Физика
Водных
Растворов

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

VI ВСЕРОССИЙСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
ФИЗИКА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

13-15 ноября 2023 г.

УДК 532. 5; 532. 7; 536. 71; 53.091; 53.098; 544.03
ББК 253.3; 341.1; 353.1; 365.3; 365.5

Тезисы докладов 6-й всероссийской конференции «Физика водных растворов». – 2023. – 144 с.

В сборнике представлены тезисы докладов конференции, посвященных физическим, химико-физическим и биофизическим проблемам микро- и наноструктурирования жидких растворов с межмолекулярными водородными связями – как спонтанного термодинамического, так и вызванного внешними воздействиями.

Организатор конференции
Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук
«Центр лазерной технологии и материаловедения»

Председатель конференции
академик РАН И.А. Щербаков

Председатель программного комитета конференции
Г.А. Ляхов, ИОФ РАН

Программный комитет:

М.Х. Ашуров
Н.Ф. Бункин
С.В. Гудков
В.И. Лобышев
В.Н. Очкин
Н.В. Пеньков
С.М. Першин
Д.Л. Тытик
Е.В. Успенская
Д.Н. Чаусов

Организационный комитет:
Председатель – С.В. Гарнов

В.И. Пустовой, Н.П. Хакамова, Н.Л. Истомина

Тезисы конференции размещены на сайте конференции
https://physwatsol.ru/

© ООО "МЕСОЛ", 2023
© Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, 2023

Физика
Водных
Растворов

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

VI ВСЕРОССИЙСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
ФИЗИКА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

300 лет
Российская Академия Наук

**Конференция проходит
при поддержке РАН**

**13-15 ноября 2023 г.
Москва**

СОДЕРЖАНИЕ

Пленарные доклады
Plenary 5

Секция
Влияние внешних воздействий на свойства водных растворов
Study of external action on aqueous solutions Секция 11

Секция
Водные растворы в биологических системах
Aqueous solutions in biological systems 25

Секция
Водные растворы в материаловедении
Aqueous solutions in materials science 55

Секция
Водные растворы в фармации
Water solutions in pharmacy (проверить перевод) 68

Секция
Методы исследования водных растворов
Methods for study of aqueous solutions 84

Секция
Модели строения и химической кинетики водных растворов
Models structure and chemical kinetics of aqueous solutions 121

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

ОПЫТ ОЦЕНКИ И СИСТЕМАТИЗАЦИИ СТРУКТУРНО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КАЧЕСТВА ВОДЫ, ВЛИЯЮЩИХ НА ЕЕ БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Рахманин Ю.А.

ФГБУ «ЦСП» ФМБА России, г. Москва
awme@mail.ru

Изменение молекулярной структуры воды посредством ее предварительного замораживания приводило к стимуляции ряда неспецифических и специфических факторов иммунитета у белых крыс. Однотипные изменения гидратации в крови экспериментальных животных (белые крысы и мыши), выражавшиеся в изменении соотношения массовых объемов, свободной и связанной воды в организме, отмечались при различных экстремальных состояниях, возникавшим при воздействии высоких и низких температур, непрерывного громкого звука, ионизирующего и лазерного излучений.

Изменение количественных соотношений патогенных и сапрофитных микроорганизмов в водных растворах выявлено под влиянием волновых воздействий устройств Грандера (Австрия). Изменение частотного диапазона электромагнитного волнового воздействия приводило к увеличению поступления макрофагов в кровь и оказывало влияние на спектральную характеристику воды. На примере нескольких десятков различных питьевых вод, подвергнутых различным физическим методам воздействия, рассчитано соотношение коэффициентов трансформации полос валентных, деформационных и либрационных колебаний воды и их изменение под воздействием этих факторов, а также изменение отдельных биологических показателей. На основе проведенных исследований впервые дана предварительная оценка качества питьевой воды по структурно-энергетическим показателям.

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-6-6

МЕХАНИКА И ТЕРМОДИНАМИКА КЛИМАТА

Нигматулин Р.И.

Институт океанологии им. П.П. Ширшова Российской академии наук
nigmar@ocean.ru

Глобальный климат характеризуется средней (по поверхности Земли или крупных широтных зон) температурой, суточными и сезонными амплитудами ее колебаний в различных зонах, осадками и кинетической энергией ее движения. Изменение климата влияет на уровень океана и покрытие его льдом в полярных областях.

Происходящее последние десятилетия глобальное потепление инициируется увеличением содержания парниковых газов (CO_2, метана и др.). Потепление вызывает увеличение испарения с поверхности океана и увеличение содержания водяного пара, который является «сильным» парниковым газом. Последнее существенно усиливает поглощение переизлучённой (длинноволновой) радиации и к дополнительному повышению температуры воздуха.

Так как вся испарившаяся влага возвращается на поверхность Земли в виде дождя и снега, то с потеплением климата будет увеличиваться частота катастрофических снегопадов и наводнений.

Основные физические факторы, влияющие на климат:

1. Влагосодержание (капельное и паровое).
2. Содержание парниковых газов (CO_2, метана и др).
3. Тепло- и массообмен между атмосферой и океаном, который включает обмен влагой (капельной и паровой), испарение и конденсацию воды, капельный перенос воды, перенос CO_2.
4. Облачность и пыль, увеличивающие альбедо (отражение солнечной радиации)
5. Перенос тепла океанскими течениями. Гольфстрим.
6. Астрономические параметры (эллиптичность орбиты Земли, влияние на орбиту Венеры, Юпитера и Сатурна, активность Солнца).

Проблемы математического моделирования. Многомасштабность и сингулярные зоны в гидродинамике океана. Усреднение.

Экологические, экономические и энергетические последствия изменения климата.

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-7-7

СТРУКТУРИРОВАНИЕ ВОДНЫХ И НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ: ДАННЫЕ ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ И РЕЗУЛЬТАТОВ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Кононов Л.О.

Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского Российской академии наук, 119991, Россия, г. Москва, Ленинский просп., 47

К настоящему времени установлено (см. [1-4] и указанные там ссылки), что большинство макроскопически гомогенных водных и неводных растворов разнообразных низкомолекулярных веществ, использующихся в повседневной жизни и обычной лабораторной практике, структурировано (неоднородно) на нано- и мезо-уровне (размер неоднородностей, «супрамеров» в нашей терминологии [4], варьирует от ~1 нм до 10^2—10^3 нм). Этот новый тип «слабого» (если судить по величине энергии взаимодействия, которая не превышает k_BT [3]), но крайне эффективного и самопроизвольного структурирования жидкостей, долгое время не привлекал внимание исследователей; и только недавно была выявлена его важность для адекватного описания реакций и других химических процессов (см. [4-7] и указанные там ссылки). Эти неоднородности, детектируемые прежде всего с помощью светорассеяния и анализа треков наночастиц, не являются (нано)пузырьками газов [1], на что также указывает корреляция данных светорассеяния с данными поляриметрии (для растворов хиральных веществ) и результатами химических реакций. Наиболее вероятной причиной их (по-видимому, кинетической) устойчивости (до 3 лет) и вездесущности в настоящее время считается [1,2] супрамолекулярная агрегация молекул растворенного вещества (и растворителя) на сольвофобных (микро)примесях , неизбежно присутствующих хотя бы в следовых количествах в всех химических веществах конечной чистоты даже после дополнительной очистки в лабораторных условиях (необходимо подчеркнуть, что «не существует абсолютно чистых веществ» [1]).

Структурирование «обычных» растворов заставляет предполагать, что химические свойства растворенных веществ должны зависеть от структуры их растворов. Более того, изучая особенности реагирования веществ в растворах, можно получить информацию о структуре растворов. Иначе говоря, химическая реакция, проводимая в растворе, является инструментом изучения структуры этого раствора. И наоборот, для корректного обсуждения реакционной способности и результатов химических реакций необходимо учитывать не только строение молекул реагентов, но и структуру реакционного раствора, модулирование которой дает в руки химиков-синтетиков новый мощный инструмент влияния на результаты реакций.

В докладе будут представлены собственные и литературные данные по изучению структуры водных и неводных растворов с помощью светорассеяния, поляриметрии, ИК-спектроскопии и химических реакций. Особое внимание будет уделено обнаруженному в ходе наших исследований феномену существования «критических» концентраций, при которых концентрационные зависимости количественных характеристик физических свойств раствора или/и результатов химической реакции (выход, стереоселективность и др.) согласованно претерпевают изломы. Эти «критические» концентрации, по-видимому, разделяют области концентраций с различной структурой раствора, для которых характерно образование супрамеров различного строения, и, значит, различающихся своими химическими свойствами.

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-8-8

СОЛНЕЧНАЯ СИСТЕМА: В ПОИСКАХ ВОДЫ И ЖИЗНИ

Зеленый Л.М., Литвак М.Л., Митрофанов И.Г.

Институт космических исследований РАН
lzelenyi@iki.rssi.ru

Вода и жизнь – в нашем понимании всегда шли вместе. Поэтому поиски воды в Солнечной системе всегда имели первостепенное значение.

Но оказалось, что природа устроена сложнее. Оказалось, что вода в Солнечной системе встречается гораздо чаще, чем представлялось раньше. Полярные шапки Марса, водяной лед в приполюсных районах Луны и Меркурия, не говоря уже о океане соленой воды у спутника Юпитера Европы – все это показывает, что не просто водород, а его соединение с кислородом – является одной из весьма распространенных молекул в ближнем к нам космосе. Но иных форм жизни, кроме земной, мы пока не обнаружили. Хотя доказано, что жидкая вода иногда появляется на поверхности Марса и мало кто сомневается в наличии у молодого Марса озер, рек и даже соленых океанов – убедительных следов даже примитивной жизни там найти не удалось.

Но зато для Венеры (т.н. сестре Земли), потерявшей свои океаны еще на геологической заре своего существования, всё чаще говорят о наличии примитивной микробной жизни в её облаках, а некоторые ученые – энтузиасты - находят признаки движения загадочных образований странной формы на снимках её поверхности. Напомним, что водяной пар (эффективный парниковый газ), попавший в атмосферу, способствовал развитию на Венере колоссального парникового эффекта, (температура вблизи поверхности достигает 500°C, давление 100 атм.). Поэтому жизнь, если она там действительно существует, может иметь совершенно другую, небелковую основу, и ничем не будет напоминать земную.

Из всех открытий, связанных с существованием воды на различных объектах Солнечной системы, колоссальное значение в последние годы приобрело открытие включений водяного льда в приповерхностный слой реголита вблизи лунных полюсов (особенно южного). Это открытие, сделанное на рубеже текущего века, полностью переформатировало планы большинства «космических» стран, связанные с освоением Луны. Помимо отечественных автоматических экспедиций («Луна-25», «Луна-27») посадки в южном полярном районе Луны планируют китайское (ChangE´-7), и индийское (Chandrayaan-3) космические агентства. Американская космическая программа «Artemis» также направлена на изучение южного полюса Луны и предполагает высадку там астронавтов и астронавток уже в текущем десятилетии.

Возможно, что в лунной полярной вечной мерзлоте скрываются космические зародыши примитивной жизни, которые за 4-е миллиарда лет существования двойной планетной системы Земля-Луна могли занести межзвездные кометы. Так что поверие – «где вода там и жизнь», о котором мы говорили вначале, может оказаться не таким уж неправильным.

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-9-9

ИЗОТОПНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ФАРМАКОКИНЕТИКОЙ И МЕТАБОЛИЗМОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Сыроешкин А.В.

РУДН, Медицинский институт, кафедра фармацевтической и токсикологической химии. 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6

Кинетический изотопный эффект – снижение констант скоростей химических реакции при использовании более тяжелых изотопов – давно известен в химической кинетике и используется в современной фармацевтической химии для обоснования производства дейтерированных аналогов известных лекарственных веществ. В докладе показано, что изменение изотопного состава водных растворов, в первую очередь снижение содержания «фонового» дейтерия, приводит к ряду неожиданных эффектов: изменению константы скорости растворения субстанции, аномально высокому увеличению числа оборотов ферментов, увеличению резистентности клеток к ксенобиотикам и, на уровне организма, метаболическим перестройкам азотного и углеводного обмена. Для объяснения аномального изотопного эффекта (увеличение константы скорости процессов в 150-200 раз) в докладе демонстрируется поведение фармацевтических моделей при обеднении сред по дейтерию на два порядка: изменения физико-химических свойств высокоомной воды (включая снижение температуры замерзания до -2°C и снижение значений спин-спиновой релаксации протия с 2000 мс до 300 мс), увеличение скорости растворения фармсубстанций, ускорение мутаротации D-сахаров в обедненном по дейтерию водном растворе, измененение хиральности растворов аминокислот (вплоть до смены знака) [1-3]. Оказалось, что по данным пептидного анализа изменение соотношения D/H является своеобразным переключателям азотного метаболизма, приводящего к реарранжировке пептидной карты (появлению/исчезновению сотен пептидов) [4]. Такой «переключатель» метаболизма, по-видимому, и есть причина аномального изотопного эффекта на организменном уровне. На моделях животных показана эффективность изотопного управления для создания универсального антидота, радиопротектора и средства против ожирения. В докладе описывается отечественный и мировой опыт применения адьювантов в простейшей лекарственной форме, обедненных по дейтерию, для снижения последствий химиотерапии. Приведены данные по оригинальным разработкам контроля качества препаратов воды, обедненных по тяжелым изотопам. Обсуждается «связка» изотопного состава с видом живого организма и крупными таксонами. Проведено обсуждение полученных результатов с теорией изотопных часов при старении и теорией «спинового» катализа в ферментативных процессах.

[1] Anton Syroeshkin, Tatiana Pleteneva, Elena Uspenskaya, Igor Zlatskiy, Nadine Antipova, Tatiana Grebennikova, Olga Levitskaya D/H control of chemical kinetics in water solutions under low deuterium concentrations // Chemical Engineering Journal 377, 119827, 2019 https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.213

[2] Goncharuk, V.V., Syroeshkin, A.V., Pleteneva, T.V. et al. On the possibility of chiral structure-density submillimeter inhomogeneities existing in water. J. Water Chem. Technol. 39, 319–324 (2017). https://doi.org/10.3103/S1063455X17060029.

[3] Goncharuk, V.V., Lapshin, V.B., Burdeinaya, T.N. et al. Physicochemical properties and biological activity of the water depleted of heavy isotopes. J. Water Chem. Technol. 33, 8–13 (2011). https://doi.org/10.3103/S1063455X11010024

[4] Zlatskiy, I.; Pleteneva, T.; Skripnikov, A.; Grebennikova, T.; Maksimova, T.; Antipova, N.; Levitskaya, O.; Makarova, M.; Selivanenko, I.; Syroeshkin, A. Dependence of Biocatalysis on D/H Ratio: Possible Fundamental Differences for High-Level Biological Taxons. Molecules 2020, 25, 4173. https://doi.org/10.3390/molecules25184173.

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-10-10

СЕКЦИЯ: «ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ»

ВАРИАЦИИ ДАВЛЕНИЯ КАК ФАКТОР, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЙ И ИЗМЕНЯЮЩИЙ ХАРАКТЕР ПЕРЕМЕЩЕНИЯ ПРОТОНОВ В ВОДЕ И ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Новаковская Ю.В., **Бедняков А.С.**

МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Москва, 119991, РФ
jvnovakovskaya@gmail.com

Большинство физических и физикохимических свойств воды и водных растворов определены особенностями водородного связывания, которое проявляется не только непосредственно в структурных параметрах систем, но и во всех энергетических характеристиках электронно-ядерной динамики. Одной из ключевых составляющих этой динамики является перемещение протонов, которое непосредственно определено прочностью и скоррелированностью водородных связей, т.е. требуемой энергией активации и траекторией и длиной пути, который может быть пройден последовательно перемещающимися протонами водородных связей. Траектории могут существенно различаться соответственно степени поляризации возникающих структур. Предельными вариантами являются перемещения в среднем в одном определенном направлении в пространстве, в результате которого происходит максимальное изменение дипольного момента, и перемещения по замкнутым траекториям, не порождающие дополнительной поляризации системы. Механизм активации процессов этих двух типов должен быть различным, как и условия реализации. При этом энергии водородных связей, определяющие энергию активации обоих типов процессов, коррелируют с расстояниями между электроотрицательными атомами, которые изменяются соответственно физическим условиям эксперимента. Одним из важных факторов, определяющих межатомные расстояния, является давление.

Неэмпирические молекулярно-динамические расчеты кластерных систем, построенных из молекул воды, при различных начальных условиях, имитирующих локальное изменение давления, позволили выявить различные варианты деформации кластеров, в том числе, приводящие к смещения протонов. В результате анализа соответствующих профилей изменения потенциальной энергии кластеров были построены эффективные координаты процессов. Решение квантовомеханических задач с построенными одномерными потенциалами позволило определить спектры энергетических состояний кластерных систем и степень перемещения протонов при изменении давления.

Работа выполнена в рамках темы «Молекулярное строение и надмолекулярная организация индивидуальных веществ, гибридных и функциональных материалов» (121031300090-2).

 DOI: 10.24412/cl-35040-2023-12-12

НАФИОН: ОСОБЕННОСТИ, ПРОЯВЛЯЮЩИЕСЯ ПРИ НАБУХАНИИ В ВОДЕ С РАЗНЫМ ИЗОТОПНЫМ СОСТАВОМ

Козлов В.А.[1], **Бункин Н.Ф.**[1,2], **Болоцкова П.Н.**[1]

[1]*Московский Государственный Технический Университет им. Н.Э. Баумана, ул. 2-я Бауманская, 5, 105005, Москва*
[2]*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, 119991, Москва*
nbunkin@mail.ru; bolotskova@inbox.ru; v.kozlov@hotmail.com

В работе приведены результаты динамики набухания полимерной протонообменной мембраны Нафион в воде с различным содержанием дейтерия, полученные в экспериментах по фотолюминесцентной и Фурье-ИК спектрометрии. Показано, что центрами фотолюминесценции являются сульфогруппы, локализованные на концах групп перфторвинилового эфира, образующих тефлоновый каркас Нафиона. Исследована зависимость коэффициента поглощения Нафиона от времени вымачивания его в деионизованной природной воде (содержание дейтерия 157 ppm) и в воде, обедненной по дейтерию (DDW, содержание дейтерия 3 ppm). При набухании полимера в деионизованной природной воде интегральный коэффициент поглощения уменьшается по мере вымачивания, в то время как при набухании в DDW интегральный коэффициент поглощения не меняется, и спектральная плотность остается постоянной. Изменение спектральной плотности коэффициента поглощения при набухании в природной воде может быть связан с разрывом химических связей в объеме полимерной матрицы по сравнению с сухим (безводным) Нафионом, тогда как при набухании в DDW химические связи сохраняются. Как было установлено в экспериментах по фотолюминесцентной спектроскопии, разрыв химических связей при набухании в природной воде приводит к разматыванию полимерных волокон в объем окружающей жидкости. Размотанные волокна не отрываются полностью от полимерной подложки, образуя структуру типа «щетки», перпендикулярную к поверхности мембраны. В экспериментах по фотолюминесцентной спектроскопии была изучена динамика набухания Нафиона в суспензиях аминокислот, приготовленных на основе природной воды и DDW, а также при облучении ультразвуковыми и низкочастотными электромагнитными волнами при набухании в природной воде и DDW. В экспериментах по Фурье ИК-спектроскопии было изучено взаимодействие исходно гидрофобных полимерных мембран с природной водой и DDW с учетом эффекта разматывания полимерных волокон.

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-13-13

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛООБРАЗОВАНИЯ В КРИОПРОТЕКТОРНЫХ СРЕДАХ ДЛЯ КРИОКОНСЕРВАЦИИ КЛЕТОК

Иванова А.А.[1], **Яковенко С.**[1], **Миронова А.**[2], **Симоненко Е.**[1]

[1]Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
[2]Клиника ЭКО "АльтраВита", Москва, Россия
Annetkurella@yandex.ru

Эффективная заморозка и хранение человеческой спермы является крайне актуальной задачей для вспомогательных репродуктивных технологий. В качестве проникающих внутрь клетки компонент криопротектора для заморозки сперматозоидов чаще всего используют глицерин, так как водные растворы глицерина способны формировать стеклоподобное состояние, достижение этого состояния необходимое для повышения выживаемости клеток при заморозке [1]. Для криоконсервации клеток используются низкие концентрации глицерина в растворе (10-15% по объему), так как они не токсичны для клеток. В литературных данных нет подробного изучения процесса кристаллообразования в данных растворах.

Поэтому целью данной работы является изучения процесса кристаллообразования в криопротекторных средах, основным компонентом которых является водных раствор глицерина.

Оценка средних размеров кристаллов, формирующихся в изучаемых растворах, а также исследование влияния отдельных компонент криопротекторных сред проведены с помощью рентгеноструктурного анализа (PETRA III, DESY).

В ходе первых экспериментов был изучен процесс кристаллообразования в водно-глицериновых растворах с концентрацией глицерина 12%об. с добавлением непроникающих компонент: альбумина (4 мг/мл) и сахарозы (0,5М) малых объемов (10-30 мкл). Было обнаружено, что, как и для всех дополнительных компонент, добавление сахарозы приводит к увеличению числа кристаллов в растворе, но их размеры значительно меньше. Данное наблюдение коррелирует с предполагаемой функцией непроникающих компонент [2]. Добавление сахарозы в раствор не только уменьшает осмотический шок, но также может приводить к образованию более мелких кристаллов, что помогает избежать негативного влияния процессов заморозки на клетки. В настоящее время в клиниках при работе со сперматозоидами чаще всего используется метод медленной заморозки больших объемов образцов. Поэтому дальнейшее изучение процесса образования кристаллов льда в криопротекторных растворах было проведено для образцов объемом 1,7 мл. Для получения значений средних размеров кристаллов, формирующихся в растворе при криоконсервации, было написано программное обеспечение, позволяющее численно оценить размеры кристаллов. С помощью данной программы были получены размеры средних кристаллов для базовых растворов при замораживании в больших объемах. Было показано, что для воды (100%) средний размер кристаллов составляет 21±2 мкм, для буферного раствора глицерина (12% об.) 12±1 мкм, в то время как для буферного раствора глицерина с добавлением альбумина (4 мг/мл) и сахарозы (0,04 М) средний размер кристаллов, формирующихся в растворе, составляет 9 ± 1 мкм.

Таким образом, в ходе работы был разработан новый метод анализа дифракционных картин для криопротекторных сред. Методом рентгеноструктурного анализа исследовано влияние глицерина, сахарозы и альбумина на формирование кристаллов в водном растворе объемом 20-30 мкл при витрификации. Также было показано, что добавление сахарозы (0,04 М) уменьшает размеры кристаллов, образующихся при заморозке водно-глицеринового раствора (12%), что согласуется с результатами, полученными ранее методом адиабатической калориметрии.

1.Popov I., Greenbaum G. A., Sokolov A. P., and Feldman Y., Phys. Chem. Chem. Phys. J. 2015; 17 (27), 18063-71.
2. Luyet B, Rasmussen D. Study by differential thermal analysis of the temperatures of instability of rapidly cooled solutions of glycerol, ethylene glycol, sucrose and glucose. Biodynamica 1968; 10: 167–191.

 DOI: 10.24412/cl-35040-2023-14-14

ГЕНЕРАЦИЯ АКТИВНЫХ ФОРМ КИСЛОРОДА ПРИ ПАДЕНИИ КАПЕЛЬ ВОДЫ НА ТВЕРДУЮ ПОВЕРХНОСТЬ

Гудков С.В., Баймлер И.В., Иванов В.Е., Ляхов Г.А., Пустовой В.И., Симакин А.В., Матвеева Т.А., Саримов Р. М., Щербаков И.А.

[1]Институт общей физики им. Прохорова РАН, Москва, Россия
S_makariy@rambler.ru

В работах [1,2] был обнаружен эффект генерации молекул пероксида водорода в водном растворе при механическом воздействии. Впоследствии предположена возможность генерации пероксида водорода в дождевой воде при столкновении каплей воды с твердой поверхностью. В настоящем докладе продемонстрирована возможность такого механизма. Причем показано, что регулирование интенсивности силы удара путем изменения высоты падения капли и угла падения на твердую поверхность приводит к изменению концентрации пероксида водорода и гидроксильных радикалов. Увеличение высоты падения капли приводит к увеличению эффективности генерации активных форм кислорода. Максимальная интенсивность генерации активных форм кислорода наблюдается при перпендикулярном расположении траектории движения капли и поверхности, на которую капля падает. При изменении угла интенсивность генерации активных форм кислорода уменьшается. Основные механизмы генерации пероксида водорода, вероятно, связаны с образованием синглетного кислорода и дальнейшим его восстановлением [3], альтернативный путь — образование перекиси водорода в результате рекомбинации гидроксильных радикалов [4].

[1] B. Chen, Y. Xia, R. He et al. Water–solid contact electrification causes hydrogen peroxide production from hydroxyl radical recombination in sprayed microdroplets. PNAS. 119, e2209056119 (2022)
[2] S.V. Gudkov, G.A. Lyakhov, V.I. Pustovoy, I.A. Shcherbakov Influence of Mechanical Effects on the Hydrogen Peroxide Concentration in Aqueous Solutions. Phys Wave Phenom. 27, 141-144 (2019)
[3] V.I. Bruskov, A.V. Chernikov, V.E. Ivanov et al. Formation of the Reactive Species of Oxygen, Nitrogen, and Carbon Dioxide in Aqueous Solutions under Physical Impacts. Phys. Wave Phen. 28, 103–106 (2020)
[4] J.K. Lee, K.L. Walker, H.S. Han et al. Spontaneous generation of hydrogen peroxide from aqueous microdroplets. PNAS. 116, 19294-19298 (2019)

ИЗМЕНЕНИЕ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ КОЛЕБАНИЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДНОГО РАСТВОРА, СОДЕРЖАЩЕГО КОЛЛОИДНЫЕ ЧАСТИЦЫ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

Лесин В.И., Сафарова Е.А.

Институт проблем нефти и газа РАН, Москва, ул. Губкина, 3
v-lesin@inbox.ru

Управление физико-химическими свойствами водных растворов, содержащих примеси коллоидных частиц, с помощью внешних физических воздействий позволяет изменять pH, редокс потенциал, размеры дисперсной фазы, моющие способности и другие свойства водной среды. Такая возможность может служить основой новой технологии регулирования свойствами технических жидкостей без применения химических реагентов.

В результате волновых воздействий (создание напряжения сдвига [1], высокочастотные колебания давления [2], постоянные и переменные электромагнитные поля). возможно разрушение коллективных структур фрактального строения, образованных коллоидными частицами с участием оксидов железа, обладающих каталитическими свойствами. Это выражается в изменении состава органических веществ при низких температурах [3].

При этом возможен выбор наиболее приемлемого типа физического воздействия с учетом особенностей технологии и физико-химических свойств испытуемого водного раствора.

Нагрузка в виде колебаний давлений действует на нефть аналогично воздействию напряжением сдвига (градиента скорости V -G=dV/dx) и приводит к разрушению агрегатов коллоидных частиц нефти, что выражается снижении вязкости [2]. Формула для оценки средней величины скорости сдвига G при частоте колебаний поршня генератора колебаний ν, амплитуде колебаний поршня A, характерном размере коллоидной частицы R, предложенная в работе [2], сводится к следующему: $G= 0{,}64\nu A/Rs$

При ультразвуковом воздействии с $\nu = 10^4$гц, при $R = 10^{-4}$см, $A = 10^{-5}$см, получаем оценку $G = 6{,}4 \cdot 10^2 c^{-1}$.

Как правило, для анализа процессов разрушения агрегатов привлекаются методы спектроскопии малоуглового и динамического рассеяния света, что требует использования оптически прозрачных объектов, содержащих малые концентрации коллоидных частиц. В данной работе исследовались реальные пробы водного раствора, содержащего общее железо в концентрации 20 мг/л выполнено на оптическом микроскопе. Были оценены вариации размеров оптически непрозрачных коллоидных частиц, а также измерены величины редокс-потенциала и pH.

Установлено, что после ультразвукового воздействия, сопровождавшегося течением жидкости, средние размеры частиц, имевшие характерную для фрактальных агрегатов форму, уменьшились в размерах с 50-60 мкм до 5-10 мкм. Ультразвуковое воздействие в течение 30 мин при температуре 20°C сопровождалось снижением редокс- потенциала и ростом pH. Такие трансформации являются результатом высвобождения захваченных агрегатами ионов OH-, адсорбированных на положительно заряженных частицах оксида.

Обнаруженная чувствительность водного раствора к волновым воздействиям открывает возможности изменения коллекторских свойств подземного хранилища газа, управления фильтрационными свойствами пород коллекторов, за счет снижения толщин пленок связанной воды и повышения скорости движения водных растворов в пористой среде.

[1] Sontag R.C., Russel W.B Structure and breakup of flocs subjected to fluidstresses: I. Shear experiments // Journal of Colloid and Interface Science. Vol. 113, № 2.P. 399–413,1986.
[2] Лесин В.И., Лесин С.В. Влияние колебаний давления на вязкость нефти, содержащей коллоидные частицы. Актуальные проблемы нефти и газа. Вып.1(24), 2019 /doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2019-24.art1
[3] Касаикина О.Т., Писаренко Л.М., Лесин В.И. Коллоидные катализаторы на основе оксидов железа (3).11 Особенности катализированного окисления пальмового масла. Коллоидный журнал, Т. 74, № 4, с. 503–508, 2012 .с.. 399–413, 2012

 DOI: 10.24412/cl-35040-2023-16-16

РЕНАТУРАЦИЯ БЕЛКОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СЛАБЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ

Саримов Р.М., Матвеева Т.А., Нагаев Е.И., Гудков С.В.

Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ИОФ РАН
rusa@kepella.gpi.ru

В работе исследовалось влияние гипомагнитных условий (ГМУ, остаточное поле <50 нТл) и переменного магнитного поля (ПеМП, 50 Гц, индукция 40мкТл) на процесс ренатурации лизоцима лизоцима белка куриного яйца (HEWL, молекулярный вес 14.3 кДа). Белок (10 мг/мл) предварительно в течении одного часа денатурировали в 6М гуанидингидрохлориде (GdnHCl) с добавлением 30mM детиотреитола (DTT) в буфере TRIS (50 мМ). Для ренатурации рабавляли исходный раствор в 250 раз буфером TRIS (50 mM, pH=8.0) с с добавлением восстановленного GSH (10 mM) и окисленного GSSG (2.5 mM) глутатионов. Выяснилось, что воздействие ПеМП увеличивает активность ренатурированного в течении 30 минут HEWL на 25% по сравнению с белком ренатурированным в контрольных условиях (постоянное магнитное поле с индукцией 40 мкТл) или $(17.0\pm4.6)\cdot10^3$ Ед/мг по сравнению с $(13.6\pm5.3)\cdot10^3$ Ед/мг (среднее и SD по 6 независимым экспериментам). При этом активность белка в ГМУ $(12.7\pm3.0)\cdot10^3$ Ед/мг наоборот была чуть ниже контроля. Дисперсионный анализ ANOVA с факторами: “время ренатурации” (группы: 0, 5, 15, 30, 60 мин) и “воздействие” (группы: ПеМП, ГМУ, контроль), выявил статистически значимые различия для фактора воздействие (p=0.026). Активность измерялась по поглощению раствора микроков на длине волны 450 нм, подробнее в работах [1,2]. Первоначальная активность HEWL до денатурации составляла $(47\pm6)\cdot10^3$ Ед/мг.

Второй метод, использовавшийся для исследования процесса ренатурации, — флуоресценция с возбуждением на длине волны 281 нм. Интенсивность флуоресценции с пиком на длине волны ~340 нм в основном обусловленная аминокислотами Trp, Tyr, Phe при денатурации белка за счет снижения эффекта “экранировки” интенсивность флуоресценции увеличивается (при наших настройках до ~1700 о.е.), а также смещается максимум пика в длинноволновую область (до 338–339 нм). При ренатурации наоборот происходит уменьшение интенсивности флуоресценции (примерно до 1300 о.е.), а максимум сдвигается в коротковолновую область (334–336 нм). При воздействии ПеМП флуоресценция за 30 минут уменьшилась до 1344±90 о.е., в то время как в контрольных условиях до 1442±29 о.е.. Флуоресценция для ГМУ 1554±196 о.е., что свидетельствует о меньшей эффективности процесса ренатурации. Статистический анализ провежденный так же как и для активности белка показал статистическую значимость по факторам воздействие (p=0.042, ANOVA). Похожие результаты были зафикисрованы и для изменения максимума пика в процессе ренатурации. Фактически флуоресцентный анализ подтвердил данные полученные с использованием теста на активность белка. В итоге двумя методами было показано что “слабые” магнитные поля могут оказывать влияние на процесс ренатурации белка.

1. R.M. Sarimov, V.N. Binhi, T.A. Matveeva, N.V. Penkov, S.V. Gudkov, Unfolding and aggregation of lysozyme under the combined action of dithiothreitol and guanidine hydrochloride: Optical studies, International Journal of Molecular Sciences, 22(5), p. 1-16, (2021).
2. R.M. Sarimov, E.I. Nagaev, T.A. Matveyeva, V.N. Binhi, D.E. Burmistrov, D.A. Serov, M.E. Astashev, A.V. Simakin, O.V. Uvarov, V.V. Khabatova, A.G. Akopdzhanov, N.L. Schimanowskii, S.V. Gudkov, Investigation of Aggregation and Disaggregation of Self-Assembling Nano-Sized Clusters Consisting of Individual Iron Oxide Nanoparticles upon Interaction with HEWL Protein Molecules, Nanomaterials, 12(22), p. 3960, (2022).

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДИНАМИЗАЦИИ РАСТВОРА НА РОТАЦИОННОМ ВСТРЯХИВАТЕЛЕ

Дектерев Ар.А.[1,2], Дектерев А.А.[1,2], Минаков А.В.[1,2]

[1]Сибирский федеральный университет, Россия, 660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79
[2]Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН,
Россия, 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 1
dek_art@mail.ru

Ротационные встряхиватели — это устройства, которые широко применяются для обеспечения перемешивания, аэрации и формирования напряжений сдвига в жидкостях [1]. Ротационные встряхиватели широко используются при производстве лекарств в соответствии с биофармацевтическими требованиями, которые могут варьироваться от простого смешивания различных компонентов [2], до обеспечения определенных уровней напряжений сдвига для ускорения деградации белка [3].

Исследования подобных процессов наряду с экспериментальными методами проводятся с помощью методов вычислительной гидродинамики (CFD). В последние десятилетия эти методы зарекомендовали себя как надежный инструмент исследования широкого класса многофазных и многокомпонентных течений со сложной структурой потока. В сравнении с экспериментальными методами, CFD-моделирование при наименьших финансовых и временных ресурсах позволяет получить наиболее полную информацию об исследуемых процессах.

В настоящем исследовании рассматривается процесс перемешивания 10 мл водного раствора в виале на 20 мл при динамизации на ротационном встряхивателе IKA MS 3 basic в течение 10 секунд. Ротационный встряхиватель совершает колебательные движения стола по круговой орбите диаметром 4.5 мм, с частотой 3000 об/мин. В модели было сделано допущение, что виала плоско стоит на ротационном столе и совершает движение по орбите вместе со столом.

Модель основана на численном решении уравнений Навье-Стокса. В качестве подхода к моделированию турбулентности выбран зарекомендовавший себя метод крупных вихрей (LES) с моделью подсеточной вязкости WALE. Для моделирования границы раздела фаз жидкость-воздух применяется метод Volume of Fluid (VOF). Для расчета распределения концентрации вещества в воде жидкая фаза рассматривается двухкомпонентной, и, соответственно, решаются уравнения переноса компонентов.

В ходе работы проведено моделирование процесса динамизации для двух вариантов допущения о начальном распределении концентрации вещества – в виде плоского слоя в верхней части объема воды и в виде сферической капли в центре объема воды. Получены картины распределения фаз, концентрации вещества, скорости и давления от времени процесса. Результаты расчетов показали, что на начальном этапе процесса происходит резкое перестроение структуры распределения фаз, формирование воздушного ядра в центре и кольцевого течения воды возле стенок на высоте всей виалы, далее подобное квазиустановившееся-периодическое течение сохраняется на всем протяжении процесса вплоть до остановки виалы. Анализ структуры течения, показывает наличие вихрей в кольцевом зазоре воды, так как процесс колебательный, то локализация вихревых структур динамически изменяется. Характерная скорость потока составила около 3 м/с, ширина кольца течения - примерно 6 мм, число Рейнольдса - 18000, большую часть времени процесса уровень диссипации энергии составлял около 0,24 Вт. Анализ диссипации энергии позволил выполнить оценку нагрева раствора за время процесса, нагрев составил около 0,057°C. Разработанная методика может быть использована для оптимизации процесса динамизации.

[1] P. Alpresa, S. Sherwin, P. Weinberg, M. van Reeuwijka Orbitally shaken shallow fluid layers. I. Regime classification. PHYSICS OF FLUIDS 30, 032107 (2018)
[2] S. Tissot, M. Farhat, D. L. Hacker, T. Anderlei, M. K¨uhner, C. Comninellis, and F.Wurm, “Determination of a scale-up factor from mixing time studies in orbitally shaken bioreactors,” Biochem. Eng. J. 52, 181–186 (2010).
[3] G. Bai, J. S. Bee, J. G. Biddlecombe, Q. Chen, and W. T. Leach, “Computational fluid dynamics (CFD) insights into agitation stress methods in biopharmaceutical development,” Int. J. Pharm. 423, 264–280 (2012).

 DOI: 10.24412/cl-35040-2023-18-18

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ВОДНЫХ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРАХ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ ПРИ ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННОМ ПРОБОЕ

Баймлер И.В., Симакин А.В., Гудков С.В.

Институт общей физики им. Прохорова РАН, Москва, Россия
ilyabaymler@yandex.ru

Известно, что при оптическом пробое воды происходит образование плазмы, в жидкости распространяются ударные волны, наблюдается формирование кавитационных пузырей, происходит интенсивное химическое изменение самой среды [1, 2]. Было установлено, что пороговая интенсивность лазерного излучения, необходимая для оптического пробоя воды существенно снижается при добавлении наночастиц (НЧ), особенно частиц металлов [3]. В настоящей работе исследовано влияние концентрации наночастиц, их формы, размера, материала и степени окисленности на индуцированные оптическим пробоем физико-химические свойства плазмы (пространственное и временное распределение, оптические характеристики), процессы генерации акустических колебаний, динамики развития кавитационных пузырей, генерации гидроксильных радикалов, молекулярного водорода, кислорода, перекиси водорода [4]. Обнаружено, что концентрация наночастиц определяет, насколько интенсивно будет происходить лазерный пробой водных коллоидных растворов наночастиц. Наибольшая интенсивность свечения плазмы, акустических сигналов и скорость диссоциации молекул воды и образования новых химических продуктов наблюдается при концентрации наночастиц 10^{10} НЧ/мл при облучении коллоидов наносекундым импульсным лазерным излучением на длине волны 1064 нм. Исследование временных разверток изображений плазмы при помощи высокоскоростной камеры показывает, что скорость движения стенки кавитационной полости в момент оптического пробоя имеет предельное значение 15000 м/с. Кавитационные пузыри с плазмой при этом воздействует друг на друга посредством ударных волн. Установлено, что светимость плазмы в наибольшей степени коррелирует с процессами генерации пероксида водорода и гидроксильных радикалов, а интенсивность акустических сигналов в большей степени скоррелирована со скоростью образования молекулярных кислорода и водорода. Показано, что интенсивность указанных процессов, наблюдаемых при оптическом пробое коллоидных растворов наночастиц, зависит от материала и размеров наночастиц. Физико-химические процессы, наблюдаемые при оптическом пробое коллоидов также подвержены влиянию растворенных в коллоиде газов.

