

VII НАУЧНАЯ МОЛОДЕЖНАЯ ШКОЛА-КОНФЕРЕНЦИЯ

ХИМИЯ, ФИЗИКА, БИОЛОГИЯ:
ПУТИ ИНТЕГРАЦИИ

Сборник тезисов докладов

УДК 50(063)

ББК 2я431

ISBN 978-5-4465-2261-3

Сборник тезисов докладов VII научной молодежной школы-конференции «Химия, физика, биология: пути интеграции». 17-19 апреля 2019 года. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ИХФ РАН), Москва, Россия.

ISBN 978-5-4465-2261-3

© СМУ ИХФ РАН, 2019.



VII 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 и другими научно-исследовательскими организациями России и стран СНГ.

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

В 2019 году основу научной программы составили устные доклады молодых ученых, аспирантов и студентов по следующим направлениям:

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

Второй год подряд заседания конференции открываются пленарными докладами успешных молодых ученых, среди которых присутствуют молодые доктора наук и руководители научных подразделений. Пленарные докладчики этого года:

1. Евгений Георгиевич Максимов, к.б.н., старший научный сотрудник на кафедре биофизики МГУ им. М.В. Ломоносова, член Координационного совета по делам молодежи в научной и образовательной сферах при Совете при Президенте РФ по науке и образованию.

2. Павел Анатольевич Никульшин, д.х.н., заместитель генерального директора по науке АО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти».

3. Юрий Иродионович Костюкевич, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник Сколковского Института Науки и Технологий (Skoltech).

4. Денис Александрович Чусов, к.х.н., руководитель группы эффективного катализа Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

5. Игорь Владимирович Седов, к.х.н., заведующий химико-технологическим отделом Института проблем химической физики РАН (ИПХФ РАН).

6. Дмитрий Александрович Агарков, к.ф.-м.н., заведующий лабораторией топливных элементов МФТИ, с.н.с. ИФТТ РАН

7. Владимир Александрович Нелюб, к.т.н., директор научно-образовательного центра «Композиты России»

Конференция проводилась в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук (ИХФ РАН), 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д.4.

Применение наноструктурированных кремниевых материалов в биосенсорах

Агафилушкина С.Н, Осминкина Л.А.

МГУ имени М.В. Ломоносова, Физический факультет, Москва, Россия

Эффект гигантского комбинационного рассеяния света (Surface enhanced Raman scattering, SERS) с использованием плазмонных поверхностей обладает большим потенциалом для идентификации различных микробиологических объектов.

Подложки пористого кремния (PSi) получены электрохимическим травлением пластин монокристаллического кремния. Использовались слои PSi с тремя типами пористости (Рис. 1). SERS на поверхностях Au/PSi исследовался с помощью рамановского микроскопа и 4-меркаптопиридина (4-MPy) в качестве молекулы анализита. Три разных участка были измерены на каждом образце. Вибрационные моды при 1007, 1095, 1213, 1580 и 1609 см^{-1} являются типичными («отпечатками пальца») для молекулы 4-MPy (Рис. 2).

Таким образом, в работе впервые были получены новые композитные наноматериалы Au/PSi и продемонстрирована возможность их использования в качестве SERS - активных подложек для анализа биологических молекул.

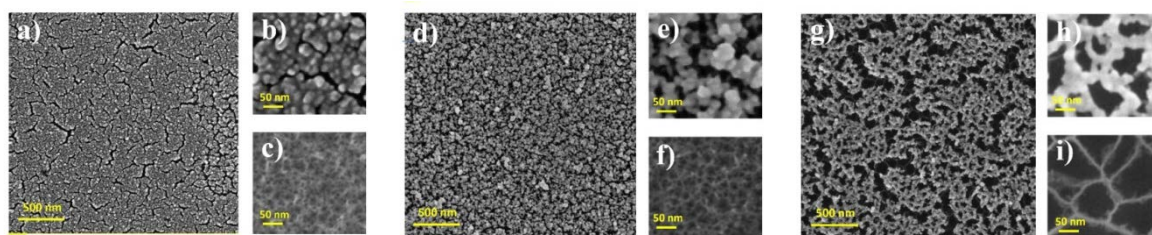


Рис. 1. СЭМ подложек PSi с различными размерами пор с использованием AuNP и без них.

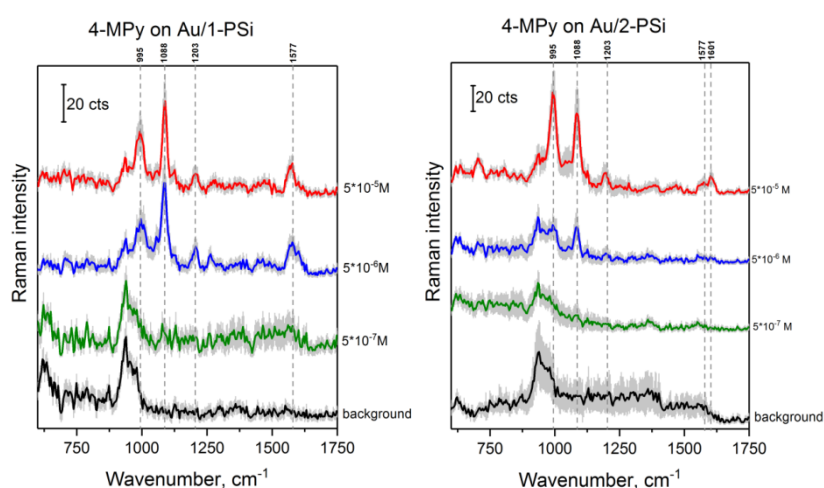


Рис. 2. SERS спектры разных концентраций 4-MPy (от 10^{-5} моль до 10^{-7} моль) на подложках Au/1- PSi (слева) и Au/2- PSi (справа).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 17-12-01386.

Получение и исследование структуры и свойств композиций полиэтилен–полилактид

Алексанян К.В., Роговина С.З., Прут Э.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

Уровень загрязнения окружающей среды материалами из синтетических полимеров постоянно возрастает, что стимулирует поиск новых подходов к созданию биоразлагаемых материалов. В настоящее время одним из перспективных работ в этом направлении является создание материалов на основе синтетических и природных полимеров, обладающих хорошими механическими свойствами и одновременно биоразлагаемостью. В данной работе в роторном диспергаторе, в котором реализуется принцип совместного воздействия на материал повышенных температур и сдвиговых деформаций, получены в виде гомогенных порошков биоразлагаемые композиции крупнотоннажного синтетического полимера полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и полилактида, получаемого из мономера природного происхождения – молочной кислоты. Результаты фракционного анализа показали, что рост содержания полилактида ведет к образованию более мелкодисперсного порошка. Согласно результатам механических испытаний, добавление более жесткого полилактида к ПЭНП приводит к росту модуля упругости E и предела прочности σ_p . С использованием методов ДСК и ТГА были изучены теплофизические свойства полученных композиций. Анализ данных показал, что ПЭНП и полилактид практически не совмещаются, о чем свидетельствует характер кривых плавления и кристаллизации этих полимеров.

Структура полученных композиций была исследована с использованием метода рентгеноструктурного анализа. Показано, что с увеличением содержания ПЭНП происходит уменьшение степени кристалличности смеси. Это может быть объяснено более низкой температурой кристаллизации ПЭНП по сравнению с полилактидом, что приводит к увеличению вязкости системы и, следовательно, к уменьшению сегментальной подвижности молекул полилактида и, как результат, снижению скорости кристаллизации.

Результаты исследования испытаний на грибостойкость позволили установить, что наиболее интенсивный рост грибов отмечен для композиций с меньшей концентрацией полилактида. Эти данные коррелируют с результатами полученными методом СЭМ, согласно которым композиции с 30 мас. % полилактида имеет более рыхлую структуру, нежели система с 50 мас. % содержанием. Впервые с помощью метода ГПХ были исследованы композиции ПЭНП–полилактид до и после выдерживания в почве. Показано, что экспонирование в почве привело к деполимеризации полилактида, сопровождающееся снижением содержания высокомолекулярной фракции для всех композиций и увеличением содержания мономерной фракции. Таким образом, биодеструкция полилактида способствует разрушению композиционной пленки, что, в свою очередь, инициирует последующую деструкцию ПЭНП. Полученные композиции могут найти широкое практическое применение.

Работа выполнена в рамках Государственного задания, № гос. регистрации: АААА-А17-117040610309-0.

Зависимость роста клеток на пленках пористого кремния от химического состава их поверхности

*Алексеева Е.А.¹, Божьев И.В.¹, Шемухин А.А.¹,
Осминкина Л.А.¹, Кудрявцев А.А.²*

¹ Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
физический факультет, Москва, Россия

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теоретической
и экспериментальной биофизики Российской академии наук, Пущино, Россия

Для создания биосенсоров на основе кремниевых наноструктур важным является изучение их свойств цитотоксичности.

В работе были получены образцы в виде пленок пористого (ПК) с помощью метода электрохимического травления пластин кристаллического кремния (с-Si) [1]. Типичный вид полученной пленки мезопористого кремния представлен на рис.1(а).

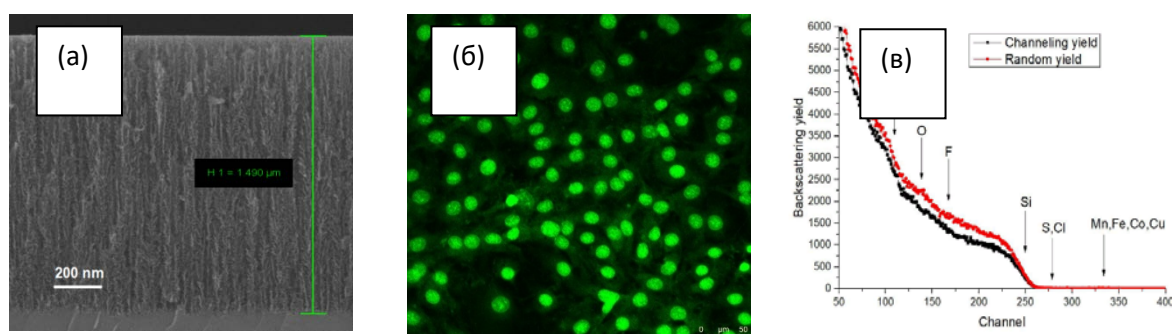


Рис. 1 (а) Пленка мезопористого кремния в СЭМ, вид сбоку, (б) Клетки 3Т3НИН, выращенные на поверхности ПК после автоклавирования, (в) Результаты резерфордовского обратного рассеяния.

Элементный состав пленок ПК, оценивался с помощью спектроскопии резерфордовского обратного рассеяния. На поверхности свежеприготовленных пленок присутствовали атомы Si, O и F. (рис.1 (в)). Показано, что после обработки ПК автоклавированием, атомы F полностью удалялись с поверхности образцов.

Биологические опыты по изучению цитотоксических свойств образцов пленок ПК с высеванием на поверхность клеток фибробластов мыши 3Т3 НИН (рис.1 (б)) показали, что на поверхности необработанных пластин наблюдались одиночные клеточные ядра с измененной морфологией, что говорило о сильной токсичности пластин ПК, ингибирующей рост клеток и вызывающей их гибель. Однако токсичность полностью нивелировалась после автоклавирования. Оценку количества клеток проводили, наблюдая флуоресценцию клеточных ядер с помощью конфокального микроскопа Leica (Германия), (объектив X10, возбуждение 488 нм, эмиссия 520 нм).

Согласно полученным данным можно сделать вывод, что исходно присутствующие на поверхности пластин ПК атомы F, токсичные для клеток, могут быть удалены в процессе автоклавирования. Представленные результаты могут быть использованы в дальнейшем для создания биосенсоров на основе ПК.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 17-12-01386.

Список литературы

1. Gongalsky M.B., Koval A.A., Schevchenko S.N., Tamarov K.P., Osminkina L.A. Double Etched Porous Silicon Films for Improved Optical Sensing of Bacteria. Journal of The Electrochemical Society, 164 (12) B581-B584 (2017) DOI: 10.1149/2.1821712jes

2D углеродные наноматериалы: DFT моделирование физической адсорбции водорода

Аникина Е.В., Бескачко В.П.

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

Благодаря своей высокой удельной поверхности и легкости, 2D наноструктуры на основе углерода (в частности, недавно синтезированный енин (CEY) [1]) привлекают все больше внимания исследователей перспективных материалов для водородных хранилищ. Но существует проблема, заключающаяся в слишком слабой связи молекул водорода с такими структурами, которую можно решить, создав активные центры сорбции [2]. В настоящей работе методами первопринципного моделирования были исследована адсорбция водорода на енине, легированном атомом натрия (CEY@Na).

Для численных экспериментов в пакете SIESTA использовались два приближения для обменно-корреляционного потенциала (GGA и LDA), чтобы оценить вклад ван-дер-ваальсова взаимодействия в энергию адсорбции водорода снизу и сверху. Сначала были получены оптимальные размеры элементарной ячейки CEY, затем была определена наиболее устойчивая позиция атома Na (рис. 1). Энергия связи адатома с углеродной структурой больше энергии когезии Na (в GGA $E_{\text{bind}} = 2,11$ эВ, $E_{\text{coh}} = 1,06$ эВ), что говорит об энергетической невыгодности образования кластеров. Адатом отдает почти весь свой валентный электрон енину (заряд атома Na по Милликену $+0,99e$). Оценка энергии адсорбции комплексом CEY@Na одной молекулы H_2 в GGA (LDA) дает 145 (288) мэВ. Однако для 4 молекул водорода средняя энергия адсорбции падает до 110 (232) мэВ/молекула в приближении GGA (LDA). Это говорит о том, один атом натрия увеличивает энергию адсорбции до интервала энергий 200-700 мэВ/ H_2 , пригодного для практических применений [3], только для небольшого числа молекул H_2 .

Таким образом, легирование CEY натрием позволит получить энергии адсорбции молекулярного водорода, необходимые для осуществления эффективных циклов сорбции/десорбции. Однако водородная емкость этой структуры (5,76 масс. % в случае CEY@Na+4 H_2) меньше предельных требований, выдвигаемых DOE для материалов водородных хранилищ [4].

Список литературы

1. Jia Z., Zuo Z., Yi Y., Liu H., Li D., Li. Y., Li Y. Nano Energy (2017), 33, 343
2. Li Q., Wang H., Sun T., Zhang L. Physical Chemistry Chemical Physics (2018), 20 (37), 24011
3. Xia Y., Yang Z., Zhu Y. Journal of Materials Chemistry A (2013), 1, 9365
4. <http://energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles/>

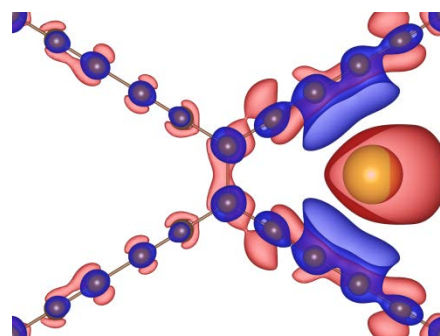


Рис. 1. Распределение электронной плотности комплекса CEY@Na (GGA). С – коричневые шары, Na – желтые. Красные области – недостаток электронной плотности, синие – избыток

Измерение сопротивления аэрогелей восстановленного оксида графена при сжатии

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

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

К современным функциональным материалам, используемым в микроэлектронике, предъявляется широкий спектр требований, включающий низкое сопротивление, термическую стабильность и воспроизводимость получаемых параметров. При создании ионисторов на основе материалов со структурой графена необходимо учитывать зависимость сопротивления материала от плотности, поскольку при сжатии этот параметр может уменьшиться на несколько порядков.

Целью данной работы является разработка методики контроля сопротивления графеновых аэрогелей в переменном объеме.

В качестве объекта исследования были выбраны образцы из восстановленного оксида графена цилиндрической формы (высота 15 мм, площадь основания 200 мм²), полученные с помощью лиофильной сушки по методике [1]. В качестве измерительной ячейки были использованы шприцы из полипропилена со вставками из сплава Вуда и контактами, позволившие проводить измерения в замкнутом объеме с контролируемыми параметрами.

В результате эксперимента было установлено, что сопротивление образцов может меняться с ~10 кОм до ~1 Ом. Поэтому одной из задач было конструирование прибора, позволяющего в автоматическом режиме регистрировать сопротивление образца с высокой скоростью в нескольких диапазонах измерения и выводящий информацию для последующей обработки. Такой прибор был собран и запрограммирован на базе контроллера Arduino. В качестве резисторов сравнения были выбраны резисторы с номиналами 1, 10, 100, 1 000, 10 000 и 100 000 Ом. Переключение между ними происходило с помощью магнитного реле в автоматическом режиме. Запись показаний производилась со скоростью 30-120 раз в минуту.

Было установлено, что для выбранных объектов зависимость сопротивления от сжатия состоит из нескольких участков. Данная зависимость была рассмотрена в рамках теории перколяции. Было показано, что данные аэрогели могут быть описаны как двухфазная система графен/воздух. Установлено, что макроскопические дефекты значительно влияют на вид зависимости. Для более сложных систем, таких как графен/полимер/воздух или графен/металл/воздух, необходимо детальное рассмотрение более сложных моделей, что планируется в дальнейшей работе.

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

Список литературы

1. M. V. Gudkov, A. Ya. Gorenberg, A. N. Shchegolikhin, D. P. Shashkin, V. P. Melnikov, Explosive Reduction of Graphite Oxide by Hydrazine Vapor at Room Temperature, Doklady Akademii Nauk, 2018, 478 (3), p. 298-301

Синтез и исследование свойств конъюгата цианинового красителя и порфирина

Брагина Н.А.¹, Жданова К.А.¹, Градова М.А.², Лобанов А.В.²,
Антипина А.Л.¹

¹МИРЭА-Российский Технологический Университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²ИХФ РАН, Москва, Россия

Использование порфиринов и их производных в медицине в качестве фотосенсибилизаторов (ФС) в фотодинамической терапии (ФДТ) рака представляет особый интерес, так как в настоящее время онкологические заболевания являются одной из главных причин смертности по всему миру [1]. В связи с этим в последние годы активно изучаются гибридные порфириновые системы, обладающие уникальными физическими, химическими и спектроскопическими свойствами [2]. Среди них особое место занимают конъюгаты тетрапиррольных и цианиновых красителей, поскольку данные соединения могут служить агентами для визуализации и терапии злокачественных опухолей головного мозга и других новообразований [3].

В работе был получен конъюгат Су5-карбоновой кислоты и мезо-арилзамещенного порфирина, а также были изучены спектральные, флуоресцентные свойства конъюгата, составляющих его отдельных компонентов в водно-органической системе и мицеллярных водных растворах различных ПАВ. Цитотоксичность исходных соединений и полученного конъюгата (МТТ-тест) проверяли на клеточной линии НЕК 293. Были определены пороговые концентрации, которые составили для исходного порфирина $0,14 \cdot 10^{-6}$ М, цианина $0,17 \cdot 10^{-6}$ М и конъюгата $0,12 \cdot 10^{-6}$ М.

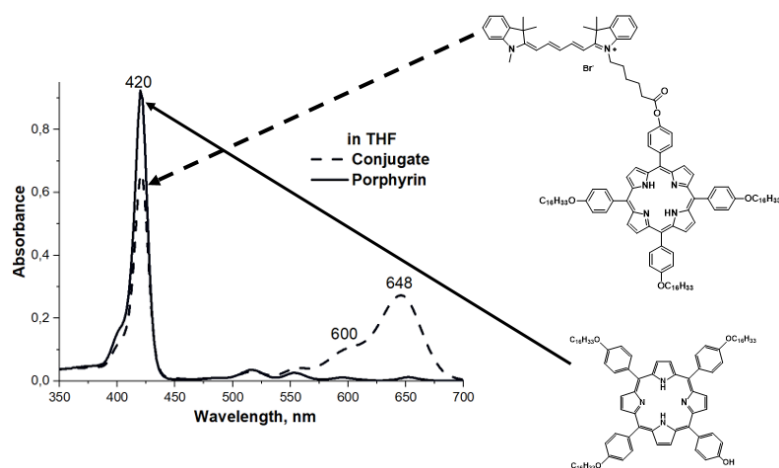


Рис. 1. Электронные спектры поглощения.

Список литературы

1. Миронов А.Ф. // Соросовский образовательный журнал. – № 8. – С. 32.
2. Rostami M., Rafiee L., Hassanzadeh F., Dadrass A.R., Khodarahmi G.A. // Research in Pharmaceutical Sciences. – V. 10(6). – P. 504.
3. James N.S., Joshi P., Ohulchanskyy T.Y., Chen Y., Tabaczynski W., Durrani F., Shibata M., Pandey R.K. // European Journal of Medicinal Chemistry. – V. 122. – P. 770.

Разработка метода спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния и поверхностно-усиленной флуоресценции для детектирования слабофлуоресцирующих веществ.

*Белик А.Ю.¹, Кукушкин В.И.², Рыбкин А.Ю.¹, Горячев Н.С.¹, Романова В.С.³,
Котельников А.Ю.¹*

¹ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия

²ИФТТ РАН, Черноголовка, Россия

³ИНЭОС РАН, Москва, Россия

Введение. Водорастворимые аминокислотные производные фуллеренов (ВПФ) имеют широкий спектр биологической активности и являются перспективными с точки зрения создания на их основе лекарственных препаратов. В предыдущих работах была показана перспективность использования таких фуллеренов и их диад с красителями в качестве высокоэффективных фотосенсибилизаторов для применения в фотодинамической терапии. В связи с этим разработка методов детектирования таких наночастиц в тканях организма является актуальной задачей биологии и фундаментальной медицины. Известно, что фуллерены обладают невыраженным спектром поглощения в ультрафиолетовой области и не проявляют флуоресцентных свойств, что затрудняет их детектирование наиболее традиционными спектральными методами. Флуоресценция красителей, входящих в структуру диад ВПФ-краситель практически полностью потушена, и также трудно детектируема. Одним из путей решения данной проблемы является использование явлений гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) и поверхностно-усиленной флуоресценции (ПУФ).

Оба метода (ГКР и ПУФ) основаны на эффекте значительного, на несколько порядков, усиления рамановского рассеяния или флуоресценции вещества за счет резонансного взаимодействия электромагнитного диполя возбужденной молекулы и плазмонных колебаний подложки при непосредственном контакте молекулы анализируемого вещества с металлизированной поверхностью подложки.

Результаты и выводы. В настоящей работе методы ГКР и ПУФ впервые применены для детектирования водорастворимых производных фуллеренов и их диад с хлорином еб в воде. Показано, что хлорин еб и ковалентные диады фуллерен-хлорин обладают близкими по структуре характерными спектрами ГКР. У диад фуллерен-хлорин наблюдается выраженный сигнал ПУФ, тогда как у свободного хлорина еб флуоресценция ПУФ отсутствует, что согласуется с теорией, предсказывающей обратную зависимость интенсивности ПУФ от квантового выхода обычной флуоресценции. Концентрационная зависимость интенсивности ПУФ линейна для исследуемых диад в диапазоне 0.1-2 мкМ. Регистрация спектров ГКР и ПУФ проводилась на подложках с напыленным наносеребром и в коллоидном растворе наночастиц серебра.

Эти эффекты позволяют с высокой чувствительностью определять содержание исследуемых соединений, обладающих малым квантовым для обычной флуоресценции в растворах.

Исследования поддержаны гос. заданием ФАНО (№ гос. регистрации 01201361875)

Моделирование фотоэлектронных спектров анион-радикала нитробензола при возбуждении в широком диапазоне энергий

Бойченко А.Н., Боченкова А.В.

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

Фотоиндуцированный перенос электрона играет большую роль в различных биологических процессах, таких как преобразование солнечной энергии, фотодеструкция ДНК, фотоактивация сенсорных белков. В настоящее время механизмы образования и релаксации метастабильных электронных состояний, являющихся ключевыми в захвате электрона нейтральной молекулой, а также динамика молекулярных систем в резонансных состояниях изучены мало. Фотоэлектронная спектроскопия при возбуждении в широком диапазоне энергий позволяет получить информацию об энергетическом спектре молекулярных анионов, включая метастабильные (резонансные) состояния, а также слабосвязанные состояния невалентного типа. Целью данной работы является разработка теоретических подходов для моделирования фотоэлектронных спектров при возбуждении в широком интервале энергий, включая прямые и резонансные каналы, а также колебательную автоэмиссию из слабосвязанных состояний, таких как диполь-связанные состояния.

В работе предложены и программно реализованы методы расчета резонансных фотоэлектронных спектров различной природы, а также рассчитаны фотоэлектронные спектры анион-радикала нитробензола при возбуждении в широком диапазоне энергий. Квантовохимические расчеты проводились с использованием многоконфигурационной квазивыврожденной теории возмущений. Типы рассчитанных резонансных состояний отвечают как резонансам формы, так и фешбаховским резонансам, что согласуется с их различным проявлением в фотоэлектронных спектрах. Полученные результаты позволяют интерпретировать экспериментальные спектры. Экспериментальные исследования проводились в группе проф. Я. Верле (Даремский университет, Великобритания).

Расчет фотоэлектронных спектров, связанных с колебательной автоэмиссией из диполь-связанного состояния анион-радикала нитробензола, позволяет объяснить природу специфичности колебательно-индуцированного срыва, приводящего к образованию фотоэлектронов с низкими кинетическими энергиями в широком диапазоне энергий возбуждения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и Лондонского Королевского общества (грант РФФИ №19-53-10003 КО_а) с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

Влияние кислотных компонентов в составе носителя на активность катализаторов деме­тализации нефтяного сырья

*Болдушевский Р.Э., Юсовский А.В., Нагаев М.А., Минаев П.П.,
Гусева А.И., Никульшин П.А.*

Акционерное общество «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» (АО «ВНИИ НП»), Москва, Россия

В отечественной нефтепереработке наблюдается тенденция увеличения потребности в катализаторах деме­тализации, как по причине общего ухудшения среднего качества добываемой нефти, так и ввиду ввода в эксплуатацию мощностей по переработке тяжелых фракций, в частности вакуумного газойля (установки гидрокрекинга).

Эффективный катализатор деме­тализации должен обладать не только высокой активностью в разрушении порфиринов и емкостью по металлам, но и умеренной гидрообессеривающей и гидродеазотирующей активностью с целью достижения ранжированности загрузки – снижения количества примесей гетероатомных соединений, поступающих от верхнего слоя к основному катализатору. Введение кислотных компонентов в носитель катализатора позволит не только увеличить его активность в отношении реакций гидрокрекинга, но и повысить гидрообессеривающую активность за счет ослабления взаимодействия активной фазы с подложкой.

Для определения эффекта от введения кислотного компонента (цеолита) в состав носителя, синтезированы носители на основе оксида алюминия с добавкой цеолитов различной структуры и кислотности, а также с высокодисперсным кремнеземом в качестве образца сравнения. На синтезированных носителях приготовлены нанесенные NiCoMoS катализаторы деме­тализации. Синтезированные катализаторы испытывали в процессе деме­тализации тяжелого нефтяного сырья с определением активности в отношении как деме­тализации, так и гидрообессеривания.

Катализатор, содержащий ультрастабильный цеолит Y, сопоставим по глубине деме­тализации с нанесенным на чистый оксид алюминия, в отличие от прочих цеолитсодержащих образцов, активность которых ниже. В то же время, введение ультрастабильного цеолита Y в состав носителя позволяет получить катализатор, с более высокой активностью в гидрообессеривании тяжелого нефтяного сырья по сравнению с катализатором, нанесенным на чистый оксид алюминия. Эффект обусловлен более высоким средним числом слоев MoS₂ в упаковке, благоприятным для реакций гидрирования пространственно-затрудненных серосодержащих соединений.

Синтезированный с использованием ультрастабильного цеолита Y катализатор показывает также повышенную стабильность при повышении объемной скорости подачи сырья, его загрузка в реактор может быть меньше, чем для традиционного, что позволит сохранить пространство реактора для основного катализатора и, соответственно, обеспечит повышение производительности установки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 гг.». Соглашение о предоставлении субсидии № 14.576.21.0088, уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57617X0088.

Вероятность распространения болезней в разных поколениях при использовании технологии CRISPR/Cas9 и влияния миграции

Бурилина М.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Центральный экономико-математический институт Российской академии наук

Вопрос о том, на сколько быстро все население подвергнется мутации, как это отразится на будущих поколениях, беспокоят не только ученых, но и весь мир. Пока ученые только проводят опыты по редактированию ДНК генома, но уже сейчас стоит задуматься как ДНК эмбриона человека, отредактированного с помощью CRISPR/Cas9, способно передавать по наследству измененный геном, и какие наследственные болезни сможет повлечь за собой. Наука о человеке находится на том этапе, когда развитие биотехнологий и лечении наследственных заболеваний может принять совершенно новые формы [1].

В работе [2] авторы призывают осмотрительно относиться к развитию генной инженерии и изменения ДНК детей, при планировании продолжения рода. Несмотря на то, что описываются положительные факторы использования технологии редактирования геномов, заключающиеся в эффективном подходе к лечению многих заболеваний человека, включая ВИЧ / СПИД, и даже некоторые виды рака, существует опасность возникновения более серьезных болезней и ослабления всего иммунитета [3].

