД₅₀ при наружном нанесении у крыс выявить не удалось, гель оказался не токсичным, вызывая лишь небольшую одышку после 6-ти кратного применения. ЛД₅₀ при внутрижелудочном введении представлены в таблице 1. Исходя из градации токсичности химических соединений по классификации Hodge и Sterner, исследуемое лекарственное средство можно отнести к IV классу «Мало токсичных» лекарственных препаратов.

Таблица 1. ЛД₅₀ экспериментального препарата при внутрижелудочном введении

Вид животных, способ введения	Самцы	Самки
Мыши, внутрижелудочно	1,42 ± 0,07 г/кг	1,54 ± 0,09 г/кг
Крысы, внутрижелудочно	0,90 ± 0,08 г/кг	0,85 ± 0,08 г/кг

Полученные данные дают основания для дальнейших исследований и, в перспективе для создания нового конкурентоспособного малотоксичного противогрибкового препарата.

Протективные свойства азотнокислого лантана по отношению к бактериям *Shigella flexneri* и *Klebsiella pneumoniae*

Втюрина Д.Н., Веденкин А.С., Литвин А.А., Стовбун С.В.

ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

Решение проблемы антибиотикорезистентности, как следствия эволюционных процессов, связанных, в том числе с горизонтальным переносом генов является одной из важнейших проблем фармакологии. В настоящей работе на примере инфекций, моделирующих внутрибольничную пневмонию (бактерия *Klebsiella pneumoniae*) и инфекции характерной для ЧС ситуаций (вирулентный штамм *Shigella flexneri*), показаны зависимые от дозы протективные свойства раствора и геля, содержащего азотнокислый лантан.

В работе использованы беспородные мыши и мыши линии DBA. Животным внутрибрюшинно вводили раствор азотнокислого лантана в дозах, отличающихся друг от друга на порядок от 3мкг/0.2 мл до 3000 мкг/0.2 мл на мышь перед заражением *Shigella flexneri* 2a. При исследовании протективных свойств геля на основе азотнокислого лантана его наносили на раневую поверхность мышей по 0.5 мл двукратно. Затем животным вводили внутрибрюшинно бактерии *Shigella flexneri* 2a 516, бактерии *Klebsiella pneumoniae* - внутривенно. Азотнокислый лантан малотоксичен, что соответствует общепринятой концепции безопасности лекарственных средств.

Биофизический механизм действия $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ связан с нарушением комплиментарности, при взаимодействии реакционного сайта бактерии с клеткой при замещении кальция на лантан.

Наночастицы меди на поверхности графита

Зубкова Е.И., Кирсанкин А.А.

ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

Методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии изучены морфология и электронная структура наночастиц меди, синтезированных на поверхности высокоориентированного пиролитического графита методом пропитки раствором прекурсора.

Наночастицы меди на сегодняшний день считаются одними из самых перспективных с точки зрения их практического применения в катализе, нанoeлектронике и медицине. В связи с этим особенно актуально стоит задача синтеза наночастиц меди с заданными свойствами – размерами, формой и химическим составом.

Наночастицы меди были синтезированы методом пропитки. В качестве прекурсора использовался водный раствор нитрата меди(II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ концентрацией 10^{-5} мг/л. Раствор прекурсора наносился на очищенную поверхность графита. После высыхания раствора образец помещался в камеру сканирующего туннельного микроскопа, где прокаливался при давлении 10^{-8} Торр и температуре 500 К в течение 40 ч. При прокаливании раствор прекурсора разлагается с образованием оксида меди(II) и газообразных оксида азота(IV) и кислорода, которые откачиваются из камеры.

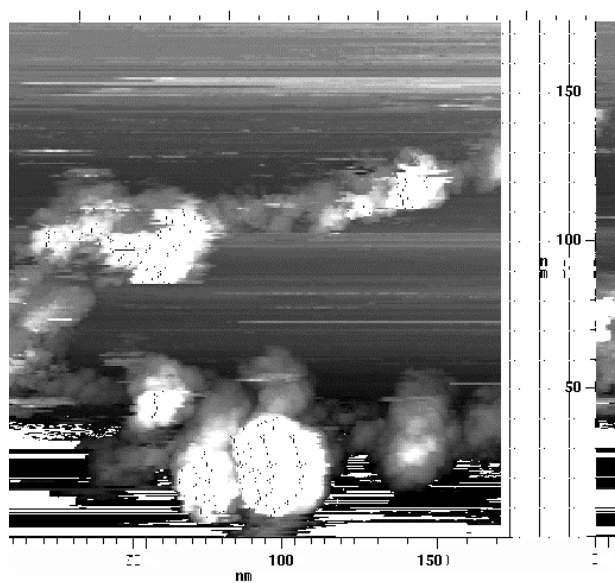


Рис. 1. Изображение агломератов наночастиц меди на поверхности графита.

С помощью сканирующего туннельного микроскопа были получены топографические изображения наночастиц на поверхности графита. Например, на рисунке 1 изображены отдельные агломераты наночастиц меди на поверхности графита.

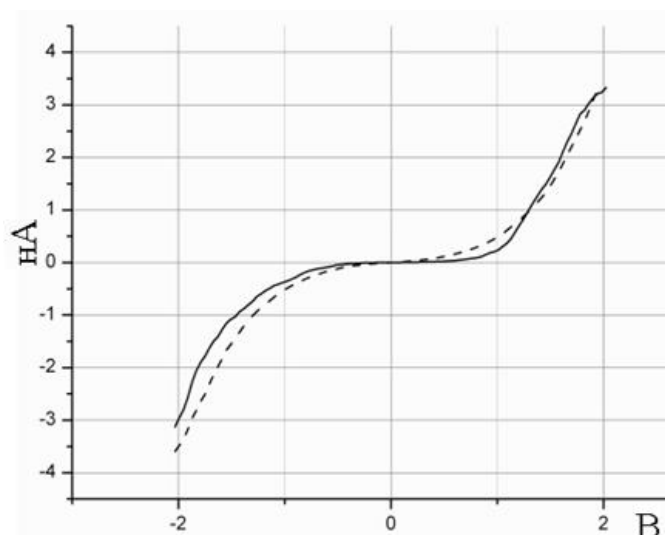


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика синтезированных наночастиц меди в сравнении с вольт-амперной характеристикой чистого графита

На рисунке 2 представлены результаты спектроскопических измерений, выполненных с помощью сканирующего туннельного микроскопа. На графике пунктирной кривой обозначена усреднённая вольт-амперная зависимость, измеренная в области графита без наночастиц, сплошной и штрихпунктирной кривой – усреднённые вольт-амперные характеристики, измеренные на различных наночастицах. Вольт-амперная зависимости, измеренные на наночастицах, существенно различаются своей формой: 1,3 В и соответствуют полупроводниковому контакту. Часть кривых такого участка не имеет и более похожа на кривые, соответствующие чистому графиту. Согласно литературным данным массивный оксид меди(II) является полупроводником р-типа с шириной запрещённой зоны 1,7 эВ. Таким образом, было показано, что методом пропитки можно синтезировать наночастицы оксида меди(II).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №16-03-00045.