[1] Vogel, A., Lauterborn, W., & Timm, R. Optical and acoustic investigations of the dynamics of laser-produced cavitation bubbles near a solid boundary. Journal of Fluid Mechanics, 206, 299-338. (1989)
[2] Bruggeman, P. J. et al. Plasma–liquid interactions: a review and roadmap. Plasma sources science and technology, 25(5), 053002. (2016)
[3] Kennedy, P. K., Hammer, D. X., & Rockwell, B. A. Laser-induced breakdown in aqueous media. Progress in quantum electronics, 21(3), 155-248. (1997)
[4] Baimler, I. V., Simakin, A. V., & Gudkov, S. V. Investigation of the laser-induced breakdown plasma, acoustic vibrations and dissociation processes of water molecules caused by laser breakdown of colloidal solutions containing Ni nanoparticles. Plasma Sources Science and Technology, 30(12), 125015. (2021)

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-19-19

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НИЗКОЧАСТОТНОГО ПОЛЯ НА КОНЦЕНТРАЦИЮ ГАЗОВ В ВОДЕ

Пентюхин Е.И.[1,2], **Богатов Н.А.**[1,2], **Савина А.С.**[1,2], **Зоткин А.П.**[1,2] **Халаджан Е.А.**[2]

[1]Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
[2]Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана, Москва, Россия
E-mail: egorpentyukhin@yandex.ru

Существуют работы, которые доказывают, что процессы, протекающие в поле инфразвукового виброакустического воздействия, могут приводить к изменению кинетики химических реакций [1]. Из представленных ранее экспериментальных данных следует, что в поле низкочастотных воздействий происходит изменение pH воды [2]. Это объясняется сдвигом карбонатного равновесия воды. В настоящей работе установлено, что эффект изменения pH и, как следствие, концентрация растворенного CO2 зависит от подаваемой в систему частоты и времени воздействия (рис. 1), следовательно можно подобрать такие частоты и время воздействия, которые приведут к достижению определенных значений концентрации углекислого газа.

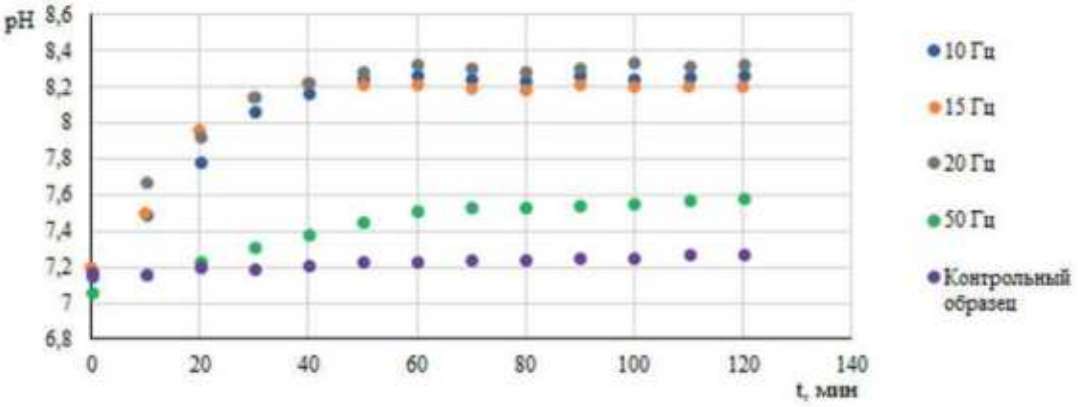


Рис. 1. Изменение pH воды при различных частотах

В ходе эксперимента отбирали 50 мл воды в мерный цилиндр, проводили измерение pH. Далее вибропоршень погружали в цилиндр (объем воды, заключенный между нижним краем поршня и дном сосуда составлял 30 мл). С генератора подавался синусоидальный сигнал заданной частоты. В течение часа система подвергалась виброакустическому воздействию, pH измеряли с интервалом в 10 минут. После чего воздействие прекращалось и аналогично изучалась релаксация системы. Во время виброакустического воздействия в образце воды наблюдается появление большого количества пузырьков газа различного размера и их хаотичное движение по всему сосуду. С повышением значения частоты скорость движения пузырьков заметно уменьшается.

С учетом предшествующих работ о насыщении воды углекислым газом в поле низкочастотных воздействий [3], можно сделать вывод о том, что существует возможность управления концентрацией растворенных в жидкости газов с помощью низкочастотного виброакустического воздействия.

Работа выполнена при поддержке гранта Фонда содействия инновациям в рамках соглашения 18449ГУ/2023.

[1] Морозов А.Н., Фадеев Г.Н., Богатов Н.А. и др. Влияние низкочастотных колебаний на процесс восстановления метиленового синего. Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки, 2022, № 1 (100), с. 141-156.
[2] Пентюхин Е. И., Богатов Н. А. Влияние низкочастотных малоэнергетических воздействий на pH водной реакционной среды // Физическое образование в ВУЗах. 2021. Т. 27, № S4. С. 27-30.
[3] Зоткин А. П., Богатов Н. А. Интенсификация массообменного процесса в системе "газ-жидкость" при помощи инфразвукового воздействия // Физическое образование в ВУЗах. 2021. Т. 27, № S4. С. 51-54.

 DOI: 10.24412/cl-35040-2023-20-20

КОМПЛЕКС ПВП-иод В ПОЛЕ НИЗКОЧАСТОТНЫХ ВИБРОАКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

Кокорин Н.А.[1], **Богатов Н.**[1,2], **Пентюхин Е.**[1,2], **Савина А.**[1,2], **Зоткин А.**[1,2]

[1]Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва
[2]Московский Государственный Технический Университет им. Н.Э. Баумана, Москва
nkokorin074@gmail.com

При механическом возмущении жидких сред существенно возрастает площадь границы раздела жидкость-газ и, как следствие, поверхностная энергия системы. Это ведёт в первую очередь к усилению массообмена между фазами, что в перспективе можно использовать для контролируемой подачи газообразных компонентов в реакционную среду [1].

В качестве способа исследования данного вопроса может быть предложен метод низкочастотного виброакустического воздействия с помощью устройства [2]: низкочастотные механические колебания фторопластового поршня подаются в раствор, приводя к возникновению локальных областей пучности и разрежения. Вследствие такого явления происходит удаление или, напротив, насыщение раствора определёнными компонентами из газовой фазы.

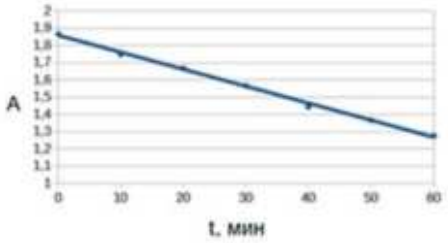


Рис. 1 – Изменение оптической плотности во времени

Особый интерес вызывает поведение в условиях низкочастотного виброакустического воздействия комплексов иода с переносом заряда [3, 4], поскольку в ряде случаев происходит их необратимая диссоциация. Подобные процессы могут быть рассмотрены на примере комплекса поливинилпирролидона с молекулярным иодом (ПВП-иод).

В предшествующих работах сообщалось, что интенсивность обесцвечивания комплекса в общем случае возрастает по мере понижения частоты и увеличения мощности воздействия, а зависимость изменения оптической плотности от времени линейна (рис. 1).

Ввиду явных признаков межфазного взаимодействия было выдвинуто предположение о возможном выделении молекулярного иода при разбавлении комплекса водой. Подтверждением тому выступает практически полное отсутствие эффекта при разбавлении малополярным изопропиловым спиртом. Влияние полярности растворителя оценивалось с помощью серии растворов изопропилового спирта в воде, которые, после смешения с одинаковым количеством препарата, подвергались низкочастотному виброакустическому воздействию в течение 30 минут при частоте 15 Гц и выходной мощности 5 В. Изменение оптической плотности подвергнутых воздействию образцов относительно контрольной пробы ΔA при различных значениях диэлектрической проницаемости ε представлено в табл. 1.

ε	78,500	78,367	78,218	77,785	77,017
ΔA	0,338	0,221	0,186	0,163	0,101

Табл. 1. Зависимость изменения светопоглощения от диэлектрической проницаемости растворителя

Как видно, с понижением ε интенсивность обесцвечивания также падает, что предварительно может служить подтверждением влияния растворителя на удержание I2.

1] С. Богословский, А. Мешандин и А. Коваленко, Синтез высокодисперсного карбоната кальция в студенческом практикуме по химии, Современные наукоёмкие технологии, вып. 11-2, стр. 265-269, (2018).
[2] Патент № 206891 Российская Федерация, МПК B01J 19/08. Устройство для интенсификации химических процессов в жидкой среде : № 2021111178 : заявлено 20.04.2021 : опубликовано 30.09.2021, Бюл. № 28 / Меньшиков В. В., Болдырев В. С., Богатов Н. А., Ветрова О. Б., Савина А. С., Зоткин А. П., Фадеев Г. Н., Кузнецов Н. Н. ; патентообладатель Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева. – 8 с.
[3] Н. Богатов, А. Савина, А. Зоткин и Е. Халаджан, Влияние низкочастотных аксиальных колебаний на биохимические свойства йодинола , Успехи в химии и химической технологии, том 34, вып. 12, стр.. 12-14, (2020).
[4] Н. Богатов и В. Болдырев, Йод-крахмальный комплекс в поле низкочастотных акустических воздействий, Молодёжный научно-технический вестник, вып. 6, (2014).

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-21-21

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЧЕЛОВЕЧЕСКИХ ИММУНОГЛОБУЛИНОВ С ДОБАВЛЕНИЕМ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИЗЛУЧЕНИЯ Nd:YAG ЛАЗЕРА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ГАРМОНИКИ И МОЩНОСТИ ЛАЗЕРНОГО ИМПУЛЬСА

Нагаев Е.И., Саримов Р.М., МатвееваТ.А., Симакин А.В., Баймлер И.В., Гудков С.В.

Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
119991 ГСП-1, г. Москва, ул. Вавилова, д. 38
nagaev_e@kapella.gpi.ru

Развитие лазерной техники позволило проводить хирургические операции, ранее недоступные с использованием существующих методов. Одним из видов воздействия лазерного скальпеля на ткани является лазерно-индуцированный оптический пробой, в результате которого удаляется биоматериал. Но остается малоизученным вопрос о взаимодействии излучения лазерного скальпеля на отдельные компоненты биологических систем, к примеру, на раствор белков *in-vitro*.

В данной работе с помощью оптических методов проведено исследование влияния лазерно-индуцированного оптического пробоя на свойства водных растворов человеческих иммуноглобулинов и водного раствора иммуноглобулинов с добавлением наночастиц оксида железа, покрытых цитратом натрия. Размер наночастиц был 267 нм, их концентрация Оптическими методами (динамическое светорассеяние, спектроскопия УФ-видимого диапазонов, рефрактометрия и флуоресцентная спектроскопия) показано, что после облучения лазером на длине волны 1064 нм с временем импульса 10 нс часть белков в растворе разрушаются, денатурируют и образуют агрегаты. Интенсивность образования агрегатов зависит от времени воздействия и от энергии импульса. Так, в случае энергии импульса 1 мДж средний размер агрегатов составил ~230 нм, тогда как в случае энергии 1.7 мДж ~ 126 нм, но их количество было большим, чем в первом случае. Остальными методами так же зарегистрирован тренд на фрагментацию и агрегацию, но доля нативных белковых молекул была выше. В случае добавления наночастиц оксида железа к белковому раствору не было зафиксировано образования агрегатов белок-наночастица. После облучения лазером с энергией импульса 4 мДж и длительностью импульса ~3.6 нс была обнаружена фрагментация наночастиц, причем ее интенсивность зависела от гармоники (в случае 2-ой гармоники, соответствующей длине волны 532 нм интенсивность процесса фрагментации была наибольшей). С помощью спектроскопии УФ-видимого диапазонов и рефрактометрии показано, что часть белков в растворе разрушаются, что подтверждается данными ДРС (после 30-минутного воздействия гидродинамический диаметр молекул белка снизился на ~2 нм).

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-22-22

ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДНЫХ КОЛЛОИДОВ ИММУНОГЛОБУЛИНОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ КОНЦЕНТРАЦИИ, ИНДУКЦИИ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ И ИНТЕНСИВНОСТИ МЕХАНИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

Матвеева Т.А., Нагаев Е., Молькова Е., Саримов Р.

Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38
matveevata@kapella.gpi.ru

Для разработки методов контроля качества белковых препаратов в водных коллоидах важно установить возможное влияние сторонних физических воздействий. Были исследованы механическое перемешивающее воздействие с частотами 4.4 и 12 Гц, амплитудой 20 мм, длительностью 5 с и воздействие переменного магнитного поля с частотами 8 и 50 Гц, индукцией 55 мкТл, длительностью 5 мин. Применялись методы, исследующие физико-химические свойства растворов (удельная электрическая проводимость, водородный показатель, окислительно-восстановительный потенциал и содержание кислорода) и оптические свойства (абсорбционная и флуоресцентная спектроскопия, динамическое светорассеяние и рефрактометрия), а также реометрия и ультразвуковая спектроскопия. В подготовительной части работы исследовались возможности применения заявленных методов для исследования водных растворов иммуноглобулина в широком диапазоне концентраций. Для исследования использовали деионизованную воду и водные растворы иммуноглобулина. Для изучения влияния магнитных полей на растворы использовали 3-осную установку по экспозиции магнитными полями, состоящую из трех пар катушек расположенных перпендикулярно друг другу.

В результате исследования были выявлены статистически значимые эффекты влияния примененных внешних воздействий на водные растворы иммуноглобулина. Наибольшие эффекты наблюдались при механическом воздействии. Выраженность эффекта зависела от концентрации белка, от частот воздействия. Для ряда характеристик эффекты для воды и раствора белка носили разнонаправленный характер. Полученные результаты указывают на необходимость учета параметров механического и магнитного воздействий при работе с водными растворами белков.

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-23-23

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АКТИВИРОВАННОГО ПЛАЗМОЙ РАСТВОРА KNO_3 ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ РОСТА И РАЗВИТИЯ ХЛОПЧАТНИКА В УСЛОВИЯХ ЗАСУХИ

Победоносцев Р.В.[1], **Казанцева Д.В.**[1], **Пасхин М.О.**[1], **Луканин В.И.**[1], **Яныкин Д.В.**[1,2], **Ашуров М.Х.**[3], **Рашидова Д.К.**[4], **Гудков С.В.**[1]

[1]Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, 119991, г. Москва, Россия, ул. Вавилова, д. 38
[2]Институт фундаментальных биологических проблем Российской академии наук, Федеральный исследовательский центр "Пущинский научный центр биологических исследований" ФГБУ "ПНЦБР" Российской академии наук, 142290, Пущино, Россия, ул. Институтская, д. 2
[3]Институт ядерной физики Академии наук Республики Узбекистан, 100214, г. Ташкент, Узбекистан, п.Улугбек, ул.Хуросон, д. 1
[4]Научно-исследовательский институт селекции, семеноводства и агротехнологии выращивания хлопка, 100140, Узбекистан, Ташкентская область, Кибрайский район, ул. Университетская, д. 2
E-mail: pobedonoscevroman@rambler.ru

Засуха – один из опаснейших факторов, который серьезно ограничивает сельскохозяйственное производство и негативно влияет на урожайность, газообмен и фотосинтез сельскохозяйственных культур в аридных условиях. Для ослабления влияния засухи применяется множество способов борьбы – орошение почвы, определённый план посадки растений, борьба с сорной растительностью, выведение засухоустойчивых сортов растений. В настоящее время активно развиваются и испытываются разнообразные подходы с использованием плазмо-активированных водных растворов электролитов для улучшения роста и развития растений. В данном исследовании представлены результаты применения 1% плазмо-активированного раствора KNO_3 (1% ПАР-KNO_3). Семена хлопчатника (Gossýpium hirsútum Cultivar C-5707) предварительно замачивались в течение суток и трижды промывались в дистиллированной воде после обработки. В качестве контролей использовались семена хлопчатника, обработанные дистиллированной водой и 1% не активированным раствором KNO3 (1% НАР-KNO_3). Сразу после посадки растения помещали в условия, имитирующую засуху. Результаты показали, что увеличилось соотношение хлорофилла a к хлорофиллу b у групп растений, семена которых обрабатывались 1% НАР-KNO_3 и 1% ПАР-KNO_3. Интенсивность ассимиляции у растений, семена которых обрабатывались 1% НАР-KNO_3, на 25 день после появления всходов увеличилась, примерно, в 2 раза. При этом, все группы растений так и не достигли «нулевой» отметки, что демонстрирует наличие эффекта засухи. У группы растений, чьи семена были обработаны 1% ПАР-KNO_3, увеличились максимальный и эффективный квантовый выход фотосистемы II (ФСII), скорость переноса электронов в ФСII на 5% и 30% соответственно. Квантовый выход флуоресценции нефотохимического тушения хлорофилла, наоборот, уменьшился на 50%.

 DOI: 10.24412/cl-35040-2023-24-24

СЕКЦИЯ: «ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ В БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ»

ДИСПЕРСНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕСТЕСТВЕННЫХ МИКРОГЕТЕРОГЕННОСТЕЙ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ САХАРОВ

Пеньков Н.В.

ФИЦ Пущинский научный центр биологических исследований РАН, г. Пущино, ул. Институтская, д. 3
nvpenkov@rambler.ru

В 1972 г. впервые были обнаружены оптические неоднородности в смеси трет-бутанол/вода, что авторы связали с формированием клатратоподобных структур [1]. В дальнейшем многократно подтверждалось наличие неких микрогетерогенностей (МГ) в данном растворе, но интерпретации и названия им давались разные. К данному моменту МГ обнаружены в сотнях других (преимущественно водных) растворов [2]. Это говорит об универсальности явления образования естественных МГ в растворах, считающихся истинными. Указанные МГ отличаются от обычных коллоидных частиц очень малым контрастом. Они практически не регистрируются классическими методами рентгеновского и нейтронного рассеяния, а только высокочувствительными методами рассеяния света. Сегодня нет сомнений в наличии МГ у многих «истинных» растворов, однако остаётся вопрос об их природе. Наиболее общепринятой считается версия, что МГ представляют собой области раствора с повышенным содержанием одного из компонент, ведущие себя как стабильные частицы. Механизмы поддержания их стабильности предлагались разные, и в этом вопросе нет консенсуса. Обзор работ по изучению МГ в водных растворах различной органики обнаруживает недостаток внимания к сахарам. Сахара относятся к одному из важнейших типов молекул, участвующих в биологических процессах, связанных с энергетикой, биозащитой, адгезией клеток, клеточным распознаванием и др. Все эти процессы изучены далеко не полностью, при этом наличие МГ и их возможная роль в биологических процессах до сих пор вообще не рассматривались.

В настоящей работе исследовались водные растворы трёх сахаров: глюкозы, фруктозы и сахарозы. Метод динамического светорассеяния (ДСР) надёжно регистрирует в них МГ с гидродинамическими диаметрами ~100 нм, наряду с мономолекулярной фракцией сахаров ~1 нм. Показано, что с ростом концентрации сахаров размеры МГ меняются слабо, а интенсивность рассеяния, возрастая, выходит на плато или проявляет максимум около 3-4 моль%. Это однозначно свидетельствует, что наблюдаемые МГ не являются примесью. При этом характеристики МГ зависят от концентрации и типа сахара. Более подробно исследованы растворы сахаров с концентрацией 0.5 моль%. По отсутствию деполяризации рассеянного света сделан вывод о том, что форма МГ близка к сферической. По угловой зависимости интенсивности рассеяния были рассчитаны диаметры инерции МГ, которые соответствуют частицам в 1.5-2 раза большим, чем их гидродинамические диаметры. Это говорит о том, что МГ не являются сплошными частицами, а представляют собой рыхлые субмикронные образования. Кроме ДСР использовался метод лазерной дифракции, основанный на других принципах измерения размеров. С помощью этого метода решалась обратная задача: подбирались коэффициенты преломления МГ, при которых из измеренной индикатрисы рассеяния по теории Ми рассчитывались размеры МГ, определяемые ДСР. Оказалось, что МГ отличаются от среды по коэффициенту преломления менее чем на 0.01–0.005 (зависит от сахара). Это соответствует до 1.8 раз большей концентрации сахара в МГ, чем в растворе в среднем. Вариант пониженной концентрации сахара в МГ теоретически возможен, но кажется нереалистичным. Из характеристик рассеяния оценена концентрация МГ: более ~10^{11} мл$^{-1}$. МГ занимают более 0.1% (возможно, много более) от общего объёма раствора. Таким образом, МГ являются существенной частью водных растворов, а дисперсные и оптические характеристики МГ отличаются даже между структурно близкими молекулами, их образующими. Особый интерес представляет значение МГ сахаров (и не только) для процессов биологического и химического характера, которое ещё предстоит установить.

[1] M.F. Vuks, L.V. Shurupova. The scattering of light and phase transition in solutions of tertiary butyl alcohol in water. Opt. Commun. 1972, 5, 277–278.
[2] Sedlák, M. Large-Scale Supramolecular Structure in Solutions of Low Molar Mass Compounds and Mixtures of Liquids. III. Correlation with Molecular Properties and Interactions. J. Phys. Chem. B 2006, 110, 13976–13984.

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-26-26

ИЗМЕНЕНИЯ МИКРОГЕТЕРОГЕННОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ САХАРОВ ПРИ ПРОХОЖДЕНИИ ЧЕРЕЗ КАПИЛЛЯРЫ. ВОЗМОЖНЫЙ МЕХАНИЗМ МИКРОФЛЮИДИКИ

Жмурин В.А., Кобелев А.В., Манохин А.А., Пеньков Н.В.

ФИЦ Пущинский научный центр биологических исследований РАН, г. Пущино, ул. Институтская, д. 3.
zhmurin.vasya@mail.ru

Впервые явление формирования микрогетерогенностей (МГ) в растворах, считающихся истинными, было обнаружено в 1972 г. [1]. Современное представление о МГ было сформулировано в серии работ M. Sedlak [2]. Данное явление заключается в наличии субмикронных областей раствора с повышенной концентрацией одного из компонент. Они сохраняют долговременную стабильность по невыясненным до конца причинам и ведут себя как броуновские частицы. Это явление, безусловно, имеет фундаментальный интерес. В частности, в биологических процессах наличие МГ до сих пор вообще не учитывалось. Возможны также прикладные следствия наличия МГ. Так, в последнее время растёт интерес к микрофлюидным установкам. Отмечено, что множество химических реакций по ряду параметров протекают иначе в микрофлюидных условиях, нежели в объёмных резервуарах. Типичное объяснение, связывающееся с точным контролем температуры и равномерным смешением компонент, не выдерживает критики. Среди возможных причин, наиболее вероятной видится изменение характеристик МГ. Эта версия высказывалась ранее [3], однако до сих пор неясно, как именно влияют капиллярные условия на МГ.

Нами были проведены эксперименты с тремя водными растворами сахаров: глюкозы, фруктозы, сахарозы в концентрации 0.5 моль%. В этих растворах методом динамического светорассеяния надёжно регистрируются МГ с размерами около 100 нм, наряду с мономолекулярной фракцией около 1 нм. Растворы прокачивались через капилляры из боросиликатного стекла длиной 20 см с диаметрами 13.5 и 5 мкм. Это характерные диаметры многих микрофлюидных установок, а также кровеносных капилляров. После прохождения через капилляры происходит снижение интенсивности рассеяния от фракции МГ при слабо меняющемся их размере во всех растворах сахаров. Это связано либо со снижением концентрации МГ, либо с уменьшением их контраста относительно окружающего раствора, но второй вариант представляется маловероятным. Это не может быть объяснено фильтрацией, поскольку диаметр капилляров на 2 порядка больше размера МГ. То есть происходит разрушение МГ в результате прохождения через капилляр. В поисках объяснения было обращено внимание на то, что состояние воды в растворах сахаров с МГ отличается от тех же растворов без МГ (при их разрушении) из-за гидратационных эффектов [4]. В капилляре соотношение площади стенки к объёму раствора намного больше, чем в объёмном резервуаре. Интенсивное взаимодействие МГ с гидрофильной поверхностью капилляра может влиять на их стабильность за счёт оттягивания молекул воды из структуры МГ. Также снижение концентрации МГ может происходить из-за взаимодействия МГ друг с другом, поскольку при движении через капилляр они могут концентрироваться в его центральной части при заторможенных пристеночных слоях. Оба фактора также могут влиять на размеры МГ, которые в растворах сахарозы уменьшаются, а в растворах глюкозы и фруктозы увеличиваются. Растворы фруктозы проявляют наименьшее рассеяние и наибольший разброс данных. Особенности МГ в растворах фруктозы отмечались и ранее [4]. Полученные данные предстоит осмыслить в свете возможного влияния капиллярных условий на сахара в биологических процессах, химических реакциях и других фундаментальных и прикладных областях.

[1] M.F. Vuks, L.V. Shurupova. The scattering of light and phase transition in solutions of tertiary butyl alcohol in water. Opt. Commun. 1972, 5, 277–278. [2] Sedlák, M. Large-Scale Supramolecular Structure in Solutions of Low Molar Mass Compounds and Mixtures of Liquids. III. Correlation with Molecular Properties and Interactions. J. Phys. Chem. B 2006, 110, 13976–13984. [3] L.O. Kononov, Chemical reactivity and solution structure: on the way to a paradigm shift? RSC Adv., 2015, 5, 46718. [4] Penkov, N.V. Application of Terahertz Time-Domain Spectroscopy to Study the Microheterogeneities of Solutions: A Case Study of Aqueous Sugar Solutions. Photonics 2023, 10, 887.

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-27-27

HYDRATION LAYER OF CONDUCTING PROTEINS DEMONSTRATES SPECTRAL FEATURES OF FLOATING WATER BRIDGES IN THE THz-IR FREQUENCY RANGE

Motovilov K., Gorshunov B., Gagkayeva Z.

Moscow Institute of Physics and Technology, Institutsky lane 9, build. 2, Dolgoprudny, Russia, 141701
k.a.motovilov@gmail.com

The groups of Teschke, Fuchs, and Wexler have done groundbreaking work on the properties of floating water bridges in recent years. They revealed several essential traits in the dielectric response of these dynamic systems [1]. Among them is a sharp increase in the contribution of translational vibrations to the dielectric response near 200cm^{-1} and signs of predominance among other aqueous proton cations of the hydronium cation H_3O^+. In one of the most well-studied proton conductors – heteropolyacids (HPA) family $H_3PW_{12}O_{40} \times nH_2O$ – the prevalence of H_3O^+ features the increased proton mobility [2]. Our study found that the proteins responsible for electron and proton transfer in living organisms have similar spectral features to floating water bridges and HPA, which indicate increased proton mobility. We used cytochrome c from the bovine heart and electrogenic bacteria Shewanella oneidensis MR-1 in our study [3]. These proteins seem to structure water into electrically constrained form like in floating water bridges without the participation of a strong external electrical fields. Bovine serum albumin, a protein that doesn't assist in charge transfer, won't display the same spectral characteristics or charge conductivity as one that does, even if they have equal hydration level.

The Russian science foundation supported this work, grunt number 19-73-10154.

[1] O. Teschke, J.R. Castro, D.M. Soares, Translational vibration modes – The spectral signature of excess proton transport in water, Physics of Fluids, vol. 30, 112104, (2018).
[2] D.I. Kolokolov, M.S. Kazantsev, M.V. Luzgin, H. Jobic, A.G. Stepanov, Characterization and Dynamics of the Different Protonic Species in Hydrated 12-Tungstophosphoric Acid Studied by 2H NMR, The Journal of Physical Chemistry C, vol. 118, pp. 30023-30033, (2014).
[3] Z.V. Gagkayeva, B.P. Gorshunov, A.Ye. Kachesov, K.A. Motovilov,. Infrared fingerprints of water collective dynamics indicate proton transport in biological systems, Physical Review E, vol. 105, 044409 (2022).

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-28-28

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ МЕДИ НА ТРАНСПОРТНЫЕ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГИДРАТИРОВАННЫХ ЭУМЕЛАНИНОВ

Абрамов П.А.[1], **Mostert A.B.**[2], **Жуков С.С.**[1], **Мотовилов К.А.**[1]

[1]Московский физико-технический институт (государственный университет), 141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок, д.9
[2]Department of Physics, Swansea University, Singleton Park, SA2 8PP, Wales, UK
abramovpa33@gmail.com

Эумеланины, пигменты кожи человека, представляющие собой различные производные полииндолхинона, обладают уникальным сочетанием физических и химических свойств. Материал уже нашел многочисленные применения в области биоэлектроники. Однако, его гидратационно-зависимая проводимость недостаточно хорошо изучена. Кроме того, до сих пор не существует работ, учитывающих одновременно контроль влажности, а также различные концентрации допирования ионами металлов. В данной работе мы представляем первое подобное исследование транспортных и релаксационных характеристик синтетического эумеланина, допированного ионами Cu^{2+} (0 ммол/г, 0.06 ммол/г и 0.46 ммол/г), при контролируемых величинах гидратации в диапазоне частот 10^{-3} Гц - 1 МГц [1].

Измерения производились посредством импеданс-анализатора MFIA Zurich Instruments при постоянной температуре и различных контролируемых степенях увлажнения. Для анализа измеренные импедансы образцов были пересчитаны в величины комплексных диэлектрической проницаемости и проводимости. Было показано, что независимо от степени увлажнения при постоянной температуре, все образцы эумеланинов демонстрируют только одну релаксацию Гавриляка-Негами, а низкочастотное поведение хорошо описывается моделью аномальной диффузии Пуассона-Нернста-Планка [5] (пример фита для чистого эумеланина при 50% относительной влажности приведен на Рис. 1).

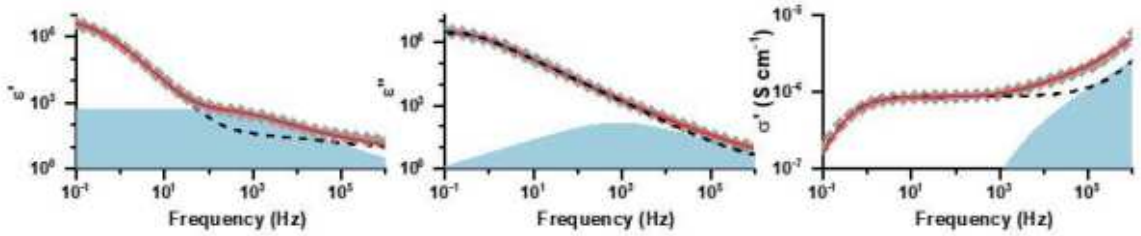


Рис. 1. Диэлектрические спектры чистого синтетического эумеланина при 50% отн. влажности. Закрашенная область под кривыми соответствует вкладу релаксации Гавриляка-Негами. Черная пунктирная линия соответствует вкладу модели аномальной диффузии. Результирующая модель представлена сплошной красной линией.

Мы обнаружили, что ионы Cu^{2+} не вызывают появления дополнительных релаксационных процессов, но частично замедляют те, которые присутствуют в чистом эумеланине. Кроме того, ионы меди уменьшают проводимость материала. Мы связываем релаксацию Гавриляка-Негами с синтезом и истощением ароматических протонированных семихинонов в системе. При низком содержании воды ароматические незаряженные стеки имеют ключевой вклад в увеличения общей поляризуемости эумеланина, в то время как эффекты дестекинга оказываются принципиальное влияние на снижение поляризуемости при высоком содержании воды. Были обнаружены дополнительные свидетельства, согласующиеся с ранее предложенными моделями [6], предполагающими координацию между подвиж-

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-29-29

ностью протонов и подвижностью семихиноновых радикалов. По существу, ионы меди действуют как ловушка для радикалов, уменьшая подвижность, что приводит к уменьшению подвижности протонов и, следовательно, проводимости.

Работа была выполнена при поддержке гранта РНФ №19-73-10154.

[1] P. A. Abramov, S. S. Zhukov, M. Savinov, A. B. Mostert and K. A. Motovilov, Phys. Chem. Chem. Phys., 2023, 25, 11601–11612.
[2] Scarfone, A. M.; Barbero, G.; Evangelista, L. R.; Lenzi, E. K. Anomalous Diffusion and Surface Effects on the Electric Response of Electrolytic Cells. Physchem 2022, 2 (2), 163–178.
[3] Bedran, Z. V.; Zhukov, S. S.; Abramov, P. A.; Tyurenkov, I. O.; Gorshunov, B. P.; Mostert, A. B.; Motovilov, K. A. Water-Activated Semiquinone Formation and Carboxylic Acid Dissociation in Melanin Revealed by Infrared Spectroscopy. Polymers 2021, 13 (24), 4403.

 DOI: 10.24412/cl-35040-2023-30-30

ДИНАМИЧЕСКИЕ ГИДРАТНЫЕ ОБОЛОЧКИ МОНО- И ПОЛИСАХАРИДОВ

Пеньков Н.В.

ФИЦ Пущинский научный центр биологических исследований РАН, г. Пущино, ул. Институтская, д. 3
nvpenkov@rambler.ru

Гидратация биомолекул – один из фундаментальных процессов, лежащих в основе построения живой материи. Только в водном окружении возможно формирование нативной конформации большинства биомолекул. При этом не только вода влияет на структуру биомолекул, но и биомолекулы влияют на структуру воды, формируя гидратные оболочки. То есть гидратированная биомолекула является единой взаимосогласованной системой. Однако в большинстве случаев основное внимание уделяется изучению структуры биомолекул в полном отрыве от их гидратных оболочек. Наряду с белками, нуклеиновыми кислотами и липидами, сахара (углеводы) являются одним из фундаментальных типов биомолекул [1]. Сахара обладают наиболее простой структурой, но даже их гидратные оболочки изучены недостаточно, хотя исследуются уже более 100 лет [2]. Ярким подтверждением тому является отсутствие консенсуса по, казалось бы, простому вопросу: сахара являются космотропами или хаотропами? Этот вопрос ставится в современных научных исследованиях!

Настоящий прорыв в исследовании гидратации произошёл с появлением метода терагерцовой (ТГц) спектроскопии, который показал, что гидратные оболочки биомолекул не ограничиваются 1-2 слоями сильно связанной воды, а включают также более отдалённые области гидратации с изменённой молекулярной динамикой. Рядом авторов они были названы динамическими гидратными оболочками [3]. В наших работах был разработан подход, позволяющий на базе метода ТГц спектроскопии временного разрешения анализировать в растворах гидратные оболочки биомолекул любого типа, как глобулярного, так и фибриллярного [4]. Это позволило расширить представление о гидратации белков [5], фосфолипидных липосом [6], нуклеотидов [7], ДНК [8].

В настоящей работе указанный подход был применён для исследования гидратации сахаров. Проводилось сравнительное исследование водных растворов следующих сахаров: не обладающий зарядом моносахарид глюкоза, её стереоизомер галактоза и полисахариды на основе глюкозы – декстран и амилопектин; заряженный моносахарид галактуроновая кислота и полигалактуроновая кислота. В гидратных оболочках моносахаридов обнаружено одновременное увеличение связанности молекул воды и увеличение количества свободных молекул воды. Эта двойственность наблюдалась нами для большинства биомолекул, что является одним из основных проявлений их динамических гидратных оболочек. Кроме того, зафиксировано увеличение количества и энергии водородных связей, а также время поворотной релаксации свободных молекул воды. То есть динамические гидратные оболочки неоднородны и в них можно выделить области с разными структурно-динамическими характеристиками. Также показано, что аксиальная ориентация OH(4) группы сахаров, в отличие от экваториальной, способствует уширению распределения энергий водородных связей в гидратных оболочках. Гидратация полисахаридов зависит от типа гликозидных связей и выражена слабее, чем у составляющих их моносахаридов. Последнее объясняется тем, что на каждую гликозидную связь полисахарида приходится потеря двух OH-групп составляющих моносахаридов, а OH-группы, очевидно, являются основным фактором гидратации сахаров.

[1] T.W. Rademacher; R.B. Parekh, R.A. Dwek. Glycobiology. Ann. Rev. Biochem. 1988, 57, 785-838. [2] Scatchard, G. The Hydration of Sucrose in Water Solution as Calculated from Vapor-Pressure Measurements. J. Am. Chem. Soc. 1921, 43(11), 2406–2418. [3] S. Ebbinghaus, S.J. Kim, et al. An extended dynamical hydration shell around proteins. Proc Nat Acad Sci USA. 2007, 104, 20749-52. [4] N.V. Penkov, N.A. Penkova. Effective medium model applied to biopolymer solutions. Appl. Spectrosc., 2021, 75, 1510-1515. [5] N. Penkov, V. Yashin, et al. A study of the effect of a protein on the structure of water in solution using terahertz time-domain spectroscopy. Appl. Spectrosc., 2018, 72, 257–267. [6] N.V. Penkov, V.A. Yashin, K.N. Belosludtsev. Hydration shells of DPPC liposomes from the point of view of terahertz time-domain spectroscopy. Appl. Spectrosc., 2021, 75, 189-198. [7] N. V. Penkov, N. A. Penkova, V. I. Lobyshev. Special role of Mg2+ in the formation of the hydration shell of adenosine triphosphate. Phys. Wave Phenom. 2022, 30, 344–350. [8] N.A. Penkova, M.G. Sharapov, N.V. Penkov. Hydration shells of DNA from the point of view of terahertz time-domain spectroscopy. Int. J. Mol. Sci., 2021, 22, 11089-11104.

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-31-31

ПЛАНАРИИ: ОПТИМАЛЬНЫХ ОБЪЕКТ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СЛАБЫХ И СВЕРХСЛАБЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Тирас Х.П.[1], Тирас Н.Р.[1], Новиков К.Н.[2], Воейков В.Л.[2]

[1]Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН, Пущино Россия, 142292, Институтская ул.3
[2]Московский государственный университет, биологический факультет, Москва, Россия; tiras1950@yandez.ru

Биология – наука об объектах, поэтому водные животные – наиболее подходят для изучения биологических эффектов в воде и водных растворах. Регенерация пресноводных плоских червей – планарий - является одной из наиболее чувствительных биологических тест-систем. Была разработана система динамической морфометрии регенерации планарий *in vivo*, которая включает неинвазивный контроль морфогенеза методом цифровой прижизненной морфометрии и регистрацию сверхслабой фотонной эмиссии (ССФЭ), что позволяет регистрировать слабые и сверхслабые воздействия на процесс регенерации.

В каждой экспериментальной группе используется по 30 планарий *Girardia tigrina* – бесполой лабораторной расы, длиной в 8-10 мм. Разработаны 4 стандартные операционные процедуры (СОП) работы с планариями, включая отбор животных, операцию по декапитации, цифровую регистрацию и анализ изображений регенерирующих планарий. ССФЭ регистрируется хемилюминометром Биотокс 7А в режиме счета фотонов. Планарии помещаются в стеклянные сосуды с 30 мл воды при изучении химических факторов и во флаконы с 15 мл воды при изучении ССФЭ.