Рассмотрев виды миграции [1] можно перейти к теории распределения агентов с измененным ДНК среди стран, запрещающих этот метод. Пусть задана популяция N , в которой a - это агенты. Обозначим с помощью индексов агентов, рожденных без генетических вмешательств a_n^{nn} , где верхние индексы означает способ размножения родителей- n «natural» и нижний индекс- способ зачатия индивида a . У агентов, рожденных с генетической инженерией, назовем их «здоровая нация» индексы будут отличаться: для первого поколения верхние индексы будут неизменны, так как родители агента a имели обычный способ зарождения (без генного вмешательства), а нижние индексы будут отличаться. В случае использования редактирования генома у эмбриона назовем его a_g^{nn} , где g -«genetic». Таким образом через поколение эти две популяции смешиваются между собой. А через три поколения (в период t_3) мы имеем 6 типов скрещивания (более подробно [1]). Через одно поколение, в случае удачных опытов изменения генов ДНК при рождении у ребенка с наследственностью к определенным болезням может появиться поколение, которое унаследует мутацию.

Первые удачные опыты редактирования ДНК детей и уменьшение вероятности определенных заболеваний пока недостаточно исследованы, чтобы делать заявления о полезности такого метода и, наоборот. Не исследовано и влияние миграции, экологии и климатических зон на развитие и отсутствия болезней у такого ребенка. Следовательно, остается актуальным вопрос о миграции индивидов с измененным ДНК.

Список литературы

1. Бурилина М.А. Наукоемкие технологии (2018) 8/19, 35.
2. Lanphier E., Urnov F., Ehlen Haecker S., Werner M., Smolenski J. Nature News Nature Publishing Group (2015) 410, 519.
3. Liang, P., Xu, Y., Zhang, X. et al. Protein Cell (2015) 6, 363.

Скейлинг двумерных случайных блужданий, введенных топологическими ограничениями в атипичный флуктуационный режим

Валов А.Ф.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

Рассматриваются два примера систем, в которых внешние ограничения вводят двумерное случайное блуждание в “режим больших уклонений”, который характеризуется показателем степени $\nu=1/3$, в отличие от процессов с показателем степени $\nu=1/2$, типичным для распределения независимых случайных величин. В первом случае рассматриваются флуктуации двумерного случайного блуждания над алгебраической кривой в режиме “натянутых” траекторий. Во втором примере рассматривается случайное блуждание со сносом в канале с геометрическими ограничениями. Показано, что двумерные процессы, введенные топологическими ограничениями в атипичный флуктуационный режим, проявляют одномерный скейлинг КПЗ с показателем степени $\nu=1/3$, типичный для систем с пространственными корреляциями.

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. Sergei Nechaev, Kirill Polovnikov, Senya Shlosman, Alexander Valov, and Alexander Vladimirov, Anomalous one-dimensional fluctuations of a simple two-dimensional random walk in a large-deviation regime, Phys. Rev. E 99, 012110 (2019)

Элементарные процессы трансформации в атмосфере аминов и бензола

Волков Н.Д.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

Пиридин широко используется в промышленности, в органическом синтезе, в аналитической химии, как растворитель многих органических и некоторых неорганических веществ и в других областях. Реакции токсичного (ПДК = 5 мг/м) третичного амина пиридина изучались в основном в жидкой фазе, и только несколько исследований реакций пиридина были выполнены в газовой фазе. Поэтому установление его реакционной способности в газовой среде целесообразно. Значительный интерес вызывают хлоруксусные кислоты, которые являются чрезвычайно активными химическими соединениями, негативно воздействующими на природную среду и живые организмы. Они получаются в процессе атмосферной трансформации хлорсодержащих органических соединений. Поэтому очень важно изучить реакции хлоруксусных кислот в окружающей среде, и установить продукты ее распада.

Методом конкурирующих реакций с применением молекулярно-пучковой масс-спектрометрии была изучена кинетика реакций атомарного фтора с пиридином, моно- и трихлоруксусными кислотами. В роли веществ сравнения использовались 2-фторэтанол и бензол.

Впервые была определена константа скорости реакции пиридина с атомарным фтором, которая составила $k = (8.0 \pm 3.0) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ молекул}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Установлены основные продукты этой реакции: пиридинил и фторпиридин.

Константы скорости реакции моно- и трихлоруксусных кислот составили $(6 \pm 0.8) \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{молекул}^{-1} \text{ с}^{-1}$ и $(4.6 \pm 1.7) \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{молекул}^{-1} \text{ с}^{-1}$ соответственно.

Список литературы

1. Волков Н. Д., Морозов И. И., Васильев Е. С. Кинетика реакции атомов фтора с пиридином // Химическая безопасность, 2018, 2, №2, 151 – 157.
2. ГОСТ 13647-78 «Реактивы. Пиридин. Технические условия».
3. McCullough J.P., Douslin D.R., Messerly J.F. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1957, 79, 4289.
4. NIST Mass Spec Data Center, S. E. Stein, director, “Mass Spectra” in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69. Eds. Linstrom, P. J.; Mallard, W. G., National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899. Doi:10.18434/T4D303 (retrieved October 8, 2018).
5. Vasiliev E.S., Knyazev V.D., Karpov G.V., Morozov I.I. Kinetics and Mechanism of the Reaction of Fluorine Atoms with Pentafluoropropionic Acid // J. Phys. Chem. A. 2014, 118(23), 4013. dx.doi.org/10.1021/jp5029382.
6. Vasiliev E.S., Morozov I.I., Hack W., Hoyer mann K.H., Hold M. // Kinet. Catal. 2006, 47, 834.

Регуляция пролиферации и апоптоза стромальных клеток эутопического и эктопического эндометрия эндогенным каннабиноидом N-арахидоноилдофамином

*А.М. Гамисония^{1,2}, М.Н. Юшина¹, И.А. Федорова-Гоголина¹,
М.Ю. Бобров^{1,2}.*

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение «Национальный медицинский исследовательский центр акушерства, гинекологии и перинатологии имени академика В.И. Кулакова» Министерства здравоохранения Российской Федерации

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова» Российской академии наук

Эндометриоз — неопластическое заболевание, характеризующееся наличием эктопических участков эндометрия за пределами матки. Оно встречается у 6-10% женщин репродуктивного возраста, причем его патофизиология остается невыясненной. Известно, что каннабиноидно-ванилоидная система вовлечена в развитие болевого синдрома при эндометриозе, но влияние этой системы на пролиферацию клеток эндометрия практически не изучено. Цель - работы определение влияния эндоканнабиноида N-арахидоноилдофамина (AA-DA) – лиганда одновременно каннабиноидных и ванилоидных рецепторов – на пролиферацию и гибель культивируемых стромальных клеток эутопического и эктопического эндометрия.

Эксперименты проводили на культивируемых стромальных клетках эутопического и эктопического эндометрия, полученных от 15 пациенток под контролем Этического комитета; плотность – 50-100 тыс. клеток/см². Цитотоксичность и пролиферацию оценивали с помощью МТТ-теста и анализа стадий клеточного цикла методом проточной цитофлуориметрии. Механизмы действия изучали с помощью антагонистов рецепторов CB1, CB2, TRPV1, антиоксидантов и ингибитора NO-синтазы, путь клеточной гибели – с помощью панкаспазного ингибитора, флуоресцентных субстратов каспаз 3 и 9 и окраски аннексином-пропидием. АФК детектировали с помощью флуоресцентного зонда DCFH, мембранный потенциал митохондрий – с помощью зонда TMRE.

AA-DA был цитотоксичен для клеток эутопического и эктопического эндометрия с LC50 15±1 мкМ и 2±1 мкМ, соответственно. В концентрациях 0.078-0.625 мкМ AA-DA стимулировал пролиферацию клеток эутопического эндометрия, однако не влиял на пролиферацию клеток эктопического эндометрия. Цитотоксическое действие AA-DA подавлялось блокатором CB1, панкаспазным ингибитором, N-ацетилцистеином и аскорбиновой кислотой, а стимуляция пролиферации - блокатором CB2. Токсичные концентрации AA-DA вызывали активацию каспаз 3 и 9, накопление активных форм кислорода и падение мембранного потенциала митохондрий, что указывает на гибель клеток по внутреннему пути апоптоза.

Таким образом, N-арахидоноилдофамин в низких концентрациях стимулирует пролиферацию стромальных клеток эутопического эндометрия за счет активации рецептора CB2, в высоких концентрациях индуцирует апоптоз по внутреннему пути активации в стромальных клетках эктопического эндометрия за счет активации рецептора CB1.

Влияние электрического потенциала на химические свойства двухкомпонентных нанокатализаторов на основе платиновых и борорганических наночастиц.

*Гатин А. К.¹, Харитонов В. А.¹ Сарвадий С. Ю.¹, Ивашкевич Н. М.²,
Уласевич С. А.^{2,3}, Гришин М. В.¹*

¹ИХФ РАН, Москва, Россия

²ИОНХ НАН Беларуси, Минск, Беларусь

³НИУ ИТМО, химико-биологический кластер, Санкт-Петербург, Россия

Возможность изменения активности электропроводящих, катализирующих разложение аммиака покрытий на основе электропроводящих борорганических наночастиц (БОН) состава $(C_2B_{10}H_4)_n$ подачей на них электрического потенциала от внешнего источника впервые наблюдалась в работе [1]. Подача на БОН положительного напряжения +6 В приводила к увеличению скорости разложения NH_3 на 26 %, а напряжения -6В – к уменьшению на 37%. В работе [2] показано, что изменение каталитических свойств покрытия БОН на ВОПГ при их заряджении от внешнего источника напряжения по механизму и величине сопоставимо с заряджением БОН, нанесённых на подложки из окислены алюминия и кремния за счёт контактной разницы потенциалов. Возможность увеличения скорости разложения аммиака на платиновых нанокатализаторах подачей на них электрического напряжения установлена в работе [3]. Показано, что подача на покрытия даже небольшого положительного напряжения, до +10 В, способна увеличить скорость распада NH_3 на 40 – 70 %. В тоже время эффект от подачи на покрытия аналогичного отрицательного напряжения был существенно ниже. .

В данной работе мы измерили влияние приложенного к подложке внешнего напряжения на химические свойства двухкомпонентного наноструктурированного покрытия БОН/Pt/ВОПГ. Было установлено, что в условиях эксперимента при температуре образца 700 К и давлении в газовой фазе 10^{-6} торр подача положительного напряжения +6В увеличивает скорость разложения аммиака на 12%, по сравнению со скоростью разложения аммиака при нулевом потенциале БОН, тогда как подача отрицательного потенциала -6 В полностью блокирует разложения аммиака за счёт покрытия. Сопоставление с результатами работ [1,3] показывает, что на качественном уровне свойства двухкомпонентных покрытий близки к свойствам верхнего компонента – покрытия БОН - который непосредственно находится на границе фаз, однако взаимодействие с промежуточным покрытием наночастиц Pt приводит к существенному уменьшению эффекта усиления активности от положительного напряжения, и наоборот, к критическому увеличению эффекта уменьшения активности покрытия при подаче отрицательного напряжения.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 17-53-04014 / БРФФИ X17PM-004.

Список литературы

1. Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г., Харитонов В.А., Цыганов С.А., Шуб Б.Р., Хим. физика. (2016) Т. 35. № 6. С. 85..
2. Гатин А. К., Гришин М. В., Сарвадий С. Ю., и др, Рос. нанотехнол.(2016) Т. 11. № 1. С. 12.
3. Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г., Харитонов В.А., Цыганов С.А., Шуб Б.Р., Хим. физика. (2016) Т. 35. № 10. С. 16.

Биодеградируемые люминесцирующие пористые кремниевые нанонити для ВЧ-тераностики

*Гвинджилия Г.З., Гонгальский М.Б., Тамаров К.П., Кудрявцев А.А.,
Осминкина Л.А*

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

Наночастицы пористого кремния, благодаря свойствам биосовместимости и биодеградации [1] способны выступить в роли сенситизатора высокочастотного электромагнитного поля (ВЧ ЭМП). Было показано, что наночастицы кремния, полученные путем механического измельчения пленок пористого кремния, под действием высокочастотного электромагнитного поля (ВЧ ЭМП) индуцируют нагрев водных суспензий [2]. Также, кремниевые нанонити (КНН) в свою очередь показали наличие у них фотолюминесценции в видимой области спектра, что позволяет их использовать в качестве контрастных агентов для биовизуализации.

В работе образцы КНН получались путем металл-стимулированного химического травления (MACE) пластин кристаллического кремния (с-Si) с удельным сопротивлением 0.001 Ом*см для получения пористых нанонитей. Были проведены эксперименты *in-vitro*, в которых изучалось совместное воздействие ВЧ ЭМП и КНН на клетки рака гортани Нер-2. Перед облучением клетки инкубировались с нанонитями в течение 4 и 24 часов. Показано, что наибольший терапевтический эффект наблюдается при более длительной инкубации перед воздействием ВЧ ЭМП, что объясняется эффективным нагревом КНН после их деградации (см. рис. 1).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 17-12-01386.

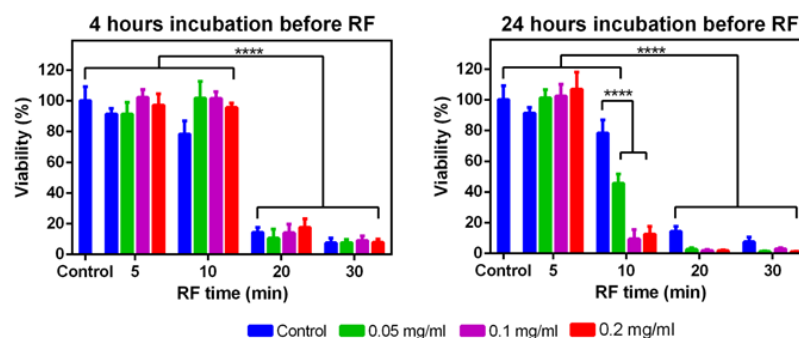


Рис. 1. Эксперименты *in-vitro* с клетками Нер-2

Список литературы

1. Tolstik E. et al. Studies of silicon nanoparticles uptake and biodegradation in cancer cells by Raman spectroscopy //Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine. – 2016. – Т. 12. – №. 7. – С. 1931-1940.
2. Tamarov K. P. et al. Radio frequency radiation-induced hyperthermia using Si nanoparticle-based sensitizers for mild cancer therapy //Scientific reports. – 2014. – Т. 4. – С. 7034.

Исследование структуры наноразмерного оксида меди (II), полученного золь-гель методом

Блинов А.В., Голик А.Б., Гвозденко А.А., Крамаренко В.Н., Момот Е.В.
ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

Широкую известность во всем мире получили наночастицы CuO . Они применяются в различных областях науки и промышленности в качестве катализаторов, химических сенсоров, теплопроводящих и электропроводящих материалов. Перспективно использование наночастиц CuO в медицине и ветеринарии в качестве дезинфицирующего средства и противораковых агентов нового типа.

В данной работе представлены результаты исследования структуры образца наноразмерного оксида меди (II), полученного золь-гель методом и стабилизированного полиэтиленгликолем (далее ПЭГ) с молекулярной массой 400 Da , методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии [1, 2]. Полученные результаты представлены на рисунке 1.

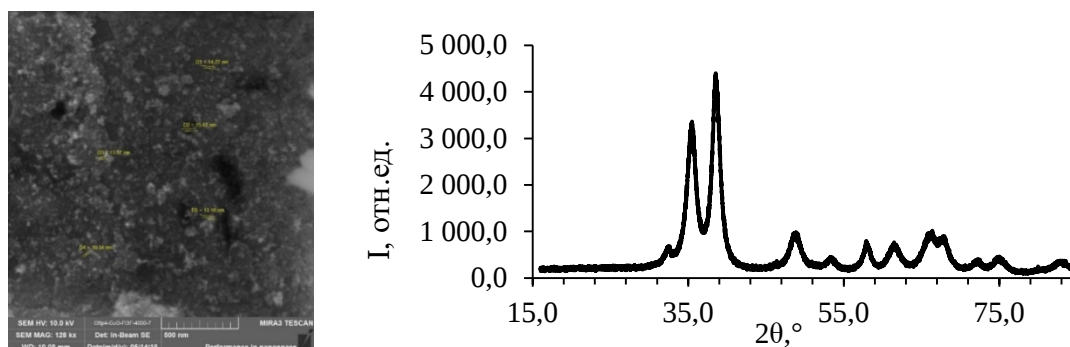


Рис.1. Микрофотография и дифрактограмма образца наноразмерного CuO , стабилизированного ПЭГ- 400

Анализ микрофотографии наноразмерного CuO показал, что микроструктура образца представлена агрегатами различной формы, которые имеют размеры в несколько микронетров. Увеличение разрешающей способности электронного микроскопа позволило установить, что агрегаты CuO сформированы из сферических наночастиц размером порядка 10 – 30 нм, размер которых не коррелирует с молярной массой стабилизатора.

Анализ дифрактограммы показал, что частицы наноразмерного CuO имеют моноклинную структуру с уширением полос, характерным для наноразмерного состояния.

Список литературы

1. The synthesis and gas sensitivity of CuO micro-dimensional structures featuring a stepped morphology / M. Breedon, S. Zhuiykov, N. Miura, etc. // Materials Letters. 2012, iss. (№) 82. P. 51 – 53
2. Миронов, В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В. Л.Миронов.— М.: Учебное пособие, 2004. – 110 с.

Наночастицы благородных металлов, иммобилизованные на поверхности микросфер диоксида кремния SiO_2

Блинов А.В., Голощапова О.Р., Фаридунов Ш.Ш., Ясная М.А., Момот Е.В.
ФГАОУ ВО Северо-Кавказский федеральный университет

Развитие нанотехнологий в целом позволило человечеству узнать о существовании наночастиц, классифицировать их по видам, а также изучить их физико-химические свойства. В настоящее время наиболее популярны наноконпозиты, содержащие наночастицы, создание которых вызвано либо потребностью изолировать ядро от влияния внешних факторов, либо закрепить на внешнем слое какие-либо специфические группы [1,2].

Синтез наноконпозитов, содержащих наночастицы, включал в себя два этапа. На первом этапе сферические частицы были синтезированы по методу Штобера, в результате чего было установлено, что микросферы SiO_2 имеют аморфную структуру, сферическую форму и средний диаметр 450 нм. Второй этап включал в себя формирование на поверхности микросфер SiO_2 наночастиц серебра и золота, а также изучение микроструктуры наноконпозитов $\text{SiO}_2\text{-Au}$ и $\text{SiO}_2\text{-Ag}$.

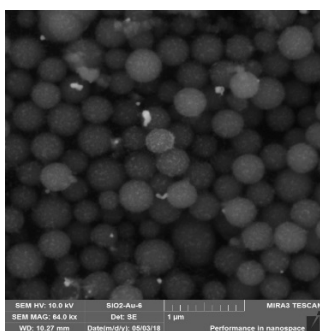


Рис. 1. СЭМ-микрофотография образцов $\text{SiO}_2\text{-Ag}$

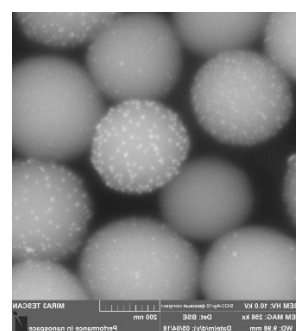


Рис. 2. СЭМ-микрофотография образцов $\text{SiO}_2\text{-Au}$

Наночастицы серебра и золота в наноконпозитах имеют кубическую гранецентрированную кристаллическую решетку с пространственной группой $Fm\text{-}3m$. Как видно из Рис. 1 и Рис. 2 данная технология позволяет сформировать на поверхности диоксида кремния наночастицы серебра и золота в виде нанокристаллов, средний размер которых составляет около 10 нм и 50 нм соответственно. Также было установлено, что оптимальной температурой прокаливания наноконпозитов является 500 °С, при которой достигается полное удаление воды, спиртов и других продуктов реакции.

Заинтересованность в наноконпозитах, которые содержат наночастицы, со стороны исследователей обусловлена тем, что частицы, являясь многослойными, полифункциональны за счет разделения функций ядра и оболочки. Такая структура будет полезна в науке, медицине и технике.

Список литературы

1. Балабанов, В. И. Нанотехнологии. Наука будущего: учебное пособие / В. И. Балабанов. – М.: Эксмо, 2009. – 256 с.
2. Губин, С. П. Микрогранулы и наночастицы на их поверхности / С. П. Губин // Неорганические материалы. 2005. № 3. С. 1 – 17.

Анализ кривых течения битумных вяжущих

Гордеева И.В.^{1,2}, Наумова Ю.А.², Никольский В.Г.¹

¹ИХФ РАН, Москва, Россия

²РТУ МИРЭА, Москва, Россия

Для битумных материалов реологические свойства являются основополагающими показателями, которые определяют их эксплуатационные характеристики. Для описания особенностей реологического поведения битумных вяжущих были построены кривые течения, представляющие собой зависимости вязкости от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах. Можно отметить, что кривые течения для исходного битума при 70°C (верхний температурный предел эксплуатации битума) в наименьшей степени отклоняются от поведения ньютоновской жидкости. Было выявлено, что кривые вязкости для битумных вяжущих, модифицированных активным порошком дискретно девулканизованной резины (АПДДР), полученным методом высокотемпературного сдвигового измельчения, могут иметь два участка. Участок I наблюдается в диапазоне скоростей сдвига от 0,01 до 0,3 с⁻¹ и отвечает наибольшей ньютоновской вязкости системы. При повышении скорости сдвига от 0,31 до 10 с⁻¹ появляется участок II, где наблюдается аномалия вязкости [1].

Характер реологического поведения резино-битумных вяжущих при малых концентрациях АПДДР (до 5 масс.%) близок к битуму, когда на кривых течения имеет место только один участок с прямой зависимостью вязкости от скорости сдвига. С введением АПДДР в количестве 10 и более % мас. внешний вид реологической кривой меняется, на кривой появляются два участка – участок, соответствующий ньютоновскому течению и участок, демонстрирующий аномалию вязкости. Чем выше концентрация АПДДР, тем угол наклона прямой на II участке больше, что обусловлено более интенсивным проявлением псевдопластического поведения.

При содержании АПДДР менее 10 % масс. при распаде в горячем битуме на микро- и нанофрагменты [2] могут формироваться только локальные сетчатые структуры. При переходе к более высоким концентрациям активного порошка, набухшие частицы распавшегося АПДДР, взаимодействуя друг с другом, создают собственную структуру внутри битума, образуя непрерывную сетку, по аналогии с усиливающим действием технического углерода в эластомерных материалах [3].

Факт наличия двух участков на кривых течения модифицированных битумных вяжущих позволяет раскрыть закономерности формирования в них структуры в зависимости от соотношения битум/модификатор и природы модификатора. В связи с этим, концентрацию модификатора, при которой проявляются два участка на кривых вязкости, можно рассматривать как «эффективную» концентрацию, выступающую индикатором начала модифицирующего действия АПДДР.

Список литературы

1. Матвеев В.Н., Кирсанов Е.А., Вестник Московского университета. Серия 2, Химия (2011), Т. 52, №4, С. 243
2. Берлин А.А., Дударева Т.В., Красоткина И.А., Никольский В.Г., Все материалы. Энциклопедический справочник (2018), № 2, С. 27
3. Орлов В.Ю., Комаров А. М., Ляпина Л. А. Производство и использование технического углерода для резин. Ярославль: АР (2002), 512 с.

Супергидрофобные пористые материалы на основе восстановленного оксида графена и сверхвысокомолекулярного полиэтилена

*Гудков М.В., Бревнов П.Н., Шиянова К.А., Аносов А.А., Новокионова Л.А.,
Мельников В.П.*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

Одним из новых и достаточно популярных научных направлений является получение композиционных материалов на основе графеновых аэрогелей, обладающих трехмерной электропроводящей структурой, высокой удельной поверхностью и пористостью. Материалы на основе аэрогелей обладают относительно высокими целевыми характеристиками, однако авторы указывают на необходимость их совершенствования, что связано с хрупкостью графеновых аэрогелей и материалов на их основе, а также необходимостью модификации поверхности с целью регулирования пористости. Проблема получения высоконаполненных полимерных композитов, сочетающих высокую электропроводность, требуемые пористость и механические свойства в настоящее время находится в развитии, а имеющиеся литературные данные показывают перспективность и актуальность исследования новых подходов к созданию электродных материалов на основе 2D углеродных наноструктур.

Поставленная в проекте задача является обратной по отношению к традиционной задаче синтеза нанокомпозитов – разработка методов получения высоконаполненных композитов на основе 2D наночастиц с определенной архитектурой. Функциональными требованиями к таким материалам являются стабильность формы и механических свойств, сохранение наноразмерной 2D структуры наполнителя, высокая электропроводность и пористость композита.

Впервые в мировой практике осуществлена полимеризация сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) на поверхности графеновых частиц (восстановленного оксида графена). Были синтезированы аэрогели с содержанием полиэтилена 7, 20, 50, 80 и 93,5 масс. %. Показано, что полимеризация этилена in-situ на поверхности графенового аэрогеля существенно уменьшает электропроводность композита и его удельную поверхность даже при незначительном (около 7%) содержании полимера. Однако, при высоких содержаниях ПЭ (более 20%) композиционный материал обладает пластичностью, проявляет гидрофобные свойства, а сверхвысокое наполнение (93,5 %) приводит к материалу с супергидрофобными свойствами.

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

Физико-химические особенности соединений соинтеркалирования нитрата графита

*Давыдова А.А., Ракша Е.В., Берестнева Ю.В.,
Вдовиченко А.Н., Савоськин М.В.*

«Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», Донецк

Синтезированы тройные соединения соинтеркалирования графита (ССГ) путем последовательной обработки нитрата графита двумя соинтеркалантами в равных по объему количествах. Выбор соинтеркаланта основан на систематических исследованиях процесса синтеза и свойств бинарных соединений соинтеркалирования нитрата графита, проведенных нами ранее [1]. Методом рентгенофазового анализа показано, что в полученных ССГ присутствует два соединения интеркалирования – IV стадии (α -фаза) и II стадии (β -фаза). Установлено, что в течение 20 суток хранения на воздухе происходят существенные структурные изменения образцов, в частности, наблюдается переход соединений IV стадии интеркалирования α -фазы в более стабильную β -фазу. Исходя из значения межплоскостного расстояния графита ($d=0,336 \text{ \AA}$) и номера стадии соединения интеркалирования, определены периоды идентичности кристаллической решетки полученных соединений, а также высота заполненного интеркалантом межслоевого пространства ($d_i, \text{ \AA}$). Одним из важных свойств ССГ является их способность к термическому расширению, которое можно оценить с помощью коэффициента вспучивания (K_V). Для изученного ряда ССГ наблюдается линейная зависимость K_V от высоты заполненного слоя, определенной для соединений IV стадии (α -фаза) интеркалирования (рис. 1).

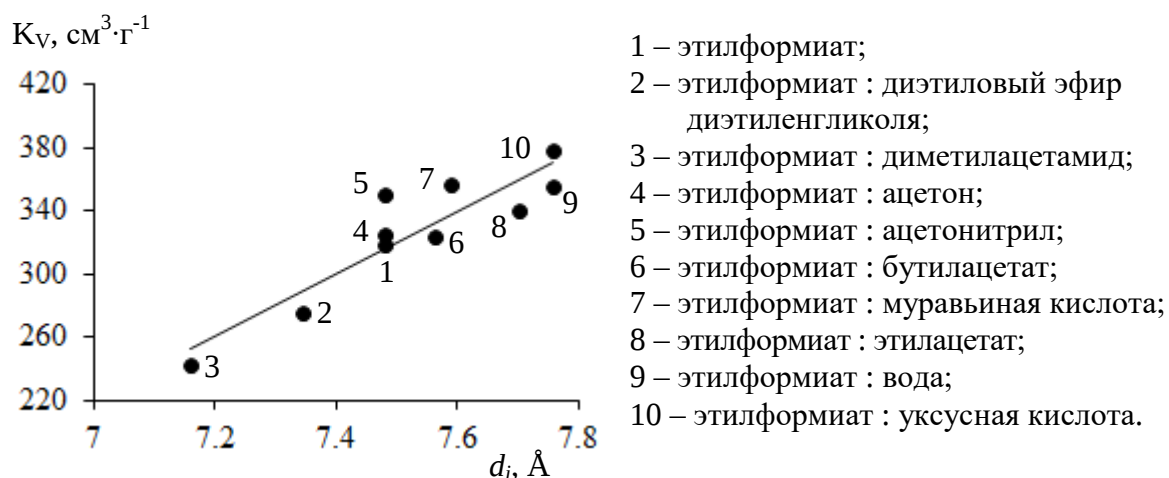


Рис. 1. Зависимость коэффициента вспучивания соединений соинтеркалирования нитрата графита IV стадии (α -фаза) от высоты заполненного слоя

Установлено, что обработка ультразвуком полученных ССГ в жидких средах позволяет получить углеродные наночастицы различной морфологии.