На данной системе были получены данные о действии биологически активных пептидов регуляторов (стимуляторов и ингибиторов) морфогенеза животных и растений в концентрациях от 10^{-9} М до 10^{-15}М, а также действие слабых магнитных полей от 50 мкТ до 130 нТ [1-3]. Основное достоинство системы в том, что она регистрирует действие на уровне целого организма, что позволяет проводить наиболее адекватную трансляцию полученных сведений на другие эукариота, в том числе на позвоночных животных.

[1]. Шейман И.М., Тирас Х.П., Балобанова Э.Ф. Морфогенетическая функция нейропептидов. Физиологический ж. СССР. 1989. Т.75, № 5, С. 619-625.
[2]. Lednev V.V., Ermakov A.M., Ermakova O.N., Rozhdestvenskaya Z.E., Srebnitskaya L.K., Tiras Kh.P. Modulation of the effect of pharmacological agents by weak and extremely weak alternating magnetic fields on a model of regeneration of the planarian Girardia tigrina. // Biophysics. 2005a. V. 50 (Suppl. 1), P. S130-S133.
[3]. Kh Tiras, U Vorobeva, K Novikov, V Voeikov, V. Emelyanenko, G Davidova, A Skripnikov. Peptide regulation of plant and animal morphogenesis: general mechanisms and specificity of action // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 487 (2019) 012020

 DOI: 10.24412/cl-35040-2023-32-32

WATER SERVES AS A PRIMARY TARGET FOR THE ACTION OF HIGH DILUTION OF HOMEOPATHIC DRUG ON BOVINE SERUM ALBUMIN

Nirmal Chandra Sukul, Raj Kumar Singh, Nibedita Pande, Anirban Sukul

Sukul Institute of Homeopathic Research, Santiniketan, West Bengal, India.

Homeopathic drugs are usually used in extremely high dilutions containing no original drug molecules but they still produce biological effects. High dilutions (HDs) of a drug prepared by serial dilution with a solvent medium 1:100, followed by mechanical agitation in several steps are called potencies. Water molecules play an important role on protein structure and function. We focused our observation on water molecules associated with BSA. High dilution (HD) of a homeopathic drug is thought to be specific water structure which produces therapeutic effects on man. HDs also produce effects on animals, plants and even proteins in aqueous solution. What is the primary target of HDs on organisms or on protein? The present study addresses this question. Cantharis 30 cH, a homeopathic potency used for burn injuries, has been tested on bovine serum albumin (BSA) in-vitro. The protein has been exposed to heat at 75°C for 10 mins, cooled down to room temperature and then treated with Cantharis 30 cH. The treatment was done by two methods, direct and indirect through water. (i) Direct method: The Cantharis potency solution was mixed with BSA solution directly.

(ii) Indirect method: The drug solution and BSA solution were kept in two separate test tubes which were connected by a water filled tube. The two ends of this tube were plugged by cotton balls in such a way that there would be no exchange of solutions between the two test tubes. Only water in the two test tubes maintains contact.

The results from both the methods are almost similar. The treated and untreated protein solutions were analysed by Fourier Transform Infra-Red (FT-IR) spectroscopy. The treatment effect was evident on water molecules associated with BSA. Treatment of heat exposed BSA with Cantharis shows a marked change in absorbance intensity as compared to untreated heat exposed BSA. Hydrophobic interactions are responsible for the collapse of the protein chains in aqueous solution.

Absorbance intensity and frequency shifts of both OH-stretching and bending bands in direct and indirect treatments are comparable. These parameters indicate interaction of Cantharis solution with water molecules, in the hydration shell of BSA.

The results indicate that Cantharis 30 cH interacts with water molecules which in turn influence BSA. It is concluded that the homeopathic potency converts first water structure which then affects the protein. Based on the results on this experiment we can assumes that the primary target of all homeopathic potencies is water which constitutes the major component of all living organisms. All biomolecules are suspended in water.

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-33-33

ВЛИЯНИЕ ВОДНОГО ОКРУЖЕНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ СПЕКТРОВ ЭПР РАДИКАЛОВ СЕМИХИНОНОВОГО И НИТРОКСИЛЬНОГО ТИПОВ

Устынюк Л.Ю.[1], **Любимовский С.О.**[2], **Тихонов А.Н.**[3]

[1]Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3
[2]Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, 119991, Москва, ул. Вавилова, д.38
[3]Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Физический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.2
E-mail: leila_ust@mail.ru

Свободные радикалы образуются в биологических системах растительного и животного происхождения в процессах электронного транспорта, связанных с функционированием цепей электронного переноса хлоропластов и митохондрий. В биофизических и биохимических исследованиях в качестве индикаторов свободных радикалов часто используются соединения, которые становятся парамагнитными в результате взаимодействия с короткоживущими радикалами биологического происхождения. В частности, в качестве индикатора активных форм кислорода используется 4,5-дигидроксибензол-1,3-дисульфонат натрия, известный как Тайрон. Сверхтонкая структура и параметры спектра ЭПР семихинонового радикала Тайрона зависят от среды, включая её полярность и кислотность, а также присутствие в ней ионов металлов. В нашей работе [1] результаты экспериментальных исследований таких зависимостей были объяснены с привлечением данных квантово-химического анализа электронной структуры этих радикалов. Установлены причины изменений спектра ЭПР радикала Тайрона в морской воде (рис.1).

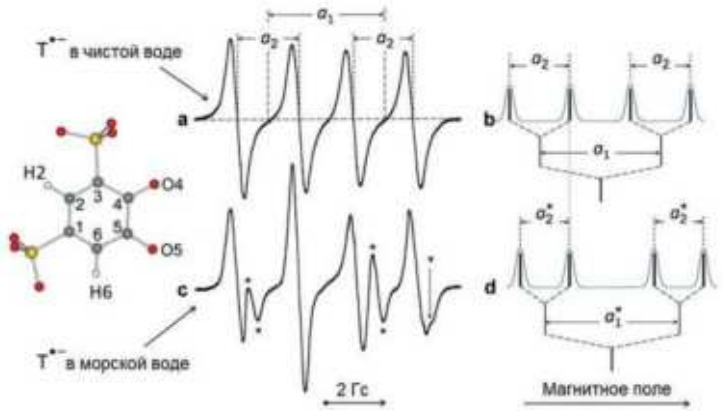


Рис. 1. Спектры ЭПР радикала Тайрона ($T^{\bullet-}$) в пресной (a) и морской (c) воде, а также диаграмма расщепления спектральных линий (b, d). Спектр (c) представляет собой суперпозицию сигналов от двух типов радикалов: свободного (b) и ионной пары $T^{\bullet-}$–Mg^{2+}(d).

Аналогичный подход для квантово-химического моделирования влияния водного окружения на спектры ЭПР свободных радикалов был применён нами ранее при исследовании парамагнитных соединений нитроксильного типа, используемых в качестве pH-чувствительных зондов [2,3]. Показано [1-3], что создание моделей радикал-растворитель с оболочкой, состоящей из 40-50 дискретных молекул воды, взаимодействующих между собой и с радикалом, в сочетании с использованием современных приближений в рамках метода функционала плотности позволяют правильно рассчитать параметры спектров ЭПР и объяснить их зависимость от состава водного раствора.

[1] S.O. Liubimovskii, L.Yu. Ustynyuk, and A.N. Tikhonov, Superoxide radical scavenging by sodium 4,5-dihydroxybenzene-1,3-disulfonate dissolved in water: Experimental and quantum chemical studies, J. Mol. Liq., 333, 115810, (2021).
[2] L.N. Ikryannikova, L.Yu. Ustynyuk, and A.N. Tikhonov, DFT study of nitroxide radicals. 1. Effects of solvent on structural and electronic characteristics of 4-amino-2,2,5,5-tetramethyl-3-imidazoline-N-oxyl, J. Phys. Chem. A, 108, 4759−4768, (2004).
[3] L.N. Ikryannikova, L.Yu. Ustynyuk, and A.N. Tikhonov, DFT study of nitroxide radicals: explicit modeling of solvent effects on the structural and electronic characteristics of 4-amino-2,2,6,6-tetramethyl-piperidine-N-oxyl, Magn. Reson. Chem., 48, 337−349, (2010).

 DOI: 10.24412/cl-35040-2023-34-34

СВОЙСТВА ПОТОКА МОЛОКА, КАК СЛОЖНОЙ ПОЛИДИСПЕРСНОЙ ЖИДКОСТИ

Павкин Д.Ю.[1], **Хакимов А.Р.**[1], **Дорохов А.С.**[1], **Юрочка С.С.**[1], **Гудков С.В.**[2], **Шкирин А.В.**[2]

1Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ, Москва
2Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва.
dimqaqa@mail.ru

Молоко является сложной коллоидной системой с множеством компонентов в составе. Содержание основных элементов в составе коровьего молока может варьироваться в зависимости от индивидуальных физиологических особенностей животного, сезона, периода лактации, условий содержания, а также породы животного. Помимо воды, коровье молоко содержит 4,7-4,9% лактозы, 3,6-4,2% жира в виде глобул; 3,2-3,4% белка [1]. Помимо основных компонентов, в молоке содержатся минералы, жирорастворимые и водорастворимые витамины, мочевина, соматические клетки, бактерии и антибиотики. Молоко является мутной средой, с малым светопропусканием.

Измерение параметров качества молока является сложной задачей из-за большого количества компонентов различного размера и физических свойств, растворенных в нем. Например, физические размеры молекул жира и соматических клеток намного превышают размеры молекул белка и лактозы, что требует значительного времени на анализ, исчисляемый минутами. В результате, устройства, способные точно измерять параметры качества молока работают с подготовленными пробами молока и не способны проводить поточный анализ в процессе доения. В молочных шлангах доильной установки протекает турбулентный поток молоковоздушной смеси, с постоянно изменяющейся пропорцией молоко-воздух [2]. Совместно разрабатываемое ФНАЦ ВИМ и ИОФ РАН устройство (рис. 1) способно проводить поточный анализ содержания жира и соматических клеток в молоке не нарушая процесс доения и имея возможность сортировать надаиваемое молоко и предотвращать попадание некачественного молока в общую цистерну.

Молоко является многократно рассеивающей средой, его оптическая толщина при заполнении тонкой трубки превышает 10. При этом, движение газа в потоке молоковоздушной смеси происходит быстрее движения жидкости. Физические свойства потока накладывают ограничения: малое время на анализ (<0,1с) при высокой скорости потока (>1м/с), а также неполное заполнение шланга жидкостью (в среднем на 30-40%).

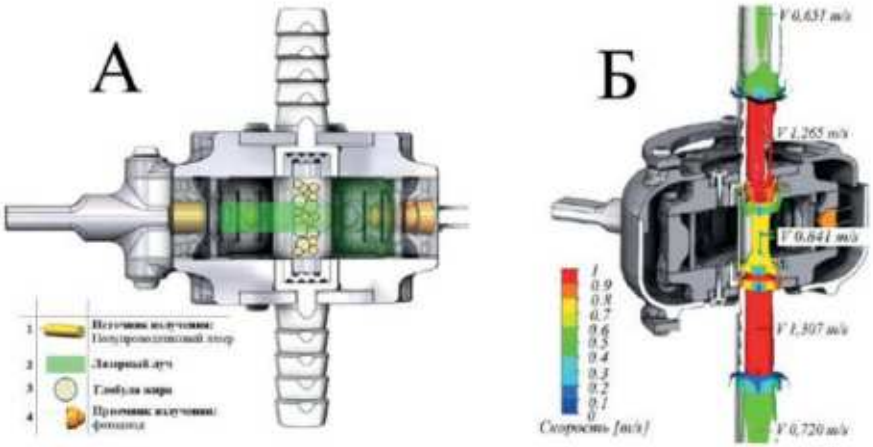


Рис. 1. Схема проведения измерений устройством (А) и параметры протекания потока в измерительной камере устройства (Б).

[1] R.G. Jensen, A.M. Ferris, C. J. Lammi-Keefe, The composition of milk fat, Journal of Dairy Science, №74, 3228-3243, (1991).
[2] V.V. Kirsanov, A.V. Shkirin, D.Y. Pavkin, Laser Fluorescence and Extinction Methods for Measuring the Flow and Composition of Milk in a Milking Machine, Photonics, 8, 390, (2021).

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-35-35

АДСОРБЦИЯ BSA НА ЗОЛОТЫХ НАНОЧАСТИЦАХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ЗНАЧЕНИЯХ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ

Молькова Е., Саримов Р., Гудков С., Пустовой В., Симакин А.

Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Вавилова, 38
bronkos627@gmail.com

Наночастицы повсеместно присутствуют в биосфере: в воде, воздухе, почве и проникают в организм человека [1]. Поэтому важным является изучение является поведения наночастиц в различных средах организма.

Одними из основных составляющих компонентов клеток и жидкостей организма являются белки. При попадании наночастиц в организм на их поверхности образуется белковая корона [2]. Поэтому, глубокого изучения требуют взаимодействия интерфейса белок - наночастица, изменения которые при этом происходят. Авторами [3] были получены результаты, которые демонстрируют влияние размера наночастиц на активность белка и его структуру, при чем наночастицы меньшего размера оказывают меньшее влияние на приведенные параметры.

В работе представлены исследования взаимодействия белка BSA с золотыми наночастицами при разных значениях кислотности среды. Показано влияние адсорбции BSA на агрегацию золотых наночастиц в диапазоне значений pH 2.0 - 4.0. Так же, была установлена зависимость профилей агрегации от размера наночастиц. Белок стабилизирует в кислой среде наночастицы размером 8 и 20 нм. При увеличении наночастиц до размера 50 нм при кислых значениях pH преобладают процессы агрегации.

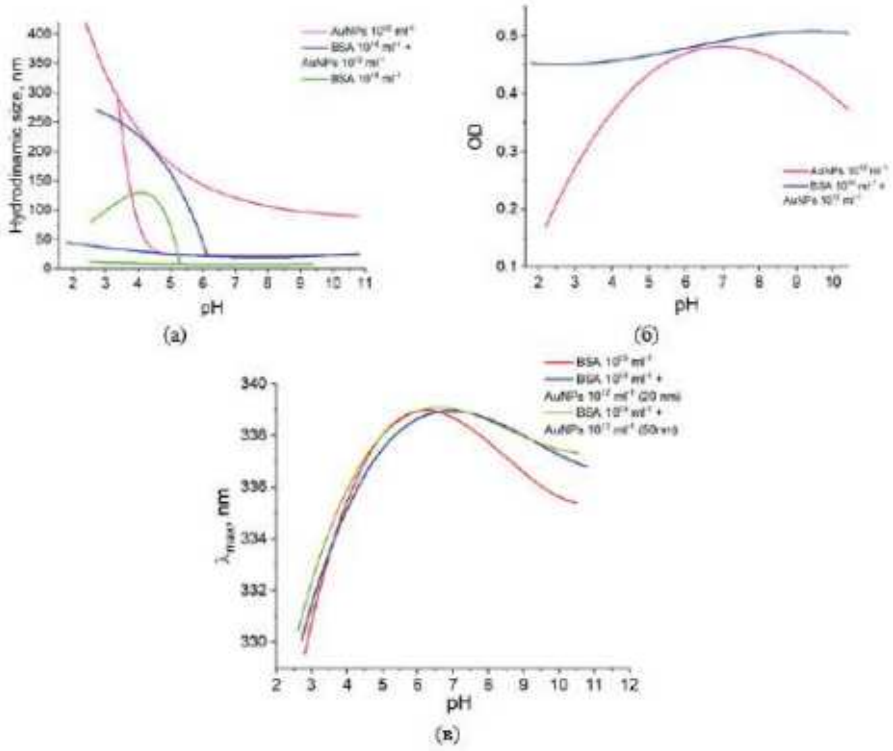


Рис.1. Влияние кислотности среды на физические характеристинки коллоидных растворов BSA (10^{16} ml^{-1}), AuNPs 8nm (10^{12} mL^{-1}), BSA (10^{16} ml^{-1}) + AuNPs 8nm (1012 mL^{-1}): (а) распределение частиц по размерам, (б) максимум поглощения, (в) длина волны максимума флуоресценции

[1] L. Katz, K. Dewan, R. Bronaugh. Nanotechnology in cosmetics. Food and Chemical Toxicology, 85, 127–137, (2015).
[2] J. Wolfram, Y. Yang, J. Shen, A. Moten, C. Chen, H. Shen, M. Ferrari, Y. Zhao. The Nano-Plasma Interface: Implications of the Protein Corona. Colloids Surf., B, 124, 17−24, (2014).
[3] A.Vertegel, R.Siegel, J.Dordick. Silica Nanoparticle Size Influences the Structure and Enzymatic Activity of Adsorbed Lysozyme. Langmuir, 20, 16, 6800-6807, (2004).

 DOI: 10.24412/cl-35040-2023-36-36

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ D_2O В МЕДИЦИНСКОЙ ДИАГНОСТИКЕ И ТЕРАПИИ

Лобышев В.И.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет
Москва 119991, ГСП-1, Ленинские горы, дом 1, стр. 2
lobyshev@yandex.ru

Неожиданно большие эффекты замены H_2O на D_2O вплоть до гибели живых организмов были обнаружены еще в 30-тых годах прошлого столетия сразу после получения первых образцов тяжелой воды. К середине 50-тых годов стало ясно, что простейшие живые организмы могут жить в чистой D_2O, но для млекопитающих 30% раствор уже является токсичным [1]. По-видимому, первое использование D_2O в медицинских целях было осуществлено еще в 1950 году с целью определения количества воды в организме человека [2]. Этот прямой метод определения содержания воды в организмах взрослых, детей, младенцев и беременных женщин, спортсменов, а также в ветеринарных исследованиях используется в настоящее время с использованием методов ЯМР, ИК и масс-спектроскопии. Использование D_2O в качестве изотопно-меченного реагента обладает широкими возможностями для изучения метаболических потоков в норме и патологии. Применение современных методов масс-спектроскопии и хроматографии позволяют анализировать процессы синтеза и деградации нуклеиновых кислот, белков, жирных кислот, липидов и углеводов [3]. На фантомах в присутствии D_2O с использованием методов ближней ИК спектроскопии и нейронных сетей была продемонстрирована возможность неинвазивного определения водно-липидного состава среды [4]. К значимым эффектам D_2O следует отнести увеличение резистентности биополимеров, клеток и живых организмов к экстремальным условиям [1]. В качестве успешных примеров можно привести стабилизацию пероральных вакцин против полиомиелита и желтой лихорадки [5], эффективную консервацию почек и печени мышей [6-8], протекторное действие по отношению к гамма-радиации [9]. Добавка в рацион 10% D_2O замедляет катаболические процессы и замедляет развитие возрастной тугоухости за счет снижения выработки эндогенного окислительного стресса в улитке мышей [10]. Опухолевые клетки активнее, чем нормальные клетки ингибируются при увеличении концентрации дейтерия в питьевой воде, что приводит к увеличению продолжительности жизни зараженных животных, а в некоторых случаях к их излечению. При этом совместное применение химиотерапии или облучения с употреблением дейтерированной воды приводит к положительному синергетическому действию [1, 11, 12]. Оптимистичные результаты не вскрывают детальных механизмов защитного действия D_2O, но стимулируют дальнейшие исследования.

[1] В.И. Лобышев, Л.П. Калиниченко. Изотопные эффекты D2O в биологических системах. Наука, М., 1978 [2] P R Schloerb et al. The measurement of total body water in the human subject by deuterium oxide dilution; with a consideration of the dynamics of deuterium distribution. J Clin Invest 10:1296-1310. (1950) doi: 10.1172/JCI102366. [3] Jonghyun Kim et al. Metabolic deuterium oxide (D2O) labeling in quantitative omics studies: A tutorial re view. Analytica Chimica Acta 1242, 340722, (2023) https://doi.org/10.1016/j.aca.2022.340722 [4] S.S. Spink et al. Shortwave infrared diffuse optical wearable probe for quantification of water and lipid content in emulsion phantoms using deep learning. Journal of Biomedical Optics 28, 094808, (2023) DOI: 10.1117/1.JBO.28.9.094808 [5] A.Sen et al. Role of heavy water in biological sciences with an emphasis on thermostabilization of vaccines, Expert Review of Vaccines, 8:11, 1587-1602, (2009) DOI: 10.1586/erv.09.105 [6] M.Wenzel, J.H. Fischer. Organ-Konservierung durch Schweres Wasser. Einfluss von D2O Konzentration und Temperatur auf die Organ Schwellung. J. Clin. Chem. Clin. Biochem. 21, 83-89, (1983). [7] S. Shimada et al. Heavy Water (D2O) Containing Preservation Solution Reduces Hepatic Cold Preservation and Reperfusion Injury in an Isolated Perfused Rat Liver (IPRL) Model. J Clin Med. 8, 1818. (2019) doi: 10.3390/jcm8111818. [8] M. Fukai et al.Combination of Cold Storage in a Heavy Water-Containing Solution and Post-Reperfusion Hydrogen Gas Treatment Reduces Ischemia-Reperfusion Injury in Rat Livers. Transplant Proc. 55, 1027-1031, (2023) doi: 10.1016/j.transproceed.2023.03.061 [9] J.A. Laissue et al. Protection of mice from whole body gamma irradiation by deuteration of drinking water: hematologic findings. Exp. Hematol. 15, 177-180, (1987). [10] S.Hou et al. Dietary intake of deuterium oxide decreases cochlear metabolism and oxidative stress levels in a mouse model of age-related hearing loss. Redox Biol.17, 102472, (2022) doi: 10.1016/j.redox.2022.102472.[11] J. Jandova et al. Deuterium Oxide (D2O) Induces Early Stress Response Gene Expression and Impairs Growth and Metastasis of Experimental Malignant Melanoma. Cancers 13, 605, (2021) https://doi.org/10.3390/cancers13040605 [12] А.В. Косенков и др. Обратимое дейтерирование тканевой жидкости и биополимеров в нормальных и опухолевых тканях мышей. Биофизика, 63,1021-1026, (2018).

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-37-37

WATCHING LOW-FREQUENCY VIBRATIONS OF WATER IN BIOMOLECULAR RECOGNITION BY THz SPECTROSCOPY

Yao Xu, Martina Havenith

Lehrstuhl für Physikalische Chemie II, Ruhr Universität, 44801 Bochum, Germany
Email address: yao.xu@rub.de Martina.Havenith@rub.de

Terahertz (THz) spectroscopy has turned out to be a powerful tool which is able to shed new light on the role of water in biomolecular processes. The low frequency spectrum of the solvated biomolecule in combination with MD simulations provides deep insights into the collective hydrogen bond dynamics on the sub-ps time scale. The absorption spectrum between 1 THz and 10 THz of solvated biomolecules is sensitive to changes in the fast fluctuations of the water network. Systematic studies on mutants of antifreeze proteins indicate a direct correlation between biological activity and a retardation of the (sub)-ps hydration dynamics at the protein binding site, i.e., a "hydration funnel".[1] Kinetic THz absorption studies[2] probe the temporal changes of THz absorption during a biological process, and give access to the kinetics of the coupled protein-hydration dynamics. When combined with simulations, the observed results can be explained in terms of a two-tier model involving a local binding and a long-range influence on the hydration bond dynamics of the water around the binding site that highlights the significance of the changes in the hydration dynamics at recognition site for biomolecular recognition.[3] Water is shown to assist molecular recognition processes.[4]

[1] Meister, K.; Ebbinghaus, S.; Xu, Y.; Duman, J. G.; DeVries, A.; Gruebele, M.; Leitner, D. M.; Havenith, M. Long-Range Protein–Water Dynamics in Hyperactive Insect Antifreeze Proteins. Proc. Natl. Acad. Sci. 110 (5), 1617–1622, (2013).
[2] Grossman, M.; Born, B.; Heyden, M.; Tworowski, D.; Fields, G. B.; Sagi, I.; Havenith, M. Correlated Structural Kinetics and Retarded Solvent Dynamics at the Metalloprotease Active Site. Nat. Struct. Mol. Biol. 18 (10), 1102–1108, (2011).
[3] Xu, Y.; Havenith, M. Perspective: Watching Low-Frequency Vibrations of Water in Biomolecular Recognition by THz Spectroscopy. J. Chem. Phys. 143 (17), 170901, (2015).
[4] Bellissent-Funel, M.-C.; Hassanali, A.; Havenith, M.; Henchman, R.; Pohl, P.; Sterpone, F.; van der Spoel, D.; Xu, Y.; Garcia, A. E. Water Determines the Structure and Dynamics of Proteins. Chem. Rev. 116 (13), 7673–7697, (2016).

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-38-38

БИОЛОГИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ МОДИФИКАЦИЕЙ ИЗОТОПНОГО D/H СООТНОШЕНИЯ В ВОДЕ

Джимак С.С.

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149
ФГБУН ФИЦ «Южный научный центр РАН», 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41
e-mail: jimack@mail.ru

Нерадиоактивные изотопы биогенных элементов ($^{2}H/^{1}H$, $^{18}O/^{17}O/^{16}O$) оказывают существенное влияние на скорость биохимических реакций, физиологические процессы, рост и развитие одноклеточных и многоклеточных организмов с различным уровнем интенсивности энергетического обмена и обмена веществ [1, 2]. Среди всех нерадиоактивных изотопов особое место занимают изотопы водорода и кислорода, которые, помимо органических и неорганических соединений, в первую очередь входят в состав воды, поскольку вода является незаменимым растворителем для всех биологических объектов, в которых протекает подавляющее большинство биохимических реакций. В связи с этим значение воды для осуществления физиологических процессов чрезвычайно велико, но оно может быть весьма разнообразным и различным для каждого из девяти ее изотопологов: $^{1}H_2{}^{16}O$, $^{1}HD^{16}O$, $D_2{}^{16}O$, $^{1}H_2{}^{17}O$, $^{1}HD^{17}O$, $D_2{}^{17}O$, $^{1}H_2{}^{18}O$, $^{1}HD^{18}O$, $D_2{}^{18}O$. Некоторые из них, содержащие преимущественно более легкие изотопы, способны в определенных концентрациях оказывать стимулирующее действие на функциональную активность живых систем, другие изотопологи, в том числе преимущественно тяжелые изотопы, способны тормозить процессы жизнедеятельности, особенно при высоких концентрациях дейтерия. В ряде случаев наблюдали, что умеренные колебания концентрации дейтерия (как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения его содержания в воде) способны усиливать функциональную активность живых систем [3, 4]. В связи с этим очень важно понимать механизмы реализации изотопных эффектов и особенности регуляции обменных процессов в организме при модификации изотопного состава питьевого рациона [3]. Как известно, содержание изотопов в природной и бутилированной воде во всем мире различно в зависимости от геолокации. Поэтому различные рационы питья приводят к изменению содержания стабильных изотопов во внутренних потоках воды организма человека и животных. Также соотношение изотопов внутриклеточной воды в живых системах зависит от метаболической активности и потребления пищи. Одним из возможных механизмов долгосрочной адаптации организма к модификации изотопного D/H состава питьевого рациона является изменение динамики молекулы ДНК. Было установлено, что попадание атома дейтерия в водородные связи между парами азотистых оснований в зависимости от его локализации может приводить как к увеличению вероятности возникновения открытых состояний, так и к уменьшению [5].

[1] A.V. Syroeshkin, N.V. Antipova, A.V. Zlatska, I.A. Zlatskiy, M.D. Skylska, T.V. Grebennikova, V.V. Goncharuk, The effect of the deuterium depleted water on the biological activity of the eukaryotic cells, Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 50, pp. 629–633, (2018).
[2] V.I. Lobyshev, Biphasic response of biological objects on variation of low deuterium concentration in water, International Journal of High Dilution Research, 17(2), pp. 12–13, (2018).
[3] A.A. Basov, L.V. Fedulova, M.G. Baryshev, S.S. Dzhimak, Deuterium-depleted water influence on the isotope 2H/1H regulation in body and individual adaptation, Nutrients, 11, 1903, (2019).
[4] A. Kravtsov, S. Kozin, A. Basov, E. Butina, M. Baryshev, V. Malyshko, A. Moiseev, A. Elkina, S. Dzhimak, Reduction of deuterium level supports resistance of neurons to glucose deprivation and hypoxia: Study in cultures of neurons and on animals, Molecules, 27, 243, (2022).
[5] A. Basov, M. Drobotenko, A. Svidlov, E. Gerasimenko, V. Malyshko, A. Elkina, M. Baryshev, S. Dzhimak, Inequality in the Frequency of the Open States Occurrence Depends on Single 2H/1H Replacement in DNA, Molecules, 25(16), 3753, (2020).

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-39-39

ОПТИЧЕСКАЯ МИКРОСКОПИЯ ОДИНОЧНЫХ НАНОЧАСТИЦ В ВОДНЫХ СРЕДАХ (РЕАЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ, ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЙ)

Вайнер Ю.Г.[1], Силаев Г.О.[1,2], Верещагин Ф.В.[1], Шайдулин А.Т.[2], Тытик Д.Л.[4], Орловская Е.О.[2], Орловский Ю.В.[2]

[1]Институт спектроскопии РАН, 108840, г.Москва, Троицк, ул. Физическая, д.5.
[2]Высшая школа экономики, Национальный исследовательский университет, 101000, Москва,
[3]Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991 ГСП-1, г. Москва, ул. Вавилова, д.38,
[4]Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, 31.
E-mail: vainer@isan.troitsk.ru

Развитие нанофизики и нанотехнологий делает чрезвычайно актуальной задачу разработки и совершенствования методов диагностики наночастиц. В частности, особенно остро стоит вопрос о разработке оперативных методов изучения одиночных наночастиц в водных растворах. Это связано с тем, что при изучении наночастиц в порошках или взвесях ансамблевое усреднение, присущее таким измерениям, приводит к потере части информации об изучаемых наночастицах. Существенно также то, что методы электронной микроскопии не применимы для изучения частиц в водных растворах, что исключает возможность изучения объектов биологической природы, а также изучать наночастицы, в частности коллоидные, непосредственно в водных растворах. Оптические методы свободны от перечисленных недостатков и обладают рядом принципиальных достоинств, таких как, высокая оперативность, возможность проведения измерений в водных средах, в том числе in vivo, простота процедуры измерений, доступность аппаратуры и ряд других.

Доклад посвящен обсуждению реальных возможностей лазерной ультрамикроскопии в задачах диагностики одиночных коллоидных наночастиц в водных растворах, с демонстрацией результатов, полученных с применением разработанного высокочувствительного лазерного микроскопа «светового листа», работающего в режиме регистрации сигналов упругого рассеяния света, и последующего анализа индивидуальных траекторий броуновского движения одиночных наночастиц. Рассматриваются примеры результатов, полученных в ходе изучения ряда коллоидных наночастиц в водных растворах. Сравниваются результаты изучения коллоидных наночастиц с применением развитого метода, с результатами полученными с использованием метода динамического рассеяния света и просвечивающего электронного микроскопа.

Исследования были поддержаны в рамках проекта РНФ № 22-22-00998

 DOI: 10.24412/cl-35040-2023-40-40

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО ВОДНОГО РАСТВОРА ДЛЯ ПОДГОТОВКИ ИНКУБАЦИОННОЙ СРЕДЫ

Погорелов А.Г.

ФГБУН Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН,
142290, Пущино Московской области, ул. Институтская 3, ИТЭБ РАН
agpogorelov@rambler.ru

При электролизе водного раствора в камере катода накапливается восстановленная фракция водного раствора (electrochemically reduced water) – католит. Эта фракция, показывая щелочное значение pH, обладает антиоксидантной активностью. Предполагают, что потребление католита компенсирует возрастное накопление активных форм кислорода в организме. При всей привлекательности высказанной гипотезы следует учитывать следующее обстоятельство. Католит прежде, чем попадет в ткани организма, смешивается в просвете желудочно-кишечного тракта с секретом, что непредсказуемым образом может изменить его свойства. Другими словами, антиоксидантный статус католита может быть значительно нивелирован в физиологических условиях. Похожая ситуация возникает в лабораторном эксперименте, где используют буферные водные растворы на основе католита. Поэтому цель данного исследования состоит в том, чтобы изучить, в какой степени замена дистиллированной воды католитом влияет на редокс статус подготовленной физиологической среды.

На основе полученных данных сделано следующее заключение. Замена католитом дистиллированной волы не влияет на кислотность физиологического буферного раствора, но меняет его окислительно-восстановительный потенциал. И это вызывает сдвиг редокс статуса физиологического раствора в сторону антиоксидантного состояния. Такая тенденция способствует компенсации пероксида водорода (0.2 мМ) в экспериментальной модели индуцированного апоптоза. Таким образом, аномально низкое значение окислительно-восстановительного потенциала католита позволяет моделировать in vitro уникальные ситуации, которые реализуются в клетке только локально в результате компенсаторного ответа. Примером служит сигнальный каскад, активируемый при взаимодействии молекулы пероксида водорода и дисульфидной связи аминокислотного остатка цистеина, в области тирозинкиназных или циспетлевых рецепторов.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, проект № 20-16-00019,
https://rscf.ru/project/20-16-00019

ДИСТАНТНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КАК ПРОЦЕСС ПЕРЕДАЧИ И РЕЦЕПЦИИ ИНФОРМАЦИИ И ТРАНСЛЯЦИИ СИММЕТРИИ

Горовой Ю.М.[1], **Пеньков Н.В.**[2]

[1]ФБГОУ ВО «Ярославский государственный технический университет»; 150023, Россия, г. Ярославль, Московский проспект,88
[2]Институт биофизики клетки, Федеральный исследовательский центр «Пущинский научный центр биологических исследований РАН», Пущино, Московская обл. 142290, Россия
gorovoyj@mail.ru

Сформировано теоретическое описание дистантного взаимодействия между супрамолекулярными системами водных растворов, основанное на статистической физике сложных систем [1]. Методами статистической физики был получен инвариант Ic, характеризующий степень деформации фазового пространства Гиббса сложной (супрамолекулярной) системы в результате взаимодействия ее подсистем, а следовательно, изменения симметрии такой системы [1].

Моделью супрамолекулярных систем водных растворов послужили системы связанных осцилляторов, совершающих групповые колебания (изгибные и либрационные). Дистантное воздействие рассматривалось как воздействие собственного излучения одной супрамолекулярной системы на другую. Основываясь на известных экспериментальных данных об ИК спектрах излучения и ТГц-спектрах поглощения [2,3], на данной модели было доказано количественное и качественное соответствие контактного и дистантного типа взаимодействия супрамолекулярных систем. В обоих типах взаимодействия происходит молекулярное распознавание супрамолекулярных систем. При дистантном воздействии приемник изменяет свою пространственную структуру и симметрию, воспринимая собственное излучение источника. Мерой таких изменений служит величина Ic, которая была рассчитана на основе этих данных как логарифм деформации фазового объема Гиббса. Количественные и качественные закономерности изменения величины параметра Ic при обоих типах взаимодействии близки (составляют от 1% до 4%).

Информационная трактовка дистантного воздействия состоит в том, что оно аналогично работе информационного канала. Источник и приемник информации представлены источником и приемником дистантного воздействия (супрамолекулярных систем), несущих информацию, состоящую из собственного излучения источника. При этом величина Ic определяет пропускную способность информационного канала, а также определяет рецепцию сигнала приемником. Информационный смысл Ic состоит в том, что Ic характеризует количество взаимной микроинформации (информации о координатах и импульсах частиц, которой обладает первая система о второй, а вторая система о первой).

Установлена аналогия между дистантным взаимодействием и квантовым каналом связи. С этой точки зрения, параметр Ic определяет количество взаимной квантовой информации и описывает степень запутанности состояний квантовой системы. В свою очередь, степень запутанности определяет плотность кодирования, т.е. пропускную способность квантового канала связи.Абстракт должен быть написан на русском языке.

Полученные результаты позволяют трактовать дистантное взаимодействие супрамолекулярных систем водных растворов не только как физический и физико-химический процесс, но и как процесс информационный.

[1] Y. Gorovoy. The Relationship between Symmetry and Specific Properties of Supramolecular Systems. Symmetry, 14, 2070 (2022). https://doi.org/ 10.3390/sym14102070 [2] N.V. Penkov, N.A. Penkova. Infrared emission spectroscopy for investigation of biological molecules in aqueous solutions. Phys. Wave Phenom. 29, 164–168. (2021) [3] N. Penkov. Antibodies Processed Using High Dilution Technology Distantly Change Structural Properties of IFNγ Aqueous Solution. Pharmaceutics, 13, 1864. (2021) https://doi.org/10.3390/ pharmaceutics13111864

 DOI: 10.24412/cl-35040-2023-42-42

ИЗМЕНЕНИЯ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ ГИПОФИЗАРНО-ТИРЕОИДНОЙ ОСИ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ПОТРЕБЛЕНИИ ВОДЫ ДВУСТОРОННИМ ИЗМЕНЕНИЕМ СОДЕРЖАНИЯ ДЕЙТЕРИЯ

Яглова Н.В., Обернихин С.С., Тимохина Е.П., Яглов В.В.

НИИ морфологии человека им. ак. А.П. Авцына
ФГБНУ «РНЦХ им. ак. Б.В. Петровского», Москва, Россия
yaglova@mail.ru

Роль стабильных изотопов основных биогенных элементов до сих пор мало изучена и является перспективным направлением биофизических, биохимических, молекулярных, генетических и других исследований. Известно, что сдвиги в содержании дейтерия в воде оказывают различные эффекты в биологических системах [1]. Однако его влияние на синтез и секрецию гормонов щитовидной железы изучено недостаточно [2]. Цель исследования — оценить динамику секреции тироидных и гипофизарных тиреотропных гормонов при двусторонних сдвигах в содержании дейтерия в питьевой воде и оценить возможную роль Na^+/I-симпортера (NIS) — основного переносчика йода — в изменении функции щитовидной железы.

Эксперимент проведен на взрослых крысах-самцах линии Вистар, которые потребляли обедненную дейтерием ([D]=10 ppm) и обогащенную дейтерием ([D]=500000 ppm) воду в течение 21 дня. Оценка общего тироксина и трийодтиронина и их свободных фракций, а также тиреотропного гормона в сыворотке крови выявила быструю реакцию щитовидной железы на изменения баланса дейтерия/протия.

Исследование физиологических показателей не выявило существенных различий в суточном потреблении воды с модифицированным содержанием дейтерия. Оценка прироста массы тела и потребления воды показала, что потребление обедненной дейтерием воды было аналогично контрольной группе и не влияло на физиологический рост животных. У крыс, потреблявших обогащенную дейтерием воду, напротив, увеличение массы тела было незначительным. Эти факты согласуются с имеющимися данными о негативном влиянии высоких концентраций D_2O на клеточный метаболизм и пролиферацию [1].

Настоящее исследование показывает, что двусторонние изменения содержания дейтерия в организме аналогичным образом модулируют выработку гормонов щитовидной железы и функциональную активность гипофиза, но реакция щитовидной железы и гипофиза различается. Собственная реакция клеток щитовидной железы заключалась в увеличении синтеза гормонов, а тиреотропных веществ гипофиза – в уменьшении выработки тиреотропного гормона. Оценка уровней NIS в сыворотке выявила постепенное увеличение у крыс, потреблявших воду, обогащенную дейтерием, и никаких различий в группе, потреблявшей воду с пониженным содержанием дейтерия. Уровни NIS в обеих группах не коррелировали с уровнем гормонов щитовидной железы и выработкой гипофизом тиреотропного гормона. Полученные данные показывают, что щитовидная железа обладает более высокой чувствительностью к изменениям содержания дейтерия в организме, чем гипоталамо-гипофизарный комплекс, который реагировал позже, но также аналогично в случае дейтерирования или уменьшения содержания дейтерия в организме. Это указывает на различную чувствительность желез внутренней секреции к изменению содержания дейтерия. Это предполагает, что скорость продукции гормонов щитовидной железы может зависеть от градиентов дейтерия в крови/тканях и цитозоле/органеллах, которые, возможно, нарушают секреторный процесс независимо от NIS.