Список литературы

1. Savoskin M.V., Yaroshenko A.P., Whyman G.E., Mysyk R.D., J. Phys. Chem. Sol. (2006), 67, 112

DFT-моделирование биметаллических наночастиц Au-Ni

Дохликова Н.В., Гришин М.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю., Шуб Б.Р.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

Исследование биметаллического наноструктурированного покрытия Au-Ni с помощью методов сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии показало, что в результате адсорбции H_2 на наночастицами Au происходит перестройка электронного строения последних. Для наночастиц Ni аналогичный эффект не обнаружен [1]. С целью более детального понимания изменений электронной структуры изучаемых нанообъектов проведено DFT-моделирование адсорбции H на кластерах биметаллов Au-Ni. Определено, что благодаря разной электроотрицательности (Ni - 1.91, Au - 2.54), в биметаллических кластерах атом Ni приобретает положительный заряд, а атом Au – отрицательный, что подтверждается анализом заселенности по Малликену. Это приводит к энергетически не стабильной адсорбции H в окрестности примесного атома Ni. В кластере Au_7Ni_6 , благодаря меньшему перетеканию электронной плотности, адсорбция атома H стабильна на двуцентровом сайте в окрестности атомов Au и Ni. В результате трансформации атомной структуры кластера биметалла происходит уширение спроектированной плотности состояний (PDOS) атомов Au и сужение PDOS атомов Ni. Следствием является тенденция к сдвигу вниз центра d-зоны атомов Au и сдвигу вверх центра d-зоны атомов Ni. Однако у атома Au избыток отрицательного заряда увеличивает равновесное расстояние и уменьшает перекрытие заполненных d-орбиталей, что приводит к сдвигу PDOS вверх. Благодаря этому, в системах с наибольшей неоднородностью, а именно возле атома Ni, на интерфейсе янус-кластера и в «аморфном» кластере, определяющую роль в изменении электронной структуры играет перенос заряда, а не атомная трансформация. Для атомов Ni из-за неполного заполнения d-зоны, преобладающим оказалось влияние атомной трансформации. Энергия связи с H в окрестности атомов Au меньше, чем в кластере Au_{13} , а в окрестностях атомов Ni больше, чем в кластерах Ni_{13} . Для атомов Ni это коррелирует с увеличением сдвигов центра d-зон, для атомов Au четкой корреляции нет, благодаря влиянию заряда. В янус-кластерах энергия связи с H больше в области интерфейса Au-Ni, кроме атомов Ni в кластере $JanAu_7Ni_6$. Оптимизация атомной структуры этого кластера выявила тенденцию к образованию планарной структуры, что характерно также и для малых (до 10-13 атомов) кластеров Au без примесей [2]. Электронная структура кластера при этом также испытывает сильную деформацию, что может являться причиной нарушения общих тенденций изменений энергии связи с H. Поскольку атом H предпочитает взаимодействовать с атомами Au, уменьшение энергии связи может способствовать увеличению подвижности промежуточных продуктов реакции и уменьшению отравления побочными веществами. Таким образом, результаты численного и СТМ/СТС экспериментов демонстрируют общие качественные тенденции поведения системы.

Список литературы

1. Гришин М.В., Гатин А.К., Дохликова Н.В., Колченко Н.Н., Сарвадий С.Ю., Шуб Б.Р. Российские нанотехнологии (2016), 11. 49-53.
2. Xiao L., Tollberg B., Hu X., Wang L. The Journal Of Chemical Physics (2006), 124, 114309

Анализ состава промышленных выбросов в атмосферу при производстве хлоропренового каучука и оптимизация технических решений по их снижению

Дюбанов М.В., Шаповалова О.В., Трегер Ю.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

На ряде предприятий Российской Федерации существует практика внедрения системы управления газоочистными сооружениями с возможностью их совершенствования и модернизации, автоматизированного управления, повышения эффективности очистки, основанная на анализе результатов контроля качества выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух. Образующиеся отходящие газы обрабатывают с применением технологических подходов, обеспечивающих извлечение веществ, содержащихся в отходящих газах, с последующим их возвращением в исходный технологический процесс или использованием в другом процессе в качестве сырья или энергоносителя, или их удаление в качестве загрязняющих веществ[1].

Один из таких подходов реализован авторами на опытно-промышленной установке по производству хлоропренового каучука. При работе данной установки газовые выбросы образуются на пяти этапах по ходу процесса: 1) стадия дегидрохлорирования – непрерывное образование в течение работы стадии; 2) из реактора полимеризации – выброс газов после перекачивания полимера; 3) из емкости щелочного дозревания – выброс газов при вскрытии емкости 4) из сепаратора – в течение отгонки влаги (примерно 5-6 часов), прекращение процесса оценивается по содержанию влаги в латексе. 5) из сушильных шкафов – в течение высушивания латекса (примерно 1-2 часа). Выбросы 2 и 5 направляются напрямую на колонну рассеивания. Остальные направляются для абсорбции в абсорбер.

Разработанная схема по обезвреживанию газовых выбросов основана на физико-химическом методе сорбции с использованием в качестве сорбента – 3,4-дихлорбутена-1. Первый режим реализуется при работе стадии дегидрохлорирования в этом режиме образовавшиеся газы поступают (азот, ацетальдегид, β -хлоропрен, хлороформ, α -хлоропрен, четыреххлористый углерод,) в насадочный абсорбер, орошаемый 3,4-дихлорбутеном-1. Выходной поток абсорбента из абсорбера самотеком направляется в реактор дегидрохлорирования. Выходящие газы (азот, хлороформ, четыреххлористый углерод, 3,4-дихлорбутен-1, транс-1,3-дихлорбутен-2) направляются на свечу рассеивания. Второй режим реализуется при работе стадии полимеризации: на этой стадии будет два выброса, которые направляются в абсорбер: газообразный выброс из емкости щелочного дозревания (азот, β -хлоропрен, α -хлоропрен, вода, низкокипящие и среднекипящие компоненты) и газообразный выброс из сепаратора (азот, β -хлоропрен). Абсорбент после абсорбера и конденсат из сепаратора направляются в емкость для хранения, где к ним добавляют НДФА для предотвращения возможности полимеризации.

Реализованная схема позволяет минимизировать газовые выбросы в атмосферу и привести их до уровня значений ПДК.

Список литературы

1. ИТС 22 – 2016 Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Очистка выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух при производстве продукции (товаров), а также при проведении работ и оказании услуг на крупных предприятиях. – М:Бюро НДТ, 2016. –198 с.

Синтез Янус-наночастиц серебра методом аэрозольного напыления

Желтова А.В., Иким М.И.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

Янус-наночастицы являются перспективным объектом исследования в различных областях науки и техники: медицина, электроника, гетерогенный катализ, сенсорика и т.д. Широкое применение данного типа наночастиц связано с их уникальными свойствами, обусловленными строением и формой. В настоящее время существуют различные типы Янус-наночастиц: металлические, полимерные и композитные. Методы синтеза часто зависят от типа наночастиц. Полимерные Янус-наночастицы могут быть получены в результате использования химических методов. Основным способом получения металлических Янус-наночастиц является метод микролитографии. Недостатками существующих методов синтеза являются многостадийность, сложность аппаратного оформления и появление побочных продуктов.

Разработан модифицированный метод синтеза металлических Янус-наночастиц, который заключается в испарении капель коллоидных растворов наночастиц металла в этиловом спирте, осажденных на кремниевую подложку. Исследовано строение синтезированных Янус-наночастиц серебра методами растровой электронной и атомно-силовой микроскопии. Показано, что разработанный метод позволяет синтезировать наночастицы серповидной формы, характерной для Янус-наночастиц, с размером от 10 нм до 3 мкм (Рис. 1). Предложен механизм образования Янус-наночастиц.

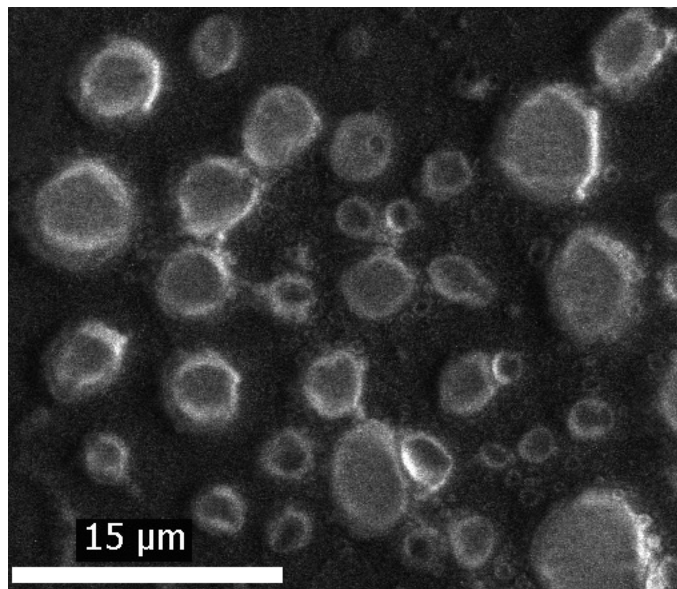


Рис. 1. Микрофотография Янус-частиц серебра на поверхности кремниевой пластинки

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-07-00251_а.

Роль внеклеточного матрикса перикардальных барьерных мембран в клеточной реакции и процессах биоинтеграции *in vivo*

*Звягина А.И.¹, Минайчев В.В.¹, Кирсанова П.О.¹, Краснов К.С.²,
Фадеева И.С.¹*

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теоретической и экспериментальной биофизики Российской академии наук

² ФГБОУ ВО «Тульский государственный университет»

Восстановление объема дефицитных тканей десны, а также вертикальная аугментация кости в челюстно-лицевой хирургии до сих пор остаются труднодостижимыми задачами, даже несмотря на внедрение в клиническую практику подхода направленной регенерации тканей с использованием барьерных мембран (БМ). Одновременно с этим, данные последних исследований все чаще указывают на значительную роль внеклеточного матрикса (ВКМ) БМ в определении основных процессов биоинтеграции материалов, обуславливающих ход воспалительно-репаративной реакции и успешное установление гомеостаза в поврежденных тканях.

Целью данной работы стало определение характера клеточной реакции организма на БМ, обусловленного архитектоникой ВКМ материалов, в модели долгосрочной подкожной имплантации крысам на сроки 4, 8 и 13 недель. Для этого из ксеногенного (бычьего) перикарда были изготовлены экспериментальные образцы БМ (группа эБМ) с использованием разработанных авторами матрикс-сберегающих протоколов децеллюляризации (РФ №2678966. 2019). В качестве контроля использовали коммерческие мембраны BioGide (Geistlich Biomaterials, Швейцария) (группа кБМ1), а также находящиеся на стадии внедрения в клиническую практику перикардальные БМ (группа кБМ2), разработанные в ЦИТО им. Н.Н. Приорова.

Группа кБМ2 показала выраженную реакцию организма на поврежденный коллаген, сопровождающуюся развитием контактного фиброгенеза и асептического кальциноза в тканях реципиента, а также лейкоцитарной инвазией с признаками утилизационной резорбции ВКМ БМ. В группе кБМ1 также были обнаружены участки интенсивной резорбции материала макрофагоподобными клетками, что предположительно связано с неоднородностью состава ВКМ БМ. Так в материалах кБМ1 были обнаружены включения эластина, хотя по паспорту они заявлены как сугубо коллагеновые БМ. Напротив, в группе эБМ подобных негативных эффектов не наблюдалось: матрикс БМ способствовал активной клеточной репопуляции, в том числе миграции тканевых базофилов (тучных клеток) в глубокие слои БМ, без признаков их дегрануляции, что также говорит об успешной биоинтеграции материалов с тканями реципиента. В пограничных слоях БМ наблюдалось активное ремоделирование ВКМ, с образованием гликозаминогликанов и неоэластиновых волокон. Также в группе эБМ наблюдалась индукция неоваскулогенеза с ростом продольных и поперечных зрелых микрососудов в толще их внеклеточного матрикса.

Таким образом, можно сделать вывод, что основной причиной развития негативных последствий в организме, препятствующих нормальной регенерации тканей в присутствии БМ, является поврежденный и/или неоднородный состав ВКМ БМ. Использование щадящих (матрикс-сберегающих) обработок может способствовать биоинтеграции и благоприятно сказываться на развитии репаративной реакции, обусловленных биологической активностью компонентов ВКМ.

Работа выполнена с использованием приборной базы ЦКП ИТЭБ РАН при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям.

Биокристаллизация нуклеоида бактерий *BacillusCereus*.

Зуйкова А.А.^{1,2}, Терешкин Э.В.², Терешкина К.Б.², Коваленко В.В.²,
Лойко Н.Г.^{2,3}, Крупнянский Ю.Ф.²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева"

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук

³Федеральный исследовательский центр Биотехнологии РАН, Москва

Биокристаллизацией называется процесс перехода нуклеоида, совместно со вспомогательными структурами, из дисперсного состояния в конденсированное за счет образования упорядоченно организованных (кристаллических) комплексов ДНК с ДНК-стабилизирующими белками[1].

Одним из микроорганизмов которому свойственна биокристаллизация, является бактерия *Bacillus cereus*. Для изучения процесса биокристаллизации в ней была проведена обработка результатов серии дифракционных экспериментов на базе Европейского центра синхротронного излучения ESRF (Гренобль, Франция) по изучению структурного ответа на стресс в спорообразующих бактериях *Bacillus cereus*, подверженных стрессу голодания. Для голодающих бактерий *Bacillus cereus* пик с периодом 45 Å, видимо, связан с наличием нанокристаллических комплексов ДНК с ДНК-стабилизирующим белком SASP.

Изучены трёхмерные структуры белков SASP, находящиеся в базе данных белковых структур RCSB PDB. В базе данных отсутствует структура белка SASP бактерии *Bacillus cereus*. Построена трёхмерная структура белка SASP бактерии *Bacillus cereus* на основании моделирования по гомологии белка SASP *B. cereus* с белком SASP *Bacillus subtilis* (штамм 168) 2z3x.

Методом молекулярной динамики проведено изучение образования комплексов (нанокристаллов) ДНК с белком SASP на примере системы, состоящей из 12 белков SASP и 12 коротких двуцепочечных олигонуклеотидов. Показано, что образуются устойчивые комплексы SASP-ДНК. Получены энергетические характеристики и структура таких комплексов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (Тема 0082-2014-0001, № АААА-А17-117040610310-6).

Расчеты проводились на высокопроизводительной вычислительной системе МВС-10П в Межведомственном суперкомпьютерном центре Российской академии наук (МСЦ РАН).

Список литературы

1. Биокристаллические структуры в нуклеоидах стационарных и покоящихся клеток прокариот/ Лойко Н.Г., Сузина Н.Е., Соина В.С., Смирнова Т.А., Зубашева М.В., Азизбекян Р.Р., Сеницын Д.О., Терешкина К.Б., Николаев Ю.А., Крупнянский Ю.Ф., Эль-Регистан Г.И., микробиология (2017), том 86, № 6, с. 703.

Визуализация белка CAS13a методом атомно-силовой микроскопии

Иванова И.А., Курбатов Л.К., Иванов Ю.Д., Плевакова Т.О.

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

В последние десятилетия возросло количество новых технологий направленных на изменения генома. Один из таких методов - CRISPR/CAS, который является наиболее перспективным инструментом редактирования генома [1]. Атомно-силовая микроскопия (АСМ) является мощным методом, позволяющим проводить исследования единичных макромолекул в реальном времени. АСМ позволяет визуализировать белки с высоким разрешением (0,1 нм) [2]. Мы предлагаем использовать уникальные возможности АСМ для исследований системы CRISPR/CAS. Целью данной работы является визуализация белка CAS13a методом атомно-силовой микроскопии.

В результате проведенных экспериментов были подобраны условия физической адсорбции биомолекул CAS13a на поверхность свежесколотой слюды. В работе использован белок, полученный от *Leptotrichia buccalis* (молекулярная масса 138,5 kDa; исходный раствор белка в буфере 50mM NaH₂PO₄, 300 mM NaCl, 250 mM imidazole, pH 8.0). Для визуализации методом АСМ рабочий раствор белка наносился на поверхность свежесколотой слюды и инкубировался в течении 3 минут.

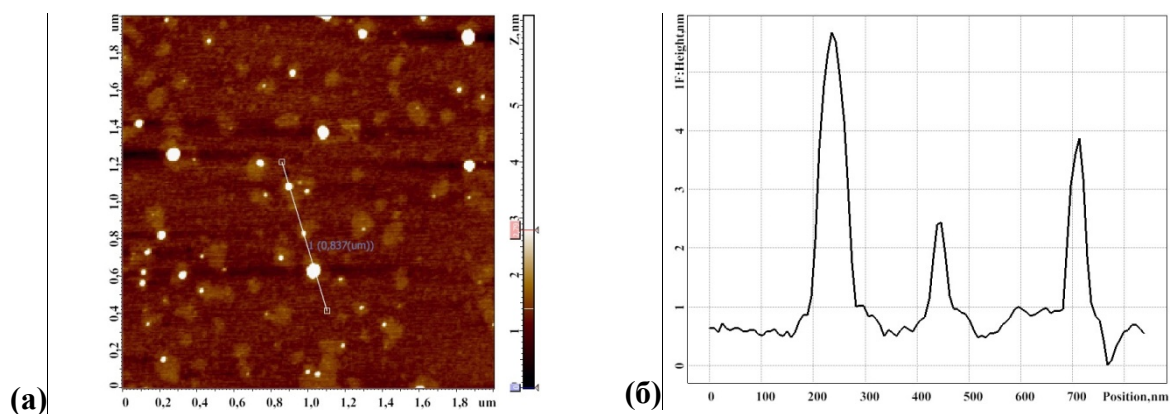


Рис. 1. (а) АСМ-изображение молекул белка CAS13a, сорбированных на поверхности слюды и профиль сечения высот данных молекул (б)

На рисунке представлено АСМ-изображение молекул белка CAS13a, полученное в режиме топографии и профиль сечения высот данных молекул. Согласно полученным данным высоты адсорбированных молекул находились в интервале от 1,5 до 7 нм. Следовательно, можно утверждать, что белок сорбируется как в мономерной форме, которой соответствуют молекулы с высотой порядка 2 нм, так и в форме олигомеров, которой соответствуют объекты с высотой более 5 нм.

Список литературы

1. Д.В. Ребриков, Вестник РГМУ (2016), 3, №4
2. Pleshakova, T.O.; Bukharina, N.S.; Archakov, A.I.; Ivanov, Y.D. Atomic Force Microscopy for Protein Detection and Their Physicochemical Characterization. Int. J. Mol. Sci. 2018, 19, 1142

Взаимодействие между компонентами бинарных металлоксидных нанокompозитов: проводящие и сенсорные свойства

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

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Изменение качественного и количественного состава бинарных металлоксидных композитов может оказывать существенное влияние на их структурные, проводящие и сенсорные характеристики. Этот эффект определяется электронной структурой присутствующих в композите металлоксидов, а также взаимодействием между ними. Для выяснения природы сенсорных эффектов в бинарных композитах исследовано влияние оксида церия на структурные, проводящие и сенсорные характеристики композитов, полученных импрегнированием этого оксида в матрицу из металлоксидов с различной электронной структурой.

Добавление оксида церия к нанокристаллическому In_2O_3 приводит к значительному усилению отклика сенсора, тогда как добавление CeO_2 к нанокристаллическому SnO_2 резко снижает отклик сенсора на водород. Установлено, что в исследованных композитах оксиды церия осаждаются на поверхности нанокристаллов In_2O_3 и SnO_2 в виде малых наночастиц. В композитах In_2O_3 - CeO_2 поверхностная структура нанокристаллов In_2O_3 в композите не изменяется под влиянием CeO_2 . В таких системах увеличение чувствительного эффекта обусловлено диссоциативной адсорбцией водорода на наночастицах CeO_2 , имеющих высокую концентрацию центров адсорбции (кислородных вакансий), и последующей реакцией атомов водорода с O^- , образующихся на поверхности In_2O_3 .

Для композитов SnO_2 - CeO_2 добавки CeO_2 приводят к модификации поверхностной структуры нанокристаллов SnO_2 с образованием вакансий кислорода в результате переноса ионов церия из кластеров церия в кристалл SnO_2 . Этот процесс приводит к деформации решетки SnO_2 и сопровождается ослаблением связей Sn - O под воздействием ионов церия, встроенных в эту решетку. Можно предположить, что такая деформация увеличивает глубину кислородных вакансий, образующихся в решетке SnO_2 . Это предположение подтверждается результатами измерений проводимости в исследованных композитах. В частности, энергия активации проводимости, определяемая глубиной кислородных вакансий, в SnO_2 - CeO_2 в 1,5-2 раза выше, чем в SnO_2 . Увеличение глубины кислородных ловушек увеличивает скорость перехода электрона от O^- к ловушкам и тем самым снижает отклик датчика.

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ИХФ РАН на выполнение государственного задания по теме 45.22 № 0082-2018-0003 «Фундаментальные основы создания наноструктурированных систем нового поколения с уникальными эксплуатационными свойствами» (АААА-А18-118012390045-2), и при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 19-07-00251_а и 18-32-00741 мол_а.

Сорбция гексана на «металлорезине»

Кайль В.И., Железнова К.А., Новикова Е.А.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королева»

Сорбент на основе оксида алюминия имеет широкое применение для концентрирования и разделения летучих компонентов. Тем не менее, существенным недостатком при пропускании больших объемов газовых смесей в процессе концентрирования примесей является применение мелкодисперсных сорбционных материалов, приводящее к увеличению газодинамического сопротивления.

Целью работы являлось изучение возможности использования блочного материала с варьируемой порозностью на основе алюминия для получения нового типа сорбционных материалов с варьируемой порозностью на основе оксида алюминия.

Блочный материал с варьируемой порозностью, известный как «металлорезина», формируется из определенным образом уложенной, дозированной по весу спиралевидной проволоки путем прессования. Формирование оксидного слоя проводили путем химического оксидирования раствором, содержащим 50 г/л Na_2CO_3 и 15 г/л Na_2CrO_4 при температуре 90-95°C в течение 30-35 минут [1]. Внешний вид полученных образцов представлен на рисунке 1.

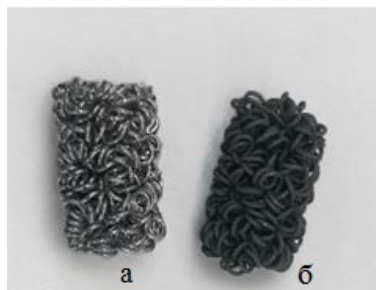


Рис. 1. Фотографии неоксидированного (а) и оксидированного (б) образцов

Концентрирование проводилось путем пропускания газовой смеси, содержащей микропримеси гексана, через образец полученного сорбционного материала. Десорбция осуществлялась термостатированием образцов при температуре 100 °С в течение 30 мин. Количественная оценка содержания гексана проводилась методом газовой хроматографии.

Установлено, что при пропускании 36 мл газовой смеси с концентрацией гексана 1,31 мг/л, степень извлечения составила 70,42%. Однако при данном варианте десорбции извлеклось 2,51% от сконцентрированного количества гексана, что говорит о необходимости дальнейшей оптимизации стадии десорбции.

Список литературы

1. Тупикова, Е.Н. Платиновые металлы на металлических носителях – каталитические системы окислительных и гидрогенизационных процессов [Текст] / Диссертация канд. хим. наук. Самара, 2003. — 175с.

Моделирование электронного спектра системы $\text{Ba}^+@X\text{e}$ для определения природы нейтрино

Каморзин Б.Б.¹, Безруков Д.С.^{1,2}, Бучаченко А.А.²

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

²Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

Ответ на вопрос, является ли нейтрино майорановской или дираковской частицей является принципиальным для понимания моделей за пределами Стандартной Модели. Если существование майорановских фермионов верно, то возможен процесс, называемый двойным безнейтринным бета-распадом, причём для его осуществления требуется, чтобы нейтрино являлись: 1) массивными частицами, что было доказано в опытах по нейтринной осцилляции [1] (Нобелевская премия 2015); 2) майорановскими частицами, то есть собственными античастицами. Верно и обратное: обнаружение факта такого распада доказало бы верность высказанных предположений.

Одним из направлений детектирования двойного безнейтринного бета-распада является серия проектов EXO [2-3]. Изучаемой системой являются большие количества сверхчистого жидкого ксенона, криопробы из которого в дальнейшем анализируются на наличие в них атомов или катионов бария, так как ожидаемый распад протекает по схеме $\text{Xe}^0 \rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2e^-$ с последующим захватом одного электрона из окружающего ксенона. Одним из наиболее перспективных сигналов, свидетельствующих о наличии примесного бария, является полоса фундаментального перехода катиона Ba^+ . Исследователи, однако, сталкиваются с трудностями, связанными с тем, что диапазон длин волн, в которых следует осуществлять спектральный анализ на наличие конкретного катиона, неизвестен, так как теоретические или экспериментальные данные по этой системе отсутствуют. Экспериментальные исследования затруднены ввиду невозможности приготовления больших концентраций примесного иона, а также тяжело управляемым процессом кристаллизации, зачастую приводящим к возникновению аморфных фаз. Теоретическое же моделирование заряженных частиц в матрицах не является тривиальной задачей, так как вклады в энергию системы от возникающих поляризационных эффектов не являются аддитивными, а неэмпирическое моделирование практически невозможно.

В настоящей работе построена теоретическая модель, основанная на методе двухатомных фрагментов в молекуле (DIM) и модели поляризуемых точечных диполей, предсказывающая структурные и спектральные характеристики системы Ba^+Xe . При помощи предложенной методики проведён анализ термодинамической стабильности сайтов захвата катиона бария в матрице ксенона для выявления наиболее выгодных структур, образующихся при внедрении катиона в матрицу. На основании полученных данных были рассчитаны положения и формы линий поглощения.

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

Список литературы

1. Super-Kamiokande Collaboration. // Phys. Rev. Lett. V. 81 (1998), 8, 1562
2. Auger M. et al. (EXO Collaboration) // Phys. Rev. Lett. 109 (2012), 032505
3. nEXO Collaboration // Phys. Rev. A 91 (2015), 022505

Исследование сферических порошков коррозионностойких сталей на неметаллические включения

*Каплан М. А., Смирнов М. А., Калайда Т.А., Курсанкин А. А.,
Севостьянов М. А.*

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

Селективное лазерное плавление подходит для изготовления прототипов, а также малых партий сложных по геометрии изделий, например, медицинских стентов [1-3]. Суть метода заключается в послойном последовательном расплавлении порошкового материала при помощи лазерного излучения. В качестве порошкового материала используются различные сферические металлические порошки. Сферическая форма порошка обеспечивает компактную укладку частиц в объеме и текучесть, которая необходима для подачи порошка во время процесса печати [3]. Для получения изделий высокого качества необходим сферический порошок с минимальным количеством примесей, обладающий однородностью гранулометрического состава. Таким образом, изучение свойств сферических металлических порошков представляет собой актуальную задачу. В данной работе было проведено исследование содержания различных примесей в образцах сферических порошков коррозионностойких сталей марок AISI 310, 304L, 316L и 17-4PH.

Сферические порошки коррозионностойких сталей были получены методом газовой атомизации. Определение содержания массовой доли кислорода и азота в образцах проводили методом восстановительного плавления. Содержание углерода и водорода во всех образцах соответствует нормам для данных марок сталей. Массовая доля кислорода во всех образцах порошков превышена, что может привести к снижению коррозионной стойкости готового изделия. В образце порошка из стали 304L содержание азота также превышено, что может вызвать образование различных дефектов (раковин, трещин и т.п.) при получении изделия.

Таблица 1. Содержания массовой доли газообразующих элементов

Сталь	O, %	N, %	C, %	H, %
310	0,061±0,001	0,14±0,01	0,372±0,003	0,0016±0,0003
304L	0,066±0,003	0,21±0,01	0,030±0,001	0,0016±0,0004
316L	0,061±0,005	0,077±0,001	0,017±0,001	0,0008±0,0001
17-4PH	0,037±0,003	0,11±0,01	0,030±0,001	0,0008±0,0002

Таким образом показано, что образцы сферических порошков сталей марок 310, 304L, 316L И 17-4PH содержат сравнимое с монолитным материалом содержание углерода и водорода, однако повышенное содержание кислорода в сферических порошках может снизить коррозионную стойкость изделий, полученных из них.

Список литературы

1. Wohlers T. Wohlers Report 2014: Additive Manufacturing and 3D Printing State of the Industry. Annual Worldwide Progress Report. Wohlers Associates Inc. 2014. 275 p.
2. Smirnov M A., Kaplan M.A., Sevostyanov M.A. Receiving finely divided metal powder by inert gas atomization. IOP Conf Ser Mater Sci Eng., 2018, v.347, pp.1-5.

Микросорбционные системы для повышения точности количественного определения летучих органических соединений в воздушных средах

Колесниченко И.Н., Карапетян Д.Д., Игитханян А.Э.
Самарский университет

В воздухе закрытых помещений присутствует широкий спектр летучих органических соединений (ЛОС), наиболее опасными из которых считаются ароматические, алифатические, полициклические, галогенсодержащие и кислородосодержащие углеводороды. Их наличие даже на уровне микропримесей опасно для человека.

Для контроля содержания экологически опасных веществ в воздушных средах требуется постоянное совершенствование существующих методик анализа. При этом точность анализа зависит от эффективности пробоотбора, пробоподготовки и градуировки аналитического оборудования.

В рамках данной работы были разработаны и апробированы микросорбционные устройства хромато-десорбционного типа, позволяющие осуществлять пробоподготовку и градуировку в идентичных условиях [1]. Устройство представляет собой медицинскую иглу (длина 30 мм, внутренний диаметр 0,6 мм), заполненную сорбентом с известным количеством ЛОС.

Для того чтобы доказать целесообразность применения разработанных систем, была проведена сравнительная оценка предлагаемого способа анализа и стандартизированных методик, различающихся способами построения градуировочной зависимости и пробоподготовки. Установлено, что точность измерения зависит от метода градуировки и метода приготовления градуировочных смесей. При использовании градуировочных газовых смесей, полученных динамическим хромато-десорбционным способом с использованием разработанных систем, удастся повысить точность анализа на 13-15% в сравнении со стандартными способами.

Микросорбционные системы позволяют получать газовые смеси, содержащие нормируемое микроколичество ЛОС в течении последовательных 6-8 циклов дискретной работы при стандартном отклонении $\delta=13\%$, при этом период индукции составляет 4 цикла эксплуатации. Важным достоинством предложенного способа является возможность построения многоточечных калибровок, посредством изменения температуры десорбции.