Исследование выполнено по государственному заданию № FGFZ-2022-0035.

[1] Yaglova N.V., Timokhina E.P., Obernikhin S.S., Yaglov V.V., Emerging Role of Deuterium/Protium Disbalance in Cell Cycle and Apoptosis, International Journal of Molecular Sciences, V. 24, N. 4, 3107, (2023).
[2] Яглова Н.В., Обернихин С.С., Тимохина Е.П., Яглов В.В., Реакция гипофизарно-тиреоидной оси на кратковременное изменение содержания дейтерия в организме, Бюлл. эксп. биол. мед., Т.171, № 2, С. 232-234, (2021).

ДИНАМИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОДЕРЖАНИЯ ОБЩЕЙ ВОДЫ, ЕЕ СВОБОДНОЙ И СВЯЗАННОЙ ФРАКЦИЙ ПРИ ВЫРАЖЕННЫХ НЕГАТИВНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ ФАКТОРОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА ЖИВЫЕ ОРГАНИЗМЫ

Теленкова О.Г.[3], Фаращук Н.Ф.[1], Рахманин Ю.А.[2]

[1]ФГБОУ ВО «СГМУ» Минздрава России, г. Смоленск, проспект Гагарина, д.48а, кв.54
[2]ФГБУ «ЦСП» ФМБА России, г. Москва
[3]ФГБОУ ВО «СГМУ» Минздрава России, г. Смоленск, 1 Академический проезд, д.21
olesyatelenkova@yandex.ru

Вода является не однородной жидкостью, а гетерогенной системой, которая включает в себя жидкую (свободную) и структурированную (связанную) фракции. Она играет роль структурно-энергетического каркаса белковых тел и других органических соединений. Белок и вода образуют единую систему, которую нельзя разделить на компоненты без нарушения ее внутреннего содержания [1].

Изучение процессов гидратации биополимеров в жидких средах организма дает объективную информацию о глубине нарушений и степени адаптации животных под влиянием внешних факторов [2]. В результате анализа экспериментального материала, установлен характер динамической взаимосвязи между фундаментальным физико-химическим процессом гидратации, который является универсальным для неорганических и органических веществ, и биологическим процессом адаптации, который присущ для всего животного мира. Обнаружение такой связи существенным образом расширяет представления об адаптивных механизмах организма в экстремальных условиях. Смысл этого расширения заключатся в том, что известные биохимические и физиологические механизмы при их напряжении в процессе адаптации приводят в конечном счете к изменениям на уровне межмолекулярного взаимодействия между водой и молекулой полимера и формированию более устойчивой гидратной оболочки.

Установлена связь между количественным показателем фракций воды в крови и стадиями развития адаптационного синдрома при экстремальных воздействиях на организм. Показано, что состояние воды в крови может служить надежным критерием для определения резистентности организма и стадии истощения его адаптационных возможностей. При этом выявлена следующая закономерность: содержание связанной воды повышается в стадии резистентности в результате включения физиологических и биохимических механизмов срочной адаптации. Если же воздействие на организм продолжается и наступает стадия истощения, когда адаптационные возможности организма исчерпаны, то содержание связанной воды снижается. Эти изменения в содержании связанной воды могут происходить при постоянном или измененном в любую сторону содержании общей воды [3, 4].

Изменение внутренней среды организма человека, возникающее во время экстремальных воздействий на него и заболеваний, приводит к сдвигу содержания связанной и свободной воды в крови. Это является неспецифическим показателем состояния организма, практически не изменяется в зависимости от пола в пределах зрелого возраста и позволяет отнести этот показатель к ряду базисных параметров здоровья [4].

[1] Рахманин Ю.А., Кондратов В.К. Вода – космическое явление. – М.: РАЕН, 2002. – 427 с.
[2] Фаращук Н.Ф., Рахманин Ю.А. Вода – структурная основа адаптации. – Москва-Смоленск, 2004. – 180 с.
[3] Фаращук Н.Ф. Состояние процессов гидратации в жидких средах организма при воздействии внешних факторов и некоторых заболеваниях: Автореф. дис. док. мед. наук: 14.00.16 / СГМИ. – М.: РУ дружбы народов, 1994. – 33 с.
[4] Фаращук Н.Ф., Никитин Г.А., Козлова Л.В. и др. Структура воды в крови: клинические аспекты / Под. ред. проф. Н.Ф. Фаращука. – Смоленск: СГМА, 2007. – 300 с.

 DOI: 10.24412/cl-35040-2023-44-44

СТРУКТУРНЫЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЯХ ЛИПИД-ТРАНСПОРТИРУЮЩИХ НАНОЧАСТИЦ ПЛАЗМЫ КРОВИ ПРИ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОМ ОКИСЛЕНИИ

Ланкин В.З. [1], **Тихазе А.К.** [1], **Шарапов М.Г.** [2]

[1]ФГБУ «НМИЦ кардиологии им.ак. Е.И.Чазова» Минздрава России, 121552 Москва;
[2]Институт биофизики клетки РАН, «Федеральный исследовательский центр Пущинский научный центр биологических исследований Российской академии наук», 142290 Пущино, Московская обл., Россия

Природные липид-транспортирующие наночастицы – липопротеиды низкой плотности (ЛНП) представляют собой водные дисперсии плазмы крови, причем наружный фосфолипидный слой ЛНП весьма подвержен свободнорадикальному окислению, что сопровождается изменением структуры этих надмолекулярных образований и нарушением их нормального функционирования [1]. Нами установлено, что накопление липопероксидов (LOOH) в модельных водных дисперсиях фосфолипидов (липосомы) при их ферментативном окислении (С-15 липоксигеназа ретикулоцитов) сопровождается увеличением ригидности (микровязкости) липидов [2]. Окислительная деструкция LOOH приводит к образованию низкомолекулярных дикарбонилов, основным из которых является малоновый диальдегид (МДА). Альдегидные группы МДА легко взаимодействуют с концевыми аминогруппами белкового компонента ЛНП (апопротеин В-100) по реакции Майара с образованием межмолекулярных сшивок типа шиффовых оснований [3]. Описанные окислительные превращения ЛНП, несомненно приводят к структурным изменениям в них, что не может не сказаться на их нормальном функционировании. В частности, нами показано, что МДА-модифицированные ЛНП, в отличии от LOOH-содержащих ЛНП, активно захватываются культивируемыми макрофагами человека, накапливаясь в липидных вакуолях [4]. Этот процесс, фактически моделирует начальные стадии атеросклеротического поражения стенки сосудов – развитие предатерогенных липоидозных повреждений. Кроме того, нами показано, что частицы ЛНП, модифицированные МДА и другими природными дикарбонилами, такими как глиоксаль и метилглиоксаль, вызывают мощную экспрессию scavinger-рецептора LOX-1 в культивируемых эндотелиоцитах пупочной вены человека с последующей экспрессией NADPH-оксидазы и стимуляцией апоптоза в этих клетках [5], что, демонстрирует молекулярный механизм возникновения и развития дисфункции эндотелия.Полученные данные наглядно демонстрируют ключевую роль структурно-функциональных изменений ЛНП вследствие свободнорадикального окисления этих наночастиц в водных дисперсиях в процессе циркулирования в плазме крови.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-15-00013).

1. Lankin, V.Z., Tikhaze, A.K., and Melkumyants, A.M. Dicarbonyl-Dependent Modification of LDL as a Key Factor of Endothelial Dysfunction and Atherosclerotic Vascular Wall Damage, Antioxidants (Basel), 11, 1565 (2022)
2. Lankin, V.Z., Tikhaze, A.K., and Osis, Yu.G. Modeling the cascade of enzymatic reactions in liposomes including successive free radical peroxidation, reduction, and hydrolysis of phospholipid polyenoic acyls for studying the effect of these processes on the structuraldynamic parameters of the membranes, Biochemistry (Moscow), 67, 566-574 (2002)
3. Ланкин В.З., Тихазе А.К., Коновалова Г.Г. Различия в структурных изменениях и патофизиологических эффектах липопротеидов низкой плотности при накоплении в них ацилгидроперокси-производных в наружном фосфолипидном монослое или при химической модификации апопротеина в-100 природным дикарбонилом. Биохимия, 88 (2023)
4. Lankin, V.Z., Tikhaze, A.K., and Kumskova, E.M. Macrophages actively accumulate malonyldialdehyde-modified but not enzymatically oxidized low density lipoprotein, Mol. Cell. Biochem., 365, 93-98 (2015)
5. Ланкин В.З., Шарапов М.Г., Тихазе А.К. и др. Дикарбонил-модифицированные липопротеиды низкой плотности – ключевые индукторы экспрессии генов LOX-1 и NADPH-оксидазы 1 в культивируемых эндотелиоцитах пупочной вены человека. Биохимия, 88 (2023)

АКТИВНЫЕ ФОРМЫ КИСЛОРОДА И СТАРЕНИЕ: ДВЕ СТОРОНЫ ОДНОЙ МЕДАЛИ

Меньщикова Е.Б., Храпова М.В., Ромах Л.П., Серых А.Е.

Федеральный исследовательский центр фундаментальной и трансляционной медицины, 630060, г. Новосибирск, ул. Тимакова, 2
e-mail: lemen7383@mail.ru

Существует более 300 теорий старения, что делает проблемой даже их классификацию. Почти все теории сводятся к вариациям двух концепций: 1) старение – это генетически запрограммированный процесс, необходимый для быстрой смены поколений в популяции и эволюционного развития; 2) старение – это стохастический процесс, обусловленный "изнашиванием" организма в результате самоотравления продуктами жизнедеятельности и/или повреждения, наносимого постоянно действующими вредными факторами внешней среды. Во второй концепции ведущую позицию занимает свободнорадикальная теория, которая исходит из предположения, что старение представляет собой прогрессирующий деструктивный процесс, инициированный активными формами кислорода и азота (активированные кислородные метаболиты, АКМ). В силу высокой реакционной способности АКМ и их постоянной генерации в живых организмах в ходе эволюции сформировалась многоуровневая глубоко эшелонированная система антиоксидантной защиты. Об опасности оставлять без присмотра продукцию АКМ говорит, например, тот факт, что если количество форм АКМ достаточно ограничено (около 10, если не учитывать органические радикалы и пероксиды), то антиоксиданты перечислить довольно сложно, имя им – легион (одних флавоноидов существует более 6000). В то же время АКМ выполняют чрезвычайно важную роль внутри- и межклеточных (оксид азота и некоторые его производные) мессенджеров, от редокс-сигналинга зависят практически все жизненно важные клеточные процессы (транскрипция, трансляция, фолдинг белков, транспорт биополимеров, их утилизация, экзо- и эндоцитоз, трофика, деление, различные формы запрограммированной гибели и т.д.), иммунные реакции, нейротрансмиссия и многие другие. Поэтому одна из основных задач живых организмов – поддержание редокс-баланса и при необходимости его адекватное изменение. Выполнение этой задачи, в частности, возложено на редокс-чувствительные факторы транскрипции, среди которых особое место занимает Nrf2, компонент сигнальной системы Keap1/Nrf2/ARE, главным назначением которой является поддержание редокс-баланса. С возрастом генерация АКМ митохондриями, пероксисомами и NAD(P)H-оксидазами усиливается, в то время как транскрипционная активность системы Keap1/Nrf2/ARE уменьшается. У старых животных отмечается также низкая активность аутофагии, удаляющей из клеток поврежденные органеллы и агрегированные структуры, и усиление процессов запрограммированной гибели клеток.

Какой бы концепции старения ни придерживаться, считая его либо генетически запрограммированным, либо стохастическим процессом, в любом случае многочисленные исследования показывают возрастное смещение редокс-баланса в сторону окислительного стресса. Вместе с тем механизмы старения остаются во многом непонятными. Большинство исследователей рассматривают АКМ как токсические деструктивные молекулы и связывают старение с накоплением поврежденных молекул и структур, однако нельзя не учитывать и вторую сторону медали, регуляторную роль АКМ, в этом случае можно рассматривать старение с позиций нарушения редокс-регуляции и истощения восстановительных компонентов. В любом случае развитие окислительного стресса при старении является важной причиной многих возраст-ассоциированных расстройств и заболеваний, в особенности нейродегенеративных. Поэтому антивозрастная (anti-aging) терапия должна включать механизмы коррекции редокс-баланса в клетках, тканях и целом организме.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 22-25-00231, с использованием оборудования ЦКП «Современные оптические системы» и «Протеомный анализ», поддержанного финансированием Минобрнауки России (соглашение № 075-15-2021-691).

 DOI: 10.24412/cl-35040-2023-46-46

ПРИМЕНЕНИЕ ЭКЗОГЕННЫХ ФЕРМЕНТОВ В РЕГУЛЯЦИИ УРОВНЯ АКТИВНЫХ ФОРМ КИСЛОРОДА В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРАХ И СЛОЖНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Шарапов М.Г., Гончаров Р.Г., Парфенюк С.Б., Глушкова О.В., Новоселов В.И.

Институт биофизики клетки Российской академии наук, "Федеральный исследовательский центр "Пущинский научный центр биологических исследований Российской академии наук", Пущино, Московская обл., 142290 Россия. E-mail: sharapov.mg@yandex.ru

Редокс-гомеостаз клетки представляет из себя баланс между продукцией и элиминацией активных форм кислорода (АФК). Гиперпродукция АФК приводит к развитию окислительного стресса, лежащего в основе многих патологических состояний, в том числе социально-значимых заболеваний человека. В регуляции редокс-гомеостаза ведущая роль принадлежит ферментам-антиоксидантам, среди которых особое место занимают пероксиредоксины (Prdx) - эволюционно древнее семейство пероксидаз, которые способны восстанавливать широкий спектр органических и неорганических гидропероксидов, а также проявляют шаперонную, фосфолипазную и сигнально-регуляторную функцию в клетке. Применение экзогенных ферментов-антиоксидантов (в т.ч. Prdx) представляется перспективным подходом в коррекции патологий, связанных с окислительным стрессом [1]. Нашим коллективом были получены и охарактеризованы различные рекомбинантные Prdx человека и их модифицированные формы, с увеличенными защитными свойствами [2]. В условиях in vitro были проведены сравнительные исследования физико-химических свойств рекомбинантных Prdx1-6, которые позволили выявить наиболее активные изоформы для последующих испытаний in vivo на клеточных и животных моделях свободно-радикальных патологий: диабет, ишемически-реперфузионные поражения (ИРП) и острое лучевое поражение. Введение экзогенного Prdx6 мышам, с тяжелой формой аллоксан-индуцированного диабета 1-го типа, снижает (~2 раза) смертность животных, подавляет гипергликемию и апоптоз бета-клеток в островках Лангерганса. В культуре клеток инсулиномы крысы RIN-m5F экзогенный Prdx6 предотвращает цитотоксический эффект гипергликемии и действия провоспалительных цитокинов (TNF-α и IL-1β), благодаря стимуляции секреции инсулина и подавлению продукции АФК [3]. Применение Prdx6 в перфузионных растворах (~0,1 мг/мл) способствует снижению ИРП изолированного сердца крысы и росту эффективности его трансплантации. Аналогичные результаты были получены на животных моделях ИРП почек и кишечника. Внутривенное введение Prdx1-6 (~10 мкг/г) способствует росту (~2 раза) выживаемости животных, сохранению морфо-функционального состояния ишемизированных тканей на стадии реперфузии [4]. Внутривенное введение Prdx1-6 незадолго до облучения сублетальными и летальными дозами рентгеновского излучения, способствует росту выживаемости животных (ФИД 1,3-1,4) и сохранению радиочувствительных тканей (костного мозга и слизистой кишечника) [2, 5]. Таким образом, рекомбинантные Prdx, их модифицированные и инкапсулированные формы [6] могут быть эффективными агентами в регуляции уровня АФК в многокомпонентных растворах и сложных биологических системах.

[1] М.Г. Шарапов, С.В. Гудков, В.З. Ланкин, В.И. Новоселов. Роль глутатионпероксидаз и пероксиредоксинов при свободнорадикальных патологиях. Биохимия, 86, 1635–1653, (2021). [2] M.G. Sharapov, V.I. Novoselov, Samygina V.R., Konarev P.V., Molochkov A.V., Sekirin A.B., Balkanov A.S., Gudkov S.V. A chimeric recombinant protein with peroxidase and su-peroxide dismutase activities: Physico-chemical characterization and applicability to neutralize oxidative stress caused by ionizing radiation. Biochemical Engineering Journal, 159, 107603 (2020). [3] E.G. Novoselova, O.V. Glushkova, S.M. Lunin et al. Fesenko. Peroxiredoxin 6 Attenuates Alloxan-Induced Type 1 Diabetes Mellitus in Mice and Cytokine-Induced Cytotoxicity in RIN-m5F Beta Cells. J. Diabetes Res., 2020, 7523892, (2020). [4] Р.Г. Гончаров, М.Г. Шарапов. Ишемически-реперфузионныепоражения: молекулярные механизмы патогенеза и способы их коррекции, Молекулярная биология, 6, 1150–1174, (2023). [5] M.G. Sharapov, O.V. Glushkova, S.B. Parfenyuk, S.V. Gudkov, S.M. Lunin, E.G. Novoselova. The role of TLR4/NF-κB signaling in the radioprotective effects of exogenous Prdx6. Archives of biochemistry and biophysics, 702, 108830, (2021). [6] N. Shen, X. Qi, D.V. Bagrov, S.P. Krechetov, M.G. Sharapov, M.O. Durymanov. Surface modification of fibroblasts with peroxiredoxin-1-loaded polymeric microparticles increases cell mobility, resistance to oxidative stress and collagen I production. Colloids and surfaces. B, Biointerfaces, 219, 112834, (2022).

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-47-47

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ТРАНСПОРТА ХЛОРИНОВЫХ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ В СИСТЕМАХ, МОДЕЛИРУЮЩИХ БИОЛОГИЧЕСКОЕ ОКРУЖЕНИЕ

Березин Д.Б.[1], Кустов А.В.[2], Шухто О.В.[1], Моршнев Ф.К.[2], Смирнова Н.Л.[2], Батов Д.В.[2], Кукушкина Н.В.[2], Каримов Д.Р.[1], Белых Д.В.[3], Зорина Т.Е.[4], Зорин В.П.[4]

[1]ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», НИИ макрогетероциклических соединений, г. Иваново, Россия
[2]ФГБУН «Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН», г. Иваново, Россия
[3]ФГБУН «Институт химии» Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия
[4]Белорусский государственный университет, г. Минск, Беларусь
E-mail: berezin@isuct.ru

Исследование взаимодействий биомолекул друг с другом и с водным окружением является важнейшей задачей биофизики, медицинской и фармацевтической химии. Фотодинамическая терапия (ФДТ) опухолевых заболеваний и локализованных микробных инфекций представляет собой малоинвазивный метод лечения, основанный на генерации активных окислительных форм кислорода (АФК) под действием излучения видимой области спектра в присутствии органического красителя – фотосенсибилизатора (ФС) [1-5]. Эффективность ФДТ определяется рядом факторов, в частности, способностью красителя к генерации АФК [6], амфифильностью молекулы ФС [3, 7], ее растворимостью в воде, особенностями взаимодействия с компонентами гидрофильно-липофильной системы, моделирующей биоокружение [8-10] и, в конечном итоге, способностью селективно накапливаться в клетках, расположенных в эпицентре заболевания и фотоинактивировать их [1-5, 8, 9].

Хлорины природного происхождения, являющиеся производными хлорофилла, удовлетворяют большинству указанных требований, демонстрируя параметры эффективных фотосенсибилизаторов 2-3 поколений [2-5]. В настоящем докладе рассматриваются особенности хлориновых ФС, содержащих как незаряженные, катионные и анионные заместители, так и их сочетание в молекулах цвиттерионного типа [9]. Проводится анализ процессов агрегации и солюбилизации ФС пассивными носителями в водных растворах [9], пассивного или активного транспорта за счет конкурентных взаимодействий красителей с биомолекулами [2, 7, 10], а также анализ сродства ФС различного строения к мембранам опухолевых и патогенных клеток [5, 9].

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (соглашение № 21-13-00398).

[1] R. Bonnett, Chemical aspects of photodynamic therapy. Amsterdam: Gordon and Breach Sci. Publ., 2000. 324 p.
[2] А.В. Кустов, Д.Б. Березин, А.И. Стрельников, Н.П. Лапочкина, Противоопухолевая и антимикробная фотодинамическая терапия: механизмы, мишени, клинико-лабораторные исследования. Практическое руководство. Под ред. проф. Гагуа А.К. Москва: Ларго, 2020. 108 с.
[3] O.I. Koifman, T.A. Ageeva, N.S. Kuzmina, V.F. Otvagin, A.V. Nyuchev, A.Yu. Fedorov, D.V. Belykh, et al., Synthesis Strategy of Tetrapyrrolic Photosensitizers for Their Practical Application in Photodynamic Therapy. Macroheterocycles. 2022, 15(4), 207-304.
[4] A.V. Kustov, N.L. Smirnova, Ph.K. Morshnev, O.A. Privalov, T.M. Moryganova, A.I. Strelnikov, O.I. Koifman, A.V. Lubimtsev, T.V. Kustova, D.B. Berezin, Transurethral resection of non-muscle invasive bladder tumors combined with fluorescence diagnosis and photodynamic therapy with chlorin e6-type photosensitizers. J. Clin. Med. 2022, 11(1), 233.
[5] A.V. Kustov, D.B. Berezin, V.P. Zorin, Ph.K. Morshnev, N.V. Kukushkina, M.A. Krestyaninov, T.V. Kustova, A.I. Strelnikov, E.V. Lyalyakina, T.E. Zorina, O.B. Abramova, E.A. Kozlovtseva, Monocationic chlorin – new promising photosensitizer for antitumor and antimicrobial photodynamic therapy. Pharmaceutics. 2023, 15, 61.
[6] D.B. Berezin, A.V. Kustov, M.A. Krestyaninov, D.V. Batov, N.V. Kukushkina, O.V. Shukhto, The behavior of monocationic chlorin in water and aqueous solutions of non-ionic surfactant Tween 80 and potassium iodide. J. Molec. Liq. 2019, 283, 532-536.
[7] A.V. Kustov, Ph.K. Morshnev, N.V. Kukushkina, M.A. Krestyaninov, N.L. Smirnova, D.B. Berezin, G.N. Kokurina, D.V. Belykh, The effect of molecular structure of chlorin photosensitizers on photo-bleaching of 1,3-diphenylisobenzofurane – the possible evidence of iodine reactive species formation. Comp. Rend. Chim. 2022, 25, 97-102.
[8] L. Yakavets, M. Millard, V. Zorin, H.-P. Lassalle, L. Bezdetnaya, Current state of the nanoscale delivery systems for temoporfin-based photodynamic therapy: Advanced delivery strategies. J. Contr. Release, 2019. 304, 268-287.
[9] A.V. Kustov, P.K. Morshnev, N.V. Kukushkina, N.L. Smirnova, D.B. Berezin, D.R. Karimov, O.V. Shukhto, T.V. Kustova, D.V. Belykh, M.V. Mal'shakova, V.P. Zorin, T.E. Zorina, Solvation, cancer cell photoinactivation and the interaction of chlorin photosensitizers with a potential passive carrier non-ionic surfactant Tween 80. Int. J. Mol. Sci. 2022, 23, 5294.
[10] P.K. Morshnev, E.A. Drondel, A.V. Kustov, I.I. Khlydeev, O.B. Abramova, E.B. Yaroslavtceva-Isaeva, E.V. Lyalyakina, M.O. Koifman, D.B. Berezin, The interaction of chlorin photosensitizers for photodynamic therapy with blood transport proteins. J. Mol. Liq. 2023, 123116.

 DOI: 10.24412/cl-35040-2023-48-48

РОЛЬ ВОДЫ В ВОЗДЕЙСТВИИ СЛАБЫХ КОМБИНИРОВАННЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА ПРОДУКЦИЮ АФК НЕЙТРОФИЛАМИ

Новиков В.В., Фесенко Е.Е., Яблокова Е.В.

Институт биофизики клетки РАН – обособленное подразделение Федерального исследовательского центра «Пущинский научный центр биологических исследований РАН», 142290, Пущино Московской области, ул. Институтская, 3
E-mail: docmag@mail.ru

Мы показали, что комбинированные магнитные поля (КМП), с величиной постоянной составляющей 60 мкТл и коллинеарной ей переменной компонентой амплитудой 100 нТл на частоте 12,6 Гц при часовой экспозиции, стимулируют хемилюминесцентный ответ нейтрофилов на введение активатора респираторного взрыва fMLF в присутствии люминола, по сравнению с нейтрофилами, находящимися в естественном геомагнитном поле (ГМП) или только в постоянном магнитном поле 60 мкТл [1,2]. Очищенная вода (MilliQ), прошедшая такую же магнитную обработку, и в последующем добавленная к концентрированному солевому раствору и далее уже в изотоническом виде к суспензии этих клеток, оказывала аналогичный и даже более выраженный стимулирующий эффект (более 60%), по сравнению с водой, находившейся в естественный условиях ГМП [1,2]. Более того, эта вода, после такой магнитной обработки прошедшая процедуры многократных последовательных разведений с интенсивным встряхиванием после каждого разведения, сохраняла свои стимулирующие нейтрофилы свойства (более 40%) в том случае, если эти процедуры проходили в ГМП, но утрачивала активность, если встряхивания проводились в условиях «нулевого» МП (внутри пермаллоевого экрана с остаточным полем ~ 10 нТл) [1]. Стимулирующие свойства этой воды также проявлялись, если внутри магнитного экрана подключенным к источнику тока индуктором формировалось указанное выше КМП [1]. Все эти результаты в совокупности свидетельствуют об определяющей роли магнитных условий в получении и сохранении водой этой биологической активности.

Важным следствием этой работы является выявленная двоякая роль магнитного поля. Во-первых, МП «формирует» определяемую активность в водном растворе, а во-вторых оно «поддерживает» эту активность в процессе последовательных разведений. Как было показано далее для выполнения второго аспекта помимо КМП для поддержания этой активности достаточно только постоянного МП в диапазоне мкТл. В этой связи представляется важным определить значения остаточного магнитного поля внутри магнитного экрана, при которых найденное нами свойство воды претерпевает существенные изменения (утрачивается или проявляется), что способствовало бы улучшению понимания этого феномена, а также могло бы дать информацию о конкретных магнитных моментах, участвующих в формировании и сохранении исследуемой нами активности. Для выяснения механизма, по которому действует «формирующее» КМП, определяющими могут оказаться форма экспериментальной зависимости частоты от величины постоянного магнитного поля, а также амплитудная зависимость эффекта от величины переменной компоненты.

Уже полученных результатов достаточно чтобы обозначить существование физических механизмов, ответственных за эффекты высоких разведений, так как этапы воздействия, разведения и интенсивного встряхивания воды мы проводили в отсутствии добавок химических веществ, то есть изучалось действие только физического фактора (слабого МП).

[1] V.V. Novikov, E.V. Yablokova, E.E. Fesenko. The role of water in the effect of weak combined magnetic fields on production of reactive oxygen species (ROS) by neutrophils. Applied Sciences (Switzerland), 10(9), 3326, (2020).
[2] V.V. Novikov, E.V. Yablokova, E.E. Fesenko. Stimulation and inhibition of respiratory burst in neutrophils as a result of action of weak combined magnetic fields adjusted to ICR of protonated water forms. Electromagnetic Biology and Medicine, 39(4), 364-373, (2020).

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-49-49

МЕХАНИЗМ ПРОНИКНОВЕНИЯ ПРОТИВООПУХОЛЕВОГО ПРЕПАРАТА ДИОКСАДЭТ ЧЕРЕЗ МОДЕЛЬНУЮ КЛЕТОЧНУЮ МЕМБРАНУ

Ким А.В.[1,2], **Якуш Е.**[1,2], **Кустов А.**[3]

[1]Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, ул. Институтская, 3, г. Новосибирск
[2]Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, г. Новосибирск
[3]Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, д. 1, г. Иваново
kim@kinetics.nsc.ru

Проведено молекулярно-динамическое исследование противоопухолевого средства диоксадэт (DXT). Лекарство разработано в России и обладает более сильным воздействием на раковые клетки, чем цисплатин, но меньшими побочными эффектами, кроме того, усиливает активность паклитаксела и ряда других средств химиотерапии. Диоксадэт – малая амфифильная молекула, проникающая внутрь клетки благодаря пассивной диффузии через клеточную мембрану. Современные методы компьютерного моделирования с использованием GPU-акселераторов позволяют проводить расчёты профиля свободной энергии Гиббса для прохождения молекулы лекарства через модельную мембрану, а также рассчитывать её проницаемость. Ранее нами было создан ряд молекулярно-динамических моделей диоксадэта. В данной работе мы проводим верификацию двух наших моделей DXT: расчёт энтальпии гидратации молекулы DXT и сопоставление результата с экспериментальным её измерением даёт удовлетворительное согласие обеих моделей. Для дальнейшей работы была выбрана одна из них.

Методами классической молекулярной динамики нами было обнаружено, что несколько молекул DXT, растворённых в воде, образуют устойчивые самоассоциаты. Действительно, расчёт потенциала средней силы подтверждает наличие минимума свободной энергии Гиббса глубиной около 20 кДж/моль на расстоянии 0.45 нм между центрами масс двух молекул. Также наблюдается небольшой барьер десольватации на расстоянии 1.3 нм. Природа ассоциации – энтальпийная и связана с непосредственным электростатическим взаимодействием между двумя молекулами DXT. Вода же частично экранирует это взаимодействие: расчёт показал, что потенциал средней силы двух молекул DXT в вакууме имеет ещё более глубокий минимум – около 45 кДж/моль.

Профиль свободной энергии Гиббса для прохождения молекулы DXT через липидный бислой DOPC рассчитывался с помощью метода Umbrella Sampling (так же, как и потенциал средней силы). Для липидного бислоя продолжительность моделирования в каждом окне составляла 300 нс. Анализ сходимости показал, что этого времени достаточно для набора полноценной статистической выборки. Профиль свободной энергии содержит глобальный минимум на расстоянии 1.4 нм от центра бислоя, что указывает на предпочтение молекулы DXT находиться внутри мембраны. В центре липидного бислоя располагается энергетический барьер, высота которого зависит от температуры. Все расчёты сделаны для нескольких температур, что позволило выделить энтальпийный и энтропийный вклад в свободную энергию. Прохождение диоксадэта внутрь мембраны в целом, выгодно благодаря значительному выигрышу в энтальпии, а также в некоторой степени не выгодно энтропийно.

Специальными методами был также рассчитан профиль коэффициента диффузии DXT через мембрану, благодаря чему получен профиль сопротивляемости бислоя, а также проницаемость мембраны в целом. Проницаемость довольно мала $P = (0.6 \pm 0.1)\cdot 10^{-3}$см/с при T = 300 K. Наибольшее сопротивление оказывает поверхность мембраны и, в небольшой степени, центральная неполярная область.

Присутствие второй молекулы лекарства внутри мембраны почти удваивает проницаемость за счет снижения сопротивления поверхности мембраны. При этом образуются стабильные водородные связи между обеими молекулами DXT и головой липида между ними.

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-50-50

HYDROGEN AND METHANE-RICH WATER AS DIAGNOSTIC TOOL FOR NON-INVASIVE ANALYSIS OF ITS KINETICS IN THE HUMANS AND LABORATORY ANIMALS

Medvedev O.S.[1], **Shirokov I.V.**[1], **Ponurovskii Ya.Ya.** [2], **Stavrovskii D.B.** [2], **Karabinenko A.A.** [3]

[1]Lomonosov Moscow State University, Russia, 119192, Moscow, 27-1 Lomonosovsky Prospekt
[2]Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Russia, 119991, Moscow, 38 Vavilov street
[3]Pirogov Russian National Research Medical University, Russia, 117997, Moscow, 1 Ostrovitianov street
oleg.omedvedev@gmail.com

Introduction. During several decades hydrogen/methane (H_2/CH_4)-breath tests were used in gastroenterology for analysis of fermentative activity of the gut microbiome. To perform such test non-digestible carbohydrate, usually water solution of lactulose (di-saccharide, containing fructose+galactose) is taken by the human as carbohydrate load. Lactulose in not absorbed in the small intestine and is metabolized by the mixture of microorganisms (microbiome) in the large intestine. Among several products of fermentation H_2 and CH_4 are produced and can serve as biomarkers of the intensity of fermentation [1]. General assumption is that H_2 and CH_4 biologically inert molecules and could be produced only by the bacteria, but not by the somatic cells of the mammal's organisms. So, the breath test is based on the periodic measurements of the H_2 and CH_4 concentrations (range 1-150 ppm) in exhaled air during 2-3 hours. In most labs gas chromatography (GC) is used for such measurements. The assumption is that concentrations of H_2 and CH_4 in the exhaled air reflect the levels of these gases in the place of its origin – the large intestine. Such assumption is not very precise as well as we do not know the amount of H_2 and CH_4 produced, effects of the intestinal wall, solubility in the blood of portal vein, possible saturation of liver tissue and parameters of respiration.

The turning point in the evaluation of breath test took place after the article of a group of Japanese scientists was published in Nature and showed that H_2 could be an active antioxidant and be helpful in fighting the oxidative stress [2].

The aim of our study was to develop method to investigate the relationship between amount of H_2 and CH_4 consumed and dynamic of their appearance in exhaled air.

Methods. Water, saturated with H_2 and CH_4 was used to administer known amount of gases to be studied. Concentrations of O_2, CO_2, CH_4, NH_3, H_2S were measured in exhaled air by the Tunable Diode Laser Spectrometer, (TDLS) developed in the GPI. Concentrations of H_2 were measured by the GC (TriLyzer M3000, Japan).

Results. The baseline levels of H_2 and CH_4 was different in exhaled air of volunteers. The total amount of H_2 and CH_4 exhaled was 30-60% less, then the amount consumed that reflects the amount of -OH, neutralized by the H_2.

Discussion. The main advantage of using TDLS system is opportunity to measure levels of many gases in real time, which allow the analysis of the gases kinetics. The results of our study show the differences in levels of exhaled air that depends on the bacterial contents of every individual and allow developing the personalized recommendations on the maintenance of health and treatment of the different diseases.

[1] О.С.Медведев, Роль водорода и метана микробиома человека и животных в обеспечении антиоксидантной защиты организма, Успехи современной биологии, 142 (4), 349-364 (2022).
[2] I.Ohsawa, M.Ishikawa, K.Takahashi et al., Hydrogen acts as a therapeutic antioxidant by selectively reducing cytotoxic oxygen radicals, Nature Medicine, 13, 688–694 (2007).

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-51-51

СОДЕРЖАНИЕ ДЕЙТЕРИЯ В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ КАК ФАКТОР РИСКА ЗАБОЛЕВАНИЙ ЧЕЛОВЕКА

Чернопятко А.С.

Природная вода неоднородна по изотопному составу. В ней до 3г/кг присутствует вода с более тяжёлыми изотопами кислорода O^{17} и O^{18} и водорода H_2^1(дейтерия). На данный момент отмечены существенные биологические эффекты только у изотопологов с присутствием дейтерия. Они составляют около 0,03% или 300мг/кг или 16ммоль/л. Что делает этот компонент значительным по сравнении с другими примесями по стандартам питьевой воды. В России в г. Котовске Тамбовской обл. создано и успешно работает большое промышленное производство DDW методом низкотемпературная вакуумной ректификации. С середины прошлого века было многократно экспериментально показано, что увеличение концентрации дейтерия приводит к угнетению жизнедеятельности, а потребление т.н. лёгкой воды или Deuterium Depleted Water (DDW) со сниженным содержанием тяжёловодородных изотопологов по сравнению с их при-родной концентрацией, ведёт к позитивным изменениям у живых организмов. Более тяжёлая вода негативно влияет[1] на популяцию млекопитающих (мышей) и наоборот, снижение дейтериевой нагрузки улучшает показатели успешности популяции.

При проведении исследований функциональных характеристик при аэробных нагрузках у здоровых людей было показано[2] том числе, что при замене обычной воды на DDW снижается эмиссия CO_2. То есть организм человека работает более эффективно.

В серии исследований, проведенных международным коллективом в сотрудничестве с учеными ведущих европейских университетов Оксфорд, Маастрихт, Леон и университета Юты в США с нашим участием [3], после анализа корреляции географического распределения дейтерия и медицинской депрессии и разноплановых экспериментах на животных было показано, что дейтерий «отвечает» за около 30% случаев депрессий, а приём DDW подобен приёму антидепрессантов. Географическая корреляция была расширена на другие виды заболеваний и представлена выше таблице. ООО Лёгкая Вода (Котовск) заинтересована продолжении экспериментов по выявлению механизмов действия лёгкой воды.