Полученные результаты могут быть использованы для определения концентраций различных токсичных компонентов в воздухе. При этом они смогут обеспечить достаточную точность при количественном определении микропримесей летучих полярных органических соединений в пробах атмосферного воздуха и воздуха рабочей зоны, при мониторинге атмосферы жилых зданий и выявления «синдрома больных зданий».

Список литературы

1. Березкин В.Г., Платонов И.А., Смыгина И.Н. Экология и промышленность России (2007), №12, 48

Создание блочно-пористых сорбционных систем для экологического мониторинга

Карсункина А.С., Новикова Е.А.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королева»

В связи с постоянным ростом числа предприятий химической и нефтехимической отрасли увеличивается количество попадающих в окружающую среду токсичных веществ, превышение предельно допустимой концентрации которых оказывает пагубное воздействие на здоровье человека. Количественная оценка данных веществ проводится многими методами, наиболее применяемый из которых – концентрирование с использованием сорбентов. Сложность при подборе сорбента заключается не только в эффективности сорбции, но также и в полноте десорбции.

Исходя из этого, целью представленной работы является создание блочно-пористых сорбционных систем для решения задач экологического мониторинга.

Основа блочно-пористого материала – цилиндрический блок из «металлорезины», представляющий собой спрессованную в необходимую форму проволочную спираль из нихрома. Были получены блочно-пористые материалы двух типов отличающиеся высотой блока в 4 раза и площадью поверхности в 4,5 раза.

Дальнейшая обработка поверхности заключается в травлении в 10%-ном растворе соляной кислоты в дистиллированной воде для растворения оксидной пленки металла. Следующим этапом является создание оксидного слоя путем оксидирования при трёх различных температурах в муфельной печи (350⁰С, 500⁰С, 700⁰С). Последний этап в создании сорбционных систем состоит в модифицировании поверхности полученных блочно-пористых материалов полимерной пленкой из полиметилсилоксана (ПМС).

Установлено, что зависимости между способом обработки поверхности и толщиной получаемой полимерной пленки нет. Но у образцов 2 типа наблюдается большая толщина пленки за счет принудительного пропускания через них раствора полимера. Также стоит отметить, что при нанесении полимерной пленки изменяется порозность блочно-пористого материала (у образцов 2 типа порозность уменьшилась больше по сравнению с образцами 1 типа за счет более толстой пленки на поверхности).

Таким образом, полученные сорбционные системы обладают небольшим газодинамическим сопротивлением за счёт материала «металлорезина» и большей эффективностью за счет модифицирования поверхности, что в дальнейшем делает их пригодными для использования в качестве сорбентов при количественном анализе токсичных веществ (как легколетучих органических соединений, так и высококипящих органических соединений) в атмосферном воздухе.

Потенциал повышения остеоиндуктивности материалов на основе деминерализованного костного матрикса с помощью наноразмерного гидроксиапатита

*Кирсанова П.О.^{1,2}, Минайчев В.В.¹, Сенотов А.С.¹, Бордиловская А.Р.³,
Фадеева И.С.¹, Акатов В.С.¹.*

¹ Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН

² ФИЦ ПНЦБИ РАН, Институт биофизики клетки РАН

³ Тульский государственный университет

Восстановление костных дефектов с использованием стратегий тканевой инженерии остается сложной задачей современной реконструктивной хирургии.

Ранее авторским коллективом показано прямое влияние предимплантационной очистки донорской костной ткани (ДКТ) на степень биоинтеграции в организме реципиента, а также разработана и запатентована технология получения остеопластического материала, обеспечивающая сохранение микроструктуры трабекулярного деминерализованного костного матрикса (дДКМ) [1]. Экспериментально показано, что при гетеротопической имплантации (ISO 10993) образцов дДКМ, обработанных с помощью данной технологии, наблюдается выраженный остеокондуктивный и, частично, остеоиндуктивный эффекты.

Задача повышения степени остеоиндуктивности материалов на основе ДКТ является необходимой как для повышения эффективности регенерации костной ткани, так и для сокращения сроков хирургического лечения. С целью повышения остеоиндуктивного потенциала ДКТ-материалов в данной работе произведена модификация ранее разработанного дДКМ путем его насыщения наноразмерным гидроксиапатитом (нГАп) с последующей оценкой биоинтеграции полученного материала *in vivo* в модели гетеротопической имплантации крысам Wistar на срок 7 и 20 недель. Исходя из последних данных научной литературы, непосредственно нГАп с размерами частиц 20-45 нм был выбран как материал с наибольшим потенциалом остеointеграции [2].

Полученные результаты свидетельствуют, прежде всего, о высокой степени биосовместимости исследуемых материалов для организма реципиента, а также о значительном повышении остеоиндуктивного эффекта насыщенного нГАп дДКМ: наблюдался умеренный неоангиогенез, интратрабекулярный характер минерализации ДКМ, признаки активного ремоделирования трабекулярного матрикса и перестройка неоколлагена до трабекуло-подобных структур уже к 7 нед имплантации, в то время как схожие эффекты в немодифицированном дДКМ выявлены только на сроках 20 нед имплантации.

Установлено, что нГАп с размерами частиц ~20 нм обладает достаточным потенциалом для повышения остеоиндуктивности дДКМ и может быть рекомендован для дальнейшей разработки эффективных остеопластических материалов. В докладе обсуждаются основные использованные подходы и полученные результаты. Выполнено с использованием приборной базы ЦКП ИТЭБ РАН при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям.

Список литературы

1. Сенотов А.С., Акатов В.С., Фадеева И.С., Фадеев Р.С., Кирсанова П.О. Заявка на изобретение РФ №2018139204 от 07.11.2018.
2. Панкратов А.С., Фадеева И.С., Минайчев В.В., Кирсанова П.О., Сенотов А.С., Юрасова Ю.Б., Акатов В.С. Проблемы биоинтеграции микро- и нанокристаллического гидроксиапатита и подходы к их решению, Гены и клетки (2018), Т.13, №3, 46.

Теоретический подход к поиску количества и геометрий стабильных сайтов захвата в системах Me@Rg

Клещина Н.Н.¹, Безруков Д.С.^{1,2}, Бучаченко А.А.²

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

²Сколковский институт науки и технологий

Системы матричной изоляции активно изучаются как в рамках теоретических, так и экспериментальных подходов. Интерес к ним вызван тем, что в результате встраивания молекулы в кристалл, у нее изменяются некоторые спектроскопические свойства. Так, спектр поглощения атома металла в инертной матрице характеризуется одной или несколькими смещенными относительно линии в вакууме, уширенными полосами мультиплетной структуры. Принято считать, что число сайтов захвата (различных окружений) атома металла в матрице равно количеству полос на спектре поглощения.

Таким образом, эксперимент позволяет определить число стабильных сайтов в Me@Rg, но про их геометрию получить информацию из спектра поглощения нельзя. В связи с этим необходимо было разработать подход, позволяющий определять, какие сайты устойчивы, а какие нет. Для этого нужно провести расчеты относительных энергий разных возможных сайтов захвата, отобрать стабильные структуры и для них смоделировать спектры поглощения, которые должны совпасть с экспериментом.

Такая модель была разработана в нашей группе [1, 2]. Она основывается на молекулярно-механическом моделировании систем Me@Rg, при этом энергия рассчитывается как сумма всех потенциалов парных взаимодействий Me-Rg и Rg-Rg. Матрица моделировалась как шар. Атомы Rg в центре были подвижны, а другие (большая часть) не изменяли свои координаты при оптимизации геометрии. Метод DIM использовали для поиска энергии системы в возбужденном состоянии. Форму спектров поглощения рассчитывается с помощью молекулярной динамики.

Методика была успешно апробирована на ряде систем: Na@Ar, Ba@Rg, Mn@Rg и Eu@Rg (Rg = Ar, Kr, Xe), теоретическое изучение которых ранее уже проводилось, однако не привело к точному заключению о геометрии сайтов захвата, и Yb@Rg (Rg = Ar, Kr, Xe), впервые представленная в литературе.

Стоит отдельно отметить, что наша модель позволила определить структуру уникального сайта захвата, впервые задетектированного в 2018 году на спектрах систем Ba@Rg. Этот сайт отличается от других 2+1 структурой полосы поглощения, хотя обычно сигналы являются триплетами. Проведенные расчеты показали, что сайт, полученный в результате удаления из решетки семи атомов Rg, является стабильным и его спектр поглощения демонстрирует отличное согласие с экспериментом.

Подводя итоги, можно утверждать, что разработанная модель позволяет точно определять число и структуры сайтов захвата в системах типа Me@Rg.

Список литературы

1. Tao L.G., Kleshchina N.N., Lambo R., Buchachenko A.A., Zhou X.G., Bezrukov D.S., Hu S.M., J. Chem. Phys. (2015), v. 143, p. 174306.
2. Kleshchina N.N., Korchagina K.A., Bezrukov D.S., Buchachenko A. A., J. Phys. Chem. A (2017), v. 121, p. 2429.

Расшифровка структуры белка Dps методами мультикристалльной макромолекулярной кристаллографии.

*Коваленко В.В.¹, Терёшкина К.Б.¹, Терёшкин Э.В.¹, Чуличков А.Л.¹,
Крупянский К.Ф.¹, Лойко Н.Г.², Попов А.Н.³*

¹ИХФ РАН

²ФИЦ Биотехнологии РАН

³European Synchrotron Radiation Facility

В последнее время, с увеличением мощности потока рентгеновских излучателей, становится возможным получать, пригодные для дальнейшего изучения методами макромолекулярной кристаллографии, дифракционные картины от все более и более меньших по размеру белковых кристаллов. Для получения более ярких дифракционных пиков от кристаллов малого размера приходится увеличивать время нахождения кристалла под воздействием рентгеновского излучения, в следствии чего такие кристаллы разрушаются намного быстрее, чем удастся получить с одного кристалла достаточный набор информации для последующего решения его структуры. Поэтому в настоящее время разрабатываются методы для определения изоморфности большого числа наборов дифракционных данных, полученных с разных белковых кристаллов одинаковой структуры.

В данной работе описан процесс съёмки кристаллов белка DPS бактерии E.coli, размером 1-5 микрон. Проведено изучение влияния различных параметров съёмки кристаллов, таких как время экспозиции и ширина угла съёмки одного дифракционного набора, на качество конечного дифракционного набора, пригодного для дальнейшего разрешения структуры кристалла. Проведено сравнения трёх методов определения изоморфности: 1) Метод иерархического кластерного анализа, основанного на расчете корреляционного коэффициента для каждой пары дифракционных наборов, реализованного программой ccCluster [1]; 2) Метод минимизации R-factor конечного набора генетическим алгоритмом [2]; 3) Простой метод отбора дифракционных наборов с низким R-factor'ом в оболочках низкого разрешения (9-6 Å) посчитанных программой XSCALE [3].

Финальный дифракционный набор состоит из 256 однокристалльных дифракционных наборов из 450, полученных в эксперименте. Наибольшее разрешение полученной структуры кристаллов составляет 2.2 Å, значение R-factor'a для этого разрешения составило 0.18936.

Список литературы

1. Kabsch W., XDS, Acta Crystallographica D66; 2010; p. 125.
2. Santoni G., Zander U., Mueller-Dieckmann Ch., Leonard G., Popov A. , Hierarchical clustering for multiple-crystal macromolecular crystallography experiments: the ccCluster program, JOURNAL OF APPLIED CRYSTALLOGRAPHY, Volume 50, Part 6, December 2017, p. 1844.
3. Zander U., Cianci M., Foos N., Silva C. S., Mazzei L., Zubieta Ch., Maria A., Nanao M. H., Merging of synchrotron serial crystallographic data by a genetic algorithm, Acta Crystallogr D Struct Biol. 2016 Sep 1, 72 (Pt 9), p. 1026.

Модификация графеновых аэрогелей полимерными и электропроводящими добавками

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

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

Графен – 2D структурный наноматериал, который был открыт в прошлом десятилетии и сразу стал объектом пристального изучения. Оксид графена (ОГ) является одним из наиболее масштабно применяемых прекурсоров для получения графеноподобных материалов путем его обработки химическими восстановителями или термическим воздействием. Однако получаемый такими способами материал обладает рядом недостатков, поскольку структура в процессе окисления графита, по понятным причинам, не может остаться бездефектной. Частично недостатки нивелируются совмещением графеноподобных частиц с различными материалами. Например, поверхностная модификация ОГ алкиламинами значительно улучшает его диспергируемость в органических растворителях [1], а наличие в структуре различных полимеров положительно влияет на электропроводность [2]. Кроме того, встраиваясь между слоями ОГ, полимер не позволяет им коллапсировать.

В данной работе рассматривается влияние полимеров с различными типами взаимодействия с поверхностью частиц ОГ на площадь поверхности полученного материала. В качестве полимерного компонента использовали полистиролсульфонат натрия (ПСС), поливиниловый спирт (ПВС) и полиэтиленполиамин (ПЭПА). Первые два хорошо растворимы в воде и могут увеличить диспергируемость ОГ в воде. ПЭПА является хорошим структурообразующим агентом и, благодаря ковалентному связыванию с ОГ и разветвленной структуре, позволяет вводить дополнительные компоненты. Кроме того, полимерные добавки способны увеличить механическую прочность получаемых аэрогелей. Также, в структуру с помощью ПЭПА и без него были введены электропроводящие добавки, такие как сажа, углеродные нанотрубки. Были исследованы зависимости площади поверхности полученных образцов от содержания наполнителей.

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

Список литературы

1. Daniel R. Dreyer. "The chemistry of graphene oxide." Chem. Soc. Rev. 2010.
2. Syed Muhammad Imran, Godlisten N. Shao, M. Salman Haider, Nadir Abbas, Manwar Hussain, Hee Taik Kim; Electroconductive performance of polypyrrole/graphene nanocomposites synthesized through in situ emulsion polymerization. Journal of Applied Polymer Science. 2014

Исследование поверхностных свойств частиц октогена методами сканирующей зондовой микроскопии

*Косарева Е.К.^{1,2}, Муравьев Н.В.², Моногаров К.А.², Кучуров И.В.³,
Пивкина А.Н.²*

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)»

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

Октоген ($C_4H_8N_8O_8$, 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраазациклооктан) широко применяется как ключевой компонент высокоэнергетических композиций за счет высокой термостабильности, плотности, и энергосодержания. Ожидается, что уменьшение размера частиц вплоть до наноразмерного состояния, приведет к повышению реакционной способности. Основными проблемами, ограничивающими практическое использование мелкодисперсного порошка, являются электризация частиц (затрудняет процессы смешения и переработки) и высокая чувствительность к механическим воздействиям.

Возможный способ решения данной проблемы — нанесение полимерного покрытия на частицы октогена. В ИОХ РАН разработан метод синтеза композитов нитрамин/полимер в среде сверхкритического CO_2 . Эксперименты по определению механической чувствительности полученных композитов, проведенные в ИХФ РАН, показали, что при малых концентрациях полимера чувствительность снижается. При этом для образцов с высокодисперсным октогеном обнаружено значительное улучшение сыпучести частиц по сравнению с необработанным порошком. Целью настоящей работы было выяснить, какие свойства поверхности частиц меняются за счет модификации, а также найти связь между изменением этих свойств и макроскопическими характеристиками порошка, что необходимо для понимания и направленного синтеза.

В работе методами сканирующей зондовой микроскопии изучены топография, механическая жесткость и распределение поверхностного потенциала для частиц октогена, модифицированных различными полимерами (полиметилакрилат, этилцеллюлоза, полиуретан), а также для исходного образца октогена без покрытия.

Для композитов с полиметилакрилатом и этилцеллюлозой получено, что шероховатость поверхности возрастает при высаживании полимера по сравнению с необработанными частицами. При этом, именно для данных композитов экспериментально наблюдается снижение механической чувствительности. По-видимому, «высаживание» полимера в условиях противорастворения сверхкритическим CO_2 приводит к локализации полимерных глобул на поверхности, а не к ожидаемому образованию сплошного слоя полимера. Кроме того, показано, что введение полимера уменьшает заряд, локализованный на частицах, что препятствует их слипанию за счет электростатического взаимодействия и улучшает сыпучесть порошка.

Влияние ионов железа на биофизические процессы лишайника *Xanthoia parietina*

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

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет)»

Лишайники представляют оптимальный модельный организм для исследования стрессовых ситуаций на молекулярном уровне. Использование современных физических методов исследования в лишеноиндикации даёт возможность получить данные с помощью которых можно прогнозировать влияние загрязнения на живые системы, в том числе на человека.

В работе рассматривается влияние ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} на пигментный состав талломов (слоевница) эпифитного лишайника *Xanthoria parietina* (L.) Th. Fr. В качестве объекта исследования была выбрана ксантория настенная (*Xanthoia p.*), из-за его устойчивости к антропогенным нагрузкам, лёгкой идентифицируемости по внешним признакам, особенностям пигментного состава, кроме того ранее в работах нашей лаборатории использовался данный вид лишайника. [1,2]. Из парамагнитных металлов, которые были изучены в предыдущих работах по лишайникам, наибольшую концентрацию в образцах имело железо. Была поставлена задача спрогнозировать влияние ионов железа на клеточный метаболизм.

Методика исследования включала снятие ЭПР-спектров и спектров поглощения [1,2]. Наиболее информативными для характеристики функционального состояния и продуктивности фитобиоты считаются показатели фотосинтетического аппарата [3,4]. Были собраны данные по содержанию в талломах лишайников хлорофиллов, каротиноидов и париентина. Пигмент оранжевого цвета париедин, который находится вне клеток фотобионта и микобионта, на поверхности таллома, в виде крошечных кристаллов, синтезируется под воздействием UV-B лучей [4].

Результаты достоверно указывают на то, что ионы Fe^{2+} проявляют себя как окислитель в тканях лишайника, предполагаемые восстановительные свойства Fe^{3+} достоверно не подтверждены. Результаты будут сопоставлены с данными работы по оценке окружающей среды в г.Долгопрудном лишеноиндикационным методом [1].

Список литературы

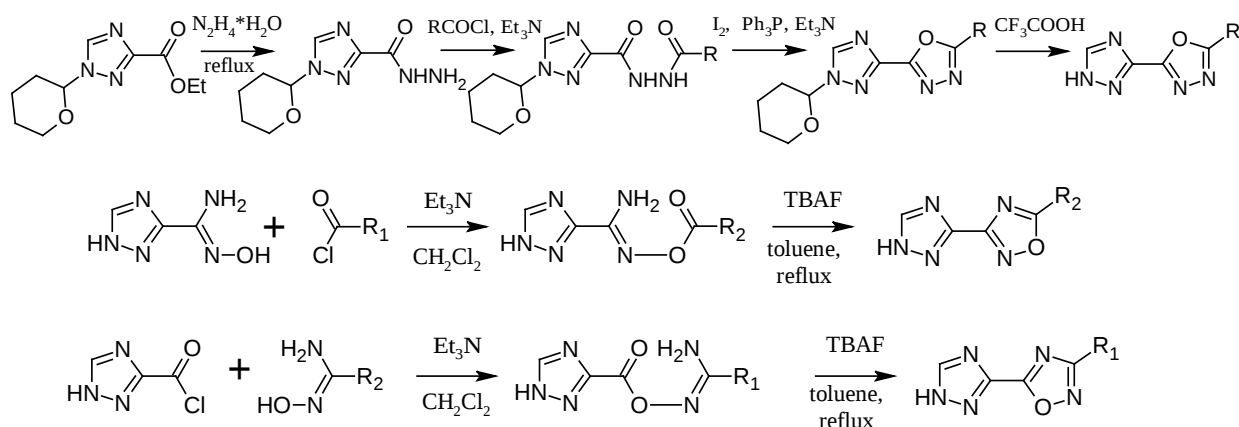
1. Ле Тхи Бич Нгуэт, Журавлёва С.Е., Бондаренко П.В., Трухан Э.М., Влияние факторов окружающей среды на лишайник *Xanthoria parietina* (L.) Th. Fr. //Спектрометрические методы исследования, Аналитика (2017), №4 (35). 58 с.
2. Журавлева С.Е., Федоренко А.А. Применение спектрометрического анализа в лишенологии // Экологический вестник. (2011) №4 (18). С. 112-117.
3. Lichtenthaler H.K. Chlorophyll and Carotenoids: Pigments of Photosynthetic Biomembranes // Methods Enzymol. 1987. V. 148. P. 331-382.
4. Solhaug K. A., Gauslaa Y., Nybakken L., Bilger W. Blackwell UV-induction of sun-screening pigments in lichens // New Phytologist. 2003. 158. P. 91–100

Синтез 1,2,4-триазол-3-ил-оксадиазолов различного строения - изостерических аналогов пуриновых оснований.

Кузнецова К.И., Журило Н.И.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет»,
Институт тонких химических технологий им М.В. Ломоносова

Все известные механизмы действия противовирусного препарата рибавирина основаны на имитации структуры пуриновых оснований 1,2,4-триазол-3-карбоксамидом (ТКА) - гетероциклическим основанием рибавирина. Мы предполагаем, что замена карбоксамидной группы на изостеричный ей фрагмент позволит найти новые соединения с противовирусным или противоопухолевым действием, подобным действию рибавирина. В качестве такой замены мы предлагаем оксадиазолы различного строения, распространённые в медицинской химии биоизостеры карбоксамидной группы. Целью нашей работы является разработка способа синтеза изостерических аналогов 1,2,4-триазол-3-карбоксиамида – 5-замещенных 1,3,4-триазол-3-ил-оксадиазолов, 5-замещенных 1,2,4-триазол-3-ил-1,2,4-оксадиазолов, 2-замещенных 1,2,4-триазол-3-ил-1,2,4-оксадиазолов, для дальнейшего превращения их в нуклеозиды - потенциальные противовирусные и противоопухолевые агенты. активности. Нами были предложены следующие схемы синтеза целевых соединений:



По этим схемам были синтезированы 13 соединений, их структура подтверждена методами ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии. Из ряда полученных триазолил-оксадиазолов были синтезированы нуклеозидные аналоги и изучена их противовирусная активность по отношению к РНК- и ДНК-вирусам: высоковирулентному штамму вируса гриппа А птиц (H5N1), цитопатогенному варианту вируса гепатита С, а также эталонному штамму вируса герпеса простого 1 типа штамма L2. Нуклеозидные аналоги проявили противовирусную активность, сопоставимую с активностью рибавирина при более низкой токсичности [1].

1. Zhurilo N. I., Chudinov M. V., Matveev A. V., Smirnova O. S. и др. Isosteric ribavirin analogues: Synthesis and antiviral activities // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. 2018. V. 28, № 1. P. 11-14.

Авторы выражают признательность доценту, к.х.н. Чудинову М.В. за помощь в подготовке тезисов

Моделирование структуры и электронно-колебательных спектров протонированного основания Шиффа ретиналя в фотоцикле бактериального родопсина KR2

Кусочек П.А., Боченкова А.В.

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

Родопсины представляют группу фоторецепторных белков, которые часто встречаются у различных животных и микроорганизмов. Эти белки содержат протонированное основание Шиффа ретиналя (PSBR), выступающее в роли хромофора. Фотоизомеризация PSBR запускает фотоцикл, в котором начальное фотовозбуждение переводит молекулу PSBR в состояние S_1 , претерпевающее сверхбыструю релаксацию через коническое пересечение в S_0 , что приводит к изомеризации хромофора. Изомеризация – первичная и ключевая реакция фотоцикла, лежащая в основе различных биологических функций рассматриваемых биомолекул, например, таких как перенос ионов и светочувствительность. KR2 – недавно открытый родопсин, который осуществляет перенос иона Na^+ и обладает скоростью изомеризации ретиналя близкой к максимальной среди всех известных родопсинов [1]. Целью работы является установление структуры интермедиатов фотоцикла ретиналя в белке KR2.

В данном исследовании на основе рентгеноструктурных данных с помощью молекулярно-динамического моделирования и метода КМ/ММ в варианте PBE0/Amber создана полная атомистическая модель родопсина KR2 в водном растворе. Расчеты возбужденных состояний проводились с использованием многоконфигурационной квазивыврожденной теории возмущений, при этом учет белкового окружения проводился в рамках метода потенциала эффективных фрагментов. Вибронную структуру электронных переходов моделировали на основе прямого расчета перекрывания колебательных волновых функций различных электронных состояний в модели смещенных многомерных гармонических поверхностей с параллельными нормальными модами.

Найдены структуры и рассчитаны электронно-колебательные спектры полностью транс и 13-цис изомеров PSBR в родопсине KR2 – исходной формы и промежуточного продукта фотоцикла, соответственно. Полученные результаты позволяют сделать вывод о структуре интермедиатов в фотоцикле и термодинамике реакции изомеризации в белке. Проведен анализ вибронной структуры и ширины электронно-колебательного спектра полностью транс хромофора в белковом окружении и установлена связь активных колебательных мод при фотовозбуждении с реакционными модами сверхбыстрой безызлучательной релаксации.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова и поддержана Российским Научным Фондом (грант №17-13-01276)

Список литературы

1 Hontani Y., Inoue K., Klotz M., Kato Y., Kandori H., Kennis J. T. M., Phys. Chem. Chem. Phys. (2016), 18, № 2472

Влияние начальной плотности и возраста культуры зеленой водоросли *Scenedesmus quadricauda* на токсичность алюминия

Лазарева А.М.

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

Алюминий — наиболее широко распространенный в природе металл, который входит в состав многих минералов и всегда содержится в воде и почве. Его соединения попадают в природные воды как естественным путем при вымывании из почвы, так и при антропогенном загрязнении. При подкислении поверхностных вод токсичность алюминия увеличивается, что оказывает негативное влияние на жизнедеятельность гидробионтов и биопродуктивность водоемов. Поэтому существует необходимость оценки его действия на организмы разных трофических уровней, в частности на фитопланктон.

В ходе работы была проведена оценка токсичности AlCl_3 в зависимости от начальной плотности культуры и от срока добавления токсиканта в культуру в процессе ее роста.

S. quadricauda культивировали на среде Успенского №1 в люминостате при освещенности 3,5 клк со сменой дня и ночи (12:12 ч), температуре 22 ± 2 °C. Исследуемыми показателями состояния культуры служили изменение численности клеток и соотношения живых и мертвых клеток.

В первом опыте по изучению зависимости токсичности от срока добавления AlCl_3 в культуру в процессе ее роста однократные добавки токсиканта производили на 0, 7, 14, 21 и 28 сутки. Контролем служил рост культуры без токсиканта с момента его добавления в опытные культуры (5 контролей с разным возрастом культуры). Опыт проводили в трех повторностях общей длительностью 49 суток. На 0, 7, 14, 21 и 28 сутки (в день постановки эксперимента) дозы токсиканта составляли соответственно 20 и $1.2 \cdot 10^{-7}$, и 2,7, 1,4, $1.2 \cdot 10^{-8}$ мг/кл для 50 мг/л AlCl_3 и 40 и $2.8 \cdot 10^{-7}$, и 5,4, 2,8, $2.8 \cdot 10^{-8}$ мг/кл для 100 мг/л.

Во втором опыте в течение 21 суток действие AlCl_3 в концентрации 50 мг/л на культуру *S. quadricauda* оценивали при начальной плотности популяции в диапазоне от 25 до 1000 тыс. кл/мл. При этом дозы токсиканта в расчете на одну клетку составляли от $20 \cdot 10^{-7}$ до $5 \cdot 10^{-8}$ мг/кл. Контролем служил рост культуры без добавления токсиканта с такими же начальными значениями численности клеток.

Для обработки результатов опытов использовали критерии Стьюдента, Манна-Уитни. Оценку токсического действия проводили на основании достоверности различий опытных значений численности клеток по сравнению с контролем.

По итогам опытов можно сделать вывод о понижении токсичности хлорида алюминия с увеличением начальной плотности популяции и с увеличением срока добавления AlCl_3 в растущую культуру *S. quadricauda*.

Интерпретация 2D-ЕЕ спектров матрично-изолированного атома бария

Лейбин И.В.¹, Калинина И.С.², Безруков Д.С.^{1,2}, Бучаченко А.А.²

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Сколковский институт науки и технологии, Москва, Россия

Изучение фотофизических свойств изолированного атома бария имеет принципиальное значение для верификации экспериментов EXO-200 и nEXO [1], направленных на обнаружение и измерение временных характеристик двойного безнейтринного β -распада. Форма линии и ее положение в спектрах электронного возбуждения и испускания в значительной степени определяются структурой ближайшего окружения. В матрицах инертных газов обычно имеется несколько возможных сайтов захвата атома Ва и экспериментальные спектры поглощения и флуоресценции представляют собой наложение спектров всех имеющихся в матрице атомов во всех возможных сайтах захвата. Использование метода 2D-ЕЕ (двухмерной электронной спектроскопии возбуждения-испускания) позволяет выделить из общих спектров составляющие, соответствующие определенным сайтам захвата и определить характерные частоты поглощения и испускания. Такие спектры были получены [2,3] для атома бария, изолированного в матрицах Ar, Kr, Xe.

Целью настоящей работы являлась точная интерпретация результатов [2,3] путем теоретического моделирования. С использованием разработанного ранее оригинального подхода [4] и прецизионных неэмпирических потенциалов определены термодинамически стабильные сайты захвата для атома Ва в основном и возбужденном 1P состоянии в матрицах Ar, Kr, Xe, вычислены энергии вертикальных $^1S \rightarrow ^1P$ переходов, рассчитаны формы линий поглощения и испускания, совпадающие с [3].

Отнесение экспериментальных данных исключительно на основе результатов моделирования поглощения затруднительно ввиду перекрывания полос. Достаточно большое время жизни возбужденного состояния (около 10 нс) не позволяет предполагать сохранение геометрии сайта захвата при поглощении и испускании из-за значительных структурных перестроек, сопровождающих процесс релаксации. Совместное использование результатов моделирования поглощения и испускания позволило однозначно отнести пики в экспериментальных спектрах с сайтами захвата определенной геометрии, объяснить структуру спектральных полос и сделать некоторые выводы о мобильности атомов матриц Ar, Kr, Xe и концентрации в них точечных дефектов.

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

Список литературы

1. B. Mong et al. (nEXO Collaboration), Phys. Rev. A (2015), v. 91, p. 22505
2. Davis B., Gervais B., McCaffrey J., J. Chem. Phys. (2018), v. 148, p. 124308.
3. Davis B., McCaffrey, J., J. Phys. Chem. A. (2018), v. 122, p. 124308.
4. Kleshchina N.N., Korchagina K.A., Bezrukov D.S., Buchachenko A.A., J. Phys. Chem. A (2017), v. 121, p. 2429

Влияние состава и структуры металлоценовых и постметаллоценовых катализаторов на физико-механические свойства образующегося полиэтилена

Маклакова И.А., Старчак Е.Е., Гостев С.С., Ушакова Т.М.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

Гомогенные одноцентровые катализаторы на основе металлоценовых и постметаллоценовых соединений в сочетании с метилалюмоксаном (МАО) обладают высокой активностью и способностью контролировать микроструктуру полимера за счет дизайна катализатора. От природы металлоцена зависит молекулярная масса полиэтилена (ПЭ), изменение которой позволяет в широких пределах варьировать морфологию и свойства этого крупнотоннажного полиолефина. В настоящее время большое внимание уделяется исследованию полимеризации этилена в присутствии тандем-катализаторов для создания непосредственно в синтезе новых полимерных материалов – полиэтиленовых реакторных полимерных композиций (РПК), в том числе на основе СВМПЭ и ПЭВП с низкой молекулярной массой (НМПЭ). Важной задачей является подбор компонентов тандем-катализатора, каждый из которых в процессе полимеризации одновременно производит фракцию ПЭ с соответствующей молекулярной массой и физико-механическими свойствами. За счет сочетания свойств обеих фракций полимерной композиции происходит модификация морфологии и свойств материала, улучшение его эксплуатационных и технологических характеристик. Цель работы заключалась в выборе компонентов двухцентровой каталитической системы и параметров (температура, концентрация этилена, мольное соотношение компонентов тандем-катализатора) полимеризационного процесса, обеспечивающих получение компонентов смеси с желаемыми свойствами при условии, что в присутствии одного из катализаторов образуется СВМПЭ. Исследована полимеризация этилена на гомогенных металлоценовых катализаторах, различающихся природой металла (Zr, Hf), природой мостиков и заместителей в гапта-связанных лигандах: $(tBu-Cp)_2ZrCl_2$, $rac-Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$, $rac-Me_2Si(Ind)_2HfCl_2$, $rac-Et(Ind)_2ZrCl_2$, $rac-Me_2Si(2-Me-4-Ph-Ind)_2ZrCl_2$, $rac-Me_2Si(2-Me-4-Ph-Ind)_2HfCl_2$. В качестве постметаллоценового катализатора применяли 2,6-[2,4,6- $((CH_3)_3C_6H_2NCCCH_3)_2C_5H_3N$]FeCl₂. Методами ГПХ и вискозиметрии определены молекулярно-массовые характеристики образующегося ПЭ. С применением ДСК измерены температура плавления и степень кристалличности материалов, исследованы их деформационно-прочностные свойства. Показано, что наиболее активными в полимеризации являются Zr-ценовые соединения. Использование Hf-ценов со структурой аналогичной Zr-ценам приводит к снижению активности и повышению молекулярной массы ПЭ. Установлено, что катализаторы $rac-Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$ /МАО и 2,6-[2,4,6- $((CH_3)_3C_6H_2NCCCH_3)_2C_5H_3N$]FeCl₂/МАО при температуре 30 °С производят соответственно СВМПЭ с ММ 1000 кг/моль и НМПЭ с ММ 55 кг/моль. Сделан вывод о возможности применения указанных соединений в качестве компонентов тандем-катализатора для синтеза РПК СВМПЭ/НМПЭ.

Работа выполнена за счет средств Российского Фонда Фундаментальных Исследований (мол. а № 18-33-00825).

Технология «сухая капля крови» в медико-биологических исследованиях

Мальсагова К.А., Кайшева А.Л., Изотов А.А.

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

Большинство современных методов диагностики основаны на исследовании биологического материала, полученного от пациента в специализированных условиях с дальнейшей его доставкой в клинические лаборатории. Нарушение правил забора биоматериала, его маркировки и транспортировки приводит к назначению пациенту неправильного лечения или дополнительных ненужных исследований. Ранее было показано, что около 68,2% ошибок возникает на преаналитическом этапе [1].

Поэтому использование технологии «сухая капля крови» приобретает все большую актуальность для клинической лабораторной диагностики. С точки зрения клинической практики привлекательным является то, что малый объем отбираемого материала снижает инвазивность процесса забора крови по сравнению с традиционным методом. Кроме того, биоматериал на мембранных носителях в виде сухой капли крови, устойчив к долговременному хранению и не требует специальных условий. Универсальность технологии «сухая капля крови» позволяет ее адаптировать к различным аналитическим платформам. Так, использование масс-спектрометрии позволяет проводить целевой анализ малых молекул в биологических образцах сухой крови. Сочетанность жидкостной хроматографической масс-спектрометрии (ЖК/МС) с технологией «сухая капля крови» представлена количественными методами измерения пептидов и белков. Этот подход был адаптирован для измерения церулоплазмينا для неонатального скрининга болезни Вильсона [2] и для количественного определения пептида С [3]. ПЦР и ИФА были использованы для определения специфических антител против вируса гепатита С [4] и ВИЧ [5] в образцах выделенных с поверхности мембранного носителя. Таким образом, технология «сухая капля крови» является самым этичным и экономичным методом сбора, доставки и хранения биоматериала и дает ряд преимуществ при ее использовании в клинических и фармацевтических лабораториях.

Список литературы

1. West J., Atherton J., Costelloe S.J., Pourmahram G., Stretton A., Cornes M. *Annals of Clinical Biochemistry* (2017), 54(1), 14.
2. de Wilde A., Sadilkova K., Sadilek M., Vasta V., Hahn S.H. *Clinical Chemistry* (2008), 54, 1961.
3. Johansson J., Becker C., Persson N.G., Fex M., Torn C. *Scandinavian Journal of Clinical and Laboratory Investigation*, (2010), 70, 404.
4. Tuaillon E., Mondain A.M., Meroueh F., Ottomani L., Picot M.C., Nagot N., Van de Perre P., Ducos. *Journal of Hepatology*, (2010), 51, 752.
5. De Crignis E., Re M.C., Cimatti L., Zecchi L., Gibellini D. *Journal of Virological Methods*, (2010), 165, 51.

Исследование влияния параметров межмолекулярных потенциалов бинарной смеси на точность расчетов на основе моделирования методом Монте-Карло

Мамедов З.И.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

Для описания многокомпонентных молекулярных систем при высоких давлениях и температур широко используется модель эффективного однокомпонентного флюида Ван дер Ваальса (vdW1f) [1]. В этой модели многокомпонентная система рассматривается как гипотетический однокомпонентный флюид, свойства которого могут быть рассчитаны с помощью уравнения состояния однокомпонентного флюида.

В настоящей работе проведено исследование влияния параметров потенциала взаимодействия между молекулами на точность рассчитываемых термодинамических параметров модельной двухкомпонентной смеси H_2 -He для разных концентраций и температур. Давление в системе варьируется от 40 до 100 ГПа. Для описания взаимодействия между молекулами использовался сферически-симметричный потенциал Exp-6. Для расчета потенциальных параметров эффективного флюида использовались смесевые правила, предложенные в [1].

Расчет проводился методом Монте-Карло моделирования с помощью программного пакета MCCCSTowhee [5] как с использованием модели vdW1f, так и путем моделирования бинарной смеси H_2 -He. Вычисления проводились в NVT-ансамбле, где $N=1000$ – полное число частиц внутри кубической ячейки с периодическими граничными условиями. После установления равновесия внутренняя энергия и вириальное давление были рассчитаны путем усреднения 10^5 конфигураций.

Таблица 1. Статистика отклонений результатов расчетов давления в зависимости от потенциальных параметров компонентов для $T = 1000$ и 7000 К

$\frac{\alpha_{He}}{\alpha_{H2}}$	$\delta p_1, \%$	$\delta p_2, \%$	$\frac{\epsilon_{He}}{\epsilon_{H2}}$	$\delta p_1, \%$	$\delta p_2, \%$	$\frac{r_{He}^*}{r_{H2}^*}$	$\delta p_1, \%$	$\delta p_2, \%$
1.08	0.56	2.02	0.29	1.98	2.65	0.44	2.02	2.08
1.17	1.24	2.59	0.55	1.01	1.03	0.87	1.98	2.65
1.23	1.98	2.65	0.82	0.71	4.27	1.17	3.13	6.58
1.35	3.53	3.48	1.65	6.40	12.32	1.46	9.09	12.07
1.80	7.58	10.43	2.47	11.74	19.17	1.75	11.93	16.87
2.70	8.74	13.23	4.12	21.41	30.74	2.33	12.39	18.11

Как видно из таблицы 1 двукратное превышение всех потенциальных параметров компонентов системы приводит к значительным отклонениям расчетных значений. Также было обнаружено, что отклонения резко увеличиваются при высоких температурах. Таким образом, модель эффективного однокомпонентного флюида не применима при исследовании данных двухкомпонентных смесей.

Список литературы

1. Ree F.H., J. Chem. Phys. (1983), Vol. 78, No. 1, P. 409

Исследование кинетики высвобождения антибактериальных лекарственных веществ из полимерных матриц, сформированных с использованием сверхкритических флюидных технологий

Мариянац А.О., Антонов Е.Н., Богородский С.Э., Попов В.К., Сячина М.А.

Федеральное государственное учреждение
«Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника»
Российской академии наук,
Институт фотонных технологий

Сверхкритические флюидные (СКФ) технологии дают возможность формировать структуры на основе полимеров, инкапсулированные биологически активными веществами. Такие технологии относительно дешевы, и в них не используются высокие температуры и токсичные растворители. Инкапсуляция биорезорбируемых полимеров лекарственными веществами (ЛВ) с помощью сверхкритического диоксида углерода может быть использована для разработки лекарственных форм пролонгированного действия.

В настоящей работе СКФ методами PGSS (Particles from Gas Saturated Solution) и СКФ пластификации и вспенивания были изготовлены: биологически активные композитные структуры на основе полилактогликолида в виде микрочастиц и пористых цилиндрических матриксов. В качестве ЛВ, инкапсулированных в полимерные микрочастицы и матриксы, были использованы антибактериальные препараты, такие как левофлоксацин и гентамицин. Методами УФ-спектрофотометрии и КР-спектроскопии была исследована кинетика высвобождения ЛВ из сформированных структур в модельные буферные растворы.

Характер и скорость высвобождения ЛВ существенно отличались для разных типов полимерных носителей. В случае микрочастиц, в первые сутки происходил резкий выброс антибактериального вещества в растворы. Микрочастицы из полилактогликолида быстро деградировали, и уже на вторые сутки из них высвобождалось всё инкапсулированное ЛВ. В пористых цилиндрах наблюдалась иная тенденция: начальный выброс ЛВ составлял около 5%, затем, в течение трех недель, оно высвобождалось из полимерного носителя со скоростью 2-5% в сутки.

Таким образом, СКФ методами на основе биорезорбируемых полимеров были сформированы микрочастицы и матриксы, инкапсулированные антибактериальными ЛВ. Исследована кинетика высвобождения ЛВ в модельные растворы. Процесс изготовления композитных матриксов определяет их размеры, форму и пористость, что позволяет влиять на скорость и характер высвобождения ЛВ, инкапсулированных в полимерные носители.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части разработки СКФ методов формирования биорезорбируемых полимерных структур и РФФИ (№ 18-29-06062 мк) в части исследования кинетики высвобождения антибактериальных лекарственных веществ.

Дозозависимый эффект наноразмерного гидроксиапатита в остеопластических материалах

Минайчев В.В.^{1,2}, Кирсанова П. О.¹, Фадеева И.С.^{1,2} Краснов К.С.³,
Акатов В. С.^{1,2}

¹ИТЭБ РАН, Пущино, Россия

²Пущинский государственный естественно-научный институт, Пущино, Россия.

³Тульский государственный университет, Тула, Россия

Синтетический наноразмерный гидроксиапатит (н-ГАп) является перспективным остеопластическим материалом для заполнения различных дефектов костной ткани. Однако н-ГАп обладает рядом недостатков, связанных с его физико-химическими свойствами (размер и форма частиц, температура синтеза, фазовый состав и т. д.) и потенциальным дозозависимым эффектом, влияющих на регенеративный процесс и остеоинтеграцию в организме реципиента.

Целью данной работы являлось исследование дозозависимого эффекта н-ГАп в остеопластических материалах в условиях *in vivo*. Исследуемый н-ГАп синтезировался в ИБХФ РАН (д.х.н. Телешев А. Т. и соавт.) и представлял собой гидратированный пастообразный материала (ПМ) со средним размером частиц 20 нм.

Для изучения дозозависимого эффекта н-ГАп в условиях *in vivo* была проведена гетеротопическая имплантация крысам образцов ПМ с разным содержанием н-ГАп ($\omega=10\%$ и $\omega=20\%$), также их модификация деминерализованной костной крошкой (ДКК) в качестве остеокондуктивного компонента.

В образцах ПМ с содержанием н-ГАп 20% без дополнительных компонентов было невозможно получение криосрезов образцов, вследствие слияния н-ГАп в сплошной агломерат, блокировавшего адгезию и миграцию клеток в образец, а также процессы неокколлагенеза, включая образование фиброзной капсулы. При этом происходило развитие асептического воспаления на месте имплантированных образцов и отторжение материала через кожную фистулу. В образцах н-ГАп с добавлением ДКК происходила агломерация н-ГАп в центре образца и вытеснение к периферии ДКК, по которой происходила миграция клеток вглубь материала с построением структурированного неокколлагенового матрикса.

В отличие от вышесказанного, в образцах ПМ с содержанием н-ГАп 10% происходило формирование неструктурированной фиброзной ткани с частичной резорбцией н-ГАп. При этом также наблюдалось образование агломератов н-ГАп, однако, без формирования единого нерезорбирующегося слоя из н-ГАп и отторжения материала. Добавление ДКК способствовало образованию структурированного неокколлагенового матрикса и резорбции н-ГАп без гетерогенности в образцах.

Таким образом, для эффективного и безопасного применения н-ГАп в остеопластических материалах необходимо учитывать его дозозависимый эффект и использовать остеокондуктивный компонент в составе гибридного материала. Высокая концентрация н-ГАп в материале приводит к развитию выраженного воспаления на материал вплоть до его отторжения. Добавление остеокондуктивного компонента обеспечивает повышение биосовместимости н-ГАп в организме реципиента.

Работа выполнена при поддержке ЦКП ИТЭБ РАН и Фонда содействия инновациям.

Устойчивость графена на металлической подложке при ионном и термическом взаимодействии

Миннебаев Д.К.¹, Евсеев А.П.¹, Мерзук Б.¹, Шемухин А.А.²

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына

Дефекты атомарного масштаба в графене влияют на его химические и физические свойства [1]. Создание конкретного типа дефектов можно контролировать с помощью ионной бомбардировки, так при облучении ионами He^+ преимущественно образуются единичные вакансии [2], данный тип дефектов является основным фактором для дальнейшего формирования различных дефектов, однако из-за тепловых движений атомов углерода вокруг вакансии этот дефект может быть не устойчив и может отжечься мигрировать либо выступить центром адсорбции. Кроме этого, на свойства графена влияет и материал подложки [3], так в процессе ионного облучения при различных комбинациях графен-подложка в процессе компьютерного моделирования наблюдается изменение коэффициента распыления графена и дефектообразования. Все эти факторы сильно влияют на свойства графена в процессе облучения и необходимо их понимание для контролируемой модификации углеродных структур.

В нашей работе было проведено компьютерное моделирование процесса ионного распыления металлических подложек под различными углами с графеном и без. Проведены эксперименты по облучению графена на медной подложке, при различных температурах и дозах. С помощью метода комбинационного рассеяния света были получены данные о дефектах в графене и зависимости от температурного режима.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-72-00149)

Список литературы

1. Xiang Zhang, Bhavatharini R.S. Rajaraman, Huihui Liu, Seeram Ramakrishna, Graphene's potential in materials science and Engineering, RSC Adv. 4 (2014) 28987.
2. O. Lehtinen, J. Kotakoski, A.V. Krashennnikov, et al., Effects of ion bombardment on a two-dimensional target: atomistic simulations of grapheme irradiation, Phys. Rev. B 81 (2010) 153401.
3. XU Z, Buehler MJ., Interface structure and mechanics between graphene and metal substrates: a first-principles study, J Phys Condens Matter (2010) 22(48) 485301.

Модификация поверхности гранул октакальциевого фосфата в буферных системах для эффективной адсорбции остеогенных факторов

Михеева П.В., Тетерина А.Ю., Смирнов И.В., Федотов А.Ю., Комлев В.С
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук

Несмотря на то, что керамические композитные материалы превосходят по своим свойствам традиционные керамические имплантаты кости, остеогенный потенциал таких материалов все еще низок для эффективной инженерии костной ткани. Октакальций фосфат (ОКФ), прекурсор биологического гидроксиапатита, отличается скоростью резорбции, близкой к образованию новой костной ткани, повышенными остеоиндуктивными и остеокондуктивными свойствами и дает возможность многопрофильного использования: не только в качестве «чистого» имплантационного материала, а также как биоконструкции с биоинспирированной поверхностью, содержащей биологические агенты или лекарственные средства. Разработка таких материалов и технологии их изготовления позволит обеспечить возможность создания универсального композиционного материала для замещения костно-хрящевых дефектов и в качестве контейнеров для локальной доставки различных лекарственных средств в область операционной раны [1]. Помимо текста тезисы могут включать в себя рисунки, таблицы и ссылки на литературу. Таблицы и рисунки вставляются в текст, как показано ниже. Формат оформления ссылок на литературу также указан ниже. В тексте ссылки на литературу необходимо указывать в квадратных скобках (только номер, [1]).

Одним из приоритетных направлений в данной работе является переосаждение фосфатов кальция на поверхность ОКФ из буферных растворов, поскольку таким образом материалы обладают повышенной способностью адсорбировать белки, необходимые для жизнедеятельности клеток, а также избирательностью по отношению к функциям клеток, образующих костную и фиброзную ткани [2]. Была изучена модификация методом биомиметического осаждения поверхности ОКФ с использованием жидкостей, имитирующих жидкости организма: supersaturated calcification solution (SCS), simulated body fluid (SBF), установлено влияние концентрации растворов и времени выдержки от 1 до 42 суток на структуру и свойства материала. В результате изменения произведения ионных активностей в жидкости и при наличии соответствующих центров, происходит биомиметическая кристаллизация фосфатов кальция на поверхности материала [3].

Список литературы

1. William L., Murphy, David J. Mooney, Bioinspired Growth of Crystalline Carbonate Apatite on Biodegradable Polymer Substrata, JACS Articles (2001), 48109, № 1910.
2. Yun Chen, Arthur F. T. Mak, Jiashen Li, Min Wang, Anita W. T. Shum., Formation of Apatite on Poly(-Hydroxy Acid) in an Accelerated Biomimetic Process, Wiley InterScience (2005), № 68.
3. Ju-Yeon Lee, Bogyu Choi, Benjamin Wu, Min Lee, Customized biomimetic scaffolds created by indirect three-dimensional printing for tissue engineering, Biofabrication 5 (2013), 045003, № 9.

Моделирование термочувствительных соединений методом огрублённой молекулярной динамики

Муратов А.Д.¹, Аветисов В.А.¹

¹ИХФ РАН, Москва, Россия

В данном докладе представлена огрублённая модель распространённого термочувствительного полимера, поли-N-изопропилакриламида (PNIPA), совместимая с силовым полем MARTINI [1].

Изучается влияние изменения полярности огрублённых частиц, составляющих полимер, на его способность претерпевать температурно-зависимый переход клубок-глобула. Предполагается, что температурный переход обусловлен изменением растворимости полимера в воде [2]. В нашей модели это учитывается при помощи изменения межмолекулярных потенциалов взаимодействия полимера с растворителем.

Сочетание этих двух факторов позволяет удовлетворительно описать поведение поли-N-изопропилакриламида при температурах ниже и выше НКТР (См. рис. 1). Наш подход позволяет исследовать поведение термочувствительных полимеров в системах, крупномасштабных как по времени, так и по размеру. Его применение не ограничено вышеозначенным полимером, но может использоваться при моделировании практически любого термочувствительного соединения.

Работа частично выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (Тема 0082-2014 0001, № АААА-А17-117040610310-6).

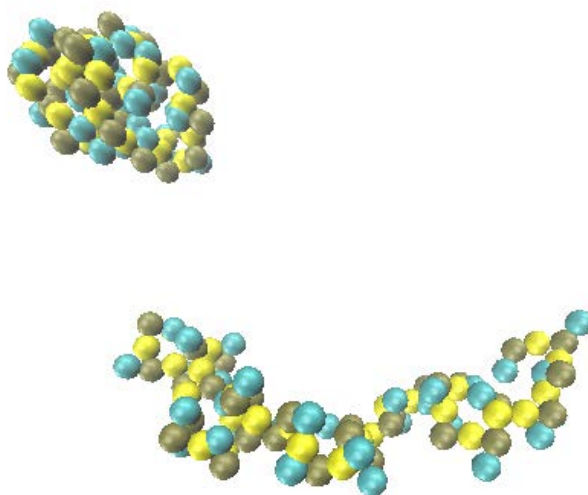


Рис. 1. Примеры конформации поли-N-изопропилакриламида при 280К (внизу) и при 330К (вверху)

Список литературы

1. Marrink S.J., Risselada H.J., Yefimov S., Tieleman D.P., de Vries A.H., The Journal of Physical Chemistry B (2007), 111, 7812
2. Kamath G., Deshmukh S.A., Baker G.A., Mancini D.C., Sankaranarayanan S.K.R.S., Physical Chemistry Chemical Physics (2013), 15, 12667

Локализация ионизирующего излучения с помощью керамических матриц с наноразмерными капиллярами

Шемухин А.А.¹, Муратова Е.Н.², Ю.В. Балакишин Е.Н.¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

Ученые уже много лет изучают влияние малых доз облучения на живые системы. На сегодняшний день важной проблемой остаётся определение безопасной дозы облучения для различных видов живых систем. Многие научные группы мира разрабатывают методологические и технологические основы для снижения риска применения тотального облучения при опухолях гематогенного и негематогенного происхождения

В связи с этим актуальным являются исследования влияния ионизирующего излучения на живые системы на микроуровне с помощью локализованного воздействия высокоэнергетических зараженных пучков. Важной задачей при использовании пучков ионов является транспортировка их к объекту исследования.

Интенсивно исследуемый в последние десятилетия один из видов керамики – пористый анодный оксид алюминия (ПАОА) – по своей структуре является идеальной диэлектрической матрицей из нанокапилляров, обеспечивающей за счет малого углового рассеяния транспортировку пучков ускоренных заряженных частиц, с целью локализации высокоэнергетического ионного воздействия [1, 2]. В работе рассмотрены явления, возникающие при прохождении сильно заряженных ионов через цилиндрическую структуру. Обсуждается повышенная вероятность прохождения частиц через пористую структуру. Рассматривается возможность транспортировки пучков ускоренных заряженных частиц с помощью диэлектрических каналов без потери энергии и без потери начального зарядового состояния. Данный эффект авторами объясняется тем, что на входе в диэлектрический канал часть положительно заряженных частиц сталкивается со стенкой и она заряжается. После формирования на стенках капилляра определенного распределения заряда, имеет место эффект отклонения пучка, поскольку ионы перестают сталкиваться со стенками, и большая доля частиц фактически без потерь энергии и изменения заряда движется вдоль по направлению к выходу из капилляра.

Таким образом, малая расходимость пучка на выходе из мембраны делает ПАОА перспективным материалом для применения его в качестве масок для фокусировки и управления пучками ионов.

Список литературы

1. Шемухин А.А., Муратова Е.Н., ПЖТФ (2014), том 40, 67.
2. Мерзук Б., Миннебаев Д.К., Кожемяко А.В., Муратова Е.Н., Шемухин А.А., Ученые записки физического факультета московского университета (2018), №2, 1820217.

Моделирование поведения магнитоактивного эластомера в магнитном поле методом дробных реологических схем

Наджарьян Т.А.¹, Костров С.А.¹, Степанов Г.В.^{1,2}, Крамаренко Е.Ю.¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

²Государственный НИИ химии и технологии элементоорганических соединений РАН

Магнитоактивные эластомеры (МАЭ) – это композитные полимерные материалы, состоящие из эластичной полимерной матрицы и ферромагнитного наполнителя. Наличие ферромагнитных частиц в материале позволяет контролировать его физические свойства в широких пределах при помощи приложения внешних магнитных полей, вызывающих изменения во внутренней структуре образца. Основой теоретического описания процесса переструктурирования наполнителя является учёт магнитомеханического сцепления, присущего МАЭ.

В данной работе рассматривается модифицированный реологический подход к описанию поведения МАЭ [1]. При составлении реологических моделей предлагается использовать, помимо классических элементов, элементы дробного типа, соотношения напряжение-деформация для которых имеют вид дробно-дифференциального закона. С использованием экспериментальных данных рассматриваются различные дробные реологические модели (напр., рис. 1), конститутивные уравнения и результирующие динамические характеристики материала [2]. Производится анализ параметров дробности моделей и их связи с геометрическими характеристиками структуры МАЭ. Предлагается способ более строгого теоретического рассмотрения процессов реструктурирования на микромасштабах средствами дробного анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда развития теоретической физики и математики «БАЗИС» и Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант 18-33-00792).

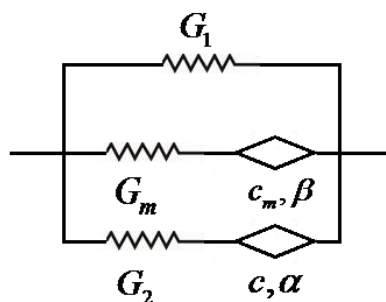


Рис. 1. Дробная реологическая обобщённая модель Максвелла.

Список литературы

1. Nadzharyan T.A., Sorokin V.V., Stepanov G.V., Bogolyubov N.A., Kramarenko E.Yu., Polymer (2016), 92, 179
2. Nadzharyan T.A., Kostrov S.A., Stepanov G.V., Kramarenko E.Yu., Polymer (2018), 142, 316

Углепластики с функциональными свойствами на основе металлизированных углеродных лент

Нелюб В.А.

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

При производстве деталей из полимерных композиционных материалов широкое распространение получили углеродные ткани, ленты и волокна, что связано с их уникальными механическими и теплофизическими свойствами. Большое разнообразие углеродных тканей и сложные условия эксплуатации углепластиков, приводит к необходимости совершенствования эксплуатационных характеристик существующих материалов, что требует расширения комплекса их свойств. Одним из экономически эффективных методов регулирования свойств композитов на основе углеродных наполнителей является нанесение на углеродные ткани металлических покрытий методом магнетронного распыления.

Целью настоящей работы является повышения адгезионной прочности системы углеродное волокно-полимерная матрица и реализация в углепластиках необходимых функциональных свойств при использовании углеродных лент с металлическими покрытиями.

В качестве объектов исследования использованы углеродные ленты ЛУП и FibArm Tape-230/300. В качестве материалов металлических покрытий использованы: нержавеющая сталь 12X18H10T, титан BT1-0, медь М1, цинк Ц2, алюминиевый сплав марки АМц и серебро. Нанесение металлических покрытий на углеродные ленты проводили методом магнетронного распыления при использовании лабораторной (Мир-2) и промышленной (ММР-1800М) установок. Изготовление углепластиков проводили по технологии вакуумной инфузии при использовании эпоксидных связующих.

Приведены результаты теоретических исследований по оценке напряженно-деформированного состояния и результаты экспериментальных исследований при оценке прочностных и деформационных характеристик элементарных нитей с различными покрытиями.

Приведены результаты экспериментальных исследований комплекса свойств элементарных нитей, углеродных лент и углепластиков. Выполнена оценка адгезионной прочности методом pull-out элементарных нитей с различными покрытиями при использовании эпоксидной и полиамидной матриц. Приведены результаты оценки прочности углепластиков при межслоевом сдвиге в зависимости от вида металлического покрытия. Выполнена оценка микроструктуры и толщины металлических покрытий. Приведена методика и результаты моделирования оценки кинетики процессов пропитывания при использовании углеродных лент с металлическими покрытиями, в том числе в трехмерной постановке. Приведена методика и результаты оптимизации режимов отверждения углепластиков, изготовленных с использованием металлизированных углеродных лент.

На различных примерах рассмотрено влияние металлических покрытий на: теплопроводность, электропроводность, стойкость к воздействию ударов молний и на величину прочности при межслоевом сдвиге, в том числе в условиях воздействия отрицательных температур.