Питьевая вода	Изменение уровня выбросов CO_2,%	Частота сердцебиения, ударов/мин	
	После потребления воды	До	После
Группа1 DDW	– 11	127	127
Группа2 Контроль	+ 11	127	135

Расстройства	Распространенность заболеваний в США по штатам с различной концентрацией дейтерия					Корреляция по штатам		
	<140 ppm	<150 ppm	<140/ >150	p<0,05	*	Коэфф. Пирсона	p<0,05	*
Дистресс	3.0%	5.5%	–45%	0.0005	*	0.54	0.001	*
Депрессия	7.1%	10.0%	–45%	0.01	*	0.47	0.005	*
Диабет 2 типа	6.7%	9.8%	–32%	0.000001	*	0.64	0.000005	*
Ожирение	23.7%	30.0%	–21%	0.001	*	0.50	0.001	*
Гипертония	25.0%	31.7%	–21%	0.0001	*	0.65	0.00005	*
ИБС	5.4%	6.9%	–22%	0.0001	*	0.49	0.001	*
Инсульт	2.1%	3.3%	–36%	0.001	*	0.43	0.005	*
Инфаркт миокарда	3.6%	4.3%	–16%	0.02	*	0.23	0.07	*
Потеря более 5 зубов	36.4%	47.6%	–24%	0.01	*	0.48	0.002	*

[1] Биологическая роль тяжелой воды в живых организмах. И. Торопцев и др. Вопросы радиобиологии и гематологии, Изд. Томского Университета, 1966г

[2] НИИ нормальной физиологии им. П.К. Анохина РАМН Отчёт «Влияние «лёгкой воды» на функциональное состояние челове-ка. По дог. От 15.12.2011

[3], Deuterium content of water increases depression susceptibility: The potential role of a serotonin-related mechanism. Strekalova T., Evans M., Chernopiatko A. et al Behavioural Brain Research Volume 277, 15 January 2015, Pages 237-244

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-52-52

РОЛЬ ПОНИЖЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ВОДЫ В СОЗДАНИИ БОЛЬШОЙ Ca^{2+}/Na^{+} СЕЛЕКТИВНОСТИ ВНУТРИ КАЛЬЦИЕВОГО КАНАЛА CRAC В БИОМЕМБРАНЕ

Рубашкин А.А.[1], **Вигонт В.А.**[1], **Воротынцев М.А.**[2]

[1]*Институт цитологии РАН*
[2]*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН*
andrey.rubashkin@gmail.com

Кальциевый канал CRAC, активируемый высвобождением кальция, является одним из самых высокоселективных кальциевых каналов [1]. При концентрации Ca^{2+} во внеклеточной среде 1-2 mM, его Ca^{2+} селективность по сравнению с моновалентными катионами составляет 1000:1 (см. [2]). В настоящем сообщении предлагается качественная интерпретация происхождения столь высокой Ca^{2+}/Na^{+} селективности за счет наличия в этом канале двух потенциальных ям для ионов. Первая из них (наружная), существование которой известно [1], обусловлена притяжением катионов к связывающим отрицательно заряженным центрам. Напротив, вторая (внутренняя) яма возникает из-за уменьшения эффективной диэлектрической проницаемости ε_{ch} в канале до величин, меньших диэлектрической проницаемости ε_p белков, окружающих канал. Для качественной оценки энергии сил изображения Wi, действующих на ион, находящийся в середине (по сечению) канала, нами использована известная формула (1), выведенная в [3] для плоского канала толщины d.

$$W_i(d, z_i, \varepsilon_p, \varepsilon_{ch}) = [(z_i\, e)^2 / d] \ln[(1 + \varepsilon_{ch} / \varepsilon_p)/2], \quad z_{Ca} = 2,\ z_{Na} = 1. \qquad (1)$$

Расчеты W_i показаны на рис. сплошной (для Ca^{2+}) и штриховой линией (для Na^{+}). Канал CRAC отличается от родственных ему кальциевых каналов отсутствием широкой водной полости в середине канала по его длине. В таком узком и длинном канале как CRAC все степени свободы воды заморожены, поэтому статическая диэлектрическая проницаемость в канале значительно меньше ее значения в свободном растворе и находится в пределах от электронной диэлектрической постоянной воды, равной 2, до инфрокрасной, равной 5. Аргументы в пользу такого уменьшения ε_{ch} в канале представлены в [4-6]. Энергия $W_i < 0$ при $\varepsilon_{ch} < \varepsilon_p$, как видно из рисунка, поэтому внутри канала имеется вторая потенциальная яма для иона, глубина которой гораздо больше для двухзарядного Ca^{2+}, чем для Na^{+}. Высокая Ca^{2+}/Na^{+} селективность в CRAC обусловлена локализацией ионов Ca^{2+} в двух ямах, что блокирует поток Na^{+}.

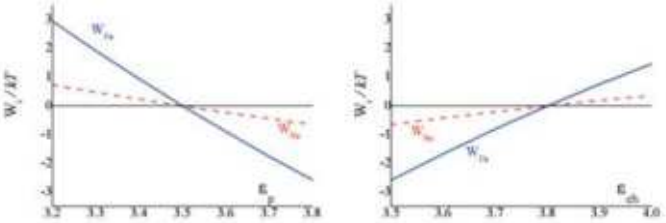


Рис. Расчет по формуле (1) энергии силы изображения W_i (в единицах kT), действующей на ион, находящийся в канале толщины 10 Ангстрем (синие сплошные линии для Ca^{2+}, красные штриховые линии для Na^{+}). На левом рисунке представлены Wi в зависимости от диэлектрической проницаемости ε_p окружающих канал белков при ε_{ch} = 3.5. На правом рисунке Wi в зависимости от эффективной диэлектрической проницаемости воды ε_{ch} в канале при ε_p = 3.8.

[1] X. Hou, L. Pedi, M.M. Diver, S.B. Long. Crystal structure of the calcium release–activated calcium channel Orai. Science, 338, 1308-1313, (2012). [2] M. Hoth, R. Penner. Calcium release-activated calcium current in rat mast cells. J. Physiol. 465, 359-386, (1993). [3] A. Parsegian. Energy of an ion crossing a low dielectric membrane: solution to four relevant electrostatic problems. Nature, 221, 844-846, (1969). [4] M.B. Partenskii, P.C. Jordan. Nonlinear dielectric behavior of water in transmembrane ion channels: Ion energy barriers and the channel dielectric constant. J. Phys. Chem, 96, 3906-3910, (1992). [5] L. Zhang, H.T. Davis, D.M. Kroll. Molecular dynamics simulations of water in a spherical cavity. J. Phys. Chem., 99, 2878-2884, (1995). [6] L. Fumagalli, A. Esfandiar, R. Fabregas, S. Hu, P. Ares, A. Janardanan, Q. Yang, B. Radha, T. Taniguchi, K. Watanabe, G. Gomila, K.S. Novoselov, A.K. Geim. Anomalously low dielectric constant of confined water. Science, 360, 1339–1342, (2018).

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-53-53

ВЛИЯНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ АКТИВИРОВАННЫХ ПЛАЗМОЙ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА НА ВСХОЖЕСТЬ И РАЗВИТИЕ ОВОЩНЫХ КУЛЬТУР

Луканин В.И.[1], Данилейко Ю.К.[1], Егоров А.Б.1, Кайгородова И.М.[2], Козарь Е.Г.[2], Марчева М.М.[2], Дацюк К.И.[2], Ушаков В.А.[2]

[1]Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, 119991, г. Москва, Россия, ул. Вавилова, д. 38
[2]Федеральное государственное бюджетное научное учреждение "Федеральный научный центр овощеводства", 143080, Московская обл., Одинцовский городской округ, поселок ВНИИССОК, ул. Селекционная, д. 14
e-mail: vladimirlukanin@yandex.ru

Известно, что урожайность сельскохозяйственных культур в первую очередь зависит от всхожести семян. Ее уменьшение даже на 10-20% приводит к двух-трехкратному снижению урожайности. Для увеличения продуктивности растений и получения более высокого урожая используют различные приемы стимуляции растений в сельском хозяйстве с целью получения дружных всходов. Существуют различные приемы предпосевной обработки семян, с помощью которых возможно увеличить всхожесть семян. Например, ионизирующее излучение в малых дозах и другие слабые воздействия, кратковременная тепловая и ударно-волновая обработка (музыкальное озвучивание), экспонирование в электрическом и магнитных полях, лазерное облучение, предпосевное замачивание в различных растворах, в том числе и биологически активных веществ, могут увеличить всхожесть семян на 15-25% [1-3]. Однако, ученые разрабатывают совершенно новые экологически безопасные и экономически эффективные методы одновременно обеззараживающие и стимулирующие прорастание семян сельскохозяйственных культур. Одним таким приемом является предпосевная подготовка методом смачивания или замачивания семян в водных растворах электролитов, активированных тлеющим разрядом плазмы [4]. В настоящее время в этом направлении ведётся совместная работа ФГБНУ ФНЦО и ИОФ РАН.

Семена различных овощных культур были обработаны 1% водными растворами электролитов KCL и KNO_3, активированные плазмой при комнатной температуре с различной экспозицией (от 10 до 360 минут) в зависимости от культуры. Также, на бобовых культурах и кабачке применяли смачивание семян. В качестве контролей - H_2O (дистиллированная) и 1% водные растворы электролитов KCL и KNO3 без активации (исходные).

Применение активированных растворов электролитов высокочастотным тлеющим разрядом плазмы является перспективным направлением с точки зрения праймирования семян с пониженными посевными качествами. Углубленное изучение биологических эффектов их действия в зависимости от химической природы электролита, вида культуры, сортовой специфики, режимов обработки (экспозиция, температура, способ нанесения и пр.) позволит разработать рекомендации по предпосевной обработке семян с целью повышения их всхожести и жизненной силы проростков.

[1] Paparella S., Araújo S.S., Rossi G., Wijayasinghe M., Carbonera, D., Balestrazzi A. Seed priming: state of the art and new perspectives. Plant Cell Rep. 2015;34:1281–1293. DOI:10.1007/s00299-015-1784-y.
[2] Chatterjee N., Sarkar D., Sankar A., Sumita P.A.L., Singh H.B., Singh R.K., et al. On-farm seed priming interventions in agronomic crops. Acta Agric. Slov. 2018;111:715–735. DOI:10.14720/aas. 2018.111.3.19.
[3] Zulfiqar F. Effect of seed priming on horticultural crops. Scientia Hortic. 2021;286:110197. DOI:10.1016/j.scienta.2021.110197.
[4] Danilejko Y.K., Belov S.V., Egorov A.B. Glinushkin A.P., Gudkov S.V. et al. Increase of productivity and neutralization of pathological processes in plants of grain and fruit crops with the help of aqueous solutions activated by plasma of high-frequency glow discharge. Plants. 2021;10(10):2161. DOI: 10.3390/plants10102161.

 DOI: 10.24412/cl-35040-2023-54-54

СЕКЦИЯ: «ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ»

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ BODIPY ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ АМФИФИЛЬНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В ОБЛАСТИ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ

Антина Л.А.[1], **Усольцева Н.**[2], **Калягин А.**[1], **Калинкина В.**[1,3], **Антина Е.**[1], **Березин М.**[1]

[1]Институт химии растворов Российской академии наук, г. Иваново, ул. Академическая, 1
[2]Научно-исследовательский институт наноматериалов Ивановского государственного университета, г. Иваново, ул. Ермака, 39
[3]ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», г. Иваново, пр. Шереметьевский, 7
Lyubov.antina@mail.ru

Гидрофобные фотосенсибилизаторы (ФС) на основе биосовместимых комплексов дипиррометенатов бора(III) (BODIPY) уже заняли позиции перпективных люминесцентных тераностиков (ЛТ) для флуоресцентной диагностики (ФД), противоопухолевой и антибактериальной фотодинамической терапии (ФДТ и АФДТ). Широкие возможности функционализации молекул позволяют получить фотостабильные BODIPY люминофоры, обладающие оптимальным сочетанием интенсивности поглощения, флуоресценции и генерации синглетного кислорода. Высокая гидрофобность и склонность к агрегации BODIPY ЛТ являются основными препятствиями перехода к их практическому применению в биомедицине. Для перевода полученных красителей в водорастворимые формы можно использовать биосовместимые полимерные ПАВ, наибольшим солюбилизирующим сродством среди которых обладает наименее токсичный амфифильный тройной блок-сополимер этилен- и пропилен оксида – плюроник F-127 (Pl)

Цель работы заключалась в получении водорастворимых форм моно- и биядерных BODIPY различного строения, анализе эффективности солюбилизации, фотофизических и структурных характеристик полученных систем BODIPY@Pl в зависимости от структуры красителей и методики солюбилизации. Для этой цели были синтезированы бром-замещенные моноядерные (1) и биядерные (2) BODIPY, а также негалогенированные димеры (3) (Рис.1) и изучены их фотофизические свойства.

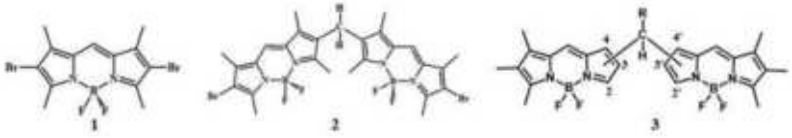


Рисунок 1. Объекты исследования

Солюбилизацию красителей проводили тремя методами: 1 - путем получения пленок BODIPY@Pl из раствора тетрагидрофурана (ТГФ) с последующим их растворением в водных растворах; 2 – испарением ТГФ из раствора красителя и полимера в бинарной смеси ТГФ-вода; 3 – солюбилизацией люминофора полимерными мицеллами в смеси ДМСО - вода. Метод «тонких пленок» представляется наиболее привлекательным, поскольку позволил получить стабильные во времени водорастворимые формы BODIPY, которые при необходимости могут быть растворены в водных растворах различной природы. Недостатком метода является достаточно большой размер (от 100 нм и выше) полученных агрегатов BODIPY@Pl. Эффективность солюбилизации BODIPY зависела как от содержания полимера, так и от структуры молекул красителя и изменялась от 40 до 90%. Для каждого типа BODIPY ЛТ были подобраны оптимальные условия (способ солюбилизации, содержание красителя и полимера), которые позволили получить водорастворимые формы BODIPY@Pl с эффективными поглощением, флуоресценцией и генерацией синглетного кислорода. Проведен анализ темновой и фотоиндуцированной цитотоксичности BODIPY@Pl по отношению к клеткам HeLa in vitro.

«Исследование выполнено за счет гранта РНФ № 23-23-00206, https://rscf.ru/project/23-23-00206/».

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-56-56

ДИНАМИКА ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЛЮЦИГЕНИНА ПРИ СВЕРХМАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ ПО ДАННЫМ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Суворова О.В.[1], **Тытик Д.Л.**[1], **Кузьмин В.И.**[2], **Ревина А.А.**[1]

[1]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119991 Москва, Ленинский пр. 31
[2]Российский технологический университет (МИРЭА), 119454 Москва, просп. Вернадского 78
dtytik@yandex.ru

Проблема определения нижней границы концентрации активных люминесцентных красителей, когда они еще сохраняют свойства быть маркерами определенного класса веществ, чрезвычайно актуальна. Одним из таких красителей является люцигенин (*Lc*), который давно и успешно применяется в биологии и медицине, например, для определения присутствия в водном растворе ионов серебра.

Обсуждаются оптические свойства (люминесценция) водных растворов *Lc* при сверхмалых концентрациях (рис.1а). Исследовано шесть серий водных растворов *Lc*, по 50 образцов в каждой серии. Разбавление серий проводилось в разные дни по случайному графику по единой методике: исходный раствор *Lc* (C_{Lc} = 8,2 × 10^{-7} моль/л), остальные образцы получали последовательным разбавлением с коэффициентом разбавления 24. После каждого разбавления образцы перемешивались энергичным встряхиванием. Для первых трех образцов снижение интенсивности люминесценции *Lc* (рис.1а) соответствовало модели экспоненциальной функции (кратность разбавления для второго третьего растворов 24 и 24 × 24 = 24^2, соответственно). Несмотря на то, что по теоретической оценке уже на стадии 13-го разбавления можно ожидать полного исчезновения вещества, в области длин волн 480-505 нм (область полосы люминесценции *Lc*) в спектрах люминесценции сохраняется особое поведение «фона» (фоновое свечение). Это проявлено в том, что начиная с 4-го образца и вплоть до 50-го образца, отмечено постепенное практически линейное снижение интенсивности фонового свечения вплоть до уровня характерного для спектров контрольной воды (рис.1б). При этом взяты первые 7 членов ряда из рангового распределения значений интенсивности фонового свечения в спектрах каждого образца, чтобы исключить влияние «случайных больших отскоков» при вычислении коэффициента корреляции. Следует отметить, что коэффициенты корреляции для всех серий образцов водных растворов близки к значению $r \approx$ 0,9. Аналогичный анализ шести контрольных серий образцов «после разбавления чистой воды» не выявил корреляции между наибольшими значениями интенсивности фонового свечения в диапазоне длин волн 480-505 нм (характерными для *Lc*) и числом разбавлений исходного образца (рис.1в).

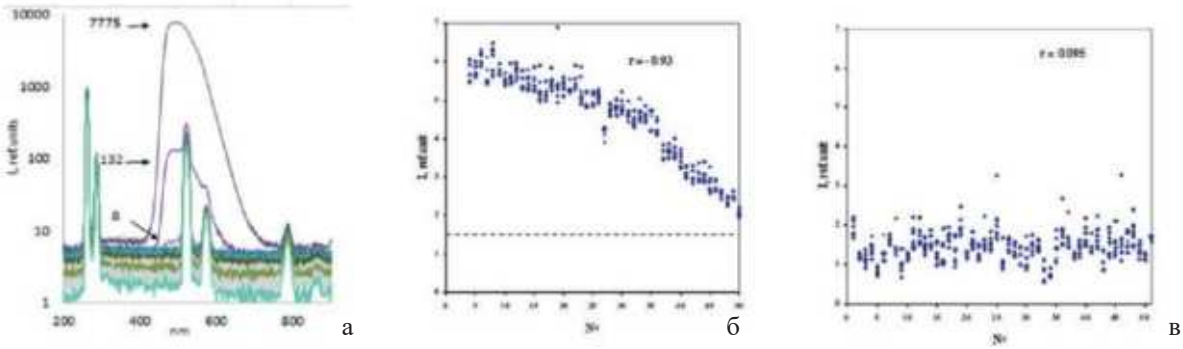


Рис.1. Спектры люминесценции (возбуждение λ=264 нм) шестой серии водных растворов последовательных разбавлений Lc (№№ 1-50), представленные в полулогарифмических координатах. Для первых трех образцов (исходный раствор Lc и образцы после разбавлений №№ 2-3) черными стрелками указаны значения максимума интенсивности люминесценции Lc (7775, 132 и 8 в относительных единицах, соответственно) – а. Первые семь членов ряда из ранговых распределений значений интенсивности фонового свечения (ось ординат) от номера образца (разбавления) №№ 4-50 (ось абсцисс), пунктиром обозначен уровень интенсивности фонового свечения контрольной воды – б. Ранговые распределения строились для значений интенсивности люминесценции, зарегистрированной в диапазоне длин волн 480-505 нм. То же для образца контрольной воды – в

Можно предположить, что в спектрах люминесценции линейное снижение интенсивности фонового свечения по мере разбавления раствора *Lc*, обусловлено, например, постепенным разрушением долгоживущих водных кластерных структур, сформировавшихся в процессе гидратации молекул *Lc* при его растворении.

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-57-57

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ И ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРОВ ВЫСОКОГО РАЗБАВЛЕНИЯ АНТИТЕЛ К ИНТЕРФЕРОНУ-ГАММА

Тытик Д.Л.[1], Суворова О.В.[1], Высоций В.В.[1], А.А.Ревина[1], Кузьмин В.И.[2], Парамонов А.А.[2], Верещагин Ф.В.[3], Вайнер Ю.Г.[3]

[1]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119991 Москва, Ленинский пр. 31
[2]Российский технологический университет (МИРЭА), 119454 Москва, просп. Вернадского 78
[3]Институт спектроскопии РАН, 108840 Москва, Троицк, ул.Физическая 5
dtytik@yandex.ru

Водные и водно-спиртовые растворы (В/ВС) биологически активных веществ успешно используются в биологии и медицине, однако проблема определения эффективной концентрации для конкретного применения окончательно не решена. Современные оптические приборы позволяют определить не только концентрации растворенных веществ (до величин примерно 1 нМ – люминесценция, дихроизм), но и зарегистрировать динамику оптических свойств растворов до высокой степени разбавления, а также возможное формирование долгоживущих рассеивающих центров (динамическое рассеяние света – ДРС) в процессе разбавления.

Обсуждены результаты исследования изменения оптических свойств В/ВС растворов антител к интерферону-гамма (АТ ИФНг). Исходные образцы В/ВС растворов (C_0 = 1 мкг/мл) использованы для приготовления 12-и образцов со стократным разбавлением (С1 – С12). Образцы перемешивались энергичным встряхиванием на каждом шаге разбавления. Для каждого разбавления регистрировались спектры люминесценции (СЛ) в 6 сериях (повторах). Экспериментально установлена неизвестная ранее закономерность сохранения положения полос в СЛ (возбуждение на длине волны λ = 228 нм), характерных для АТ ИФНг (рис.1а), вплоть до высокой степени разбавления растворов. Обнаружена люминесценция ВС растворов АТ ИФНг, отличающаяся по интенсивности люминесценции в сравнении с В растворами АТ ИФНг примерно в 10 раз и сохраняющаяся для образцов высоких разбавлений (рис.1б,в).

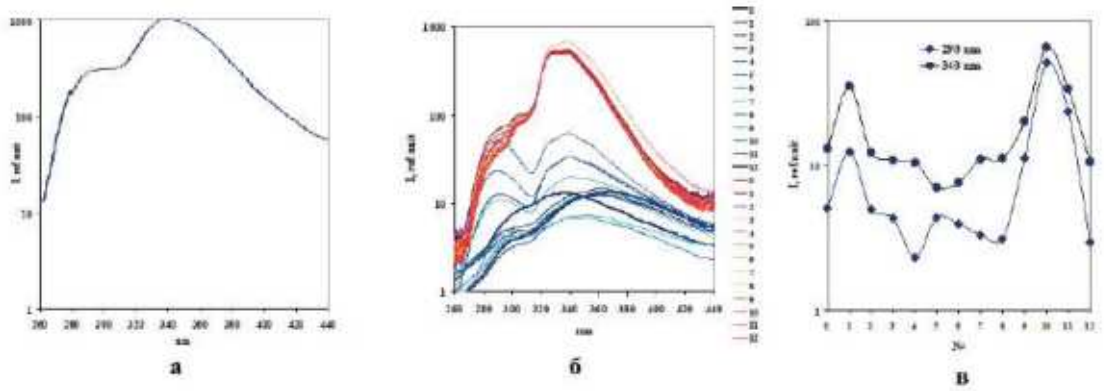


Рис.1. Спектр люминесценции в интервале длин волн 260 – 440 нм (возбуждение λ=220 нм) раствора АТ ИФНг (С0 = 2.5 мг/мл) в глициновом буфере (а). Спектры люминесценции в интервале длин волн 260 – 440 нм (возбуждение λ=228 нм) В/ВС растворов АТ ИФНг для разбавлений С1-С12 (серия 1), нижняя группа спектров (оттенки синего цвета) относится к водным растворам, верхняя (оттенки красного цвета) – к водно-спиртовым растворам (б). Максимумы интенсивности люминесценции на длинах волн 290 и 340 нм для водных растворов АТ ИФНг (серия 1) от номера разбавления (в). Все графики представлены в полулогарифмических координатах

Анализ спектров люминесценции В/ВС растворов АТ ИФНг привел к выводу об их соответствии модели Гомперца. Это позволило определить параметры релаксации для всех спектров и доказать отсутствие влияния вклада кварцевого стекла кюветы на форму спектров.

Обнаружен дихроизм В/ВС растворов АТ ИФНг в области длин волн λ = 250÷650 нм вплоть до высоких разбавлений. Метод ДРС использован для обнаружения дисперсной фазы в исследуемых растворах, который и показал ее наличие. Более стабильны по критерию среднеквадратичного отклонения оказались ВС растворы (среднечисловой диаметр частиц дисперсной фазы составил примерно 470 нм) по сравнению с В растворами АТ ИФНг (среднечисловой диаметр – примерно 250 нм).

 DOI: 10.24412/cl-35040-2023-58-58

МЕТОД АНАЛИЗА АСИММЕТРИЧНЫХ СПЕКТРОВ НА ОСНОВЕ МОДЕЛИ ИНФОРМАЦИОННОЙ ЭНТРОПИИ

Кузьмин В.И.[1], **Парамонов А.А.**[1], **Тытик Д.Л.**[2], **Суворова О.В.**[2]

[1]Российский технологический университет (МИРЭА), 119454 Москва, просп. Вернадского 78
[2]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119991 Москва, Ленинский просп. 31
vik271935@yandex.ru

Классические законы физики представлены асимметричными функциями (например, распределение Максвелла, закон излучения Панка). При этом закон излучения Планка – закон распределения энергии в спектре абсолютно чёрного тела в зависимости от абсолютной температуры [1]. Это распределение имеет максимум, связывающий длину волны излучения и абсолютную температуру (закон Вина), что позволяет, например, по температуре в центре диска Солнца (6050 К) определить длину волны, на которой энергия излучения максимальна $\lambda_{max} = b/T = 479$ нм (где $b = 2.898\times10^{-3}$ м·К – постоянная Вина) [2]. Этой длине волны соответствует также излучение, максимально проникающее через толщу воды озёр или открытого океана, что соответствует одному из «окон прозрачности» известных в физике. Следует отметить, что точное определение положения максимумов в спектрах необходимо при разработке управления процессами передачи сигналов.

Один из популярных способов анализа спектров, например, люминесценции использует метод разложения спектра на гауссианы, например [3], которые являются симметричными функциями. Это может приводить к потере важной информации, содержащейся в спектре. В тоже время в основу анализа спектров можно положить не энтропию *(S)*, определяемую в статистической физике как мера вероятности осуществления данного макроскопического состояния системы, а информационную энтропию *(H)*, определяемую как мера неопределенности сообщений и представимую асимметричной функцией $H = -p\,\mathrm{h}\,p$ [4]. Это соответствует правой части классической модели ограниченного роста $dp/dx = -kp\ln p$ широко представленной при моделировании не только физико-химических процессов, но и более общих процессов в природных системах. Нелинейные преобразования этого уравнения приводят его к эквивалентной форме вида $(1/p)(dp/dx) = Ae^{-kx}$ [5]. Левая часть уравнения представляет темп (относительный прирост), который экспоненциально убывает с ростом аргумента. Это модель процесса, приводящая к информационной энтропии *(H)*, которая пропорциональна скорости изменения состояния системы. Тогда для определения параметров спектра используется анаморфоза как нелинейное преобразование, приводящее к линейной зависимости в координатах x (абсцисса) и $\ln(\frac{1}{p}\frac{dp}{dx})$ – ордината. При этом параметр *k* определяет угол наклона линейной зависимости, а значение 1n*k* соответствует максимуму производной функции ограниченного роста.

Этот способ линеаризации исходных спектров позволяет представить их в кусочно-линейной форме, каждый линейный участок которой определяет положение соответствующей «полосы» со своим максимумом.

[1] Планк М. Избранные труды, М.: Наука, (1975)
[2] Аллен К.У. Астрофизические величины, М.: Мир, 80, (1977).
[3] Таланов А.С., Кортов С.В., Черепанов А.Н. и др. Способ анализа люминесценции. Описание изобретения к патенту. Заявка 2009112116/28, 02.04.2009.
[4] Шеннон К. Работы по теории информации и кибернетике. М.: ИИЛ, (1963).
[5] Дискретность и непрерывность в свойствах физико-химических систем / Под ред. В.И.Кузьмина и др., М.:Наука ФИЗМАТЛИТ, 1.1, (2014).

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-59-59

СВОЙСТВА СТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ РАЗЛИЧНОГО ФАЗОВОГО СОСТАВА

Чаусов Д.Н., Курилов А.Д., Кучеров Р.Н.

ФГБУН ФИЦ «Институт общей физики им. Прохорова Российской академии наук», 119991, Россия, Москва, ул. Вавилова, 38
d.chausov@yandex.ru

Процессы самоорганизации и формирования структур в органических системах представляют огромный интерес в медицине и биологии [1, 2]. При применении методов ориентационной организации молекул можно объяснить кристаллизацию гемоглобина в эритроцитах, которая приводит к инфаркту мозга и сердца, взаимодействие в молекулах гемоглобина-S, ответственные за болезнь «серповидная анемия», которой страдают миллионы людей и многие другие явления.

Представлено обобщение работ авторов по межмолекулярному взаимодействию и самоорганизации наноструктур в полимерных и жидкокристаллических (ЖК) средах. Теоретически и экспериментально рассматривается вопрос вклада ближнего ориентационного порядка в химические потенциалы компонентов в системе полимер – растворитель и поведение критических температур растворения, второго вириального коэффициента и коэффициента набухания [3]. Рассмотрены возможности контроля и настройки свойств жидкокристаллических композитов путём задания необходимой надструктуры из наночастиц.

Рассматривается модель, объясняющая экспериментальную зависимость азимутальной и полярной энергий сцепления мезогена с поверхностью от параметра порядка. Найдены зависимости полярной и азимутальной энергии сцепления молекулы мезогена с поверхностью от параметра порядка и от числа атомов в молекуле мезогена.

Обсуждается вопрос влияние наночастиц (НЧ) золота на диэлектрические, электрооптические и реологические параметры жидкокристаллической смеси, характеризующие быстродействие устройств на основе жидких кристаллов в широком интервале концентраций [4-6]. Установлено, что в полученных системах ЖК-НЧ наблюдаются структурные перестройки в области низких концентраций, приводящие к увеличению жёсткости жидкокристаллической матрицы к поперечному изгибу, уменьшению времён отклика и порогового напряжения перехода Фредерикса, а также росту анизотропии диэлектрической проницаемости и показателя преломления. Наблюдается специфичность воздействия сверхвысоких разведений (СВР) на ЖК-смесь. Температура фазового перехода образца ЖК (без НЧ) в присутствии СВР ЖК статистически значимо меняется на 0.5°C по сравнению с контролем, а образец ЖК с НЧ в присутствии СВР НЧ – на 0.7°C по сравнению с соответствующим контролем с НЧ.

Обсуждается вопрос влияние функциональных наночастиц углерода на диэлектрические свойства холестерического жидкого кристалла. При добавлении наноразмерных фрагментов шунгита наблюдается появление дисперсии компонент диэлектрической проницаемости с определённой пороговой концентрации, а также изменение фазовой диаграммы системы. Обнаружена дисперсия диэлектрической проницаемости, которая обусловлена появлением дополнительных релаксационных процессов и является существенно более протяжённой, чем наблюдаемая при процессах, хорошо описываемых классической теорией Дебая.

1. McManus, J. J., Charbonneau, P., Zaccarelli, E., & Asherie, N. (2016). The physics of protein self-assembly. Current opinion in colloid & interface science, 22, 73-79. 2. Zeng, R., Lv, C., Wang, C., & Zhao, G. (2021). Bionanomaterials based on protein self-assembly: Design and applications in biotechnology. Biotechnology Advances, 52, 107835. 3. Дадиванян А.К., Ноа О.В., Чаусов Д.Н., Игнатов Ю.А. Определение критических величин при образовании растворов полимеров // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2008. – Т. 50. – № 2. – с. 354-359. 4. Chausov, D. N., Kurilov, A. D., Kucherov, R. N., Simakin, A. V., & Gudkov, S. V. (2020). Electro-optical performance of nematic liquid crystals doped with gold nanoparticles. Journal of Physics: Condensed Matter, 32(39), 395102. 5. Chausov, D. N., Kurilov, A. D., Smirnova, A. I., Stolbov, D. N., Kucherov, R. N., Emelyanenko, A. V., ... & Usol'tseva, N. V. (2023). Mesomorphism, dielectric permittivity, and ionic conductivity of cholesterol tridecylate doped with few-layer graphite fragments. Journal of Molecular Liquids, 374, 121139. 6. Chausov, D. N., Kurilov, A. D., Kazak, A. V., Smirnova, A. I., Belyaev, V. V., Gevorkyan, E. V., & Usol'tseva, N. V. (2019). Conductivity and dielectric properties of cholesteryl tridecylate with nanosized fragments of fluorinated graphene. Journal of Molecular Liquids, 291, 111259.

 DOI: 10.24412/cl-35040-2023-60-60

ЗАВИСИМОСТЬ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ, СОСТАВЛЕННОЙ ИЗ НАСЫЩЕННОГО РАСТВОРА $LiCl + H_2O + 0{,}1M\ NaHCO_3$ ИЛИ Na_2CO_3, ОТ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ СМЕШИВАНИЯ КОМПОНЕНТОВ

Малыгин А.Г.

Институт биохимии им. А.Н.Баха РАН, 119071, Москва, Ленинский просп,33, стр.2
agmalygin@mail.ru

Жидкое состояние занимает промежуточное положение между упорядоченным кристаллическим и разупорядоченным газообразным состоянием вещества. В отличие от кристаллов жидкое состояние не имеет удовлетворительной структурной теории для объяснения протекающих в нем химических или биохимических процессов. Превращение кристалла в жидкость приводит к разрушению трансляционной симметрии и утрате кристаллической решеткой правильных кристаллографических форм. Отсюда следует, что структура жидкого состояния, с одной стороны, примыкает к структуре правильных кристаллографических форм, а с другой – к свойственному газам хаотическому состоянию структуры. Неизменность объема образующейся жидкости объясняют без учета строения сети связей между составляющими ее молекулами, ограничиваясь лишь применением такого интегрального параметра, как поверхностное натяжение. В то же время для разработки теории, учитывающей геометрию межмолекулярных связей в жидкостях, был бы очень полезен поиск новых эффектов, сопровождающих переход вещества из кристаллического состояния в жидкое. В настоящем докладе рассмотрен эффект сохранения жидкого состояния или образования кристаллической фазы в системе постоянного химического состава в зависимости от последовательности смешивания трех жидких компонентов в процессе приготовления системы.

При смешивании в пробирке компонентов в последовательности: 200 мкл насыщенного раствора LiCl + 1мл H_2O + 1мл раствора 0.1M $NaHCO_3$ и 0.1M Na_2CO_3 – осадок отсутствует.

При смешивании компонентов в последовательности: 200 мкл насыщенного раствора LiCl + 1мл раствора 0.1M $NaHCO_3$ и 0.1M Na_2CO_3 + 1мл H_2O - после добавления содового раствора выпадал интенсивный белый осадок, который при разбавлении водой сохранялся.

При смешивании компонентов в последовательности: 1мл раствора 0.1M $NaHCO_3$ и 0.1M Na_2HCO_3 + 1мл H_2O +200 мкл насыщенного раствора LiCl – выпадал слабый осадок.

При использовании вместо смеси 0.1M $NaHCO_3$ и 0.1M Na_2CO_3 индивидуальных растворов 0.1M $NaHCO_3$ или Na_2CO_3 получили те же результаты.

Сохранение всех систем более месяца при комнатной температуре не влияло на их состояние.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что приготовление системы с постоянным конечным составом при добавлении воды непосредственно к насыщенному раствору LiCl исключает кристаллизацию соединения, образующегося при взаимодействии LiCl с растворами, содержащими 0.1M $NaHCO_3$ или 0.1M Na_2CO_3. В то же время добавление воды к смеси насыщенного раствора LiCl с растворами этих соединений не препятствует образованию кристаллической фазы. То есть в первом и во втором случаях в системе одинакового состава образуются и взаимодействуют структуры с разными химическими свойствами.

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-61-61

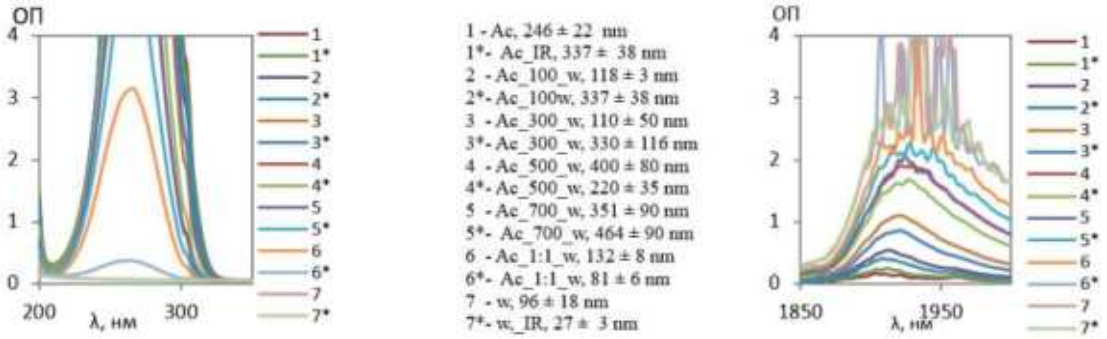
РЕЗУЛЬТАТЫ UV-NIR СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ И СПЕКТРОСКОПИИ ДИНАМИЧЕСКОГО СВЕТОРАССЕЯНИЯ ВОДЫ, АЦЕТОНА И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АЦЕТОНА

Ревина А.А., Высоцкий В.В., Кривенко Т.В., Кабанова В.А., Савельев В.В.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119991 Москва, Ленинский пр. 31
Alex_Revina@maul.ru

В настоящее время большое внимание исследователей уделяется синтезу наночастиц металлов методом лазерной абляции, как одному из перспективных способов с новыми возможностями управления свойствами и функциональной активностью синтезируемых наноразмерных частиц. Особенности и направления развития метода лазерной абляции с аналитическим обзором литературы приведены в статье [1]. На примере НЧ металлов, полученных разными методами синтеза в обратно мицеллярных растворах, включая лазерное воздействие, была показана важность вклада лазерного облучения, вызывающего изменения оптических и структурных свойств используемых растворителей – воды, ацетона и водных растворов ацетона.

Для изучения механизма первичных актов «зарождения» НЧ металлов при воздействии лазерного облучения и управления их свойствами в настоящей работе проведены экспериментальные исследования изменений оптических и структурных свойств – воды, ацетона и водных растворов ацетона. На Рис.1 представлены результаты UV-NIR спектрофотометрии и ДРС образцов, исходных и после 30 мин. лазерного облучения (ИК) при комнатной температуре.



а б в

Рис.1. Спектры ОП в UV-области: ацетона (Ac) и водных растворов (Ac+αW), исходных 1-7 и после ИК- облучения 30 мин 1 -7*(а). Размеры наноструктур (ДРС – измерения) в образцах (Ac + αW), исходных (1-7) и после облучения IR- облучения 30 мин 1*-7*(б); Спектры ОП в NIR-области: ацетона (Ac) и водных растворов (Ac+αW), исходных 1-7 и после ИК- облучения 30 мин 1* -7*(в). Кварцевые кюветы 0.5 мм. Измерения и облучение лазером проводились в аэробных условиях.*

Проведенные исследования подтвердили, что при изучении состояния, процессов в воде и водных растворах получена очень важная информация за счет регистрации спектров оптического поглощения в рамках полного диапазона спектра, включая ИК, и подтверждения результатов, полученных методом ДРС (Рис.1.б). В работе [2] показано, что регистрируемые в ИК области разрешённые полосы относятся к мультиразмерным образованиям в воде и в водных растворах ацетона. Важно, что клатратная структура воды и ацетона была представлена в работе [3], экспериментальной и теоретической основой которой были результаты радиационно - химических исследований этих растворителей.

1. Е. Шитова, Ф. Макаров, А. Перцев…Особенности и направления развития метода лазерной абляции для синтеза наночастиц. Аналитика, том 13, №1, стр. 48-54, (2023). 2. R. Tsenkova. Aquaphotomics: Water spectral Pattern Dynamics as Multidimentional Integrative Biomarker // Сб. Трудов 5-ой всерос. конф. «Физика водных растворов. 2022 г. ИОФРАН. 3. В. Шубин, С. Кабакчи. Теория и методы радиационной химии воды. Клатратные соединения. Изд-во «Наука». Москва, стр. 216.. (1969).

 DOI: 10.24412/cl-35040-2023-62-62

ФЕНОМЕН ПОГРАНИЧНОГО СЛОЯ ВОДЫ КАК ФАКТОР МОДИФИКАЦИИ СВОЙСТВ ФИЗИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Яхно Т., Яхно В.

Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики им. А.В. Гапонова-Грехова Российской академии наук. 603950, г. Нижний Новгород, БОКС-120, ул. Ульянова, 46.
yakhta13@gmail.com; yakhno@ipfran.ru

Понятие о пограничном слое воды было впервые сформулировано в 1904 году Л. Прандтлем [1]. Было показано, что реальные маловязкие жидкости частично прилипают к стенкам сосуда, образуя тонкий пограничный слой, где трение существенно, в отличие от жидкости вдали от стенок, где трением можно пренебречь. Этот факт дал мощный импульс развитию гидродинамики [2]. С другой стороны, в первой половине 20 века были проведены независимые исследования тонкой структуры воды вблизи стеклянных поверхностей. Было показано, что толщина этого слоя достигает сотен микрон. Были представлены доказательства существования новой водной фазы, в том числе по показателям преломления, дифракции рентгеновского и нейтронного излучения, вязкости, адгезии и наличию дальнего порядка в структурном упорядочении [3]. Необходимо также упомянуть о «воде-2» (поливоде), физико-химические свойства которой исследованы Б.В. Дерягиным и сотрудниками. Краткая история этих исследований изложена в нашей работе [4]. Важным этапом в развитии представлений о структуре и свойствах воды пристеночного слоя явилась книга Д. Поллака [5], где этому слою дано название «эксклюзивная зона (EZ)» на основании вытеснения из нее примесных частиц и большинства ионов. Известно также, что межфазная вода, присутствующая в песке, обусловливает пластичность и морозостойкость песчаной массы, что важно для строительных работ [5]. Особую важность пограничный (межфазный) слой имеет для биологических систем. В ряде модельных экспериментов показано, что механизм влияния анестетиков на живые организмы может осуществляться через уменьшение ширины пристеночного слоя [6]. В клетке чрезвычайно много интерфейсов, и в результате практически вся клеточная вода является межфазной [7,8]. Таким образом, характер или состояние этой воды может иметь решающее значение для функционирования клеток [7-10]. Проведены успешные попытки терапии различных заболеваний и увеличения продолжительности жизни животных с помощью межфазной воды [10]. Кроме внутриклеточной среды, важную роль в определении состояния воды играет внеклеточный матрикс, богатый гликопротеинами, протеогликанами и гиалуроновой кислотой [11]. Именно эти протяженные молекулы несут на своей поверхности большое количество связанной воды, способствующей регенерации тканей. Таким образом, в настоящее время имеются многочисленные данные, свидетельствующие об универсальности феномена межфазной воды и его важной роли для живой и неживой природы. По мнению авторов, эта междисциплинарная область заслуживает всестороннего внимания.

[1] L Prandtl L Über Flüssigkeitsbewegung bei sehr kleiner Reibung. Verhandl III, Intern. Math. Kongr. Heidelberg, Auch: Gesammelte Abhandlungen, 2, 484-491 (1904). [2] Г. Шлихтинг. Теория пограничного слоя. «Наука», М., 697 с. (1974). [3] J. Henniker. The depth of surface zone of a liquid. RMP, 21 2, 322-341. (1949). [4] T. Yakhno, V. Yakhno. Water as a Microdispersed System. Water “Activation” Mechanism. Water Phases at Room Conditions. WATER SPECIAL EDITION: Evidence of Water Structure, 22 p. DOI:10.14294/WATER.2021.S2 (2023) [5] G. Pollack. The Fourth Phase of Water Beyond Solid, Liquid, and Vapor. Ebner and Sons Publishers, Seattle, 359 c. (2013) [6] N. Kundacina, M, Shi G. Pollack. Effect of Local and General Anesthetics on Interfacial Water. PLoS ONE 11(4): e0152127. doi:10.1371/journal.pone.0152127 (2016) [7] G. Ling A physical theory of the living state: the association-induction hypothesis. New York: Blaisdell, 680 p. (1962) [8] G. Ling Physical Theory of the Living Cell. Unnoticed Revolution. "Nauka" (2008) http://www.bioparadigma.spb.ru/russianling/russianling.htm [9] С.Е. Постнов Роль воды пограничного слоя в живом организме. Биофизическая модель. Биомедицинская радиотехника. №12, С.52-56 (2008) [10] С. Постнов, М. Мезенцева, Р. Подченяева, Г. Данлыбаева, И. Сургучева, О. Гринкевич, О. Лопатина, О. Бакланова. Новые подходы в биомедицинской технологии на основе воды пограничного слоя. Биомедицинская радиотехника. №1, 3-15 (2009) [11] Н. Б. Ферапонтов, С. Н. Вдовина, А. Н. Гагарин, Н. Л. Струсовская, М. Г. Токмачев. Свойства воды в гелях гидрофильных полимеров. Конденсированные среды и межфазные границы, 13 2), 208—214 (2011).

МОДЕЛИРОВАНИЕ САМОСБОРКИ ВОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

Киров М.В., Гудковских С.В.

Институт криосферы Земли ТюмНЦ СО РАН, 625026, г. Тюмень, ул. Малыгина, 86

Понимание процессов самоорганизации и самосборки водных наноструктур имеет ключевое значение для фундаментальной науки и современных технологий, включая совершенствование протонпроводящих мембран для топливных элементов. Структура биологических систем, а также структура ионообменных мембран являются результатом самоорганизации растворителей с участием молекул воды. В данной работе представлены результаты исследования механизмов самоорганизации и самосборки водных наноструктур. Компьютерное моделирование выполнено на базе пакета межмолекулярного моделирования Tinker с применением потенциала Amoeba. Это один из наиболее точных неаддитивных межмолекулярных потенциалов для воды. Наряду с гибкостью молекул он учитывает поляризацию всех атомов. Полученные нами результаты расчетов свойств нанотрубок льда с различным направлением водородных связей показали высокую степень согласованности с результатами ab initio вычислений. Интересные особенности взаимодействия кубических кластеров воды были обнаружены в ходе изучения свойств слабосвязанных регулярных водных наноструктур. В ходе локальной структурной оптимизации четырехсекционной нанотрубки льда квадратного сечения, т. е. при монотонном снижении общей потенциальной энергии, повернулись два куба, образующие трубку. Конечная форма трубки при этом осталась прежней [1]. Это крайне необычное изменение структуры однозначно указало на очень сильное специфическое взаимодействие кубических кластеров.

Далее, в ходе моделирования, было установлено, что в качестве строительных блоков для самосборки конечных и протяженных систем лучше всего использовать кубические кластеры воды с симметрией D_{2d} и S_4 [2]. Эти почти изоэнергетические кластеры обладают целым рядом уникальных и весьма важных свойств. Во-первых, они сильно выделяются повышенной стабильностью из числа других кубических изомеров, а также и среди всех других октамеров воды. Поэтому в процессе объединения этих кластеров происходит именно самосборка без какой бы то ни было структурной реорганизации самих кластеров. Во-вторых, эти кластеры хорошо изучены и теоретически, и экспериментально. В-третьих, они имеют геометрическую форму, идеально соответствующую строительным блокам. В-четвертых, сильное специфическое взаимодействие между этими кластерами и простые правила состыковки (водородного связывания) определяют способность этих кластеров к самосборке высокоорганизованных структур, для которых наиболее явным структурным мотивом являются фрагменты квадратных нанотрубок льда. Объединение кубических кластеров воды может приводить к образованию уникальных квазидвумерных и трехмерных кристаллических систем. Сборка с помощью обычных нанокристаллов, как правило, приводит к режимам плотной упаковки. В этом случае редко наблюдаются высокоупорядоченные структуры. Напротив, кластеры со структурой атомной точности открывают возможность разработки контролируемой стратегии самосборки.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (Проект № 22-23-00092).

[1] S. V. Gudkovskikh and M. V. Kirov, Shape-shifters among water clusters, Structural Chemistry, 34, 1507-1515, 2023.
[2] S. V. Gudkovskikh and M. V. Kirov, Cubic water clusters as building blocks for self-assembly, Chemical Physics, 572 111947 (1-7) 2023.

 DOI: 10.24412/cl-35040-2023-64-64

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МОДИФИЦИРОВАННОГО ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА С МИКРОВОЛНОВЫМ НАГРЕВОМ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ И КОЛЛОИДНЫЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ UV-C СЦИНТИЛЛЯТОРОВ $LaPO_4:Pr^{3+}$

Шайдулин А.Т.[1,2], **Силаев Г.О.**[2], **Орловская Е.О.**[1], **Орловский Ю.В.**[1], **Вайнер Ю.Г.**[3]

[1]Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991 ГСП-1, г. Москва, ул. Вавилова, д.38
[2]Национальный исследовательский университет «ВШЭ», г. Москва, ул. Мясницкая, д.4
[3]Институт спектроскопии РАН, 108840, г.Москва, Троицк, ул. Физическая, д.5
shatarte@yandex.ru

Исследования водных коллоидных растворов люминесцентных диэлектрических наночастиц (НЧ), активированных редкоземельными ионами (РЗИ), и возможностей их использования для целей медицины являются актуальным направлением современной науки. В частности, высокий интерес к данному типу НЧ вызывается возможностью получения свечения люминесценции в широкой спектральной области от вакуумного ультрафиолета до инфракрасного диапазона, в зависимости от химического состава. Ряд НЧ, таких как фосфаты или бораты некоторых лантаноидов (La^{3+}, Lu^{3+}), легированных РЗИ (Ce^{3+}, Pr^{3+},Nd^{3+}), являются эффективными сцинтилляторами. Это делает перспективным применение таких материалов для целей лучевой терапии раковых опухолей в качестве локальных преобразователей высокоэнергетического лучевого возбуждения в другие источники терапевтического воздействия. Для медицинских использований необходим эффективный контроль свойств синтезируемых НЧ и коллоидных растворов: низкая дефектность и высокая физико-химическая стабильность получаемых НЧ, высокая степень дисперсности, наличие высокоэнергетической поверхности, препятствующей агрегации НЧ в дисперсном состоянии в жидких средах и др. параметров.

В докладе сообщается о результатах изучения влияния условий гидротермального синтеза с микроволновым нагревом на кристаллические, спектральные и коллоидные свойства синтезируемых UV-C наносцинтилляторов на основе моноклинного $LaPO_4:Pr^{3+}$. Исследования проводились с использованием рентгенофазового анализа и путем наблюдения спектров люминесценции изучаемых НЧ при возбуждении рентгеном. Морфология индивидуальных нанокристаллов была измерена при помощи просвечивающего электронного микроскопа с последующим анализом микрофотографий. Для определения диапазона коллоидной стабильности НЧ в водной среде с разным pH, был измерен их дзета потенциал. Визуализация коллоидных НЧ в сильно разбавленных водных растворах с разным pH производилась на уровне одиночных частиц с применением лазерного ультрамикроскопа, работающего в режиме регистрации сигналов упругого рассеяния света в схеме «светового листа». По анализу траекторий Броуновского движения НЧ, определялись значения гидродинамических радиусов. Анализ спектров люминесценции синтезируемых НЧ выявил сильную зависимость интенсивности люминесценции от условий синтеза. В частности, использование более низкого уровня pH, нестехиометрия избытка по анионам до 5, а также более низкая концентрация реагентов приводили к существенному возрастанию УФ-С люминесценции НЧ $LaPO_4$: Pr^{3+}. Эти параметры синтеза могут влиять на механизм роста НЧ, в результате чего изменяются их морфология и степень дефектности. Результатом использования в синтезе компонента винной кислоты оказалось то, что синтезируемые в этом случае кластеры НЧ обладают наименьшим распределением гидродинамических радиусов в среде с pH = 9, в то время как НЧ, полученные без добавления винной кислоты, быстро агрегируют и оседают из раствора.

Авторы выражают благодарность Батыгову С.Х. за измерение спектров рентгенолюминесценции, Уварову О.В. за получение ПЭМ микроизображений полученных НЧ, Исхаковой Л.Д. за проведение РФА, Махову В.Н. за помощь в анализе спектров люминесценции и постоянное внимание к работе. Исследования были поддержаны Российским научным фондом, грант № 22-22-00998.

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-65-65

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВОДНОГО РАСТВОРА ЛИГНОСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ В ПОРОВОМ ПРОСТРАНСТВЕ ЦЕМЕНТНОЙ C-S-H ФАЗЫ

Тарарушкин Е.В.

Международная лаборатория суперкомпьютерного атомистического моделирования и многомасштабного анализа НИУ ВШЭ, Россия, г. Москва, ул. Таллинская, д. 34
evgeny.tararushkin@yandex.ru

Лигносульфонат широко используется в промышленности в качестве анионных ПАВ, в том числе при производстве бетонных и железобетонных конструкций [1]. Применение лигносульфоната позволяет повысить текучесть бетонной смеси и соответственно снизить количество воды, что положительно сказывается на прочности затвердевшего бетона. Однако остается не выясненным вопрос поведения растворенного в воде лигносульфоната в поровом пространстве бетона, а также на поверхностях гидратированных фаз портландцемента.

В настоящей работе с помощью метода классической молекулярной динамики исследуются свойства водного раствора лигносульфоната натрия, который расположен в поровом пространстве сформированном из поверхностей одной из наиболее важных гидратированных цементных фаз – гидросиликата кальция (C-S-H). Идеальная структура тоберморита 11Å [2] выбрана в качестве модели C-S-H фазы с соотношением Ca/Si=0.83. Модель водного раствора с органическими молекулами состоит из молекул H_2O, молекул лигносульфоната ($C_{20}H_{24}O_{10}S_2$) и ионов Na^+. Целью моделирования являлось исследование свойств водного раствора при нормальных условиях, а также выявление центров адсорбции органических добавок на поверхности тоберморита 11Å. Кроме того, исследовалась возможная ассоциация молекул лигносульфоната.

В результате моделирования вычислены структурные и динамические свойства водного раствора с молекулами $C_{20}H_{24}O_{10}S_2$ в поре, сформированной из стенок тоберморита 11Å. Определены центры адсорбции на поверхности тоберморита 11Å и функциональные группы молекул лигносульфоната, через которые осуществляется их адсорбция. Выяснено, что ассоциация молекул $C_{20}H_{24}O_{10}S_2$ в водном растворе ограниченном поверхностями C-S-H фазы возможна.

Исследование осуществлено в рамках Программы фундаментальных исследований НИУ ВШЭ. Вычисления выполнены на суперкомпьютере «cHARISMa» НИУ ВШЭ [3].

[1] J. Ruwoldt, A critical review of the physicochemical properties of lignosulfonates: chemical structure and behavior in aqueous solution, at surfaces and interfaces, Surfaces, 3, 622-648, (2020).
[2] S. Hamid, The crystal structure of the 11 A natural tobermorite $Ca_{2.25}[Si_3O_{7.5}(OH)_{1.5}]\cdot 1H_2O$, Zeitschrift flir Kristallographie, 154, 189-198, (1981).
[3] P. Kostenetskiy, R. Chulkevich and V. Kozyrev, HPC Resources of the Higher School of Economics, Journal of Physics: Conference Series, 1740, 012050, (2021).

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-66-66

ИССЛЕДОВАНИЕ РОЛИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИ ОБРАБОТАННЫХ АНТИТЕЛ В ИЗМЕНЕНИИ РАДИОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛАКТОЗЫ

Черников Д.Ю., Минаков А.В.

Институт инженерной физики и радиоэлектроники Сибирского федерального университета, 660028, г. Красноярск, ул. академика Киренского, д.28.
dchernikov@sfu-kras.ru

В работе исследована способность водных растворов антител, прошедших технологическую обработку (а именно процедуру последовательных разбавлений с вибрационной обработкой), влиять на радиофизические свойства лактозы. Радиофизические свойства лактозы, предварительно насыщенной исследуемым образцом (технологически обработанный раствор антител), технологическим контролем (технологически обработанная вода), а так же интактного контроля (интактной лактозы, не подверженной насыщению) выполнены методами спектрального анализа отклика на внешнее воздействие в виде направленного монохроматического плоского электромагнитного поля малой мощности. Внешнее электромагнитное воздействие оказывалось посредством направленной рупорной антенны на исследуемый образец (или контроли), размещенный в чашке Петри на расстоянии порядка 1м. Анализ отклика осуществлялся за счет измерений плотности потока мощности переизлученного сигнала с помощью измерителя уровня электромагнитного излучения TES-92 [1], а также анализатора спектра реального времени RiGOL RSA 5000 [2]. В качестве источника электромагнитного излучения для воздействия на экспериментальный образец использовался высокостабильный генератор Keysight E8257D ser. PSG opt. 540 [3].

Измерительный эксперимент проводился в подземной безэховой камере с затуханием внешних источников электромагнитного излучения более 50 дБ в диапазоне 100 Гц – 5 ГГц. Измерения производились при температуре исследуемого образца 37 град. С. Оценка интенсивности переизлученного внешнего воздействия регистрировалась по показаниям прибора TES-92 в интервале 700 МГц – 2.5 ГГц за счет усреднения последовательности из 10 измерений для каждого типа, исследуемого экспериментального образца.

На спектральной кривой получен характерный резонансный максимум на частотах вблизи 900 МГц – 1100 МГц, а также ряд менее выраженных полос, которые формируются как свойствами самого исследуемого образца, так и конфигурацией оборудования измерительного стенда. Основные отличия технологически обработанных образцов зарегистрированы на частотах более 1500 МГц и представлены последовательностью резонансных пиков существенно меньшей интенсивности. Для исследования амплитудных свойств исследуемых образцов мощность генератора для наиболее характерных частот изменялась в интервале от -20 dBm до 15 dBm. Наиболее оптимальная мощность внешнего воздействия составила 0,1 dBm. Полученные результаты подтверждают влияние технологически обработанных водных растворов на изменение радиофизических свойств лактозы.

[1] TES Electrical Electronic Corp. URL: https://www.tes.com.tw/en/product_detail.asp?seq=300 (дата обращения: 29.09.2023)
[2] RiGOL Technologies, Inc. URL: https://www.rigolna.com/products/spectrum-analyzers/rsa5000/ (дата обращения: 29.09.2023)
[3] Keysight Technologies, URL: https://dipaul.ru/upload/iblock/5cb/5cb9d19aa667ec0f84142f3a059dee91.pdf (дата обращения: 29.09.2023)

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-67-67

СЕКЦИЯ: «ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ В ФАРМАЦИИ»

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ ПОСЛЕ ПРОИЗВЕДЁННОГО ТРИБОХИМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ В РАМКАХ ИХ РЕПОЗИЦИОНИРОВАНИЯ И МОДИФИЦИРОВАНИЯ

Успенская Е.В., Симутина А., Кузьмина Е.

ФГАОУ ВО "Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы";
117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 8
uspenskaya75@mail.ru

Введение. Внедрение новых лекарственных средств для клинического применения - сложный, длительный и дорогостоящий процесс. Следовательно, репозиционирование лекарственных веществ, как фактор изменение статуса бренда путем выявления их новых физико-химических свойств и биологической активности, приобретает все большее значение. Трибохимия (от греч. τριβοσ – трение) или механохимия входит в десятку великих открытий в области методов синтеза новых веществ в рамках «зеленой» химии. Производимый механический эффект преобразования энергии ударного механизма в контролируемый механический отклик и деформирования твердых тел, приводит к процессам нетепловых химических реакций.

На примере левофлоксацина полугидрата (Lvf·Hh) - лекарственного вещества группы фторхинолона впервые продемонстрированы эффекты высокоинтенсивного механического воздействия на порошок субстанции, проявляемые в виде изменения свойств водных растворов. Продемонстрирована позитивная зависимость деформирующего напряжения, аналогично типичному виду кривой Бочвара-Одинга с расчетом углового коэффициента прямого участка к оси OX (tgα=10 мин$^{-1}$) по аналогии с расчетом модуля Юнга (рисунок 1).

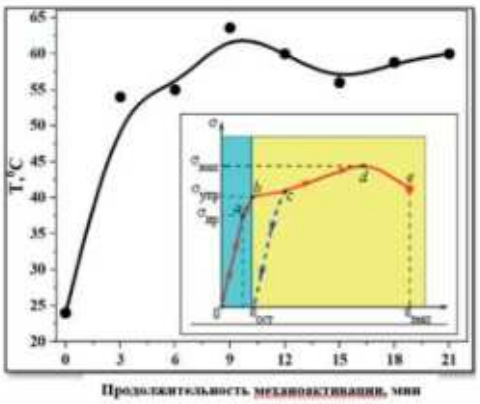


Рис. 1. Температурная кривая нагрева внутри чаши активатора.
На вставке – влияние плотности дислокаций на прочность материала (кривая Бочвара-Одинга).

С помощью лазерных методов анализа (SLS, DLS) образцов-выгрузок обнаружен феномен дисперсности водных растворов в области катастрофического размножения дислокаций и образованием многочисленных волн их плотности. Зависимости Z–среднего размера частиц, ζ-потенциала и индекса PDI представлены в виде скачкообразных, периодичных колебаний, аналогичных переходам дефектов и примесей вблизи ядра дислокации. Исследования кинетики растворения в воде методом лазерной дифракции привело к выводам о лимитирующей диффузионной стадии и ускорении растворения в условиях как линейной, так и пластической деформации. Значение кажущейся энергии активации Ea (кДж/моль) процесса гибели клеточного биосенсера, ускоряемого в температурном диапазоне от 296 до 302 K (Spirotox-метод), указывает на значительное (в 2,5 раза) уменьшение токсичности водного 9 мМ (1:3) раствора образца-выгрузки после произведенного механического воздействия в сравнении с исходной субстанцией Lvf·Hh.

Выводы. Лекарственная субстанция, претерпев трибохимическое воздействие, и изменив свои свойства, может открыть новые горизонты в применении, в частности в репозиционировании своих фармакокинетических и фармакодинамических свойств.

[1] E. Uspenskaya, A. Simutina, E. Kuzmina, et.al. Exploring the Effects of Cramped-Impact-Type Mechanical Action on Active Pharmaceutical Ingredient (Levofloxacin)—Prospects for Pharmaceutical Applications, Powders, 2, 464-483, (2023).

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-69-69

МИКРОФЛЮИДНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ НЕМАТИЧЕСКОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПАВ

Безруков А.Н., Осипова В.В., Галяметдинов Ю.Г.

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420075, г. Казань, ул. К. Маркса, 68
a.bezrukov.knrtu@yandex.ru

Микрофлюидные устройства с каналами шириной от нескольких десятков до сотен микрон являются удобными системами для получения водных дисперсий надмолекулярно-организованных сред, таких как жидкие кристаллы (ЖК) [1]. Возможность тонкого регулирования геометрии каналов микрожидкостных «чипов» и потоков водной и органической фаз позволяют генерировать частицы дисперсной фазы с возможностью дальнейшего распределения подобных частиц как в потоке водной среды, так и на стенках микроканала. Чувствительность оптических свойств ЖК-дисперсий к различным молекулярной агентам в водной фазе, лежит в основе создания сенсоров с интегрируемой ЖК-матрицей для задач молекулярной диагностики [2].

В настоящей работе представлены результаты исследований [3, 4], в которых анализируется процесс генерации дисперсной фазы на основе нематических жидких кристаллов МББА и ЖК-1282 в водной дисперсионной среде в микрофлюидных устройствах фокусировки потока. Рассматривается влияние добавок ПАВ и температуры на гидродинамические режимы генерации ЖК-дисперсий в микрофлюидном канале. Обсуждается воздействие данных факторов, а также средней скорости потока водной фазы на оптические свойства капель мезофазы, иммобилизованных на стенках микроканала.

Выявлены режимы устойчивой генерации капель ЖК-эмульсии в водной фазе. Показано, что при соотношении скоростей потоков органической и водной фаз UЖК/Uвод < 0,3 дисперсии ЖК формируются при концентрации ПАВ от 1 ммоль/л в широком диапазоне средней скорости потока в микроканале от 0.1 до 5 мм/с. С дальнейшим ростом соотношения UЖК/Uвод происходит постепенный переход к параллельным потокам ЖК и водной фаз в микроканале. Для мезофазы в подобных параллельных несмешивающихся средах выявлена зависимость ориентационных и оптических свойств от средней скорости потока.

Показано, что для капель мезофазы, иммобилизованных на стенках микроканала характерна гомеотропная ориентация молекул относительно границы раздела водной и органической фаз при концентрации ПАВ от 5 ммоль/л. При этом выявлена количественная корреляция между оптическим свойствами подобных дисперсий, концентрацией ПАВ и скоростью потока водной фазы при различных температурах.

Установленная зависимость ориентационного поведения дисперсий ЖК в водной среде микрофлюидного канала при различных добавках ПАВ, варьировании скорости потока и температуры открывает дополнительные возможности создания микротехнологических устройств с интегрированной ЖК-матрицей с применением в качестве сенсоров различных молекулярных агентов в водных растворах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ № 075-01508-23-00.

[1] Y. G. Kim, S. Park and S.-H. Kim, Designing photonic microparticles with droplet microfluidics, Chemical Communications, 58 (74), 10303-10328, (2022).
[2] L. Lin, W. Li, X. Wang, Y. Xie, Y. Li and Z. Wu, Functional Liquid Crystal Core/Hydrogel Shell Microcapsules for Monitoring Live Cells in a 3D Microenvironment, Analytical Chemistry, 95 (5), 2750-2756 (2023).
[3] A. Bezrukov and Y. Galyametdinov, Orientation Behavior of Nematic Liquid Crystals at Flow-Wall Interfaces in Microfluidic Channels, Coatings, 13 (1), (2023).
[4] A. Bezrukov and Y. Galyametdinov, Tuning Molecular Orientation Responses of Microfluidic Liquid Crystal Dispersions to Colloid and Polymer Flows, International Journal of Molecular Sciences, 24 (17), (2023).

 DOI: 10.24412/cl-35040-2023-70-70

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШЕНИЯ ДВУХ ЖИДКОСТЕЙ В ЗМЕЕВИКОВОМ ПРОТОЧНОМ МИКРОРЕАКТОРЕ

Лобасов А.С.[1,2], **Минаков А.В.**[1,2]

[1]*Сибирский федеральный университет, 660074, Российская Федерация, Красноярск, пр. Свободный, 79*
[2]*Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 1*
perpetuityrs@mail.ru

В данной работе с помощью методов вычислительной гидродинамики проведено численное исследование влияния расходов смешивающихся жидкостей на эффективность их смешения в микрочипе змеевикового типа. Канал смешения имеет 21 изгиб на 180° одного и того же внутреннего радиуса R = 1 мм. В поперечном сечении канал квадратный с длиной стороны 1,1 мм. Стенки канала гладкие, шероховатость отсутствует, на стенках реализуются условия прилипания. На входе в проточный микрореактор задавались следующие постоянные объёмные расходы смеси: 1 мл/мин, 5 мл/мин, 10 мл/мин, 15 мл/мин, 20 мл/мин. Для идентификации смешения использовалась концентрация красителя, выступающая в роли пассивного скаляра, никоим образом не влияющего на гидродинамику процесса. Коэффициент диффузии красителя в воде задавался постоянным и равным $2{,}63 \cdot 10^{-10}$ м^2/с. В первом случае начальное распределение задавалось следующим образом: в одной части площади входа (90% от площади) выполняется инициализация вещества с концентрацией 10%, в другой части площади слоя (10% от площади) – с концентрацией 90% (вариант 90/10). Во втором случае в одной части площади входа (80% от площади) выполняется инициализация вещества с концентрацией 20%, в другой части площади слоя (20% от площади) – с концентрацией 80% (вариант 80/20).

В результате численного моделирования были получены распределения полей скоростей, давлений и концентраций (пример для концентрации показан на рис. 1). Получены профили распределения числа Рейнольдса и числа Дина во всей трёхмерной области проточного микрореактора, определены зависимости эффективности смешения жидкостей, статического давления в микрореакторе и другие требующиеся величины и зависимости. Было обнаружено, что основной вклад в смешение вносят области изгибов микрореактора, где наблюдается наибольший локальный перепад давления и наиболее высокие значения чисел Рейнольдса и Дина. Таким образом, если уменьшить длину составляющих микрореактор микроканалов, можно уменьшить перепад давлений, не снижая эффективности смешения микрореактора, что приведёт к повышению его энергоэффективности. С ростом расхода жидкости требуется меньшее количество микроканалов для достижения постоянного режима смешения. Уменьшение их количества также приведёт к снижению перепада давлений, что ещё больше повысит энергоэффективность рассмотренного микрореактора. Можно сделать вывод, что рассмотренный микрореактор достаточно эффективен для смешения жидкостей. Помимо этого, было установлено влияние начального распределения концентраций жидкости на смешение и отсутствие этого влияния на гидродинамику процесса, а именно, при любом из вариантов расхода жидкости наиболее эффективным являлось условие, когда краситель подавался в канал по его правой стенке, а худшая эффективность смешения – при подаче красителя по верхней стенке (рис. 1).

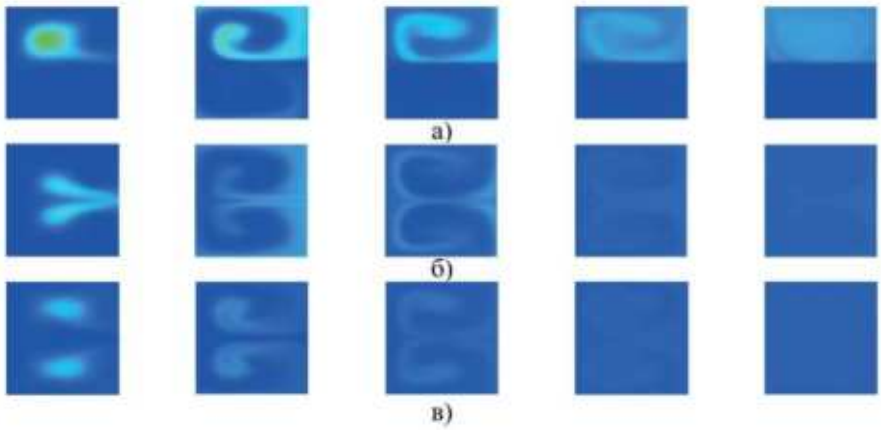


Рисунок 1 – Профили концентрации в поперечном сечении на выходе из микрореактора при расходах жидкости слева-направо: 1 мл/мин; 5 мл/мин; 10 мл/мин; 15 мл/мин; 20 мл/мин. Подача красителя в канал: а) по верхней стенке; б) по левой стенке; в) по правой стенке

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-71-71

СРАВНЕНИЕ МОДЕЛЕЙ ВОДЫ COSMO ПРИ КВАНТОВОМ КВАЗИДОКИНГЕ

Сулимов В.Б., **Кутов Д.**, **Сулимов А.**

Научно-исследовательский вычислительный центр МГУ имени М. В. Ломоносова, 119234 Ленинские Горы ул., д.1, стр.4, Москва, Российская Федерация
ООО «Димонта», 117186 Нагорная ул., д.15, к.8, этаж 1, помещение I, офис 84, Москва, Российская Федерация
v.sulimov@srcc.msu.ru

Показана важная роль воды при квантовом квазидокинге, представляющем собой двухэтапный докинг: позиционирование лиганда в белке-мишени и расчет энтальпии связывания белок-лиганд. При квантовом квазидокинге сначала с помощью классического силового поля находится широкий спектр уникальных низкоэнергетических минимумов системы белок-лиганда. Затем энергии всех этих минимумов пересчитываются с помощью современного квантово-химического полуэмпирического метода, и определяется глобальный энергетический минимум. Решение задачи квантового квазидокинга представляет собой положение лиганда в белке, соответствующее найденному глобальному минимуму энергии, вычисленной квантово-химическим методом. Успешность докинга определяется величиной среднеквадратичного отклонения атомов лиганда друг от друга в двух положениях: в положение лиганда в белке, соответствующее найденному глобальному минимуму энергии, и в закристаллизованном положении этого лиганда с белком, определенным экспериментально. Малость этого отклонения, скажем меньше 2 Å, указывает на успешность докинга – высокую точность позиционирования лиганда при квантовом квазидокинге. Показана важная роль учета воды в континуальной модели COSMO для достижения высокой точности позиционирования при докинге. Квантовый квазидокинг выполнен для 25 тестовых комплексов белок-лиганд из Protein Data Bank. Для комплексов, для которых квазидокинг оказался успешным, вычислена энтальпия связывания белок-лиганд при учете подвижности ближайших к лиганду атомов белка, и проведено сравнение вычисленных значений с экспериментально измеренными энтальпиями связывания. Квазидокинг выполнен для двух существующих вариантов модели растворителя COSMO и COSMO2 и двух квантово-химических методов PM7 и PM6-D3H4X. Показано, что комбинация PM7/COSMO дает не только более высокую точность позиционирования лиганда в белке, но и более высокую корреляцию вычисленных значений энтальпии связывания белок-лиганд с экспериментальными значениями. Полученные результаты указывают путь реализации квантового докинга, в котором глобальный минимум энергии системы белок-лиганд, вычисленной квантово-химическим методом, будет сразу находиться в результате процедуры глобальной оптимизации.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №21-71-20031).

 DOI: 10.24412/cl-35040-2023-72-72

ДЕЙТЕРИЙ В ВОДЕ КАК РЕГУЛЯТОР КЛЕТОЧНОГО РОСТА

Зубарев Р.

Лаборатория Химии, Кафедра Медицинской Биохимии и Биофизики,
Каролинский Институт, Стокгольм, Швеция
roman.zubarev@ki.se

Дейтерий, стабильный тяжелый изотоп водорода, присутствует в природной воде в концентрации 15-17 mM (130-150 ppm), т. е. более высокой, чем многие метаболиты и ионы. Биологическая роль дейтерия начала изучаться вскоре после его открытия в 1932 году [1], и к 1940 г. на эту тему было опубликовано более 200 научных работ. Были сделаны многочисленные открытия, однако некоторые впоследствии не подтвердились.

После перерыва, связанного со Второй мировой войной и режимом секретности вокруг ядерного проекта, в котором дейтерий играл немаловажную роль, публикации возобновились в 1960х годах. Особую группу составляли работы, в которых концентрация дейтерия превосходила природную не более чем в несколько раз. Обнаруженные биологические и биохимические эффекты были зачастую намного значительнее, чем ожидалось.

Так, В.И. Лобышев с коллегами нашли в 1970х гг., что в воде с 2-3 кратным превышением уровня дейтерия по сравнению с природным, некая репрезентативная биохимической реакция ускорилась на 50% [2].

В начале 1990х Г. Шомлай с коллегами подтвердили известное с 1930х годов увеличение скорости роста клеток при повышении концентрации дейтерия, и нашли замедление роста с понижением этой концентрации ниже природной [3]. Ни одна из существующих теорий не могла, однако, объяснить такие эффекты. С появлением в 2009 г. гипотезы изотопного резонанса [4,5] стало возможно предсказать эти и другие явления.

Но на молекулярном уровне роль дейтерия как регулятора клеточного роста стала понятна только недавно: регулировка роста происходит за счет изменения окислительно-восстановительного баланса в митохондриях, протонные насосы которых весьма избирательны по отношению к дейтерию [6,7].

[1] Barnes, T.C. A possible physiological effect of the heavy isotope of H in water. J Am Chem Soc 55, 4332–4333 (1933).
[2] Lobyshev, V.I., Tverdislov, V.A., Vogel, J., Iakovenko, L.V. Activation of Na,K-ATPase by small concentrations of D2O, inhibition by high concentrations. Biofizika 23, 390–391 (1978).
[3] Somlyai, G., Jancsó, G., Jákli, G., Vass, K., Barna, B., Lakics, V., Gaál, T. Naturally occurring deuterium is essential for the nomal growth rate of cells. FEBS Lett 317, 1–4 (1993).
[4] Zubarev, R.A., Artemenko, K.A., Zubarev, A.R., Mayrhofer, C., Yang, H., Fung, Y.M.E. Early life relict feature in peptide mass distribution. Cent Eur J Biol 5, 190–196 (2010).
[5] Xie, X., Zubarev, R.A. Isotopic Resonance Hypothesis: Experimental Verification by Escherichia coli Growth Measurements. Sci Rep 5, 09215 (2015).
[6] Zhang, X., Gaetani, M., Chernobrovkin, A., Zubarev, R.A. Anticancer effect of deuterium depleted water - redox disbalance leads to oxidative stress, Mol. Cell. Proteomics 18, 2373-2387 (2019).
[7] Zhang, X., Wang, J., Zubarev, R. A. Slight deuterium enrichment in water acts as an antioxidant: is deuterium a cell growth regulator? Mol & Cell Proteomics 19, 1790-1804 (2020).

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-73-73

ВЛИЯНИЕ ВИБРАЦИОННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АНТИТЕЛ

Степанов Г.О.

ООО «НПФ «МАТЕРИА МЕДИКА ХОЛДИНГ»;
Департамент Научных исследований и разработок
Почтовый адрес: Россия, Москва 129272, Трифоновская 47 стр.1
StepanovGO@materiamedica.ru

В ряде работ показано, что вибрационная обработка растворов в ходе процесса многократного разбавления меняет их физико-химических свойства и биологическую активность, а получаемые многократно-разбавленные растворы (МР) приобретают так называемое модифицирующее действие на исходное вещество и/или его комплементарную мишень [1]. В частности, при исследовании модифицирующего действия МР образцов показано изменение диэлектрической проницаемости растворов [2–4] УЭП, способности к поглощению в ТГц диапазоне [5] и излучению в радиодиапазоне [6]. Физико-химические свойства и биологическая активность МР образцов сопряжены между собой и нелинейно зависят (обычно полимодально) от числа проведенных разведений, сопровождаемых вибрационной обработкой [2,7]. Показано влияние МР антител к интерферону гамма на конформацию интерферона через воздействие на его гидратную оболочку[8,9]. Также сообщалось о влиянии МР растворов на среду и молекулу-мишень расположенных рядом [10,11]. В настоящее время актуальным вопросом является определение наличия соответствия между способностью МР антител к излучению в радиодиапазоне и их биологической активностью.

Для решения данного вопроса было проведено исследование с применением методов радиометрии в ГГц области МР образцов и оценка выработки активных форм кислорода нейтрофилами (после их дистантной инкубации с МР образцами) методом хемилюминесценции. Был исследован образец, содержащий МР антител к интерферону-гамма, а в качестве контролей – образец, содержащий МР раствор воды, и образец интактной воды/лактозы.

Измерения проводились на расстояниях между детектором и образцом от 0,5 до 3 см. Показано, что уменьшение плотности потока мощности излучения МР образцов антител к интерферону гамма описывается квадратичной зависимостью от расстояния между детектором и измеряемым образцом с коэффициентом детерминации 0,9998 (Рис. 1). Отличия между образами, содержащими МР антител, и контрольными образцами остаются статистически значимыми при измерениях на расстоянии до 1 см. При этом при измерении на расстоянии 0,5 см плотность потока мощности образцов, содержащих МР антител, примерно на 250% больше по отношению к контролям. Было логично предположить, что с излучением МР-образцов в радиодиапазоне может быть связана их биологическая активность. И действительно, была обнаружена схожая зависимость интенсивности хемилюминесценции нейтрофилов (обусловленной выработкой ими активных форм кислорода) от расстояния между кюветой с нейтрофилами и кюветой с МР антител к интерферону гамма (или контролями) (Рис. 2).

Таким образом, показано, что приготовлении МР по технологии, сопровождаемой вибрационным воздействием, получаемые МР антител к интерферону гамма обладают способностью к излучению в радиодиапазоне и дистантному влиянию на активность суспензии нейтрофилов. Это подтверждает, что биологическая активность МР зависят не от содержания в них растворенного вещества, а от изменения физических свойств в ходе вибрационного воздействия.