Каталитическое гидрометоксилирование ацетилена на механоактивированных хлоридных комплексах платины и палладия

Никитенко Д.В.¹, Краснякова Т.В.^{1,2}, Митченко С.А.¹

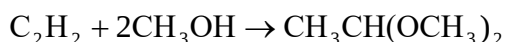
¹Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, г. Донецк

²Луганский национальный университет имени Тараса Шевченко, г. Луганск

Механоактивация твердого вещества приводит к накоплению избыточной энергии и возникновению различного рода дефектов, способных выступать в качестве активных центров гетерогенных катализаторов [1]. Ранее было обнаружено, механоактивация в атмосфере неопределенных соединений хлоридных солей платины K_2PtCl_6 [2] и K_2PtCl_4 [3] и палладия K_2PdCl_4 [4] формирует на их поверхности комплексы металла с координационной вакансией $K_2PtCl_5^{*+}$ и $K_2MCl_3^{*+}$ ($M = Pt, Pd$), которые являются активными центрами реакции гидрохлорирования ацетилена газообразным хлороводородом. Механизм реакции включает π -координацию ацетилена к комплексам металла с вакансией в координационной сфере, хлорметаллирование под действием молекулы HCl с образованием σ -винильного производного соответствующего металла и регенерацией комплекса с координационной вакансией. Завершает цикл протодеметаллирование указанного интермедиата с образованием конечного продукта.

Если галоген в молекуле хлороводорода заменить на метоксигруппу, то можно было полагать, что в подобных условиях по аналогичному механизму будет протекать реакция гидрометоксилирования ацетилена, т.е. присоединение к тройной связи молекулы спирта.

Действительно, предварительно механоактивированные в атмосфере ацетилена соли K_2PtCl_6 , K_2PtCl_4 и K_2PdCl_4 проявляют активность в реакции присоединения метилового спирта к ацетилену с образованием метилвинилового эфира. Однако на этом реакция не останавливается: метилвиниловый эфир быстро присоединяет вторую молекулу спирта, давая в итоге 1,1-диметоксиэтан.



В докладе будут представлены результаты кинетических исследований каталитической реакции гидрометоксилирования ацетилена.

Список литературы

1. Митченко С.А. Теоретическая и экспериментальная химия (2007), 43 (4), 199.
2. Mitchenko S.A., Khomutov E.V., Shubin A.A., Shul'ga Yu.M. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical (2004), 212 (1-2), 345.
3. Mitchenko S.A., Krasnyakova T.V., Mitchenko R.S., Korduban A.N. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical (2007), 275, 101.
4. Krasnyakova T.V., Zhikharev I.V., Mitchenko R.S., Burkhovetski V.V., Korduban A.M., Kryshchuk T.V., Mitchenko S.A. Journal of Catalysis (2012), 288, 33.

Катализаторы на основе сульфидов переходных металлов в решении проблем современной нефтепереработки

Никульшин П.А.

АО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти»
(АО «ВНИИ НП»), г. Москва

Катализаторы на основе сульфидов переходных металлов играют важнейшую роль в современной нефтепереработке благодаря необходимости получения экологически чистых нефтепродуктов энергоэффективными способами, повышения глубины переработки нефти, вовлечения все большего количества тяжелых и высокосернистых нефтей в переработку, а также возможности расширения сырьевых ресурсов благодаря использованию возобновляемых углеводородных источников [1].

В докладе рассматриваются основные этапы развития катализа сульфидами переходных металлов, а также современное состояние вопроса.

Отдельное внимание уделяется способам направленного синтеза нанесенных и массивных сульфидных наноразмерных частиц активного компонента $\text{Ni}(\text{Co})\text{Mo}(\text{W})\text{S}$, влиянию состава и морфологических характеристик на глубину и селективность превращения гетероатомных и ароматических соединений, современным физико-химическим методам исследования катализаторов и наноразмерных частиц активной фазы.

Обсуждаются способы приготовления носителей и катализаторов, способы управления их свойствами для использования в гидропереработке различных нефтяных фракций (глубокой гидроочистки дизельных фракций и вакуумного газойля, селективной гидроочистке бензинов каталитического крекинга, депарафинизации дизельных топлив) и возобновляемого биосырья.

Работа поддержана грантом Российского Научного Фонда (Соглашение № 17-73-20386).

Список литературы

1. Toulhoat H., Raybaud P. Catalysis by transition metal sulfides. From molecular theory to industrial application. Paris, Editions Technip, 2013. 787 p.

Получение реципиентного цитопласта методом фемтосекундной лазерной энуклеации.

Осыченко А.А., Залесский А.Д., Сырчина М.С., Надточенко В.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

Терапевтическое клонирование – актуальное направление в биологии, медицине и животноводстве, подразумевающее собой получение генетически идентичных с донором организмов с целью выращивания тканей и органов, необходимых для трансплантации, а так же для увеличения поголовья особо ценных животных. Традиционно эта методика осуществляется посредством микроманипулятора, воздействие которым на яйцеклетку оказывает существенный травматический эффект и может быть связано с потерей цитоплазмы и репрограммирующих факторов, содержащихся в ней.

Мы предлагаем принципиально иной подход к получению реципиентного цитопласта (клетки, внутрь которой будет введено ядро клетки-донора). Нами показано, что при помощи фемтосекундного лазера ближнего инфракрасного диапазона с высокой точностью и высокой эффективностью происходит разрушение собственной ДНК яйцеклетки, при этом не происходит повреждения плазматической мембраны и окружения метафазной пластинки (Рисунок 1). Данная методика способна существенно повысить эффективность клонирования.

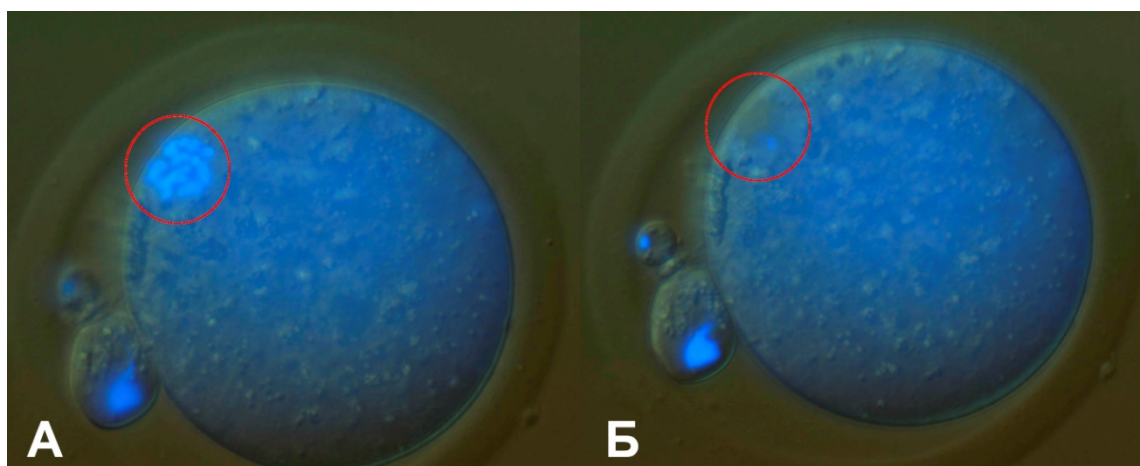


Рис. 1. Яйцеклетка мыши на стадии метафазы II. А – изображение до воздействия, в красном кружке – метафазная пластинка. Б – изображение после воздействия, в красном кружке отсутствует метафазная пластинка.

Работа была поддержана грантом РФФИ № 19-53-52007 МНТ_а.

Получение и механические свойства гидрогелей на основе двойных сеток полиакриламида и полисахарида

Муравлев Д.А.^{1,2}, Шибеев А.В.¹, Пашков К.В.¹, Оспенников А.С.¹, Алешина А.Л.¹, Макаров А.В.¹, Смирнова М.Е.¹, Филиппова О.Е.¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
физический факультет, Москва

²РГУ нефти и газа имени (НИУ) И.М. Губкина, Москва

В последние годы все больший интерес приобретает разработка и исследование новых «мягких» конструкционных материалов, в том числе гидрогелей с высокими механическими свойствами. Гидрогели, содержащие одну сшитую полимерную сетку, часто обладают довольно низким модулем упругости и высокой хрупкостью. Кардинального увеличения механических свойств гидрогелей можно добиться за счет создания так называемых двойных сеток, которые представляют собой две переплетенные полимерные сетки, первая из которых обычно образована жестким и сильно сшитым полимером, а вторая – гибким и слабо сшитым. Однако «химически» сшитые двойные сетки значительно ухудшают свои свойства после сильной механической деформации, что обусловлено необратимым разрывом связей в первой сетке. Этому недостатка могут быть лишены «физически» сшитые двойные сетки, в которых связи могут обратимо разрываться и восстанавливаться. Целью настоящей работы является получение и исследование механических свойств двойных сеток, образованных ковалентно сшитой сеткой полиакриламида (ПАА) и сеткой полисахарида, с «физическими» сшивками, представляющими собой динамические ковалентные связи.

Двойные сетки полисахарида и ПАА были получены путем создания полисахаридного геля и последующего проведения свободнорадикальной полимеризации в геле, в результате чего образовывалась вторая сетка ПАА. Обнаружено, что механические свойства двойных сеток при деформациях сдвига и сжатия превышают таковые для каждой из одиночных сеток, являющихся компонентами двойной сетки. Для двойных сеток наблюдается увеличение модуля накоплений (G') на плато, который превышает сумму модулей накоплений для компонентов, что свидетельствует о появлении дополнительных зацеплений между полимерными цепями различных сеток. Также происходит значительное увеличение модуля потерь (G'') в области частот, соответствующих обратимому разрыву динамических ковалентных связей в полисахаридной сетке. Это свидетельствует об увеличении диссипации механической энергии при деформации. При деформации сжатия наблюдается значительный гистерезис, однако механические свойства очень быстро (за секунды) восстанавливаются до исходных значений после окончания цикла деформации.

Таким образом, двойные сетки ПАА и полисахарида, сшитого динамическими ковалентными связями, обладают механическими свойствами, превышающими соответствующие характеристики для компонентов, а также характеризуются способностью к быстрому восстановлению механических свойств.

Благодарность. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-10162).

Самовосстанавливающиеся полимеры на основе эпоксицированных производных фурана

Петрова Т.В.¹, Полежаев А.В.²

¹МГТУ имени Н.Э. Баумана, Москва, Россия

²МГТУ имени Н.Э. Баумана, Межотраслевой инженеринговый центр
«Композиты России», Москва, Россия

Большая часть полимерных композиционных материалов (ПКМ) изготавливается из реактопластов. Их большим недостатком является то, что механические повреждения, такие как микротрещины, деламинация, отслаивание матрицы и другие с трудом поддаются ремонту, а прочность отремонтированной конструкции понижается. Так как ПКМ работают в тяжелых эксплуатационных условиях и изделия из них дорогостоящие, то создание материалов способных к самозалечиванию могло бы продлить срок эксплуатации, тем самым уменьшив экономические затраты. Существует два подхода к созданию таких материалов: «примесное» и «беспримесное» самовосстановление. При «примесном» самовосстановлении жидкий восстанавливающий агент помещается в сферические капсулы или полые трубки. «Беспримесное» самовосстановление не требует введения различных восстанавливающих агентов. Этот метод основан на способности материалов заново образовывать ковалентные связи между функциональными группами на поверхности трещины. Для образования этих связей мономерные компоненты материала должны быть полимеризованы за счет обратимой, в определенных условиях, реакции. При повреждении этот материал может быть подвергнут деполимеризации с высвобождением фрагментов, которые заполняют трещину, с последующей обратной полимеризацией в шитое состояние. Для осуществления этого метода, за основу была взята термически обратимая реакция Дильса-Альдера между парой фуран-малеимид.

Целью настоящей работы является разработка методики синтеза самовосстанавливающихся эпоксидных связующих на основе фурана.

В данной работе была синтезирована модифицированная эпоксидная композиция на основе диглицидилфурфуриламина и 1,1'-(метиленди-4,1-фенилен) бисмалеимида, способных реагировать по реакции Дильса-Альдера, отвержденная с помощью метилгексагидрофталевого ангидрида (МГГФА) с разным количеством триэтиленгликоля (ТЭГ). Изучено влияние добавки ТЭГ на реологические и теплофизические свойства связующего, а также способность к самовосстановлению. Все соединения были охарактеризованы с помощью ЯМР и ИК-спектроскопии. ИК-НПВО спектры были получены на спектрометре Thermo Nicolet iS10 с Фурье-преобразователем с использованием германиевого кристалла в диапазоне 4000-650 см⁻¹. Спектры ЯМР были зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance 600 (600.1 МГц) в DMSO-d₆. Калориметрические измерения были проведены на ДСК NETZH DSC 204 F1 Phoenix в температурном интервале от 20 до 200 °С со скоростью нагрева/охлаждения 10 К мин⁻¹ в среде аргона. Вязкость определяли на ротационном вискозиметре конус-плита Brookfield Cap 2000+ (скорость вращения 8 об/мин, шпиндель №1). Экспериментально доказана способность разработанных составов к самовосстановлению.

Сравнение различных подходов моделирования углового распределения фотоэлектронов

*Петряйкин Ф.А.¹, Бодунов А.А.¹, Авдонин И.С.¹
Щербинин А.В.¹, Безруков Д.С.^{1,2}, Боченкова А.В.¹*

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

²Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

Основой метода фотоэлектронной спектроскопии является изучение углового распределения электронов, излученных молекулой, под действием поляризованного света. Согласно теореме Р.Н. Зара [1], параметрами подобных спектров, зависящими от энергии фотоэлектрона, являются интенсивность и коэффициент анизотропии. Существующие методики компьютерного моделирования [2] не дают точной оценки данных параметров для всех систем. Целью данной работы является сравнение возможностей различных подходов к моделированию спектра углового распределения фотоэлектронов и факторов, влияющих на данный расчет.

Существующие подходы используют для расчета как дайсоновские орбитали, так и ВЗМО, при этом на результат выбор формы орбитали не оказывает значительного влияния [3]. В данной работе в качестве орбиталей, отвечающих состоянию электрона до отрыва, использовались молекулярные орбитали ВЗМО, полученные методами Хартри-Фока и МКССП. В качестве центра вращения при усреднении по ориентациям исходной молекулы были взяты как центр масс, так и центр орбитали, для ароматических систем данный фактор значительного влияния не оказал. Было обнаружено, что существует сильная зависимость результата расчета от размера используемого базиса. Для ускорения расчетов при усреднении по ориентациям, было предложено использовать одноцентровое представление молекулярной орбитали.

При расчете спектра углового распределение фотоэлектронов также важен тип волновой функции, используемой для описания свободной частицы [4]. В качестве уравнения, описывающего состояние свободного электрона были изучены волновая функция свободной частицы и частицы в поле точечного диполя. Волновая функция частицы в поле точечного заряда не изучалась, поскольку рассматривалась фотоионизация только для отрицательно заряженных систем.

В результате проделанной работы было показано, что для воспроизведения спектра углового распределения фотоэлектронов принципиальную роль играет предложенная в работе модификация формы уходящей волны в виде дипольной волны и качество описания исходных орбиталей. Варьирование центра положения уходящей волны в случае конденсированных ароматических колец оказывается несущественным.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №19-53-10003 КО_а.

Список литературы

1. J. Cooper, R.N. Zare. Angular Distribution of Photoelectrons. J. Chem. Phys. (1968), Vol. 48, 942.
2. C. Melania Oana, Anna I. Krylov, J. Chem. Phys. (2009), 131, 124114
3. Yuan Liu and Chuangang Ning, J. Chem. Phys. (2015), 143, 144310
4. Samer Gozem, Anastasia O. Gunina, Takatoshi Ichino, David L. Osborn, John F. Stanton, Anna I. Krylov. J.Phys.Chem.Lett. (2015), 6, 4532.

Молекулярный механизм фотоактивируемой окислительно-восстановительной конверсии флуоресцентных белков

Петрусеви́ч Е.Ф.¹, Кабылда А.М.¹, Боченкова А.В.¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

Фотоконвертируемые флуоресцентные белки, такие как Dendra-2, используются в локализационной флуоресцентной микроскопии сверхвысокого разрешения. Фотоконверсия сопровождается переходом зеленой формы в красную флуоресцентную форму белка. Переход в красную форму наблюдается и в случае зеленого флуоресцентного белка EGFP, который содержит такой же исходный хромофор, однако в этом случае фотопродукт является нестабильным [1]. Недавно обнаружено, что двухцветные необратимо фотоконвертируемые белки подвергаются более эффективному фотопреобразованию при одновременном облучении в видимом и ИК диапазонах [2]. Целью данной работы является установление механизма окислительно-восстановительной фотоконверсии флуоресцентных белков и анализ влияния белкового окружения хромофорных групп и их структуры на эффективность фотопревращения и стабильность фотопродуктов.

В работе предложен общий механизм фотохимической конверсии флуоресцентных белков, где первичным интермедиатом является радикальная форма хромофора, образующаяся при одноэлектронном фотоокислении анионного хромофора в белке. Созданы полные атомистические модели белков EGFP и Dendra2 в водном растворе с помощью молекулярно-динамического моделирования и метода КМ/ММ в варианте PBE0/(aug)-сс-pVDZ//CHARMM в основном электронном состоянии, а также получены структуры ряда интермедиатов и конечных фотопродуктов – красных форм белков. Вертикальные энергии возбуждения рассчитывались с помощью многоконфигурационной квазивыврожденной теории возмущений XMCQDPT2 [3]. Учет влияния белкового окружения проводился в рамках метода потенциалов эффективных фрагментов. Показано, что образование радикальной формы хромофора является ключевым в механизме фотоконверсии. Возбуждение радикала в ИК диапазоне приводит к более эффективной конверсии в процессе вторичных фотохимических реакций.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова и поддержана РФФИ (грант №17-00-00492 КОМФИ).

Список литературы

1. Bogdanov A.M., Mishin A.S., Yampolsky I.V., Belousov V.V., Chudakov D.M., Subach F.V., Verkhusha V.V., Lukyanov S., Lukyanov K.A. Nat. Chem. Biol. (2009), 5, 459.
2. Dempsey W.P., Georgieva L., Helbling, P.M., Sonay A.Y., Truong T.V., Haffner M., Pantazis P., Nat. Meth. (2015), 12, 645.
3. Granovsky A.A., J. Chem. Phys. (2011), 134, 214113.

Биосовместимые минерал - полимерные материалы для замещения костно - хрящевых дефектов

*Радькова Е.А., Тетерина А.Ю., Егоров А.А., Котяков А.А., Федотов А.Ю.,
Комлев В.С.*

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

Спектр разрабатываемых остеопластических материалов с каждым днем расширяется: натуральные материалы (скелет кораллов, коллаген, желатин, хитозан) и синтетические полимеры (полиэферы, полилактиды, полигликолиды и их сополимеры), кальцийфосфатная керамика и биостекла [1, 4].

Большое число работ направлено на разработку композиционных материалов (КМ). Особый интерес представляют материалы на основе альгината натрия и карбоксиметилцеллюлозы – внеклеточных полисахаридов, характеризующиеся биосовместимостью и обладающих широким спектром полезных свойств [2]. Сегодня эти материалы находят свое применение в биомедицинских изделиях и фармацевтических препаратах, в том числе: в имплантационных системах для регенерации мягких и твердых тканей, при обработке ран различной этиологии и как гемостатические агенты с антитромбогенными свойствами [3]. В свою очередь, материалы на ФК - аналогов минеральной составляющей костной ткани - широко используют для изготовления остеопластических материалов и керамических матриц для клеточных технологий восстановления поврежденных костных тканей [3, 4]. Среди ФК наибольшее внимание привлекает керамика на основе трикальцийфосфата (ТКФ) и октакальциевого фосфата (ОКФ). Такой выбор обусловлен следующими причинами: ТКФ и ОКФ керамика обладает относительно высокой растворимостью в жидкостях организма и способствует процессу биоминерализации формирующейся костной ткани [5]. Целью данной работы являлась разработка новых биосовместимых материалов в трехкомпонентной системе альгинат – карбоксиметилцеллюлоза-фосфаты кальция с регулируемым составом, микроструктурой и свойствами для замещения костно – хрящевых дефектов.

Исследование выполнено в рамках государственного задания № 075–00746–19–00.

Список литературы

1. Hench L.L. Bioceramics: From concept to clinic. J. Am. Ceram. 1991; 74: 1487–1510.
2. Siddhesh N., Pawar, Kevin J. Edgar Alginate derivatization: A review of chemistry, properties and applications // Biomaterials. 2012. V.33. P. 3279-3305.
3. Siddhesh N., Pawar, Kevin J. Edgar Alginate derivatization: A review of chemistry, properties and applications // Biomaterials. 2012. V.33. P. 3279-3305.
4. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М: Наука, 2005.
5. Popov V.K., Komlev V.S. and Chichkov B.N. Calcium phosphate blossom for bone tissue engineering // Mater. Today. 2014. V. 2. P. 96–97.

Изменение локальной электронной структуры оксидной пленки титана при его прокаливании в кислороде

Сарвадий С.Ю., Харитонов В.А., Дохликова Н.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

Сравнительно небольшая работа выхода электрона для чистого титана (3.95 эВ) [1] и малая ширина запрещенной зоны (< 0.1 эВ) для ряда его оксидов [1–3] делает титан перспективным материалом с позиции создания модельных каталитических систем. В данной работе методами атомно-силовой и сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии были установлены особенности пространственного распределения оксидного слоя, образующегося на поверхности титанового покрытия в результате его взаимодействия с кислородом при различных температурах. Показано, что при взаимодействии с кислородом на поверхности титана происходит образование нестехиометрического оксида TiO_x , где $1.75 < x < 2$. Измерения ширины запрещенной зоны в различных точках поверхности образца позволили составить карту пространственного распределения оксидной фазы по поверхности титанового покрытия и гистограммы частотного распределения различных значений ширины запрещенной зоны. С увеличением продолжительности прокаливания образца в кислороде наблюдается постепенное увеличение ширины запрещенной зоны оксида, образующегося на его поверхности. Показано, что изменение температуры и продолжительности прокаливания в кислороде позволяет создавать титанооксидные покрытия с заданным значением ширины запрещенной зоны.

Работа поддержана грантом РФФИ № 18-33-00020.

Рис. 1. Для образца, окислявшегося в O_2 при $T=300$ К: а – распределение оксидной фазы на выбранном участке поверхности, б – гистограмма частотного распределения ширины запрещенной зоны на том же участке.

Список литературы

1. Ern V., Switendick A.C., Phys. Rev. 1965, V. 137, p. 1927.
2. Henrich V.E., Cox P.A., The Surface Science of Metal Oxides, 1996 (Cambridge University Press).
3. Reyers-Coronado D., Gattorno G.R., Pesqueira M. E.E. et al., Nanotechnology, 2008, V. 19, p. 145605.

Старение композиционных материалов на основе термопластичных полимеров и кератина

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

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

В связи с ухудшающейся экологической обстановкой и быстро истощающимися нефтяными ресурсами в последние годы было проведено значительное число исследований по разработке композитов на основе кератина и полиолефиновых матриц. Полимерные биокompозиты состоят из двух фаз, это матрица и дисперсные наполнители, и то, насколько хорошо они взаимодействуют, определяет свойства наполненного композита.

Куриные перья, миллионы тонн которых при этом выбрасываются ежегодно как биологические отходы, представляют собой новый источник недорого сырья, которое можно использовать для производства биоразлагаемых полимерных материалов.

Для создания композиционных материалов в работе использовали кератин различной дисперсности, полиэтилен (ПЭ) марки ELITE™ 5230G (Dow, USA) и сэвилен (СЭВА) 12508-150. Такой выбор матриц для создания композитов обусловлен наличием функциональных групп у СЭВА, и отсутствием таковых у ПЭ, что в свою очередь влияет на свойства композитов. Содержание кератина в композициях варьировали от 10 до 40 масс. %.

Для изучения биоразлагаемости композитов в условиях, моделирующих процессы, происходящие в окружающей среде, исследуемые образцы помещали в контейнеры с влажной почвой (рН = 6-7), предназначенной для выращивания растений, и выдерживали в термостате при комнатной температуре. Скорость биодеструкции контролировали по потере массы образцов, взвешивая их через определенные промежутки времени. На рис.1 видно, что чем больше соотношение кератина ПЭ и СЭВА, тем больше массы теряет образец после проведения определенного срока в почве, однако при этом скорость деструкции композита СЭВА/кератин выше соответствующей скорости композита ПЭ/кератин примерно в 2 раза, так как у сэвилена в отличие от полиэтилена присутствуют реакционные группы.

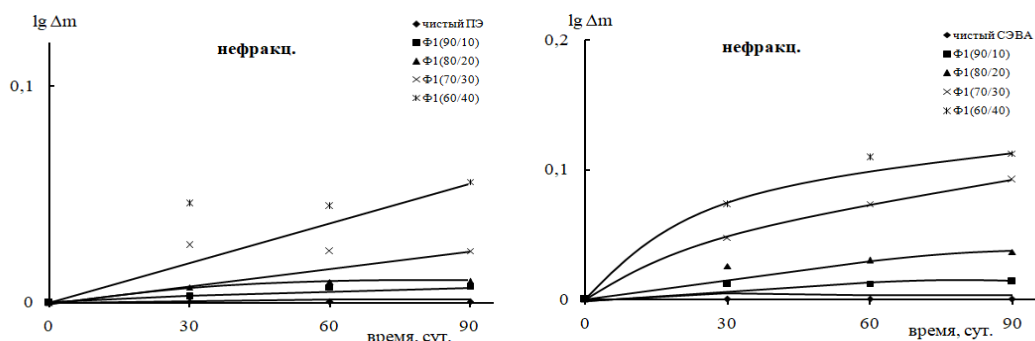


Рис.1. Зависимость логарифма массы образца композитов ПЭ/кератин и СЭВА/кератин от времени для различных соотношений компонентов с нефракционированным кератином.

Работа выполнена в рамках Государственного задания, № гос. регистрации: АААА-А17-117040610309-0.

Синтез графт-сополимеров на основе карбоксиметилцеллюлозы

Сорокин А.В., Лавлинская М.С.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет»

Макромолекулярный дизайн позволяет создавать полимерные материалы, характеризующиеся различной архитектурой, способные широко использоваться в различных областях деятельности человека, например, в качестве векторов адресной доставки биологически активных веществ. Цель данной работы — синтез графт-сополимеров натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) с *N*-винилимидазолом (ВИ) и изучение возможности использования их в качестве векторов для адресной доставки биологически активных веществ.

Графт-сополимеры Na-КМЦ-ВИ с различным содержанием ВИ получены радикальной полимеризацией в водном растворе в присутствии инициатора церий-аммоний нитрата. Согласно данным ИК-спектроскопии содержание ВИ в синтезированных графт-сополимерах составляет 27-62 % масс. Молекулярные массы привитых фрагментов определены методом ГПХ и характеризуются узким молекулярно-массовым распределением.

Изучение свойств водных растворов полимеров методами динамического светорассеяния и просвечивающей электронной микроскопии показало, что макромолекулярные клубки в растворе находятся в ассоциированном состоянии, агрегаты имеют несферическую форму и их гидродинамические радиусы (R_h), лежащие в интервале 120-152 нм, незначительно возрастают с увеличиваются с ростом содержания звеньев ВИ в макроцепи сополимера. Кроме того, поверхность ассоциатов всех полученных полимеров характеризуются суммарным отрицательным электрокинетическим потенциалом.

При изучении влияния галогенидов натрия (0.05-0.25 М) на величину гидродинамического радиуса полимерных частиц в водном растворе было установлено, что в ряду $\text{NaCl} > \text{NaBr} > \text{NaI}$ увеличивается влияние аниона на величину R_h . Это объясняется влиянием размера аниона, возрастающего в этом ряду, и коррелирует с лиотропным рядом Гоффмейстера. В свою очередь, с возрастанием количества звеньев ВИ в составе сополимера его устойчивость к воздействию анионов увеличивается. Это можно объяснить более высокой концентрацией положительных зарядов макромолекулярного клубка.

Стоит заметить, что частицы сополимеров в растворе NaCl с концентрацией 0.15 М, что соответствует концентрации соли в плазме крови, имеют гидродинамический радиус менее 160 нм, что делает возможным использование данного сополимера в качестве носителя лекарственных веществ для инфузионного введения

Нетканый волокнистый материал на основе полигидроксibuтирата с наноразмерным SiO₂

Староверова О.В., Кучеренко Е.Л., Ольхов А.А., Иорданский А.Л.
ИХФ РАН, Москва, Россия

Поли(3-гидроксibuтират) (ПГБ) обладает широким спектром полезных эксплуатационных характеристик, среди которых, прежде всего, следует отметить биосовместимость и способность к биодegradации в организме с образованием нетоксичных конечных продуктов [1]. Электросформованные материалы на основе ПГБ являются весьма полезными в различных областях, в том числе и в медицине для прививки искусственных сосудов и кровеносных капилляров-протезов, в биохимии для стерилизации воздуха, очистки от бактерий и вирусов.

Целью данной работы было приготовление формовочного раствора из ПГБ, получение нетканого волокнистого материала на его основе, модификация его наноразмерным SiO₂ и изучение свойств полученных материалов.

В ходе данной работы были получен нетканый волокнистый материал (НВМ) на основе ПГБ методом электроформования (диаметр волокон примерно 2000-3000 нм для хлороформа (ХФМ), 850-1250 нм для 7% ПГБ в ХФМ/муравьиная кислота(МК), для модифицированных наноразмерным SiO₂ волокон: 850 нм при SiO₂ предварительно диспергированном в ХФМ и 1400 нм при SiO₂ предварительно диспергированном в ПГБ.

Установлено, что увеличение удельной объёмной электропроводности приводит к уменьшению дефектов волокна. В дополнение к добавлению тетрабутиламмониййодида (ТБАИ), повысить электропроводность удалось также введением в рецептуру 10% муравьиной кислоты (МК), что позволило снизить содержание ТБАИ в 5 раз. Но при этом выяснилось, что при добавлении МК падает вязкость раствора во времени.

ДСК-исследования позволили установить тот факт, что морфология основных кристаллитов в порошке и НВМе не меняется. Но в НВМе появляется низкоплавкое плечо (мелкие или дефектные кристаллы).

В рецептуру была введена наноразмерная добавка – диоксид кремния. Дальнейшие исследования показали, что физико-механические характеристики повышаются с введением SiO₂, который также служит термо- и УФ-стабилизатором.

Дegradация в фосфатном буфере (pH=7,2), моделирующем среду организма, для НВМа на основе ПГБ носит сложный характер, но в целом идёт быстрее, чем в плёночных аналогах. По сравнению с аналогами из полилактидов и полигликолидов degradation in vitro проходит медленнее и, следовательно, меньше продуктов разложения единовременно поступает в биологическую среду.

Работа выполнена в рамках Государственного задания, № гос. регистрации тем: АААА-А17-117040610309-0 и АААА-А18-118020890097-1.

Список литературы

1. Фомин В.А., Гузеев В.В. // Пластические массы. 2001. №2. С.42.

Эффективное насыщение тканевых эквивалентов на основе альгината натрия и коллагена факторами роста

Тетерина А.Ю., Осокина А.С., Баранов О.В., Зобков Ю.В., Радькова Е.А., Федотов А.Ю., Комлев В.С.

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

Поскольку лечение обширных кожных дефектов требует использования кожи или ее искусственных эквивалентов, в последние годы были проведены многочисленные исследования их применения и разработки [1]. В настоящее время стало очевидным, что наилучшие результаты в оптимизации процессов реорганизации тканевых дефектов позволяет получить использование природных полимеров [2]. Однако, применение материалов на основе коллагена имеет комплекс побочных эффектов и ограничений, приводящих к ухудшению состояния раны и, чаще всего, ампутации конечности. Альтернативой для тканевой инженерии и реконструкции кожных покровов стало применение биополимеров растительного происхождения, благодаря их высокой биосовместимости и исключительной безопасности по сравнению с биополимерами животного происхождения [3]. Но задача создания трехмерного клеточного носителя для тканевой инженерии все еще не тривиальна, так как необходимо объединить две функции, которые часто несовместимы друг с другом: эффективные механические свойства и высокую биосовместимость. Использование плазмы, богатой тромбоцитами пациента (PRP) либо, при медицинских показаниях, донора, которая содержит все факторы роста (PDGF, EGF, FGF, VEGF и TGF- β), представляется перспективной возможностью для повышения ангиогенных свойств при заживлении ран. Создание таких функциональных тканевых эквивалентов, в том числе посредством аддитивных технологий позволит, наряду с прямым регенерирующим действием, осуществить адресную доставку в зону раны антибактериального препарата и снизить риск возникновения инфекции, чтобы избежать хирургического вмешательства.

Работа выполнена благодаря финансовой поддержке гранта РФФИ 19-33-70042 мол_а_мос.

Список литературы

1. MacNeil S., Progress and opportunities for tissue-engineered skin // Nature. 2007. Vol. 445. P. 874–880.
2. Katsen-Globa A., Meiser I., Petrenko Y.A., Ivanov R.V., Lozinsky V.I., Zimmermann H., Petrenko A.Y. Towards ready-to-use 3-D scaffolds for regenerative medicine: adhesion-based cryopreservation of human mesenchymal stem cells attached and spread within alginate–gelatin cryogel scaffolds // J. Mater. Sci.—Mater. Med. 2014. Vol. 25. P.857-871.
3. Solovieva E.V., Rudyak S.G., Teterina A.Yu., Komlev V. S., Panteleyev A.A. Alginate-fibrinogen and -collagen scaffolds for skin tissue engineering // European Cells and Materials Meeting Abstracts. 2017. P. 26.

Распределение парамагнитных центров в органах мышей-опухоленосителей после введения магнитолипосом на основе наночастиц магнетита.

Ткачев Н.А.¹, Марнаутов Н.О.², Комиссарова Л.Х.², Сerezженков В.А.¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

С повышением интереса к наноразмерным материалам в последние годы особое внимание уделяется биомедицинскому применению суперпарамагнитных наночастиц на основе оксида железа (SPION) [1]. Во многих исследованиях показано, что наночастицы магнетита способны дозозависимым образом вызывать апоптоз путем усиления окислительного стресса в тканях. Целевая доставка лекарственных средств под действием внешнего магнитного поля, локализованного в области опухоли, позволяет создать депо препарата в клетках опухоли и существенно понизить системную токсичность за счет уменьшения вводимой дозы.

В данном исследовании методом ЭПР-спектроскопии мы изучили количественное биораспределение магнитолипосомального препарата на основе наночастиц магнетита (Fe_3O_4) в органах и тканях мышей с карциномой Льюис после внутривенного введения. Наночастицы магнетита получены высокотемпературным разложением $\text{Fe}(\text{acac})_3$ в триэтиленгликоле; липосомы сформированы последующим озвучиванием в УЗ-ванне [2]. Для проведения количественной оценки концентрации железа Fe^{3+} измерены ЭПР-сигналы модельных образцов и построены калибровочные кривые. После внутривенного введения препарата наблюдается накопление магнитолипосом в печени, опухоли, легких (табл. 1). Воздействие магнитного поля 600 мТл на область опухоли в течение часа после введения значительно повышает ($p=0,008$) накопление препарата в опухоли, по сравнению с группой мышей, не подвергавшихся воздействию магнитного поля.

Таблица 1. Концентрация магнитолипосом в органах мышей в пересчете на железо (3+), мкМ

	Опухоль	Печень	Легкие	Почки
-М	89,4±16,3	2051.8±1427,9	65,1±10,5	92.3±23,8
+М	188,5±48,5	2986,4±2074,0	129,0±54,6	н/д

Список литературы

1. Khalilov R., Kavetsky T., Serezhenkov V., Nasibova A., Akbarzadeh A., Davaran S., Moghaddam M., Saghi S., Tkachev N., Milani M., Kouhi M., Šauša O., Voloshanska S. / *Advances in Biology & Earth Sciences* 2018(3), 167
2. Марнаутов Н.А., Татиколов А.С., Комиссарова Л.Х., Эскерова Ю.А., Кузнецов А.А., *Естественные и технические науки*, 2018(11), 117

Исследование новых биополимерных материалов медицинского назначения на основе волокон поли-3-гидроксibuтирата с введением комплекса железа (III) с тетрафенилпорфирином

Тюбаева П.М.^{1,2}, Курносое А.В.², Лобанов А.В.³, Ольхов А.А.^{1,2}, Попов А.А.^{1,2}, Иорданский А.Л.³

¹РЭУ им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия

²ИБХФ РАН, Москва, Россия

³ИХФ РАН, Москва, Россия

В настоящее время нетканые высокопористые биополимерные материалы находят широкое применение в биологии и медицине в качестве матриц пролонгированного действия, матриц для клеточной инженерии, антибактериальных терапевтических систем, матриц контролируемого высвобождения лекарственных веществ и др. [1]. Для создания антибактериальных полимерных систем используют комплексы порфиринов с различными металлами [2]. Целью настоящей работы являлось изучение влияния комплекса железа с тетрафенилпорфирином на надмолекулярную структуру и важнейшие показатели качества ультратонких волокон поли-(3-гидроксibuтирата), получаемых методом электроформования.

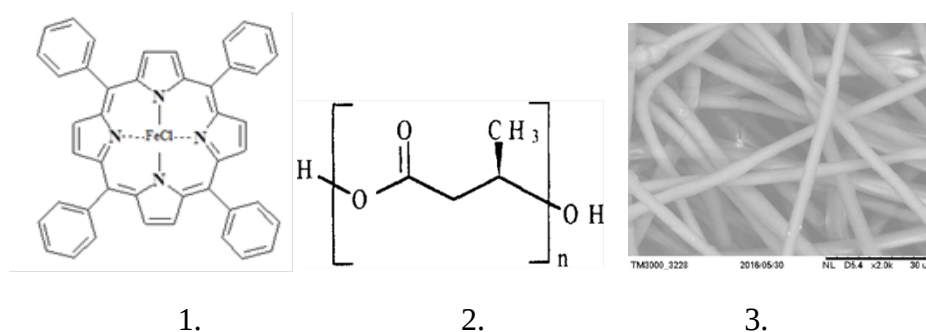


Рис. 1. 1 – строение молекулы комплекса железа (III) тетрафенилпорфирина (FeClTPP); 2 – мономерное звено биополимера пол-(3-гидроксibuтирата), 3 – микрофотография материала, содержащего 3% FeClTPP.

Многочисленные исследования показали, что морфология полимерного волокна существенным образом влияет на комплекс физико-механических, диффузионных свойств, кинетику биodeградации. Важно, что введение комплекса железа с тетрафенилпорфирином даже в небольших концентрациях (1, 3, 5%) ведет к существенному улучшению морфологических характеристик волокон в материале. Также было установлено, что на надмолекулярную структуру волокна оказывают влияние не только молекулярные характеристики полимера, но и введение в формовочный раствор металлопорфирина. В работе рассмотрен подход к решению актуальной проблемы формирования волокон определенной морфологии с учетом комплекса свойств, необходимых для биологического и медицинского назначения материала, которые определяются в значительной степени как макроскопическими характеристиками волокон, так и их надмолекулярным строением.

Список литературы

1. Xie G., Wang Y., Han X., Gong Y., Wang J., Ind. Eng. Chem. Res, 2016, №26, P. 7116.
2. Kong L., Ziegler G.R., Biomacromolecules, 2012, №13, P. 2247

Различия в каталитических свойствах наноструктурированных покрытий на основе борорганических и металлических наночастиц нанесённых на различные подложки в реакции разложения аммиака

Уласевич С.А.^{1,2}, Харитонов В.А.³, Сарвадий С.Ю.³, Ивашкевич Н.М.¹

¹ИОНХ НАН Беларуси, Минск, Беларусь

²НИУ ИТМО, химико-биологический кластер, Санкт-Петербург, Россия

³ИХФ РАН, Москва, Россия

Химические свойства наноструктурированных покрытий в гетерогенном катализе могут меняться как за счёт изменения самих компонентов покрытий, так и как результат взаимодействия между собой компонентов покрытия – наночастиц различного типа и подложки, на которую они нанесены. Интерес к данной работе вызван результатами наших предыдущих исследований по каталитическому разложению аммиака на различных наноструктурированных покрытиях: покрытиях борорганических наночастиц (БОН) на различных подложках [1] и наночастиц платины осажденных на высокоориентированном пиролитическом графите (ВОПГ)[2]. Металлический компонент покрытий формировался методом осаждения из прекурсора $H_2[PtCl_6]$ для платины или $HAuCl_4$ для золота на подложку. Борорганический компонент покрытия создавался путем нанесения из коллоидной дисперсии в CCl_4 БОН, синтезированных согласно [3] непосредственно на поверхность анодированного диоксида титана [4], либо поверх металлических компонента нанесенного на ВОПГ и TiO_2 . В последнем случае нанесение проводилось таким образом, чтобы получить на поверхности металлического компонента монослой БОН. Каталитические свойства образцов устанавливались по отношению к эксперименту с нагревателем без образца. Установленные свойства покрытий по отношению к аммиаку приведены в таблице, где S - исследуемые образцы, C1 – конверсия аммиака за счёт образца, C2 - изменение конверсии аммиака за счёт создания на подложке наноструктурированного покрытия.

Таблица 1. Конверсия аммиака за счёт образца для различных образцов

S	TiO_2	TiO_2/Pt	$TiO_2/Pt/OBN$	TiO_2/Au	$TiO_2/Au/BOH$	$TiO_2(a)$	$TiO_2(a)/BOH$	НОР G	НОРГ/БОН [1]	НОРГ/Pt [2]	НОРГ/Pt/БОН
C1	6.1	3.8	6.2	4.0	8.0	7.9	10.4	3.6	-	-	7.5
C2	-	-2.3	0.1	-2.1	1.9	-	2.5	-	2.8	→0.0	4.4

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 17-53-04014 / БРФФИ X17PM-004.

Список литературы

1. Гришин М. В., Гатин А. К., Слущкий В. Г., Харитонов В. А., Шуб Б. Р., Хим. физика. (2015) Т. 34. № 7. С. 3.
2. Гатин А. К., Гришин М. В., Сарвадий С. Ю., и др., Кинетика и катализ. (2018) Т. 59. № 2. С. 224.
3. Слущкий В. Г., Гришин М. В., Харитонов В. А. и др., Хим. физика (2013) Т. 32 № 6 С. 85.
4. С.А. Уласевич, А.И. Кулак, О.Н. Мусская, С.К. Позняк, Е.В. Скорб, Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии (2014) Т. 12 № 1 С. 181

Механизмы релаксации электронно-возбужденных состояний с внутримолекулярным переносом заряда

Фархутдинова Д.А., Боченкова А.В.

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

Флуоресцентные белки в настоящее время широко применяются в качестве биомаркеров при проведении исследований в биохимии и клеточной биологии. Синтез и исследование производных хромофорных групп флуоресцентных белков дает ключ к пониманию структуры и спектральных особенностей уже известных белков, а также открывает новые области применения для их синтетических аналогов. Введение дифторборильного фрагмента в структуру хромофора зеленого флуоресцентного белка позволяет избавиться от нежелательной цис-транс изомеризации по центральной связи, приводящей к безызлучательной релаксации из возбужденного состояния, и значительному снижению квантового выхода флуоресценции. Введение аминогруппы в молекулу хромофора приводит к смещению полос поглощения и флуоресценции в красную область спектра. Отличительной особенностью конформационно жестких хромофоров с алкил-замещенной аминогруппой NMe₂-BDI-BF₂ (рис.1) является сильная зависимость квантового выхода флуоресценции от растворителя: в диоксане квантовый выход близок к 1, тогда как в водном растворе флуоресценция почти полностью исчезает. Целью данной работы является исследование фотофизических свойств и механизмов безызлучательной релаксации этих хромофоров с помощью неэмпирических методов квантовой химии высокого уровня точности.

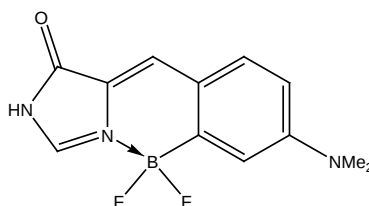


Рис. 1. Модельный хромофор зеленого флуоресцентного белка NMe₂-BDI-BF₂

Равновесные геометрические конфигурации хромофоров в газовой фазе в основном и возбужденных электронных состояниях, а также энергии вертикальных переходов и спектры поглощения и флуоресценции рассчитывались с помощью многоконfigurационной квазивырожденной теории возмущений ХМCQDPT2. Расчет энергетического спектра и анализ характера низлежащих электронно-возбужденных состояний свидетельствуют о наличии оптически разрешенного возбужденного состояния с внутримолекулярным переносом заряда. Рассчитанные сольватохромные и стоксовы сдвиги хорошо согласуются с экспериментальными данными. Показано, что модифицированные хромофоры с алкил-замещенными аминогруппами характеризуются значительным увеличением основности карбоксильного атома кислорода в первом возбужденном состоянии. Полученные результаты объясняют существенное влияние протонных растворителей на квантовый выход флуоресценции за счет неадиабатического переноса протона с растворителя на хромофор.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №17-00-00402 КОМФИ) с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

Наноразмерный гидроксиапатит – синтез и перспективы в реконструктивной хирургии

Фомичев В.А., Лобанов А.В.

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский педагогический государственный университет»

Проблема поиска композиционных материалов, способных эффективно устранять костные дефекты, представляет большой практический и научный интерес.

Объектом наших исследований выбран гидроксиапатит (ГАП) – главный минеральный компонент костной ткани, состава $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

Синтез ГАП основан на реакции обмена в щелочной среде между тетрагидратом нитрата кальция (ТНК) и гидрофосфатом аммония (ГА) в условиях механоакустической обработки реакционной смеси. Механоакустический эффект достигался с помощью промышленно значимого роторно-пульсационного аппарата. Технология синтеза: при включенном охлаждении в загрузочную емкость помещали водно-аммиачный раствор ($\text{pH} = 10,00$) ТНК с концентрацией 0,60 М и запускали двигатель аппарата (2500 мин^{-1}). Со скоростью 1-0,5 л/мин в загрузочную емкость вводили водно-аммиачный раствор ($\text{pH} = 10,00$) ГА с концентрацией 0,40 М. Реакционную смесь обрабатывали в рабочем режиме аппарата 2 мин.

Размеры частиц дисперсной фазы ГАП оценивались с помощью метода динамического светорассеяния. Установлено, что механоакустическая обработка реакционной смеси позволяет сформировать частицы ГАП, имеющие средний диаметр около 20 нм. Массовая доля таких частиц составляет $\approx 90\%$.

Полученную пульпу отстаивали, жидкость декантировали, осадок промывали дистиллированной водой до $\text{pH} = 7,50$. ГАП очищали термообработкой при 350°C и исследовали на биоматериале *in vitro*. Установлено, что ГАП не обладает цитотоксичностью и не препятствует адгезии эмбриональных клеток мыши линии NIH/3T3 [3]. При этом наноразмерный ГАП может в большей степени способствовать остеобластной дифференцировке мезенхимальных клеток [1, 2].

Таким образом, проведенные медико-биологические испытания на клеточном материале указывают на возможность использования наноразмерного ГАП в качестве минеральной фазы при синтезе композиционных материалов, пригодных для замещения дефектов костной ткани.

Список литературы

1. Huang J., Best S., Bonfield W., Brooks R.A., Rushton N., Jayasinghe S.N., Materials science: materials in medicine (2004), 15, № 441.
2. Pezzatini S., Solito R., Morbidelli L., Lamponi S., Boanini E., Bigi A., Biomedical materials research (2006), 76, № 656.
3. Телешев А.Т., Горшенев В.Н., Яковлева М.А., Фомичев В.А., Фадеев Р.С., Минайчев В.В., Акатов В.С., Медицинская техника (2018), 1, № 13.

Динамическое зондирование кластерной структуры в сложных сетях

Аветисов В.А., Фролкина М.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

Распространение возбуждения в сложных сетях, в совокупности с его широким применением, является актуальной задачей. Возникают следующие вопросы: «Может ли распространение возбуждения быть чувствительным к топологической неоднородности сложной сети? Может ли топология сети быть определена распространением возбуждения?» Имея это в виду, мы предлагаем динамический алгоритм для высвечивания кластерной структуры в сложных сетях. Алгоритм основан на методе замедленной передачи активности, когда активность распространяется от начального ядра к периферии сети. В кластерных сетях зона контактов между кластерами обычно затрудняет передачу активности от одного кластера к другому. Наш алгоритм усиливает такое ограничение и трансформирует эту зону в «бутылочное горлышко» для распространения, даже в тех случаях, когда данная зона насыщена связями. В результате, алгоритм создает более контрастную картину ограничений, вызванных кластерной структурой. Этот алгоритм также может быть использован для выявления топологических ассоциированных доменов в сложных сетях.

Работа частично выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (Тема 0082-2014-0001, №АААА-А17-117040610310-6).

Разложение аммиака на двухкомпонентных нанокатализаторах на основе платиновых и борорганических наночастиц

*Харитонов В.А.¹, Сарвадий С.Ю.¹, Уласевич С.А.^{2,3}, Ивашкевич Н.М.²,
Гришин М.В.¹*

¹ИХФ РАН, Москва, Россия

²ИОНХ НАН Беларуси, Минск, Беларусь

³НИУ ИТМО, химико-биологический кластер, Санкт-Петербург, Россия

Работа посвящена каталитическим свойствам двухкомпонентных нанокатализаторов на основе борорганических наночастиц состава $(C_2B_{10}H_4)_n$ [1], и металлических наночастиц Pt и Au в реакции разложения аммиака. Аммиак считается удобным хранилищем атомарного водорода для топливных элементов [2,3]. Ранее нами были установлена способность покрытий из борорганических наночастиц (БОН) нанесенных на различные подложки каталитически ускорять разложение аммиака, а также возможность управления этими свойствами с помощью эффекта подложки и приложенного к подложке потенциала [4]. Качественно схожими с покрытиями на основе БОН на ВОПГ свойствами обладают покрытия, образованные наночастицами платины на ВОПГ, однако они пассивируются продуктами реакции, что приводит к падению каталитической активности последних [5].

Двухкомпонентные нанокатализаторы создавались путём последовательного нанесения покрытий из наночастиц платины, осажденных из раствора прекурсора $H_2[PtCl_6]$, и борорганических наночастиц (БОН) с характерным размером 14 нм [1] на поверхность высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ). Параметры нанесения подбирались таким образом, чтобы создать на поверхности платинового покрытия монослой БОН [6]. Полученные покрытия экспонировались аммиаком в СВВ установке в проточном режиме. После выхода реакции на стационар снимались масс-спектры. Для учёта вклада экспериментальной установки в разложение аммиака проводилось сопоставление масс-спектров с аналогичными для образца с ВОПГ без покрытия. Было установлено, что в описанных условиях применение образца с двухкомпонентным покрытием на ВОПГ ускоряет распад аммиака на 9,5% по сравнению с образцом ВОПГ без покрытия.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 17-53-04014 / БРФФИ X17PM-004.

Список литературы

1. Слуцкий В. Г., Гришин М. В., Харитонов В. А., Гатин А.К., Шуб Б.Р., Цыганов С.А., Хим. физика (2013), Т. 32 № 6., С. 85.
2. Choudhary T. V., Sivadinarayana C., Goodman, D. W., Catal. Lett. (2001), V. 72. P. 197.
3. G. Thomas, G. Parks, Potential Roles of Ammonia in a Hydrogen Economy. Washington DC: U.S. Department of Energy, (2006). P. 7.
4. Гатин А. К., Гришин М. В., Сарвадий С. Ю., и др., Рос. нанотехнол. (2016) Т. 11, № 1, С. 12
5. Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г. и др., Хим. физика (2016) Т. 35, № 10 С. 16
6. Харитонов В.А., Гришин М.В., Уласевич С.А., Сарвадий С.Ю., Шуб Б.Р., Хим. физика (2019), Т.38, № 1., С. 10

Методика оптимизации режимов отверждения эпоксидных матриц

Чэнь Янян

Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана
(национальный исследовательский университет), Москва, Россия

В настоящее время эпоксидные матрицы являются одними из наиболее распространенных материалов при изготовлении деталей из стекло- и углепластиков и широко применяются в авиастроении, судостроении, при производстве космической техники и др. Технологическая операция отверждения является завершающей в любом техпроцессе формования деталей из полимерных композиционных материалов и относится к наиболее продолжительным и энергоемким. Типовой технологический процесс отверждения эпоксидных связующих состоит из этапов повышения температуры, выдержки при заданных режимах и охлаждения. Скорость повышения температуры определяется экспериментально для каждого конкретного изделия.

Целью настоящего исследования является сокращение продолжительности процесса отверждения термореактивных связующих за счет оптимизации технологических режимов отверждения.

Работа состоит из двух частей: экспериментальная и теоретическая.

В экспериментальной части определены время и температура гелеобразования эпоксидных связующих для разных скоростей нагрева методом динамического механического анализа. Установлено, что при повышении скорости нагрева температура гелеобразования увеличивается, а время начала гелеобразования уменьшается. Проведено экспериментальное исследование теплофизических свойств в зависимости от степени конверсии связующих. Определены значения теплоемкости и теплопроводности. Для определения теплоемкости использовался метод дифференциального сканирующего калориметра. Для определения теплопроводности используется метод лазерной вспышки и специальная конструкция оснастки, которая позволяла определять величину теплопроводности при разной степени конверсии связующего. Установлено, что при повышении степени конверсии связующих их значение теплоемкости уменьшается, а значение теплопроводности увеличивается.

В теоретической части проведено моделирование процесса отверждения эпоксидных связующих с учетом изменения их агрегатного состояния. В качестве исходных данных для моделирования процесса отверждения использованы результаты экспериментальных исследований. Проведен тепловой расчет при разной скорости процесса нагрева. Моделирование проводили для нескольких технологических режимов. Оптимизацию проводили методом идеальной точки. За критерии оптимизации приняты два параметра: продолжительность процесса нагрева на участках до и после точки гелеобразования и перепад температур на каждом участке, где проводится нагрев.

В результате проведенных расчетов установлены оптимальные значения кинетики процесса нагрева для одно- и многоступенчатого режимов отверждения.

Стратегия селективного восстановительного присоединения без внешнего источника водорода

*Чусов Д.А., Афанасьев О.И., Рунихина С.А., Цыганков А.А., Подъячева Е.С.¹,
Кучук Е.А., Макарова М.В.*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук

В рамках работы рассматривается вариант восстановительного присоединения без внешнего источника водорода. Такой подход позволяет вводить в реакцию сложные молекулы с различными функциональными группами, которые подвергаются гидрированию классическими реагентами.

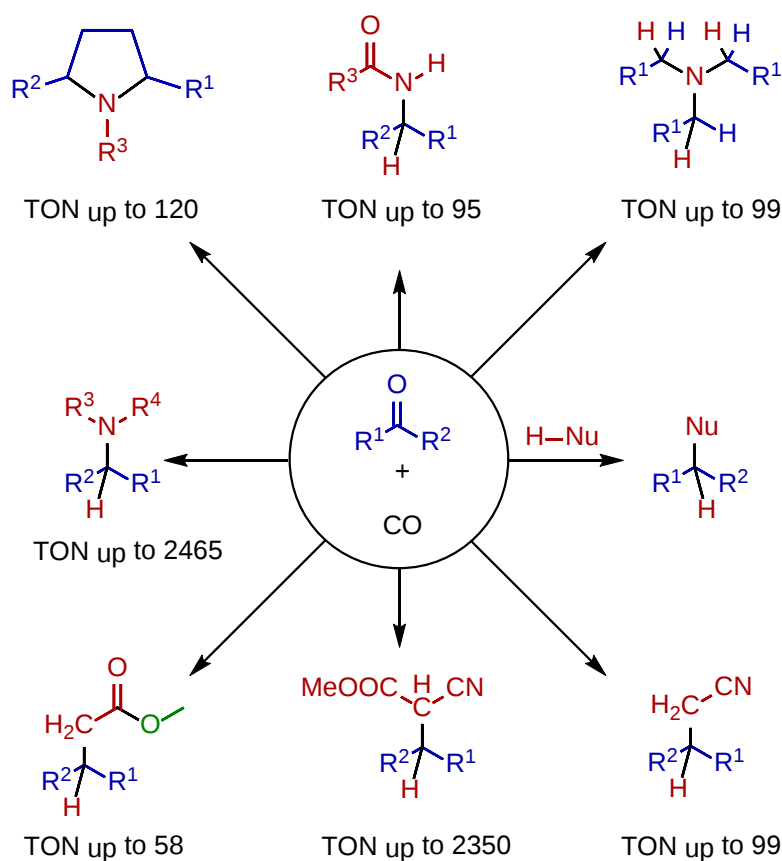


Рис. 1. Восстановительное присоединение без внешнего источника водорода.

Формирование дефектов в углеродных нанотрубках под действием ионных пучков

Балакишин Ю.В., Воробьева Е.А., Шемухин А.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына

Для модификации углеродных нанотрубок (УНТ) обычно используют химические методы, которые зачастую оставляют ряд нежелательных включений. В данной работе использовался физический метод – облучение пучками ионов инертных газов.

Изменения в структуре углеродных нанотрубок фиксировались с помощью сканирующей электронной микроскопии, спектрометрии комбинационного рассеяния, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

На рисунке 1 представлена зависимость отношения интегральных интенсивностей пиков D (связанного с наличием дефектов) к пику G (тангенциальные моды, связанные с колебаниями атомов углерода) от дозы облучения. Заметим, что сначала количество дефектов уменьшается, возможно, данный эффект связан с разрушением верхней наиболее дефектной оболочки в многостенной углеродной нанотрубке, а при увеличении дозы мы аморфизуем углеродную нанотрубку, увеличивая количество дефектов в ее стенках.

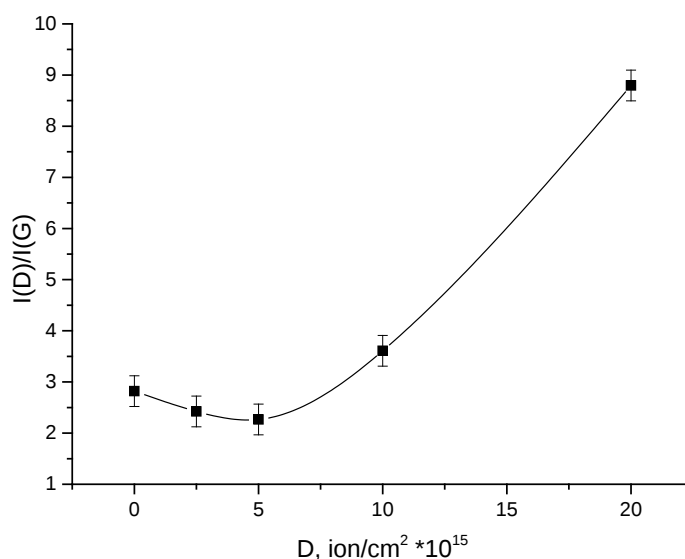


Рис. 1. Зависимость отношения интегральных интенсивностей пиков $I(D)/I(G)$ от дозы облучения

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 18-72-00149.