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-74-74

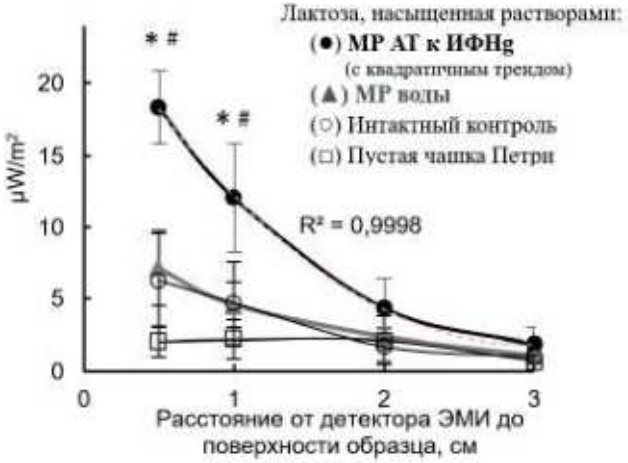


Рис. 1 Плотность потока мощности ЭМИ (50МГц-3,5ГГц) образцов лактозы, насыщенной образцами МР антител к интерферону гамма, на разных расстояниях. Результаты представлены в формате: Среднее ± Стандартное отклонение. Аппроксимация кривой с результатами измерений образцов лактозы насыщенный образцами МР антител к интерферону гамма выполнена квадратичным трендом.
p < 0,05 – при сравнении с образцами интактной лактозы (*) или лактозы, насыщенной МР воды (#)

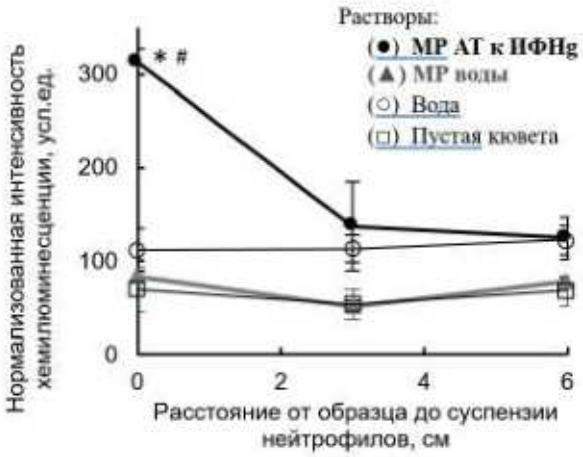


Рис. 2 Нормализированная интенсивность хемилюминесценции суспензии нейтрофилов после часовой инкубации кюветы с клетками на разных расстояниях от кюветы с образцами МР антител к интерферону гамма.
Результаты представлены в формате: Среднее ± Стандартное отклонение. За 100% принята максимальная интенсивность хемилюминисценции интактной культуры нейтрофилов в системе с люминолом и активатором fMLF.
p < 0,05 – при сравнении с водой (*) или МР воды (#)

[1] O. Epstein, The Supramolecular Matrix Concept, Symmetry. 15 (2023) 1914. https://doi.org/10.3390/sym15101914.
[2] I.S. Ryzhkina, L.I. Murtazina, Yu.V. Kiseleva, A.I. Konovalov, Self-organization and physicochemical properties of aqueous solutions of the antibodies to interferon gamma at ultrahigh dilution, Doklady Physical Chemistry. 462 (2015) 110–114. https://doi.org/10.1134/S0012501615050048.
[3] V.I. Lobyshev, Water as a sensor of weak impacts on biological systems, Biophys Rev. (2023). https://doi.org/10.1007/s12551-023-01120-2.
[4] В. А. Скуратов, Оценка изменений гидратации растворов интерферона гамма при помощи коаксиального пробника, (2021). https://doi.org/10.24412/CL-35040-2021-82-82.
[5] N. Penkov, E. Fesenko, Development of Terahertz Time-Domain Spectroscopy for Properties Analysis of Highly Diluted Antibodies, Applied Sciences. 10 (2020) 7736. https://doi.org/10.3390/app10217736.
[6] A.V. Syroeshkin, G.V. Petrov, V.V. Taranov, T.V. Pleteneva, A.M. Koldina, I.A. Gaydashev, E.S. Kolyabina, D.A. Galkina, E.V. Sorokina, E.V. Uspenskaya, Radiothermal Emission of Nanoparticles with a Complex Shape as a Tool for the Quality Control of Pharmaceuticals Containing Biologically Active Nanoparticles, Pharmaceutics. 15 (2023) 966.
[7] Е. Бурлакова, А. Конрадов, Е. Мальцева, Действие сверхмалых доз биологически активных веществ и низкоинтенсивных физических факторов, Химическая Физика. 22 (2003) 21–40.
[8] S.A. Tarasov, E.A. Gorbunov, E.S. Don, A.G. Emelyanova, A.L. Kovalchuk, N. Yanamala, A.S.S. Schleker, J. Klein-Seetharaman, R. Groenestein, J.-P. Tafani, P. Van Der Meide, O.I. Epstein, Insights into the Mechanism of Action of Highly Diluted Biologics, The Journal of Immunology. 205 (2020) 1345–1354. https://doi.org/10.4049/jimmunol.2000098.
[9] K.N. Woods, Modeling of protein hydration dynamics is supported by THz spectroscopy of highly diluted solutions, Front. Chem. 11 (2023) 1131935. https://doi.org/10.3389/fchem.2023.1131935.
[10] N. Penkov, Antibodies Processed Using High Dilution Technology Distantly Change Structural Properties of IFNγ Aqueous Solution, Pharmaceutics. 13 (2021) 1864. https://doi.org/10.3390/pharmaceutics13111864.
[11] V.V. Novikov, E.V. Yablokova, Interaction between Highly Diluted Samples, Protein Solutions and Water in a Controlled Magnetic Field, Applied Sciences. 12 (2022) 5185.

ОСОБЕННОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Офицеров Е.Н.[1], **Дудкин И.**[1], **Крыщенко Ю.**[1], **Хазиев Р.**[2], **Курдюков А.**[2]

[1]Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
Факультет химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов, Москва, Россия
[2]Казанский государственный медицинский университет, Казань, Россия
ofitser@mail.ru

Свойства органических соединений в соответствии с теорией химического строения органических соединений А.М. Бутлерова (ТХСОС) определяются их структурой, при этом их растворы считаются истинными и во всех работах по кинетике в итоговом уравнении скорости реакции концентрация биологически активных соединений (БАВ) входит, как правило, в первой степени: ***dC/dt = k[БАВ][реагент]*** или для ферментативных реакций по Михаэлис-Ментен $dC/dt = V_m[БАВ]/([БАВ] + K_M)$.

Однако, нами обнаружено, что ряд БАВ на самом деле в водном растворе образуют за счет самоассоциации наночастицы размером от 10 до 100 нм. Размеры наночастиц определяются концентрацийе вещества в растворе. К таким БАВ относятся флавоноиды (кверцетин (КВ) и дигидрокверцетин (ДКВ), рутин, диосмин и др.), и даже аскорбиновая кислота (АК), химические и биологические свойства которой, как считается, достаточно хорошо исследованы.

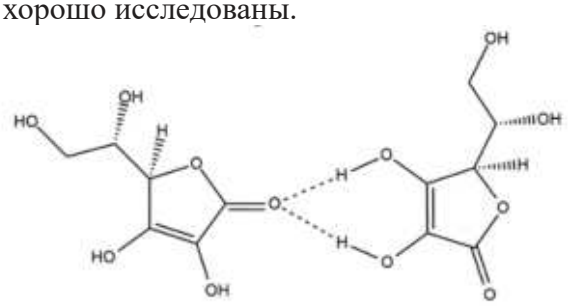


Рис. 1. Димер аскорбиновой кислоты, как элементарное звено наночастицы

Именно образованием наночастиц и последующей их агрегацией с образованием осадков объясняется плохая растворимость флавоноидов и веществ других классов, имеющих определённые функциональные группы, в воде, а достижимую концентрацию можно трактовать как критическую концентрацию существования наночастиц в растворе.

Образование наночастиц объясняет низкую растворимость этих соединений в воде, не смотря на наличие большого количества ОН-групп в агликоне или гликозилирование, воспринимаемое как фактор повышения растворимости.

Нами установлены структурные элементы, обеспечивающие наноагрегирование: наличие вицинальных диольных фрагментов (пирокатехин или экваториальные ОН-группы в сахарах) и карбонильные группы, способные занять положение, способствующее образованию водородных связей.

Можно констатировать, что все кинетические результаты, полученные для таких соединений, в частности, константы окисления аскорбиновой кислоты, относятся не к исходным молекулам как кинетически независимым частицам, а к наноассоциатам, и должны учитывать константу диссоциации: nmБАВ === $nБАВ_m$.

Образование наноассоциатов подтверждает так же образование конуса Тиндаля и лазерная динамическая корреляционная спектроскопия. Структура ассоциатов подтверждена методами квантовой химии и спектроскопии.

Авторы признательны проф. М.Ю. Королевой и её сотрудникам за помощь в выполнении данной работы.

 DOI: 10.24412/cl-35040-2023-76-76

THE IMPACT OF DEUTERIUM CONTENT IN WATER ON CELL CYCLE REGULATION AND GENE EXPRESSION–THE EFFECT OF DEUTERIUM DEPLETION ON THE SURVIVAL AND RECURRENCE OF CANCER PATIENTS

Somlyai G.

HYD LLC for Cancer Research and Drug Development, HYD Pharma Inc. Villányi út 97. Budapest, 1118 Hungary

The pH shift of cytoplasm to alkaline after mitogen stimulation was considered already in the early 80's as a key step before cell division commences. Today, to create inhibitors of Na^+/H^+ exchanger (NHE), the predominant membrane transporter to regulate intracellular pH, is one of the most promising strategies to develop anticancer drugs. This concept is strongly supported by the fact that reversed pH gradient in cancer cells, the highly acidic extracellular pH are hallmarks of all malignancies. The data also suggest that NHE is sensitive to deuterium concentration, as recovery of intracellular pH after acidification was modified by altering deuterium level of the medium. In in vitro experiments, deuterium-depleted media (30-100 ppm D) inhibited but D-enriched media (300-600 ppm) stimulated growth rate of different cancer cell lines. To reveal the effect of D on the genes having important role in the cell cycle, expression of 237 cancer-related and 537 kinase genes was investigated by NanoString technology.

Gene expression in A549 lung cancer cells in media containing 40, 80, and 300 ppm D was compared to cells growing in media containing 150 ppm D. Interestingly, only 6 cancer-related and 1 kinase genes showed inhibition higher than 30%, while the expression of 123 cancer-related and 134 kinase genes was stimulated over 30%, respectively. An in vivo mice study revealed that deuterium-depleted water (DDW) inhibited the expression of genes having key role in tumor development after carcinogen exposure and on the long-term DDW inhibited tumor development. A retrospective analysis of human data confirmed that integration of deuterium depletion into conventional therapy drastically reduced the relapse rate, as out of 204 cancer patients, who started consuming DDW in remission, only 13 patients were lost during the 1,024 years of the cumulative follow-up time.

We suggest that the highly activated NHE discriminates between hydrogen and deuterium and prefers to transport the lighter isotope elevating the intracellular D/H ratio, which is the key regulator of metabolism and gene expression, as the consequence of the highly acidic extracellular pH. Properly working mitochondria produce deuterium-depleted metabolic water and are able to control cell growth by reducing the D/H ratio, but mitochondria in cancer cells are dysfunctional. Application of DDW can inhibit the growth of cancer cells, as the replacement of normal water with DDW will substitute for the function of damaged mitochondria.

[1] Beáta Zs. Kovács, László G. Puskás, Lajos I. Nagy, András Papp, Zoltán Gyöngyi, István Fórizs, György Czuppon, Ildikó Somlyai, and Gábor Somlyai (2022). Blocking the Increase of Intracellular Deuterium Concentration Prevents the Expression of Cancer-Related Genes, Tumor Development, and Tumor Recurrence in Cancer Patients. Cancer Control 29:1–11.

[2] Gábor Somlyai, Lajos I. Nagy, László G. Puskás, András Papp, Beáta Z. Kovács, István Fórizs, György Czuppon and Ildikó Somlyai (2023). Deuterium Content of the Organic Compounds in Food Has an Impact on Tumor Growth in Mice. Current Issues in Molecular Biology 45:66–77.

[3] Natalia V. Yaglova, Sergey S. Obernikhin, Valentin V. Yaglov, Svetlana V. Nazimova (2019) Time-dependent effect of deuterium depletion on tumor growth and metastasis. Russian Open Medical Journal. 9(2):1-4.

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-77-77

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ВОДЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ

Левицкая О.В., Сыроешкин А., Плетенёва Т., Успенская Е., Оготоева Д.

Кафедра фармацевтической и токсикологической химии, Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы, 117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6. Россия.
levitskayavolha@gmail.com

Вода является основной средой протекания реакций, в том числе биохимических, а также универсальным растворителем для изготовления жидких лекарственных форм. Надлежащее качество воды обеспечивает безопасность и высокую биодоступность лекарственных средств. Физические, химические и биологические свойства воды сильно зависят от ее изотопного состава [1]. Однако лишь в редких случаях в фармакопеях встречаются статьи о водах различного изотопного состава [2].

Биологические объекты разного уровня организации (от молекулярного и клеточного уровня до человеческого организма) оказались высокочувствительными к соотношению D/H воды. Обедненная дейтерием вода (0,5 мМ HDO, DDW) по сравнению с водой природного изотопного состава (16 мМ HDO) может изменять скорость и переключать метаболические пути широкого спектра физиологических процессов [3]. Биологическая активность (Spirotox-test) фармацевтических субстанций и вспомогательных веществ, как по отдельности, так и при комбинированной воздействии, в DDW в ряде случаев на порядки отличается от воды с естественным содержанием дейтерия.

Образование стабилизированных дейтерием гетерогенных водных кластеров в таких многокомпонентных галеновых лекарственных препаратах, как настойки, обеспечивает их высокую биологическую активность и стабильность. Водные разведения настоек календулы, эвкалипта и валерианы характеризуются наличием устойчивой полосы на размерных спектрах в нанодиапазоне. Стабильные наночастицы в водных растворах могут играть роль переносчиков биологически активных компонентов в клетку, например, путем пиноцитоза. Спиртовые разведения демонстрируют полидисперсность, включая частицы микронного диапазона.

Таким образом, изотопный состав воды резко меняет химические и биологические свойства жидких лекарственных форм и биологических жидкостей. Влияние изотопного состава воды на скорость высвобождения фармацевтических субстанций, их проникновение через клеточную мембрану и биотрансформацию указывает на необходимость дальнейших исследований в этом направлении.

[1] A.V. Syroeshkin, T.V. Pleteneva, E.V. Uspenskaya, O.V. Levitskaya, I.V. Tarabrina, S.N. Novikova, I.A. Zlatskiy, deuterium as a tool for changing the properties of pharmaceutical substances/ Int J Appl Pharm, Vol 13, Issue 4, 2021, 65-73
[2] European Pharmacopoeia, 11th Edition 2023 – Supplement 11.2. EDQM Council of Europe, 2023. [Internet]. Available from: https://online.uspnf.com/uspnf
[3] I. Zlatskiy, T. Pleteneva, A. Skripnikov, T. Grebennikova, T. Maksimova, N. Antipova, O. Levitskaya, M. Makarova, I. Selivanenko, A. Syroeshkin Dependence of Biocatalysis on D/H Ratio: Possible Fundamental Differences for High-Level Biological Taxons, Molecules, 25, 4173 (2020).

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-78-78

МИЦЕЛЛЯРНЫЕ ВОДНЫЕ СИСТЕМЫ КАК НАНОКОНТЕЙНЕРЫ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ И ЭФФЕКТИВНЫЕ СРЕДЫ ДЛЯ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Бакеева Р.Ф, Гармонов С.

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
ул. Карла Маркса, 68, Казань, 420015
E-mail: gurf71@mail.ru

Интерес к созданию систем доставки лекарственных средств к биомишеням, где наноконтейнерами служат мицеллы, вызван простотой их формирования за счет самосборки при определенных концентрациях и температурах. Движущей силой в этом случае является процесс солюбилизации как полярных, так и неполярных лекарственных веществ за счет их локализации либо в области головных групп, либо в области углеводородных радикалов. Однако существует возможность разрушения мицеллярных наноконтейнеров в присутствии некоторых веществ, и требуются дополнительные исследования по улучшению стабильности. Такая же задача возникает при проведении фармацевтического анализа в мицеллярных матрицах.

При проведении фармацевтического анализа широко используется спектрофотометрия, что обусловлено ее проработанной методической базой, доступностью аппаратуры и универсальностью по отношению ко многим объектам фармации. Однако эти определения в случае производных ароматических аминов часто ограничиваются проблемой избирательности и чувствительности анализа, что приводит к необходимости применения селективных реагентов, как правило, в органической или смешанной среде. Все это значительно усложняет процедуру анализа, требует обеспечения устойчивости спектрохимических реагентов, образующихся производных, повышает стоимость и опасность анализа за счет использования токсичных органических растворителей. Один из возможных путей решения этой проблемы – использование в фармацевтическом анализе организованных сред, в частности, содержащих мицеллярные системы. При этом в мицеллах поверхностно-активных веществ (ПАВ) происходит увеличение растворимости гидрофобных и гидрофильных реагентов, повышение агрегативной устойчивости фотометрируемых систем, изменение скорости реакций реагентов с лекарственными веществами, причем чаще всего на практике имеет место совокупность этих эффектов и существенное увеличение интенсивности полос поглощения.

Формирование мицеллярных систем является сложным процессом, включающим большое количество независимых переменных. Нами показано, что если мицеллярные среды используются как матрица (для проведения аналитических определений), то возможна её оптимизация благодаря использованию методологии поверхности отклика и дизайна Бокса-Бенкена.

Описано использование мицеллярных систем для спектрофотометрических определений прокаина, дапсона, нитроксолина и 5-аминосалициловой кислоты в водных и водно-органических средах. При этом определения возможны как без дериватизации лекарственных веществ, так и с получением их окрашенных производных.

Проведен дизайн оптимальных матриц и оптимизированы временные затраты при использовании методов хемометрики, в частности методологии поверхности отклика и трехуровневых планов Бокса-Бенкена. Приводятся результаты применения методологии поверхности отклика с дизайном Бокса-Бенкена для определения лекарственных веществ при использовании в качестве матрицы мицеллярных систем. Применение последних на основе различных катионных, анионных и неионных ПАВ позволяет проводить избирательные и чувствительные определения аналитов в лекарственных формах в виде таблеток и растворов для инъекций, а также в биологических жидкостях.

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-79-79

ЭФФЕКТ СНИЖЕНИЯ ТОКСИЧНОСТИ ПРОТИВОВИРУСНОЙ СУБСТАНЦИИ РИБАВИРИН В СРЕДАХ РАСТВОРЕНИЯ РАЗНОЙ ПРИРОДЫ

Казымова И.В., **Бурлакова А.**, **Успенская Е.**

ФГАОУВО «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы»
117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6.
kazimova.ilaha96@gmail.com

Введение. Применение рибавирина связано с многочисленными осложнениями. Наиболее часто наблюдаемым нежелательным побочным явлением является гемолитическая анемия. Следовательно, актуальны исследования, направленные на разработку способов снижения токсических эффектов, что и послужило целью настоящей работы - оценка эффективности снижения токсичности фармацевтической субстанции (ФС) рибавирин (Ribavirin) группы противовирусных ЛС (Jiangling Benda Pharmaceutical Co., Ltd., China). Для этого был применён оригинальный метод биотестирования с использованием Sp. ambiguum в сочетании с модельной схемой ферментативной кинетики Михаэлиса-Ментен. Постановка эксперимента заключалась в исследовании клеточных переходов в водных растворах лигандов (лекарственных веществ) различной концентрации с этапом прохождения переходного состояния (рисунок 1).

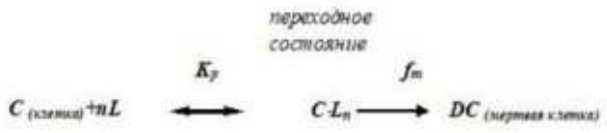


Рисунок 1 - Кинетическая схема взаимодействия клеточного рецептора с лигандом.
Кр - константа равновесия обратимой стадии, fm- константа скорости необратимого перехода клетки в мертвое состояние [2].

Растворы ФС готовили в средах различных растворителей: ультрачистой воде (Milli-Q, ρ=18 МОм×см, при T=25°C) и природном комплексе гуминовых кислот (ГК, содержание сухого остатка -7,34·10^{-2} г/мл, VimaVita, РФ) разведенного с водой в соотношении 1:1000. Статистическая обработка результатов осуществлялась в условиях повторяемости (*repeatability*) и заключалась в оценке $\overline{X}$± SD при n=3 с использованием ПО Origin Pro 9.1.

Результаты демонстрируют, что разведение ФС с ГК, разведенного ультрачистой водой в соотношении (1:1000) приводит к увеличению времени жизни клеточного биосенсора (рисунок 2).

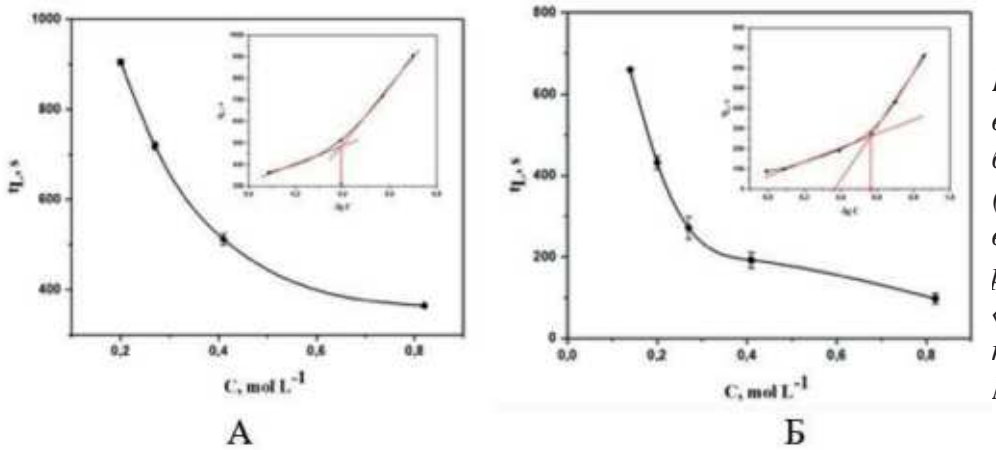


Рисунок 2 - Зависимость времени жизни клеточного биосенсора Sp. ambiguum (диаграмма «доза-ответ») в растворах-разведениях рибавирина–диаграмма «доза-ответ» в координатах "t_L,sec – pC". А- Вода MilliQ; Б-Комплекс ГК

Для определения токсической концентрации (С, моль/л) применяли математический подход - методом Ньютона. Для водных растворов рибавирина C_{tox}=3,7моль/л, рассчитанные кинетические параметры уравнения Михаэлиса-Ментен: fm=18,2 $с^{-1}$; Кр=2,5 · 10^{-2} моль/л. Для растворов рибавирина, приготовленных на с ГК:H_2O: C_{tox}=2,4 моль/л, fm=1,0 $с^{-1}$; Кр=0,3 · 10^{-2} моль/л. Полученные данные демонстрирует способность ГК снижать токсичность противовирусного ЛС. Выводы. Полученные результаты могут быть использованы в промышленности с целью улучшения фармакологического профиля ФС в процессе их производства.

[1] А.В. Сыроешкин, Дормантные формы клеток и споры: кинетическая теория клеточных превращений, Электронный журнал «ИССЛЕДОВАНО В РОССИИ»,1206, стр. 112, (2001).] Б.Т. Поляк, Метод Ньютона и его роль в оптимизации и вычислительной математике, Институт системного анализа Российской академии наук (ИСА РАН), 28, стр. 48-65, (2006).

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-80-80

ВЛИЯНИЕ ЗНАЧЕНИЯ PH НА ТОКСИЧНОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЦИНКА СУЛЬФАТА НА ОСНОВЕ МЕТОДА SPIROTOX

Хоанг Тхи Нгок Куинь, Колдина А.М.

Российский университет дружбы народов народов имени Патриса Лумумбы, 117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6

Цинк играет важную роль в синтезе и активации белков и ферментов, регуляции роста клеток, он необходим для стабилизации структуры ДНК и РНК, участвует в проницаемости клеточных мембран и участвует в других физиологических функциях [1]. Простейшие Spirpostomum ambiguum высоко чувствительны к вариативным условиям среды, особенно к содержанию ионов тяжелых металлов, наличию фунгицидов и лекарственных препаратов [2]. Метод оценки биологической активности Spirotox — это испытание на токсичность с использованием простейших S. Ambiguum, которые устойчивы в широком диапазоне pH от 5 до 8 и при различных температурах в естественной среде обитания, поэтому указанный одноклеточный организм может быть ценным инструментом при оценке зависимости токсичности от pH среды. Несколько исследований с микроводорослями (Chlorella, Chlamydomonas, Scenedesmus и Pseudokirchneriella sp.) показали увеличение токсичности растворов, содержащих ионы металлов, при возрастании pH вследствие снижения конкуренции между ионами металлов и H+ на поверхности мембраны [3]. Однако, для простейших S. Ambiguum указанная взаимосвязь между pH и токсичностью ионов цинка не установлена. Цель работы: установить зависимость токсичности водных растворов сульфата цинка от изменения pH (5.0–6.5) с помощью метода Spirotox. Материалы и методы: растворы $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ с концентрацией 0.01M неотфильтрованные и прошедшие фильтрование с помощью субмикронного фильтра с размером пор 0.22 µm (Merck Millipore, USA); деионизированная вода ([D/H] = 140 ppm, прошедшая очистку на установке Milli-Q, Merck Millipore, USA), термостатируемый 5-луночный планшет с установленной температурой от 22°C до 28°C с шагом в 2°C (Lauda Alpha 6, Germany), бинокуляр МБС-10. Значение pH раствора корректировали раствором серной кислоты ($H_2SO_{4разб.}$) или гидроксида калия ($KOH_{разб.}$). Обработка результатов осуществлялась с использованием ПО Origin Pro 9.1 (OriginLab, США).

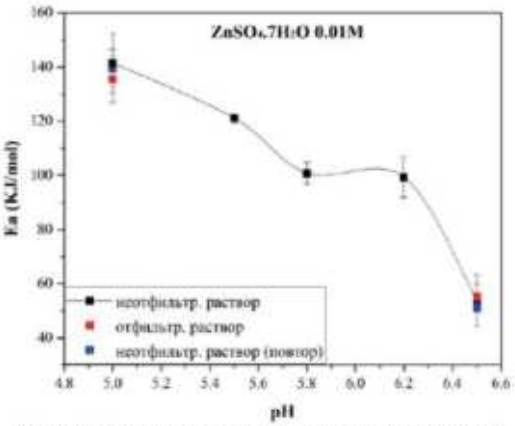


Рисунок 1 – Зависимость энергии активации лиганд-индуцируемой гибели Spirostomum ambiguum от значения pH (n=5).

Результаты и обсуждение: на рисунке 1 представлен график зависимости значения энергии активации лиганд-индуцируемой гибели Spirostomum ambiguum от значения pH в растворе $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (n=5) при концентрации 0.01M. При увеличении значения pH от 5.0 до 6.5 энергия активации Ea постепенно снижается от 139.7±8.8 кДж/моль до 52.9±10.6 кДж/моль. Для раствора (pH=6.5), отфильтрованного и испытанного через 2 ч, энергия активации составила 52.7±0.3 кДж/моль. Показано, что при изменении значения pH раствора, а конкретно при повышении, энергия активации уменьшается, что указывает на повышение токсичности раствора для S. ambiguum.

[1] H. Tapiero, D.M. Townsend, K.D. Tew. Trace elements in human physiology and pathology: zinc and metallothioneins, Biomed. Pharmacother, 57, pp. 386–398, (2003).
[2] Nałecz-Jawecki G. Spirotox-Spirostomum ambiguum acute toxicity test-10 years of experience, Environ.Toxicol., 19(4), pp. 359, (2004).
[3] Karyn L. Wilde, Jennifer L. Stauber, Scott J. Markich et al. The effect of pH on the uptake and toxicity of copper and zinc in a tropical freshwater alga (Chlorella sp.), Arch. Environ. Contam. Toxicol., 51, pp. 174-185, (2006).

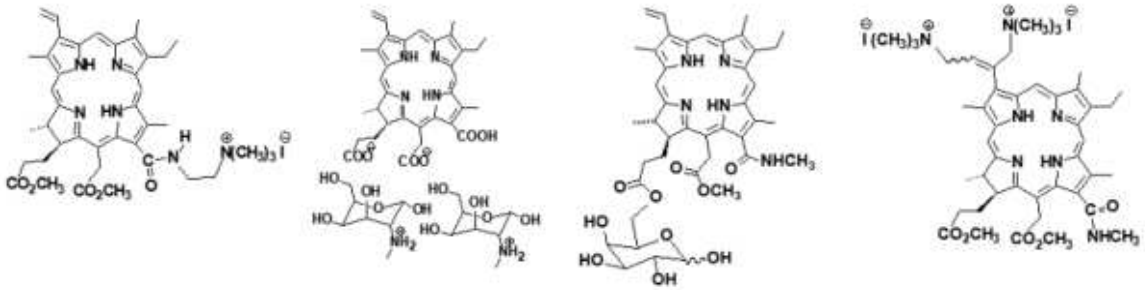
DOI: 10.24412/cl-35040-2023-81-81

ГЕНЕРАЦИЯ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА ХЛОРИНОВЫМИ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРАМИ В ВОДНОМ И ПСЕВДО-ЛИПИДНОМ ОКРУЖЕНИИ

Кустов А.В.[1,2], **Моршнев Ф.К.**[1,2], **Венедиктов Е.А.**[1], **Березин Д.Б.**[2]

[1]ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,
153045 Иваново, ул. Академическая, д. 1
[2]ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,
15300 Иваново, Шереметевский пр., д. 7
e-mail: kustov26@yandex.ru

Фотодинамическая терапия (ФДТ) является малоинвазивным эффективным методом лечения множества поверхностно расположенных опухолей и локализованных инфекций, и во многих случаях может быть использована как эффективное дополнение к хирургическому вмешательству, лучевой, химио- или антибиотикотерапии [1]. Ключевым компонентом ФДТ является фотосенсибилизатор (ФС), который способен селективно аккумулироваться в опухолевых/микробных клетках и при активации светом заданной длины волны и мощности эффективно генерировать активные формы кислорода (АФК) и, прежде всего, синглетный кислород [1-3]. Протекание фотохимических реакций с образованием АФК опосредует клеточную токсичность в опухоли и связанной с ней сосудистой сети, а также вызывает местную воспалительную реакцию, тесно связанную с иммунным ответом организма. Генерация и время жизни синглетного кислорода существенно зависит как от природы молекулы ФС, так и, особенно, от его окружения [3]. Считается, что в полярных средах квантовый выход синглетного кислорода может снижаться, а доля других АФК возрастать.



В настоящем исследовании представлены результаты определения величин квантовых выходов синглетного кислорода в водных и октанольных растворах ряда хлориновых фотосенсибилизаторов 2 поколения, имеющих в своей структуре как заряженные, так и неэлектролитные группы (см. структуры выше). Показано, что определенные химическим методом величины квантовых выходов синглетного кислорода хорошо согласуются с данными разрешенной во времени флуоресцентной спектроскопии, при этом величины квантовых выходов в водных растворах несколько меньше (~0.5), чем в псевдо-липидной среде (~0.6). Показано, что добавление к воде пассивных носителей, таких как ПВП и Твин 80, которые образуют стабильные комплексы с молекулами ФС, позволяет ослабить ассоциацию молекул ФС и повысить величины квантовых выходов синглетного кислорода.

Работа поддержана РНФ, проект 21-13-00398

[1] А.В. Кустов, Д.Б. Березин, А.И. Стрельников, Н.П. Лапочкина, Противоопухолевая и антимикробная фотодинамическая терапия: механизмы, мишени, клинико-лабораторные исследования. Практическое руководство. Под ред. А.К. Гагуа, Москва: Ларго, 2020, 108 с.
[2] A.V. Kustov, N.V. Kukushkina, N.L. Smirnova et al. Solvation, cancer cell photoinactivation and the interaction of chlorin photosensitizers with a potential passive carrier non-ionic surfactant Tween 80, Int. J. Mol. Sci., 2022, 23, 5294.
[3] Ya. Vakrat-Haglili, L. Weiner, V. Blumfeld et al., The microenvironment effect on the generation of reactive oxygen species by Pd-bacteriopheophorbide. JACS, 2005, 127, 6487-6497.

 DOI: 10.24412/cl-35040-2023-82-82

СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЛАКОСАМИДА ПОСЛЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ ПОРОШКА СУБСТАНЦИИ

Кузьмина Е.С., Успенская Е.

ФГАОУ ВО "Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы";
117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 8
kkuz11@inbox.ru

Введение. Трибохимическим (от греч. τριβοσ – трение) фазовым превращениям твердых тел предшествуют трение и удары со смещением высокой механической интенсивности. Образующиеся метастабильные структуры высвобождают часть накопленной энергии для перехода в более стабильное термодинамическое состояние. Образование подобных метастабильных структур приводит к изменению структуры твердого тела и свойств водных растворов. В работе проведены исследования физико-химических свойств водных растворов лакосамида противоэпилептического действия до и после произведенного высокоинтенсивного механического воздействия на порошок лекарственной субстанции.

Материалы и методы. Лекарственная субстанция лакосамид (Lcs, серия LM 0010322); ножевая лабораторная мельница Stegler LM-250 роторного типа (28 000 об/мин, 13 кВт); методика механоактивации (МА) заключалась в воздействии на порошок субстанции при t= 90 минут с выгрузкой навески порошка субстанции каждые 10 минут; дисперсные свойства и электрокинетическую стабильность водных растворов Lcs изучали методами LALLS и DLS.

Результаты статического и динамического светорассеяния частицами в водных растворах Lcs демонстрируют феномен дисперсности [1] (рисунок 1).

Наглядным примером для оценки влияния произведенного воздействия на структуру и свойства твердого Lcs служат: динамика индекса полидисперсности, Z–среднего размера частиц (d,nm) и ζ-потенциала: наблюдаются свободные, скачкообразные колебания малой амплитуды, сопоставимые со схемой миграционного рельефа примесей вблизи ядра дислокаций [2]. Исследование кинетики растворения методом лазерной дифракции продемонстрировало увеличение времени, требуемого для растворения МА образцов: k=0,048±0,006 c^{-1} при t=80 мин МА, k= 0,066±0,002 c^{-1} при t=0 мин МА. Появление описанного феномена может быть обусловлено катастрофическим накоплением примесных дефектов в структуре кристаллической решетки.

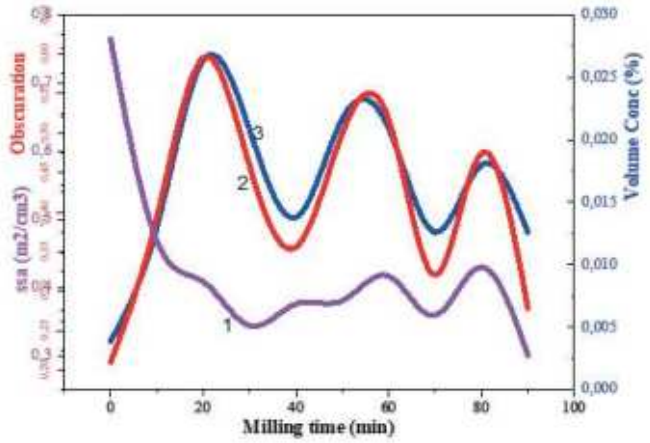


Рис. 1. Изменение дисперсных характеристик водных растворов лакосамида по данным LALLS-метода. 1-удельная площадь поверхности; 2 - лазерное светорассеяние; 3 – объемная концентрация.

Выводы. Проведённые исследования продемонстрировали значимые различия в свойствах водных растворов лекарственной субстанции лакосамид до и после воздействия на порошок высокоинтенсивной активацией. Результаты открывают возможность применения в фармации метода модифицирования твердых тел механоактивацией для разработки препаратов с заданными измененными свойствами.

[1] E. Uspenskaya, A. Simutina, E. Kuzmina, et.al. Exploring the Effects of Cramped-Impact-Type Mechanical Action on Active Pharmaceutical Ingredient (Levofloxacin)—Prospects for Pharmaceutical Applications, Powders, 2, 464-483, (2023). [2] Б.В.Петухов, Механизм обусловленного динамической примесной подсистемой аномального поведения пластического течения материалов с высоким кристаллическим рельефом, Физика твердого тела, 63(12), 2126–2133, (2021).

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-83-83

СЕКЦИЯ: «МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ»

АНАЛИЗ ВАРИАЦИЙ СОДЕРЖАНИЯ СПИНОВЫХ ИЗОМЕРОВ H2O В ВОЗДУХЕ МЕТОДАМИ ДИОДНОЙ ЛАЗЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Степанов Е.В.

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, ул.Вавилова,38
Российский университет дружбы народов, Москва, ул. Орджоникидзе, 2
EugeneStepanov@yandex.ru

Рассмотрены физические принципы лазерного спектрального анализа относительного содержания молекул орто- и параводы, предназначенного для исследования спин-селективных процессов в газовых средах. Представлен анализатор относительного содержания спиновых изомеров молекулы воды, основанный на использовании перестраиваемого диодного лазера. Принцип действия прибора базируется на высокоточном измерении поглощения в отдельных колебательно-вращательных линиях молекулы H2O, расположенных в ближнем ИК-диапазоне. Диапазон измерений относительного содержания изомеров воды (орто/пара) 0.1-10, рабочий диапазон парциального давления паров воды в исследуемой газовой смеси 0.01-100 мм.рт.ст., рабочий диапазон суммарных давлений исследуемой газовой смеси 0.01-760 мм.рт.ст., точность измерения относительного содержания 2 %, быстродействие 0.01-1 с. Прибор может применяться для исследований и контроля различных спин-селективных процессов в парах воды как в открытой атмосфере, так и в герметичных объемах при пониженном общем давлении. Эффективность разработанного метода диагностики продемонстрирована в применении к диагностике процессов спин-селективной адсорбции в нанопористых полимерных сорбентах. Было подтверждено существование эффектов спин-селективной адсорбции молекул орто- и параводы, которые наблюдались ранее лишь методами субмиллиметровой спектроскопии. Реализованное сочетание относительной простоты анализа исследуемого молекулярного объекта с высокой точностью измерения параметров аналитических линий поглощения предоставляет возможность для вариации в широких пределах условий наблюдения спин селективных процессов в молекулах орто- и параводы (параметров аналитических линий, концентраций, давлений, температуры, буферных газов, электромагнитных полей, и т.п.).

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-85-85

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВАРИАЦИЙ АДГЕЗИИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ

Степанов Е.В.[1,2], **Першин С.**[1], **Артёмова Д.**[1]

[1]Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, ул.Вавилова,38
[2]Российский университет дружбы народов, Москва, ул. Орджоникидзе, 2

Анализ поверхностного слоя воды методами МРТ показывает увеличение яркости изображения в этой области при использовании определенных методов подготовки воды. Это может являться следствием повышения концентрации сонаправленных спинов протонов и приводить к изменению адгезии молекул воды в поверхностном слое. Для исследования адгезионных свойств поверхностного слоя жидкой воды нами было предложено использовать тонкие стеклянные капилляры различного диаметра. Из капилляров можно собирать гребенки с вариацией уровня капилляров или пучки капилляров с различной высотой нижнего среза. С помощью таких структур нами измерялась высота подъема жидкости по капиллярам в зависимости от последовательности их погружения в воду, геометрии взаимного расположения капилляров, глубины погружения, температуры воды. Исследовалась скорость восстановления слоя воды, обусловленного динамикой наполнения слоя молекулами орто-воды. Обнаружено (по высоте мениска на 15-20 %), что поверхностный слой воды отличается от объёмной повышенной адгезией. Принимая во внимание, что спиновые изомеры орто-H_2O всегда вращаются (не имеют нулевого вращательного уровня), мы утверждаем обогащение поверхностного слоя воды орто-изомерами H_2O. Первые результаты экспериментов показали, что данный подход может являться простым и эффективным методом исследования динамики молекул орто и пара-воды в поверхностном слое воды для различных водных растворов и в различных физических условиях. Обсуждаются другие проявления вариации орто-пара отношения воды.