Механизмы дефектообразования в углеродных нанотрубках

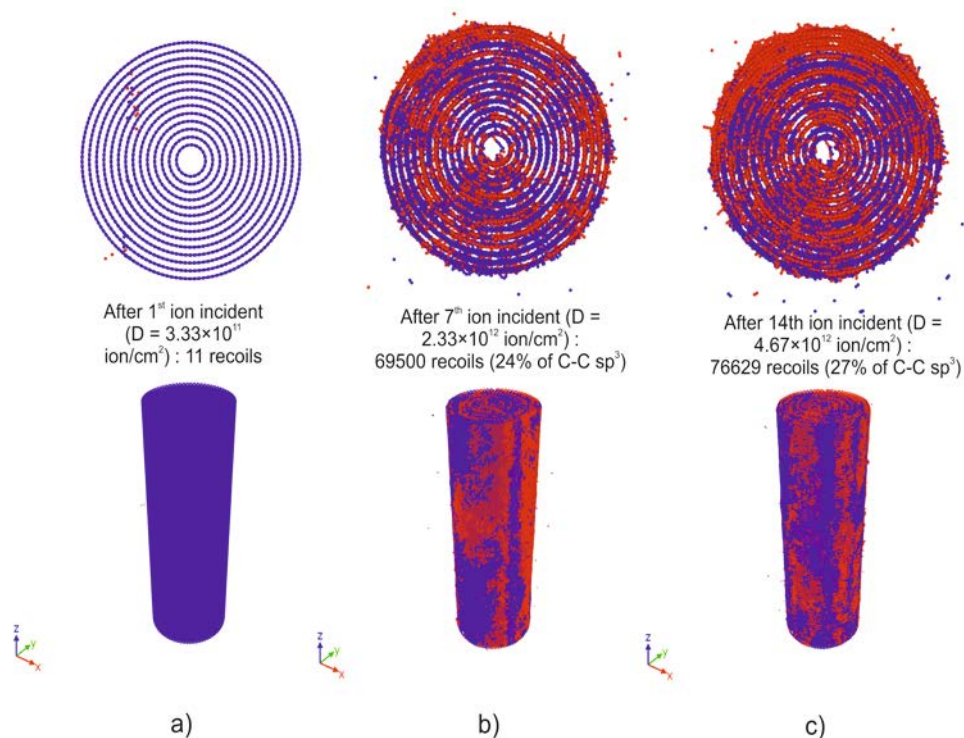
Шемухин А.А.¹, Балакишин Ю.В.¹, Сепанов А.В.²

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²ФГБОУ ВО Чувашская ГСХА, Чебоксары, Россия

В настоящей работе изучаются механизмы дефектообразования в углеродных нанотрубках при ионном облучении при помощи моделирования методом молекулярной динамики с помощью кода LAMMPS. В расчете использовалась многослойная углеродная нанотрубка длиной 30 нм с диаметром внешнего слоя 10 нм, и внутреннего – 1.4 нм (всего 14 слоев). Изначально нанотрубка подвергалась процедуре геометрической минимизации и термостатирования. Затем по достижении комнатной температуры 300 К, проводился расчет по ионной модификации нанотрубки. Ионы с энергией 80 кэВ генерировались случайным образом в плоскости, отстоящей на расстоянии 5.5 нм от оси нанотрубки с разбросом по углам 5°. Ионы запускались друг за другом, а в промежутках между их запусками нанотрубка охлаждалась до комнатной температуры.

В результате моделирования было показано, что при пролете иона происходит образование атомов отдачи, выделение энергии в толще трубки, а также разогрев ее слоев на 300-400 К, что приводит к постепенной аморфизации внешних слоев.



Формирование дефектов: а) после 1го иона, б) после 2х ионов, в) после 3х.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова. Исследования проведены при поддержке гранта Президента (Грант СП- 4870.2018.1).

Композиционные аэрогели на основе наноцеллюлозы и оксида графена

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

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва

Композиционные материалы, содержащие графен и графеноподобные частицы, вызвали широкий интерес в последние годы благодаря их привлекательным свойствам, таким как высокая электро- и теплопроводность, высокая механическая прочность, и потенциальная возможность создания композитов с высокой удельной поверхностью и низкой плотностью. Основной целью данной работы является получение и исследование аэрогелей на основе наноцеллюлозы (НЦ) и восстановленного оксида графена (ВОГ). Данные материалы обладают достаточно высокой площадью поверхности, электропроводностью и являются перспективными материалами для электродов суперконденсаторов, а также в качестве углеродных носителей для различных наноразмерных функциональных частиц.

Для синтеза оксида графена (ОГ) был использован модифицированный метод Хаммерса, в основе которого лежит окисление графита перманганатом калия в среде концентрированной серной кислоты. Основной целью работы было исследование зависимости удельной поверхности получаемых аэрогелей ВОГ/НЦ от различных методов восстановления ОГ и содержания целлюлозы в композите. К синтезированному ОГ была добавлена водная дисперсия НЦ (от 1 до 20 масс. % по сухому веществу). Часть образцов была подвержена ультразвуковой обработке на погружном ультразвуке УЗГ8-0,4/22 мощностью 400 Вт. Дисперсию замораживали и лиофильно сушили с целью получения композиционных аэрогелей с высокой удельной поверхностью. Полученные аэрогели восстанавливали в различных условиях (химическое восстановление гидразином или нагревание до 550 °C).

В результате исследования было выявлено, что при предварительной обработке УЗ удельная площадь поверхности заметно снижается. Можно предположить, что это вызвано агломерацией частиц наноцеллюлозы, что показано рядом исследователей в литературе, и находящиеся в системе частицы ОГ не препятствуют этому процессу. Было показано, что независимо от способа обработки с ростом содержания НЦ в материале удельная поверхность растет. При высоких температурах (400 °C и более) это скорее всего связано с образованием дополнительной пористости, являющейся следствием карбонизации частиц НЦ. При мягком восстановлении парами гидразина увеличение удельной поверхности, по-видимому, связано с тем, что частицы НЦ выполняют роль спейсеров и препятствуют стекингу частиц восстановленной формы ОГ.

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

Исследование поверхности механоактивированного феррита висмута – катализатора фотодегradации эколоплютантов

Юрчило С.А.¹, Моренко В.В.¹, Краснякова Т.В.^{1,2}, Митченко С.А.¹

¹Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, г. Донецк

²Луганский национальный университет имени Тараса Шевченко, г. Луганск

Развитие промышленности, сельского хозяйства и транспорта ставит экологические проблемы в разряд наиболее актуальных для современного общества. Среди антропогенных воздействий значимую роль играет загрязнение окружающей среды индустриальными и агропромышленными стоками. Устранить негативное влияние сточных вод можно путем разработки безотходных технологий или внедрением систем очистки воды, обеспечивающих глубокую минерализацию органических загрязнений окружающей среды. В основе таких технологий лежат каталитические процессы с использованием стабильных дружественных к окружающей среде катализаторов.

Феррит висмута является нетоксичным, химически устойчивым и обладает относительно небольшой шириной запрещенной зоны, что позволяет использовать его в качестве фотокатализатора деградации органических соединений под действием излучения видимого диапазона.

Известно, что активность гетерогенного катализатора зависит от свойств его поверхности: удельной поверхности, поверхностной концентрации активных центров и т.д. Таким образом, целью работы являлось изучение влияния механообработки в атмосфере аргона и водорода на свойства поверхности феррита висмута.

В качестве модельной системы был выбран раствор бромфенолового синего. Активность катализатора оценивали методом спектрофотометрии по падению концентрации красителя. Механоактивированные в различных средах порошки феррита висмута исследовали методами BET, SEM, EDS SEM и XRD.

В результате комплексных исследований поверхности было установлено, что с увеличением времени механоактивации катализатора в атмосфере аргона удельная поверхность образцов возрастает на 85%. С ростом удельной поверхности катализатора его активность увеличивается на 75%, что, очевидно, обусловлено также увеличением поверхностной концентрации активных центров. Данные энергодисперсионного анализа подтверждают вклад увеличения количества активных центров на поверхности катализатора. При механообработке в атмосфере аргона соотношение Fe/O возрастает на 3% по сравнению с необработанным катализатором, в то время как, при обработке в атмосфере водорода на 13%, что согласуется с его большей активностью по сравнению с неактивированным и обработанным в атмосфере аргона образцами.

Таким образом, можно сделать вывод, что время и среда механоактивации влияют на каталитическую активность феррита висмута.

Разработка технологии гидродероматизации среднестиллятных фракций различного происхождения с применением Ni(Co)MoS-катализаторов глубокого гидрирования

*Юсовский А.В.^{1,2}, Болдушевский Р.Э.¹, Шмелькова О.И.¹, Гусева А.И.¹,
Никульшин П.А.¹*

¹ АО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти»
(АО «ВНИИ НП»), Москва, Россия

² РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия

Основной целью исследований является разработка концептуальных схем по переработке среднестиллятных фракций различного происхождения для производства дизельного топлива, соответствующего современным экологическим требованиям, а также разработка подходов к созданию композиции катализатора глубокого гидрирования для применения в таких схемах.

С использованием современных методов анализа определены физико-химические характеристики газойлей различного происхождения, а также выделенных из них узких фракций. Для производства экологичного дизельного топлива с вовлечением газойлей вторичного происхождения предложены два варианта технологических схем, один из которых ориентирован на дальнейшее ужесточение экологических стандартов на получение топлива, соответствующего категории к3 Всемирной топливной хартии. Второй вариант подразумевает раздельную гидроочистку прямогонного газойля и газойлей вторичного происхождения с их последующим глубоким гидрированием, однако не позволит получать топлива лучше экологического класса K5 по ТР ТС013/2011.

Исследован процесс гидрирования на промышленном NiWS-катализаторе глубокого гидрирования среднестиллятных фракций, установлены параметры технологического режима, требуемые для получения целевых продуктов, оценена возможность его использования в производстве экологически чистого ДТ.

Синтезированы нанесенные Ni(Co)MoS-катализаторы, предназначенные для использования в процессе глубокого гидрирования среднестиллятных фракций. Исследованы физико-химические характеристики компонентов носителя, носители и синтезированные катализаторы. В испытаниях с модельным сырьем определена активность синтезированных катализаторов и промышленного NiWS образца в целевых реакциях: гидрообессеривания, гидрирования и гидрокрекинга на проточной гидрогенизационной установке с микрореактором.

Синтезированные образцы демонстрируют существенно большую активность в целевых реакциях, чем промышленный массивный NiWS-катализатор. Данный эффект обусловлен более высокой дисперсностью частиц активной фазы и, соответственно, большей их пространственной доступностью. При этом катализатор на носителе с мезопористым кислотным компонентом показывает большую удельную активность (на г MoO₃), чем катализаторы на чистом оксиде алюминия, что также объясняется лучшей диффузией молекул сырья внутри частиц катализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 17-73-20386.

Разработка методики флуоресцентного поляризационного анализа на основе углеродных квантовых точек для определения ионов тяжелых металлов в водных средах

Якушева А. С.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

В настоящее время предъявляются все более жесткие требования к качественным и количественным методикам определения токсичных химических элементов и соединений. Метод должен быть быстрым, точным и универсальным. Снижение стоимости за счет использования более простого оборудования, возможность проведения измерений по месту забора проб, а не в лабораторных условиях, требуют повышения производительности метода при снижении времени измерения. Сложность методик обусловлена наличием большого числа промежуточных стадий, начиная с пробоподготовки и заканчивая анализом полученных данных.

По результатам работы была создана экспресс-методика определения ряда ионов тяжелых металлов (Cu, Hg, Pb, Fe), основанная на использовании углеродных квантовых точек. До сегодняшнего дня активно исследовалось применение квантовых точек на основе цинка, селена, теллура с целью определения химических соединений в водных средах. Представленные классы веществ обладают рядом недостатков, такими как высокая стоимость прекурсоров для синтеза, гидрофобность, токсичность для живых организмов [1].

Углеродные квантовые точки (УКТ) являются наночастицами с характерными размерами в диапазоне от 1 до 10 нм. Широкий спектр прекурсоров для получения квантовых точек, простота синтеза, экологичность, делают данный материал весьма перспективным для экологических применений [2].

Для получения углеродных частиц с специфичными по отношению к ионам металлов свойствами была разработана двухстадийная методика синтеза углеродных квантовых точек в микроволновом реакторе. На первом этапе УКТ были получены путем спекания лимонной кислоты и фосфата аммония в течении 1 минуты. На втором этапе к полученному прекурору добавляли различные органические соединения для модификации поверхности наночастиц.

Используемый в работе метод определения концентрации ионов металла в растворе основан на флуоресцентном поляризационном анализе (Fluorescence polarization assay, FPA). Измерения поляризации флуоресценции УКТ в пробах воды проводилось с использованием портативного прибора – SENTRY-100. Для металлов Cu, Hg, Pb, Fe были получены зависимости поляризации флуоресценции от концентрации, которая оказалась ниже предельно допустимых значений (ПДК) для каждого из металлов. Методика была успешно опробована на образцах пластовых вод нефтяных скважин, а также проб воды водохранилищ из разных регионов страны.

Список литературы

1. Hardman R. A toxicologic review of quantum dots: toxicity depends on physicochemical and environmental factors // *Environmental Health Perspectives*. 2006, №114. p. 925–938.
2. Yongqiang D., Jianhua C., Yuwu C. Carbon based dots and their luminescent properties and analytical applications // *Carbon nanoparticles and nanostructures*. 2016. №11. p 161-238

Микромагнитное моделирование поликристаллической никелевой нанонити при низкой температуре

Козлов С.Н.^{1,2}, Скрыбина О.В.^{2,3}, Головчанский И.А.^{2,4}

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

²МФТИ, Долгопрудный, Россия

³ИФТТ РАН, Черноголовка, Россия

⁴НИТУ «МИСиС», Москва, Россия

Экспериментально и теоретически изучены магнитосопротивление и процессы перемангничивания поликристаллической никелевой нанонити при температуре 10 К [1]. Для исследования процесса перемангничивания, определения вклада магнитокристаллической анизотропии и влияния поликристалличности было проведено моделирование магнитосопротивления нанонити методами микромагнетизма. Отталкиваясь от данных по морфологии, нить численно случайным образом разделили на кристаллиты разбиением Вороного. В пределах каждого отдельного кристаллита кристаллографические оси ориентированы случайно, на границе между кристаллитами выделена область, имитирующая магнитные свойства границы зерен. Показано, что факторами, определяющими коэрцитивность, равнозначно являются как поликристаллическая морфология нити со случайной ориентацией кристаллитов, так и магнитные свойства границ зерен.

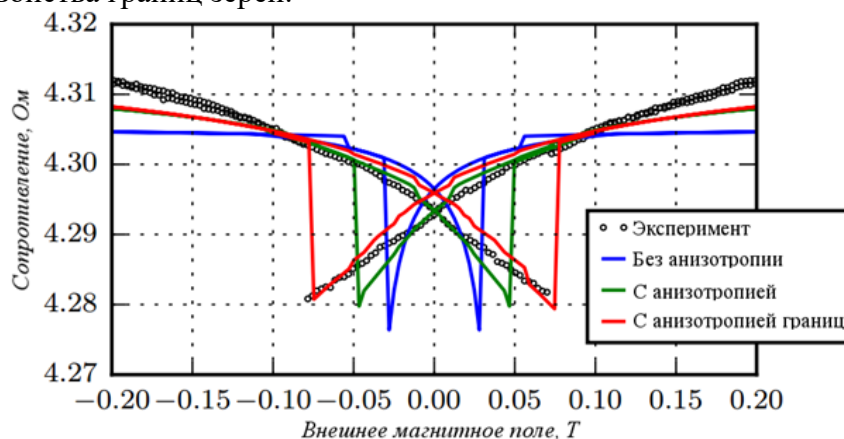


Рис. 1. Экспериментальная и расчетные кривые магнитосопротивления для случаев: без магнитокристаллической анизотропии, с магнитокристаллической анизотропией в зернах, с магнитокристаллической анизотропией в зернах и анизотропией на границах зерен.

Численное исследование динамики перемангничивания показало, что процесс происходит с образованием вихрей на торцах нити, которые распространяются вдоль нити. При распространении вихрей вдоль нити происходит их пиннинг на границах зерен. Использование предложенной модели позволяет добиться той же коэрцитивной силы что и в эксперименте и объясняет механизм увеличения коэрцитивности в подобных объектах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект номер 19-02-00981), РНФ (проект номер 18-72-10118).

Список литературы

1. Kozlov S. N. et al. Magnetoresistance of a single polycrystalline nickel nanowire //Journal of Applied Physics. – 2019. – Т. 125. – №. 6. – С. 063902

Кинетика и механизм первичных реакций разложения бициклооктогена по данным высокоточных квантовохимических расчетов

Мельников И.Н.,^{1,2} Пивкина А.Н.,¹ Киселев В.Г.^{1,3}

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

² Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

³ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук

Бициклооктоген (цис-1,3,4,6-тетранитрооктагидроимидазо-[4,5-d]-имидазол, ВСНМХ) является перспективным высокоэнергетическим соединением. Среди его основных достоинств – термическая стабильность (температура разложения 268 °C), достаточно высокая плотность (1.86 кг/м³), сопоставимая с соответствующими характеристиками октогена и высокое энерговыделение (5758 кДж/кг), сопоставимое с тэном [1]. В то же время, чувствительность к удару ВСНМХ высока и также находится на уровне тэн (около 3 Дж)[1]. С развитием более простых и дешевых методов синтеза ВСНМХ становится перспективным компонентом высокоэнергетических композиций [1]. Информация о кинетике и механизме первичных реакций разложения ВСНМХ важна для понимания его термической стабильности и чувствительности. К сожалению, существующие экспериментальные и расчетные данные по разложению ВСНМХ неполны и противоречивы. По экспериментальным данным термолитиза в растворах, радикальный разрыв N-NO₂ связи является первичной реакцией разложения ВСНМХ (38.0 ккал/моль) [2]. В то же время, молекулярно-динамическое моделирование с использованием реакционных силовых полей демонстрирует ведущую роль у разрыва N-NO₂ связи 39.0 ккал/моль, а квантовохимические расчеты простыми методами теории функционала плотности показали, что среди первичных каналов разложения доминирует отщепление HONO с активационным барьером 33.9 ккал/моль [3].

Целью данной работы было получить достоверные значения активационных барьеров первичных каналов разложения ВСНМХ в газовой фазе и определить доминирующий канал его разложения. Для этого были рассмотрены различные мономолекулярные каналы: радикальный – разрыв N-NO₂ связи, и ряд молекулярных – отщепление HONO и изомеризации с участием нитроамино-групп. Кроме того, были рассмотрены реакции не исследованных ранее конформеров ВСНМХ, которые могут существовать в газовой фазе. Квантовохимические расчеты были выполнены с использованием высокоточной методики DLPNO-CCSD(T)/aug-cc-pVQZ, позволяющей достичь высокой средней точности, сравнимой с экспериментальной (~ 1 ккал/моль) при разумных затратах вычислительных ресурсов [4]. Среди изученных мономолекулярных каналов разложения ВСНМХ доминирует радикальный разрыв N-NO₂ связи (40.7 ккал/моль), следующим по эффективности является отщепление HONO (43.3 ккал/моль). Таким образом, высокоточные расчеты подтверждают ранее полученные экспериментальные данные и позволяют уточнить величины энергий связи и активационных барьеров реакций разложения ВСНМХ. Результаты данной работы полезны для понимания механизма термического разложения ВСНМХ в газовой фазе.

Список литературы

1. Klasovity D., Zeman S., et al., Journal of Hazardous Materials (2009) 164, 954.
2. Гончаров Т. К., Дубихин В. В., и др., Известия АН серия химическая (2011) 6, 1113.
3. Ye C., An Q., Goddard W. A. et al., J. Phys. Chem. C (2015) 119, 2290.
4. Neese F., WIREs Computational Molecular Science (2018) 8, 1327.

Особенности ритмической активности нейронов субталамического ядра у пациентов с болезнью Паркинсона

Незвинский А.А.¹, Белова Е.М.¹, Медведник Р.С.¹, Гамалея А.А.²,
Томский А.А.², Седов А.С.¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

² Центр Нейрохирургии им. Н.Н. Бурденко

Ритмическая нейронная активность распространена во всей нервной системе. Считается, что проявление ритмической активности – фундаментальное свойство нервной системы, необходимое для передачи информации между отдельными частями нервной системы [1].

В то же время набирает популярность предположение, согласно которому, возникновение чрезмерной синхронизации ритмической активности в базальных ганглиях и является основной причиной двигательных расстройств у пациентов с болезнью Паркинсона. Об этом в частности свидетельствует тот факт, что при проведении операции глубокой стимуляции мозга в субталамическом ядре, у пациентов с брадикинезией и ригидностью наблюдается подавление выраженной активности в бета-частотном диапазоне (13-30 Гц) [2]. Таким образом, мы поставили перед собой цель, используя данные микроэлектродных исследований, обнаружить и классифицировать одиночные ритмические нейроны, сопоставить их характеристики с неритмическими нейронами.

Записи активности одиночных нейронов прошли стадию первичной обработки в программе Spike2, включающей в себя выделение отдельных спайков по форме и амплитуде. Спектральный анализ импульсных последовательностей проводился при помощи программы NeuroExplorer. Далее были рассчитаны частоты разрядов (спайков), коэффициенты вариации межимпульсных интервалов, гистограммы и отображения Пуанкаре распределений межимпульсных интервалов [3]. Расчёт коэффициентов выраженности частотных диапазонов проводился методом, описанным в статье [6].

В записях активности одиночных нейронов субталамического ядра 7 пациентов при помощи спектрального анализа нам удалось найти 50 одиночных ритмических нейронов. В группу альфа-активности было выделено 28 нейронов, имеющих пик на частоте 7-13 Гц, 22 нейрона – в группу бета-активности с пиком на частоте 13-20 Гц. Наши результаты вносят вклад в понимание тонких характеристик активности ритмических нейронов субталамического ядра, в дальнейшем могут быть использованы для улучшения процедуры вживления стимулирующих электродов, а также фундаментального понимания циклов обработки и передачи информации в подкорковых структурах мозга человека.

Список литературы:

- 1 Brittain J-S, Brown P. Oscillations and the basal ganglia: Motor control and beyond. *NeuroImage*. 2014;85(Pt 2):637-647.
2. Eusebio A, Thevathasan W, Doyle GL, Pogosyan A, Bye E, Foltynie T, et al. Deep brain stimulation can suppress pathological synchronisation in parkinsonian patients. *J NeurolNeurosurg Psychiatry*. 2011;82:569–73.
3. Kim J.H., Ohara S., Lenz F.A. Mental arithmetic leads to multiple discrete changes from baseline in the firing patterns of human thalamic neurons. *J. Neurophysiol*. 2009;101:2107.
4. Galvan A, Wichmann T. Pathophysiology of Parkinsonism. *Clinical neurophysiology*. 2008;119(7):1459-1474.

Биодеградируемые противоспаечные материалы для сердечно-сосудистой хирургии

Салохеидинова Р.Р., Низова Н.В., Орлова А.А., Новикова С.П., Бокерия Л.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение "Национальный медицинский исследовательский центр сердечно-сосудистой хирургии имени А.Н.Бакулева"

Министерства здравоохранения Российской Федерации

Достижения в области биотехнологии и их внедрение в медицинскую практику позволяют создавать медицинские изделия разного назначения, искусственные органы, ткани, совершенствовать уже существующие имплантируемые изделия для медицины, получать матрицы для доставки лекарственных средств. При этом особое внимание уделяется выбору материала, который должен быть биосовместимым, биодеградируемым в заданные сроки (при необходимости), иметь заданные физико-химические и физико-механические характеристики, сохранять свои свойства в течение периода его применения, не вызывать воспалительную реакцию, тромбообразование. Для этих целей перспективно использование природных полимерных биодеградируемых материалов из классов белки, полисахариды, полиэфир, отличающиеся высокой биосовместимостью.

Цель работы – получение противоспаечных материалов для сердечно-сосудистой хирургии.

Для профилактики спаечных осложнений в ФГБУ «НМИЦ ССХ им. А.Н.Бакулева» Минздрава России разрабатываются технологии получения биодеградируемых композиций на основе природного полимера из класса белков - желатина и желатина с лекарственными препаратами в виде прозрачных пленок и пористых пластин «АНТИСПАЙ-ЛАБ», «АНТИСПАЙ-ЛАБ М». Различная структура расширяет прочностные и манипуляционные свойства материалов: пористые пластины обладают лучшей адгезией к ткани.

Проведены физико-химические, физико-механические, биологические исследования *in vitro*, экспериментальные исследования *in vivo*. Разрывная нагрузка пленок и пластин - не менее 0,3Н, что удовлетворяет манипуляционным характеристикам. Срок гидролитической деструкции пленок и пластин составляет не менее 30 суток при толщине 0,2-0,5 мм (для пластин) и 0,09 -0,1 мм (для пленок). При контакте испытуемых материалов с нативной кровью *in vitro* определена гемосовместимость образцов.

Были проведены исследования *in vivo* на мелких и крупных животных (крысы, кролики, свиньи). В эксперименте проводили сравнение разработанных в НМИЦ ССХ им. А.Н.Бакулева материалов с ближайшим аналогом «Барьер (мембрана) рассасывающийся коллагеновый противоспаечный «КолГАРА» (производство Германия). Срок наблюдения - 38 суток. Сравнительная оценка макро- и микропрепаратов образцов «АНТИСПАЙ-ЛАБ» и ближайшего аналога «КолГАРА» показала схожесть результатов по безопасности, техническим характеристикам, эффективности применения изделий с целью профилактики спайкообразования: спайки или отсутствовали, или были мягкими, легко разделяющимися пальцами. В некоторых случаях образцы «АНТИСПАЙ-ЛАБ» имели лучшие результаты по сравнению с контрольным материалом, взятым для сравнения. В контрольных опытах, без применения животным любых пленок и пластин, наблюдали наиболее выраженный спаечный процесс, где во всех случаях присутствовали спайки 3 степени.

Полученные результаты показали перспективность применения разработанных материалов в профилактике спайкообразования. На изделие «АНТИСПАЙ-ЛАБ» получено Регистрационное удостоверение Росздравнадзора.

Влияние доминантности руки на активность мозга при движении в норме и при болезни Паркинсона

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

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

²Центр нейрохирургии им. Н.Н.Бурденко

³НИЦ «Курчатовский институт»

Предполагается, что дисбаланс активности базальных ганглиев, вызванный дефицитом дофамина в черной субстанции (SNr), приводит к нарушению планирования и инициации автоматизированных (привычных) движений у пациентов с болезнью Паркинсона (БП) [1]. Кроме того показано, что совершение привычных движений недоминантной рукой приводит к активации тех же областей мозга, что при осуществлении непривычных движений доминантной рукой [2]. На основании этих данных мы предположили, что активность мозга пациентов с болезнью Паркинсона при выполнении однотипных движений доминантной и недоминантной рукой будет схожей. Целью настоящего исследования являлось определение различий активности мозга испытуемых при выполнении целенаправленных движений доминантной и недоминантной рукой в норме и при болезни Паркинсона.

Исследование проводили с применением метода функциональной МРТ. В нем приняли участие 16 добровольцев и 16 пациентов с болезнью Паркинсона, все испытуемые были праворукими. Парадигма исследования движений имела событийно-связанный дизайн: испытуемым предъявлялись команды для сжатия правой/левой рукой в кулак в произвольном порядке (по 10 сжатий каждой рукой).

В результате анализа статистических параметрических карт были обнаружены отличия активности мозга здоровых испытуемых при выполнении сжимания доминантной и недоминантной руки в кулак. Сжимания правой (доминантной) руки в кулак вызывали активацию основных моторных областей - контралатеральная первичная моторная кора (M1), дополнительная моторная область (SMA), надкраевая извилина, островок, таламус, скорлупа и ипсилатеральный мозжечок. В отличие от этого, движения левой (недоминантной рукой), являлось менее привычным, поэтому требовало дополнительных ресурсов. Была отмечена активация коры в ипсилатеральном полушарии, при этом наблюдалось снижение (или исчезновение) активности в M1, SMA, скорлупе и таламусе.

Сравнение активности мозга пациентов с БП со здоровыми волонтерами при выполнении тех же движений в первую очередь показало снижение активности в моторных отделах мозга, а также исчезновение активности в моторных отделах скорлупы и таламуса. При этом была отмечена активация немоторных отделов коры, таламуса, и базальных ганглиев, преимущественно в правом полушарии.

Сравнение активности мозга больных с БП при сжатии правой (доминантной) и левой (недоминантной) руки выявило незначительное уменьшение активности в моторных отделах (M1 и SMA) коры. В целом полученные в работе результаты показали, что у исследуемых пациентов с БП движения как доминантной, так и недоминантной рукой осуществляются с вовлечением большого количества кластеров, расположенных как в моторных так и немоторных отделах мозга.

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, 760–772.
2. François-Brosseau, F. E., Martinu, K., Strafella, A. P., Petrides, M., Simard, F., & Monchi, O., European Journal of Neuroscience, (2009) 29(6), 1277-1286.

ISBN 978-5-4465-2261-3



9 785446 522613 >