Данные исследования проводились в рамках проекта РНФ 23-42-10019

 DOI: 10.24412/cl-35040-2023-86-86

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО ВРЕМЕНИ ИЗМЕРЕНИЯ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ТОЧНОСТИ ОБРАБОТКИ ДАННЫХ pH

Бурумбаев А.И.[1], **Куанышев В.Т.**[1], **Барбин Н.М.**[2,3]

[1]Уральский технический институт связи и информатики (филиал) ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет телекоммуникаций и информатики», Екатеринбург, Россия.
[2]Уральский технический институт связи и информатики (филиал) ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет телекоммуникаций и информатики», Екатеринбург, Россия.
[3]Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург, Россия.

Водородный показатель pH является одной из важнейших величин, выражающих кислотно-основные свойства раствора. В работах [1, 2] представлены результаты экспериментальных исследований по влиянию pH электроактивированной воды на посевные показатели (всхожесть, энергию прорастания) семян зерновых культур. В то же время вопросы качества воды связаны и с повышенными нормами качества питательной воды и пара энергетических котлов ТЭС и парогенераторов АЭС [3-5] повышает надежность водно-химического режима энергоблоков, однако ставит новые задачи там, где прежде проблемы не возникали. В отчетах [6-10] по результатам диагностики резервуаров с «товарной» нефтью свидетельствуют о том, что коррозия в основном встречается в нижней части резервуара, причем основной причиной такого расположения коррозионных повреждений является наличие на этих уровнях подтоварной воды, а агрессивность среды определяется по pH подтоварной воды. В данной работе определяется оптимальное время измерения водородного показателя дистиллированной воды для дальнейшего повышения точности обработки данных. Исследования электропроводности дистиллированной воды [11, 12] показали, что есть зависимость между протеканием процесса и электропроводностью. Поэтому было проведено такое же исследование, но уже не с электропроводностью, а с pH. В работе проводилась обработка результатов измерений pH дистиллированной воды с помощью профессионального измерителя качества воды WMM 97 при температуре 21ºС (pH среды соответствовала ГОСТу 58144 5,0–7,0). Исследование pH дистиллированной воды проводились в течении 1 часа, 3 часов, 1 суток, 3 суток. В ячейку с водой помещается датчик с электродом, который оставляют на заданное время. Прибор снимает показания pH каждую секунду. Результаты, при заданном времени исследования, обрабатывались при помощи компьютерной программы Statistica.

[1] Н. В. Ксёнз, А. А. Парфенюк и Е. А. Кияшко, влияние водородного показателя pH электроактивированной воды на посевные показатели качества семян зерновых культур, международный технико-экономический журнал, №3, 64-66 (2010). [2] Н.В. Ксенз и Е.А. Кияшко, влияние температуры и водородного показателя ph электроактивированной воды на скорость её поглощения семенами, вестник аграрной науки Дона, № 3, 66-70 (2010). [3] СТО 70238424.27.100.013-2009. Водоподготовительные установки и водно-химический режим ТЭС. Условия создания. М.: НП «ИнВЭЛ» (2009). [4] Б.М. Ларин, А.Б. Ларин и А.В. Колегов, измерение электропроводности и pH в системах мониторинга водного режима ТЭС. Иваново: ИГЭУ (2014). [5] СТО 1.1.1.07.003.0818-2016. Водно-химические режимы второго контура АЭС с ВВЭР-1000. Нормы качества рабочей среды и средства их обеспечения. М.: АО «Концерн Росэнергоатом» (2016). [6] А.А. Тарасенко, Н.В. Николаев, Г.Г. Хоперский и М.В. Саяпин, напряженно-деформированное состояние стенки резервуара при неравномерных осадках основания, известия вузов «Нефть и газ», № 3, 75-79 (1997). [7] А.А. Тарасенко и П.В. Чепур, деформирование стационарной крыши крупногабаритного резервуара при неравномерных осадках основания, фундаментальные исследования, №11, 296-300 (2014). [8] М.А. Тарасенко, П.В. Чепур и А.А. Тарасенко, вероятностно-статистический подход при прогнозировании значений водородного показателя подтоварной воды вертикальных стальных резервуаров западной Сибири фундаментальные исследования, №2, 2129-2133 (2015). [9] Г.Г. Хоперский, М.В. Саяпин и А.А. Тарасенко, расчет прочности фундаментного кольца резервуара при воздействии сосредоточенной нагрузки от подъемного устройства, известия вузов «Нефть и газ», №2, 60-64 (1998). [10] С.В. Чирков, А.А. Тарасенко и П.В. Чепур, конечно-элементная модель вертикального стального резервуара с усиливающими элементами при его подъеме гидродомкратами, фундаментальные исследования, № 9, 1003-1007 (2014). [11] A. I. Burumbaev, V. T. Kuanishev and N. M. Barbin, «Statistical Analysis Methods of the Data Obtained by Water Electro Conductivity Measurement», 2023 International Russian Smart Industry Conference (SmartIndustryCon), Sochi, Russian Federation, 2023, pp. 45-49, doi: 10.1109/SmartIndustryCon57312.2023.10110797.[12] A. I. Burumbaev, V. T. Kuanishev and N. M. Barbin, «Determination of the optimal measurement time to improve the accuracy of electrical conductivity data processing», E3S Web of Conf., 402 (2023), DOI: https://doi.org/10.1051/e3sconf/202340214008.

ВЛИЯНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА ВЕРОЯТНОСТЬ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ И СКОРОСТЬ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

Тимченко С.Л.[1], Болоцкова П.Н.[1], Бункин Н.Ф.[1,2], Козлов В.А.[1], Джураев Й.Т.[3], Задорожный Е.Н.[1,4], Фомина П.А.[1], Хыонг М.Т.[1], Новаковская Ю.В.[5]

[1]Московский Государственный Технический Университет им. Н.Э. Баумана, ул. 2-я Бауманская, 5, 105005, Москва
[2]Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, 119991, Москва
[3]Самаркандский Государственный Университет им. Шарофа Рашидова, Университетский бульвар, 15, 140104, Самарканд, Республика Узбекистан
[4]АО «Центр прикладной физики» МГТУ им. Н.Э. Баумана, ул. 2-я Бауманская, 5, 105005, Москва
[5]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы,1/3, 119991, Москва, Россия
svtimchenko@yandex.ru; bolotskova@inbox.ru; nbunkin@mail.ru; v.kozlov@hotmail.com; joraev-1989@inbox.ru; eugenezador@gmail.com; polja.fomina@gmail.com; khuongthuminh@gmail.com; jvnovakovskaya@gmail.com

С применением спектрофотометрических измерений проведено исследование скорости реакции восстановления водного раствора метиленового синего до его лейкоформы при добавлении раствора аскорбиновой кислоты. Растворы были приготовлены на основе воды, обедненной по дейтерию (DDW, 1 ppm), тяжелой воды D2O, а также на основе смесей D_2O и DDW с содержанием дейтерия 10^1, 10^2, $5\cdot10^2$, 10^3, $5\cdot10^3$, 10^4 и 10^5 ppm. Установлено, что скорость восстановления водного раствора метиленового синего в зависимости от содержания дейтерия носит немонотонный характер: имеется локальный минимум в области 10^2 - 10^4 ppm. Наблюдаемый эффект не связан с изменением вязкости растворов и величины pH в зависимости от изотопного состава. Эти результаты показывают, что, варьируя содержание дейтерия в воде в достаточно узком диапазоне, можно управлять скоростью окислительно-восстановительных реакций, сопровождающихся переносом протонов, в водных растворах.

В другой серии экспериментов было изучено изменение спектра поглощения в диапазоне 190-900 нм полимерной мембраны Нафиона, погруженной в воду, в зависимости от длительности контакта с водой и содержания в ней дейтерия: 1 (DDW), 157 (природная вода), 10^3, 10^4, 10^5 и 10^6 ppm. Оказалось, что спектр поглощения Нафиона практически не меняется при вымачивании в DDW в течение всего времени измерений (около суток), в то время как по мере увеличения времени контакта с природной водой интенсивность поглощения изменяется существенно. Поскольку интенсивность поглощения определена особенностями электронного строения основного и низколежащих возбужденных состояний, обнаруженный эффект может быть связан с изменением характера электронного связывания в полиэфирных участках волокон полимера, включающих концевые сульфогруппы, при вымачивании в деионизованной природной воде. Этот эффект интерпретирован в терминах модели, связывающей вероятность поглощения со структурной реорганизацией образца, инициированной малыми добавками дейтерия в воде.

 DOI: 10.24412/cl-35040-2023-88-88

ДИНАМИКА КАПИЛЛЯРНЫХ ЭФФЕКТОВ В ВОДЕ ПОСЛЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ КАВИТАЦИИ

Кернбах С.[1], **Першин С.М.**[2]

[1]*CYBRES GmbH, Research Center of Advanced Robotics and Environmental Science, Штутгарт, Германия*
[2]*Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва*
serge.kernbach@cybertronica.de.com

Капиллярные эффекты играют важную роль в биологических системах, таких как аквапориновые каналы [1], транспортировка воды растениями [2], кровообращение, а также в некоторых прикладных областях. В ряде публикаций [3,4] было показано, что спиновая конверсия пара- и орто- изомеров воды меняет не только электрохимическую реактивность [5], но и поверхностное натяжение. Таким образом, ожидается, что спиновые механизмы могут иметь важные биологические и инженерные проявления в случаях капиллярных явлений. В работе исследуется капиллярная динамика дистиллированной воды после гидродинамической кавитации. Оптическая и ЯМР-спектроскопия подтверждают, что кавитация смещает неравновесное отношение спиновых изомеров. В частности, было показано, что кавитация обогащает воду орто-изомерами на 12%-15% за счет коллапса кавитационных пузырьков и перехода воды через сверхкритическое состояние.

В эксперименте использовали капилляры диаметром 0,3 и 0,5 мм с дифференциальным измерением высоты подъёма мениска (контроль-эксперимент). Перед измерениями пробы воды проходили этапы дегазации и выравнивания температуры. Ожидается, что неравновесное состояние изомеров воды будет существовать в льдоподобных структурах вблизи границ раздела воды и особенно на границе раздела воздух-вода. Эксперименты с испарением воды [6] поддерживают аргументы в пользу неравновесной динамики спиновых изомеров в приграничных слоях. Чтобы исследовать эту проблему, пробы воды собирались с поверхностного слоя с глубины погружения около 0.1мм, а также 2 мм и 10 мм.

Обнаружена разница поверхностного натяжения (см. подъем мениска) в 6,7%-11,3% до максимальных 15,7% между контрольным и опытным образцами. При этом существенным является глубина взятия проб, например поверхностный слой дает дифференциальную высоту 7.34±1.86 мм, глубина 2мм уже только 4.35±1.01 мм. Эти эффекты в приповерхностных слоях наблюдаются через 30-60 минут после возбуждения. Отметим, что аномально длительная релаксация на 15 порядков превышает время переключения водородных связей. Образцы, взятые с поверхности, также демонстрируют капиллярное движение примерно в 2 раза продолжительнее, чем контрольные; их значения являются наибольшими во всей серии экспериментов. Был зафиксирован интересный эффект остановки жидкости в капиллярных трубках, наблюдаемый в основном в экспериментальных образцах, где мениск останавливался в начале капилляра и осциллировал на уровне 0,05-0,1 мм. Разработанный подход имеет два основных применения: 1- быстрый и экономичный детектор спиновых явлений, влияющих на вязкость и поверхностное натяжение; 2- в системах транспортировки воды растений, в фитосенсорах, в частности, при измерении сокодвижения, а также в гидропонном производстве.

[1] AK. Murata, K. Mitsuoka, T. Hirai, T. Walz, P. Agre, J. Heymann, A. Engel, Y. Fujiyoshi, Structural determinants of water permeation through aquaporin-1, Nature 407 (2000) 599–605. doi:10.1038/35036519.
[2] V. Rolland et al, Easy come, easy go: Capillary forces enable rapid refilling of embolized primary xylem vessels, Plant Physiology 168 (4) (2015) 1636–1647. doi:10.1104/pp.15.00333.
[3] S. Pershin, Conversion of ortho-para H2O isomers in water and a jump in erythrocyte fluidity through a microcapillary at a temperature of 36.6±0.3c, Physics of Wave Phenomena 17 (2009) 241–250. doi:10.3103/S1541308X09040025.
[4] S. Kernbach, Electrochemical characterisation of ionic dynamics resulting from spin conversion of water isomers, Journal of The Electrochemical Society 169 (6) (2022) 067504. doi:10.1149/1945-7111/ac6f8a.
[5] A. Kilaj, H. Gao, D. R¨osch, U. Rivero, J. K¨upper, S. Willitsch, Observation of different reactivities of para-and ortho-water towards cold diazenylium ions, Nat Commun. 9 (1) (2018) 2096. doi:10.1038/s41467-018-04483-3.
[6] S. Poulose, M. Venkatesan, M. Mobius, J. Coey, Evaporation of water and urea solution in a magnetic field; the role of nuclear isomers, Journal of Colloid and Interface Science 629 (2023) 814–824. doi:10.1016/j.jcis.2022.09.021

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-89-89

КОНВЕРСИЯ ОРТО-ПАРА-H_2O ВО ЛЬДАХ И ВОДНЫХ РАСТВОРАХ В ПОЛЕ КАТАЛИЗАТОРА: ФИЗИКА РАСТВОРОВ МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ

Першин С.М.

Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия.
E-mail: pershin@kapella.gpi.ru

Известно [1], что равновесное отношение 3:1 спиновых орто- и пара-H_2O изомеров при 300 K быстро уменьшается из-за конверсии при 30 K и стремится к нулю, но не достигает его, как было обнаружено недавно для одиночных молекул капсулированных внутри фуллерена C60 [2]. Природа этого явления остаётся пока неясной [3]. В работе [4] с криогенным льдом аргона была тщательно измерена орто-пара конверсия спиновых изомеров H_2O, которые были локализованы в изолированных полостях и свободно вращались, при снижении температуры льда с 30 до 6 K. Установлено, что конверсия отсутствует без катализатора в соответствии со строгим квантовым запретом [5]. После подмешивания молекул триплетного кислорода (O_2:H_2O как 200:1) с огромным градиентом магнитного поля двух неспаренных электронов, вмороженных в лёд аргона, спиновая конверсия спиновых изомеров H_2O была запущена [4]. Авторам работы [6] удалось зарегистрировать особые точки температур, в окрестностях которых наблюдались структурные превращения спонтанных льдов (аморфный, лёд 1c и 1h) при их нагреве от 1 до 200 K. Так при ~110 K исчез аморфный лёд, а затем при 200 K - лёд 1c. Более интригующим является результат спонтанного сдвига экстремума теплоёмкости льда при его хранении в окрестности температуры 110 K [7]. Напротив, R.Shen [8] охлаждал квазижидкий слой на поверхности льда 1h и установил температуру его замерзания 200 K. Природа интригующих совпадений температур 110 и 200 K остаётся пока неясной. Мы полагаем, что вероятной является гипотеза орто-пара конверсии изомеров H2O с обогащением магнитных орто-H_2O в поверхностном слое воды [9], которые омагничивают воду [10].

Установлено, что испарение воды сопровождается осцилляцией отношения орто/пара изомеров H_2O над поверхностью [11]. Отсюда следовало, что в объёмной воде происходит спонтанная конверсия орто- и пара-H_2O изомеров. Однако оставалось неясным существование свободно вращающихся молекул в воде, что проявляется в узких линиях резонансных переходов о-п H_2O изомеров. С помощью четырёхфотонной спектроскопии нам удалось зарегистрировать спектры вращательных переходов орто- и пара-H_2O изомеров в объёме воды с неравновесным отношением 1:1 при комнатной температуре и их конверсию в сторону равновесия 2:1 при нагреве до 60 0C [12]. Тогда поверхностный слой должен быть обогащён орто-H_2O как граница перехода к О/П = 3:1. Отдельный интерес здесь представляет ЯМР спектроскопия протонов в квазижидком слое на поверхности льда [13].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №23-42-10019

[1] С.Л. Вебер, Е.Г. Багрянская, П.Л. Чаповский, О возможности обогащения ядерных спиновых изомеров молекул H_2O при помощи адсорбции, ЖЭТФ 129(1), 86-95 (2006). [2] B. Meier, S. Mamone, M. Concistre, et al. (Collaboration), Electrical detection of ortho–para conversion in fullerene-encapsulated water.Nat. Commun. 6, 8112 (2015). [3] П. Л. Чаповский, А. А. Мамрашев, Аномальное орто/пара отношение ядерных спиновых изомеров H_2O при низких температурах, Письма в ЖЭТФ 111(2), 75-79 (2020). [4] Xavier Michout Anne-Marie Vasserot, Luce Abouaf-Marguin, "Temperature and time effects on the rovibrational structure of fundamentals of H_2O trapped in solid argon: hindered rotation and RTC satellite," Vibr. Spectrosc., 34, 83-93 (2004). Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика. Нерелятивистская теория, Наука, М. (1989). [5] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика. Нерелятивистская теория, Наука, М. (1989). [6] В.Б. Ефимов, А.Н. Изотов, А.А. Левченко, Л.П. Межов-Деглин, С.С. Хасанов, Структурные превращения в ледяных образцах при низких температурах и малых давлениях, Письма в ЖЭТФ, 94, 662 (2011). [7] O. Haida, H. Suga & S. Seki, J. Glaciol., 22, 155 (1979). [8] Xing Wei, Paulo B. Miranda, and Y. R. Shen, Surface Vibrational Spectroscopic Study of Surface Melting of Ice, Phys. Rev. Lett. 86, 1554 (2001) [9] С. Кернбах, С.Першин, Динамика капиллярных эффектов в воде после гидродинамической кавитации, Приглашённый доклад. [10] I. Otsuka and S. Ozeki, Does Magnetic Treatment of Water Change Its Properties?, Phys. Chemistry B, 110, 1509-1512 (2006). [11] D. Morre et al., Equilibrium dynamics of ortho/para hydrogen spin isomers of water, Inorganic Biochemistry, 102(2), 260 (2008) [12] S. M. Pershin, A.F.Bunkin, Observation of temperature evolution of relative concentration ortho/para spin-isomers H_2O by four-photon spectroscopy, Laser Physics, 19(7), 1410–1414 (2009). [13] Квливидзе В.И., Курзаев А.Б. Свойства тонких слоев воды по данным ЯМР // М.: Наука, 1979. – С. 211–215.

 DOI: 10.24412/cl-35040-2023-90-90

КАКОВА ТОЛЩИНА ФРОНТА ПЛАВЛЕНИЯ ЛЬДА?

Степанов С.В., Земская Л.И., Степанов И.С.

НИЦ Курчатовский институт – Курчатовский комплекс теоретической и экспериментальной физики
stepanov@itep.ru

На основе измерений кинетики накопления талой воды при плавлении ледяных шаров разного размера при комнатной температуре, а также с учетом измерений температуры как на поверхности шаров, так и внутри них, удалось оценить толщину фронта плавления льда. Внутри фронта плавления тепловой поток снаружи из воздуха поглощается льдом в виде скрытой теплоты плавления в результате чего на поверхности шара образуется тонкая (≤0.1 мм) пленка талой воды. В ходе плавления льда вода стекает с подвешенного шара и собирается в стакане, установленном на весах.

Построена модель, описывающая кинетику таяния ледяных шаров. Предполагалось, что подвод тепла происходит через всю поверхность шара, при этом учитывалось уменьшение площади поверхности со временем. Также измерялась температура на поверхности ледяных шаров и температуры внутри них (эти значения оказались ~0.4 и 0 °C соответственно). Кинетика накопления талой воды имеет простой вид $\sim 1-[1-t/(3t_0)]^3$. Учитывались поправки, связанные с испарением воды. Подгонка экспериментальных данных с использованием предложенной модели позволила оценить толщину фронта плавления льда при комнатной температуре, которая оказалась равной примерно 3.2-3.6 мм (Рис. 1).

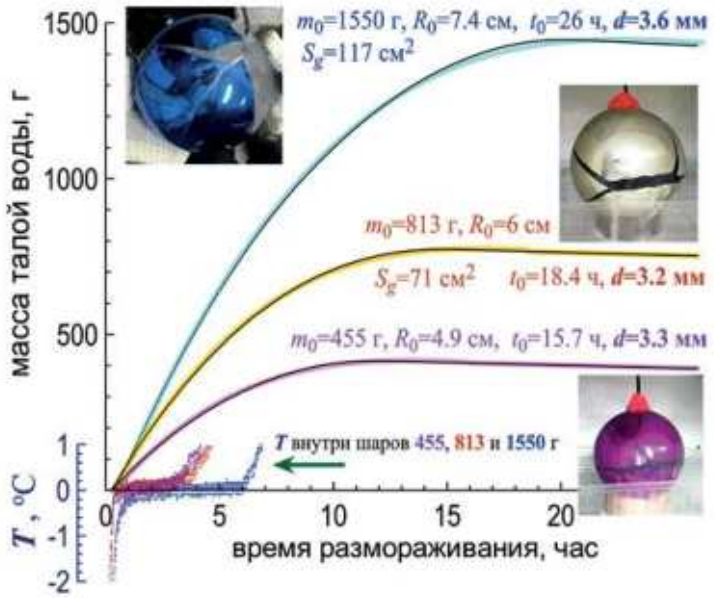


Рис. 1 Кинетики накопления талой воды в ходе таяния шаров разной начальной массы. Сплошные кривые показывают фитирование экспериментальных данных с использованием предложенной модели. При обработке данных также учитывалось, что в первые 10-20 мин лёд прогревался от температуры морозильной камеры до температуры плавления. При этом образование талой воды еще не началось. Внизу показаны зависимости температуры внутри ледяных шаров, измеренные термодатчиком DS18B20. Видно, что в процессе плавления температура внутри шаров равнялась 0 °C. Последующий рост температуры связан с выходом термодатчика из объема шара на его поверхность и наличием контакта с теплым воздухом.

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-91-91

ОСОБЕННОСТИ СВЕТОРАССЕЯНИЯ ВО ВЗВЕСЯХ ЧАСТИЦ И В ГЕЛЯХ

Чайков Л.Л. [1], **Купов М.Р.** [2], **Махамадиев М.Т.** [1]

[1] *Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, 119991, Москва, Ленинский пр., 53.*
[2] *Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана, 105005, Москва, 2ая Бауманская ул., 5.*
e-mail: chaykovll@lebedev.ru

Светорассеяние, как статическое, так и динамическое (ДРС) – распространённые и общепринятые методы характеризации таких сред, как взвеси микро- и наночастиц, гелей и им подобных. Имеется множество приборов заводского изготовления, выдающих на выходе сразу распределение частиц взвеси по размерам. И именно здесь скрывается ряд проблем.

Во-первых, нужно всегда помнить, что прибор выдаёт распределение по размерам не количества частиц, а интенсивности рассеяния на частицах этих размеров, и для определения концентраций различных размерных фракций полученные распределения необходимо пересчитывать с учётом сечений и индикатрисы рассеяния на таких частицах.

Во-вторых, хотя метод ДРС для определения размеров частиц используется уже почти 50 лет, нет приборов, определяющих концентрацию мелких (порядка 3-15 нм) частиц. Это связано не с несовершенством приборов, а с агрегацией наночастиц, образующих не сплошные агрегаты, а разбавленные растворителем [1]. А поскольку в эксперименте прибор видит не отдельные частицы, а их агрегаты, их показатель преломления оказывается неизвестен. Дополнительную сложность создаёт фрактальный характер таких агрегатов. Многие понимают эту проблему, но тем не менее до сих пор делаются попытки оценки концентрации частиц в предположении плотного агрегата, показатель преломления которого равен показателю преломления диспергированного вещества.

Ещё хуже дело обстоит с рассеянием в гелях. Дело в том, что характерные времена релаксации в не слишком плотном геле обратно пропорциональны квадрату волнового вектора рассеяния, как и во взвесях частиц. Только коэффициент пропорциональности (D) в этом случае не имеет отношения к броуновскому движению и диффузии (а значит, и к размерам частиц), а является комбинацией молей упругости геля [2]. При дальнейшей гелезации функция корреляции интенсивности рассеянного света становится степенной [2, 3], причём показатель степени связан с фрактальностью геля. При разложении такой функции по экспонентам (т.е. по временам диффузионной релаксации) коммерческая программа выдаёт ряд размеров частиц, не имеющий никакого отношения к действительности.

Кроме того, в любом сосуде с гелем существуют свои упругие (аналогичные акустическим) моды [4], под разными углами проявляющие разную интенсивность. Наличие таких мод приводит к появлению в функции корреляции косинусоидальной составляющей, которую также неолбходимо учитывать при обработке результатов.

Работа посвящена названным проблемам измерений и поиску путей преодоления этих трудностей.

[1] L. L. Chaikov, K. V. Kovalenko, S. V. Krivokhizha, A. D. Kudryavtseva, M. V. Tareeva, N. V. Tcherniega, and M. A. Shevchenko. Structure of Water Microemulsion Particles: Study by Optical Methods. *Physics of Wave Phenomena,* Vol**. 27**, No. 2, pp. 87 - 90 (2019) **DOI:** 10.3103/S1541308X1902002X.

[2] Shibayama M., Universality and Specificity of Polymer Gels Viewed by Scattering Methods. Bull. Chem. Soc. Jpn. **79**, No. 12, 1799–1819 (2006). doi:10.1246/bcsj.79.1799

[3] Marina Kirichenko, Leonid Chaikov, Svetlana Krivokhizha, Alexey Kirichenko, Nikolay Bulychev, and Mishik Kazaryan. Effect of iron oxide nanoparticles on fibrin gel formation and its fractal dimension. *Journal of Chemical Physics* Vol.**150**, Issue 15, 155103 (2019). DOI: 10.1063/1.5086528

[4] Xiaodong Xu, J. J. A.F. Cuautle, M. Kouyate, et al. Evolution of elastic and thermal properties during TMOS-gel formation determinedby ringing bottle acoustic resonance spectroscopy, impulsive stimulated scattering, photopyroelectric spectroscopy and the hot ball method. J. Phys. D: Appl. Phys. **49** (2016) 085502 (14pp). doi:10.1088/0022-3727/49/8/085502

https://online.mittech.ru/physwatsol23/login

 DOI: 10.24412/cl-35040-2023-92-92

ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ В ВОДНЫХ L-ЦИСТЕИН-СЕРЕБРЯНЫХ РАСТВОРАХ, ИНИЦИИРОВАННОЕ ГАЛОГЕНИД-АНИОНАМИ

Механников И.А., Хижняк С.Д., Иванова А.И., Пахомов П.М.

Тверской государственный университет, 170100, г. Тверь, ул. Желябова, д.33
ilya_mekhannikov101@mail.ru

Супрамолекулярные гели на основе низкомолекулярных соединений, например, аминокислот, могут быть получены в результате самосборки этих молекул за счет нековалентных взаимодействий, таких как водородное связывание, силы Ван-дер-Ваальса, электростатическое взаимодействие и др. Особое место среди стимулов, которые инициируют гелеобразование в таких системах, занимают электролиты, роль анионов которых особенно важна в различных биологических процессах. Гидрогели на основе аминокислоты L-цистеин (L-Cys) и нитрата серебра можно отнести к классу анион-чувствительных супрамолекулярных систем, гелеобразование в которых инициируется введением раствора электролита, например, хлоридов различных металлов [1]. Цель работы – изучение влияния ближайших соседей хлорид-аниона – фторид- и бромид-анионов, имеющих разное сродство к иону серебра, на процессы самосборки и гелеобразования в водных растворах L-цистеина и нитрата серебра (ЦСР).

Для исследования была приготовлена серия образцов ЦСР с различным содержанием бромида калия (0.1-0.3 мМ) и фторида натрия (0.1-0.4 мМ). Оказалось, что в случае бромид-аниона мы имеем дело с быстро протекающими процессами, через 1 день в образцах наблюдается фазовое разделение, при этом фторид-анион инициирует лишь медленно протекающие процессы самосборки. С помощью вибровискозиметрии установлен порог гелеобразования в ЦСР-KBr образцах.

Изменения в электронном строении супрамолекулярных кластерных цепочек ЦСР, происходящие под влиянием фторид- и бромид-анионов исследованы с помощью УФ спектроскопии и электронной микроскопии (ПЭМ и СЭМ). СЭМ изображения гидрогелей с различным содержанием бромид-аниона демонстрируют изменения морфология цистеин-серебряного раствора при увеличении в нем концентрации бромид-аниона. При низком содержании KBr образец имеет рыхлое строение, увеличение концентрации бромида натрия приводит к образованию наноагрегатов почти сферической формы. Можно предположить, что эти изменения в морфологии образцов являются следствием фрагментации супрамолекулярных кластерных цепочек, состоящих из молекул меркаптида серебра·[(---Ag–S(R)---)$_n$Ag], где R – остаток цистеина. Увеличение концентрации бромид-аниона приводит к разрыву кластерных цепочек, поскольку избыточные ионы Ag^+ , присутствующие в растворе, могут координироваться не только с атомом серы молекул меркаптида серебра, но и с бромид-анионом. Результаты динамического светорассеяния подтверждают происходящие в ЦСР-KBr системе структурные перестройки.

Таким образом, изучение влияния фторид- и бромид-анионов на процессы, протекающие в ЦСР, – важный этап в понимании механизма самосборки и гелеобразования в системах на основе низкомолекулярных гелеобразователей (желаторов).

Работа выполнена на оборудовании лабораторий спектроскопии и электронной микроскопии ЦКП ТвГУ.

[1] Я.В. Андрианова, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов. О процессе самоорганизации в водных цистеин-серебряных растворах под воздействием хлоридов металлов // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. №2. С. 99-107. 2016.

ДИФФУЗИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО И АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ПОЛИМЕРНОЙ МЕМБРАНЕ «Нафион»

Тимченко С.Л.[1], Задорожный Е.Н.[1,2], Инфимовский Ю.Ю.[1], Фадеев Г.Н.[1]

[1]Московский Государственный Технический Университет им. Н.Э. Баумана, ул. 2-я Бауманская, 5, 105005, Москва, Россия
[2]АО «Центр прикладной физики» МГТУ им. Н.Э. Баумана, ул. 2-я Бауманская, 5, 105005, Москва, Россия
svtimchenko@yandex.ru;eugenezador@gmail.com; inf-yura@yandex.ru; gerfad@mail.ru

Методом Фурье ИК-спектрометрии исследовались процессы диффузии (адсорбции и десорбции) в ионообменной мембране Нафион водных растворов тиазинового красителя - метиленового синего (МС) и аскорбиновой кислоты (АК). Диффузия компонентов растворов в мембрану происходила в процессе вымачивания мембраны в водных растворах МС и АК. Контроль кинетики процесса адсорбции водных растворов в мембрану и десорбции компонентов указанных растворов осуществляли измерением коэффициента пропускания полимерной мембраны Нафион в волновом диапазоне (370 … 7800) cm^{-1}. Скорость процессов адсорбции и десорбции мембраной дистиллированной воды, окисленной формы МС - Mc^+ и восстановленной бесцветной лейкоформы - McH^0 метиленового синего на полимерной мембране являются близкими по значениям. Интервал скорости адсорбции дистиллированной воды и ее растворов составил: (0.029 … 0.031) min^{-1}, десорбции – (0.010 … 0.011) min^{-1}. Скорость адсорбции аскорбиновой кислоты в мембрану меньше по сравнению с другими исследуемыми растворами и составила 0.021 min^{-1}, а скорость десорбции данного водного раствора - 0.08 min^{-1}.

Обнаружено изменение цвета мембраны и коэффициента пропускания в ИК-диапазоне при набухании полимера в исследуемых растворах, что связано с образованием физико-химических соединений в системе «мембрана-раствор». Было зафиксировано обратимое изменение цвета мембраны при сорбции лейкоформы метиленового синего. В процессе длительного высушивания мембраны, за счет её протон-обменных свойств, внутри мембраны произошла обратная окислительно-восстановительная реакция: бесцветная лейкоформа метиленового синего - McH^0 окислилась до синего цвета - исходного состояния красителя Mc^+. Данный экспериментальный факт указывает на проявление метахромазии системы «Нафион - МС».

Система, состоящая из метиленового синего, адсорбированного на сульфонированном перфторуглероде, может рассматриваться как модель дегидрогеназы – биокатализатора способного переносить водород. Полимерная ионообменная мембрана Нафион, благодаря своей высокой катионной проводимости, способствует передаче протонов и тем самым влияет на скорость окислительно-восстановительных реакций, в данном случае с участием метиленового синего. Восстановленная форма метиленового синего способна активизировать процесс усвоения кислорода, что важно при борьбе с Covid-19, который сопровождается снижением содержания кислорода в крови.

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-94-94

ВЛИЯНИЕ РАДИОЧАСТОТНОГО И УЛЬТРАЗВУКОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ДИНАМИКУ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ С ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНОЙ МЕМБРАНЫ

Козлов В.А.[1], **Болоцкова П.Н.**[1], **Бункин Н.Ф.**[1,2], **Джураев Й.Т.**[3], **Саргсян М.В.**[4]

[1]Московский Государственный Технический Университет им. Н.Э. Баумана, ул. 2-я Бауманская, 5, 105005, Москва
[2]Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, 119991, Москва
[3]Самаркандский Государственный Университет им. Шарофа Рашидова, Университетский бульвар, 15, 140104, Самарканд, Республика Узбекистан
[4]ФГУП «ВНИИФТРИ», 141570, Московская область, г. Солнечногорск, рабочий поселок Менделеево
v.kozlov@hotmail.com; bolotskova@inbox.ru; nbunkin@mail.ru; joraev-1989@inbox.ru; mcrmi121@vniiftri.ru

В данной работе была изучена временная динамика интенсивности люминесценции в спектральном максимуме с поверхности полимерной мембраны Нафиона. Люминесценция возбуждалась непрерывным диодным лазером с длиной волны $\lambda = 369$ нм. Полимерная мембрана набухала в природной деионизованной воде с содержанием дейтерия 157 ppm, а также в воде, обедненной по дейтерию (содержание дейтерия равно 3 ppm). В экспериментах по фотолюминесцентной спектроскопии полимерная мембрана Нафиона подвергалась облучению ультразвуковыми волнами, которые были направлены поперек размотанных полимерных волокон. Оказалось, что в случае ультразвукового облучения двумя встречными ультразвуковыми волнами наблюдаются резкие скачки интенсивности люминесценции. В то же время, при облучении одной ультразвуковой волной интенсивность люминесценции убывает по экспоненциальному закону по мере вымачивания мембраны. Стохастические скачки интенсивности люминесценции также наблюдаются при облучении полимерной мембраны низкочастотной электромагнитной волной. Эти скачки наблюдаются только тогда, когда Нафион набухает в природной воде; в случае воды, обедненной по дейтерию, этот эффект отсутствует. В параллельных экспериментах полимерная мембрана Нафиона подвергалась облучению радиочастотной электромагнитной волной с длиной волны $\lambda = 3$ м. При этом в жидкие образцы (природная деионизованная вода и вода, обедненная по дейтерию) добавлялись субмикронные частицы коллоидного золота. Оказалось, что при добавлении таких частиц в природную деионизованную воду и при облучении радиочастотной электромагнитной волной наблюдаются стохастические скачки интенсивности люминесценции. Этот эффект отсутствует при добавлении субмикронных золотых частиц в обедненную по дейтерию воду. Предложена качественная теоретическая модель, связывающая скачки интенсивности люминесценции с эффектами поглощения радиочастотного излучения на металлических субмикронных частицах и поглощением встречных ультразвуковых волн.

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-95-95

РОСТ КРИСТАЛЛОВ ИЗ ПЕРЕСЫЩЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ НА ПОЛИМЕРНЫХ ПОДЛОЖКАХ

Болоцкова П.Н.[1], Баранова Е.Н.[4], Бункин Н.Ф.[1,2], Воронов В.В.[2], Джураев Й.Т.[3], Козлов В.А.[1], Тимченко С.Л.[1], Хыонг М.Т.[1], Новаковская Ю.В.[4]

[1]Московский Государственный Технический Университет им. Н.Э. Баумана, ул. 2-я Бауманская, 5, 105005, Москва, Россия
[2]Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, 119991, Москва, Россия
[3]Самаркандский Государственный Университет им. Шарофа Рашидова, Университетский бульвар, 15, 140104, Самарканд, Республика Узбекистан
[4]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1/3, 119991, Москва, Россия
bolotskova@inbox.ru; nbunkin@mail.ru; voronov@lst.gpi.ru;joraev-1989@inbox.ru; svtimchenko@yandex.ru; v.kozlov@hotmail.com; khuongthuminh@gmail.com; jvnovakovskaya@gmail.com

В экспериментах по Рентгеновской дифрактометриии рефрактометрии была изучена специфика кристаллообразования из пересыщенных водных растворов различных солей на полимерной подложке Нафиона. Растворы были приготовлены на основе природной деионизованной воды и воды, обедненной по дейтерию. Ранее было установлено, что при набухании Нафиона в природной деионизованной воде с поверхности полимера в объем жидкости разматываются полимерные волокна, в то время как в обедненной по дейтерию воде этот эффект отсутствует. Представляет интерес исследовать влияние размотанных волокон на процесс кристаллообразования. Были проведены контрольные эксперименты, в которых кристаллы выращивались на гладкой поверхности в отсутствие полимерной подложки. В экспериментах по рефрактометрии были оценены скорости роста кристаллов на гладких и полимерных подложках. В экспериментах по Рентгеновской дифрактометрии были получены рентгенограммы кристаллических образцов. Оказалось, что эффект разматывания полимерных волокон влияет на кристаллообразование в случае достаточно сложных кристаллических структур, включающих молекулы воды. Так, для кубической решетки на примере KCl не было обнаружено различий в дифрактограммах кристаллов, выращенных на гладких и полимерных подложках. Однако, различия появляются для растворов $CuSO_4$ на основе деионизованной природной воды. Известно, что кристаллы $CuSO_4$, выращенные из пересыщенного водного раствора, являются либо пентагидратами $CuSO_4 \times 5H_2O$ (a = 5.9 Å, b = 6.1 Å, c = 10.7 Å; α = 77.33°, β = 82.27°, γ = 72.57°, триклинная сингония), либо тригидратами $CuSO_4 \times 3H_2O$ (a = 5.6 Å, b = 13.03 Å, c = 7.3 Å; α = 90°, β = 97,1°, γ = 90°, моноклинная сингония). Если кристалл $CuSO_4$ выращен на полимерной подложке, для которой наблюдается эффект разматывания, то он является тригидратом, в то время как на гладкой подложке формируется пентагидрат. Отметим, что при выращивании из пересыщенных растворов на основе обедненной по дейтерию воды (где эффекта разматывания нет) для всех исследованных кристаллов не было выявлено различий в случае гладкой и полимерной подложки; для водного раствора $CuSO_4$в обоих случаях была идентифицирована триклинная сингония пентагидрата $CuSO_4 \times 5H_2O$. Можно предположить, что разматываниеяе полимерных волокон перпендикулярно подложке влияет на формирование кристаллических зародышей из пересыщенного водного раствора. При разматывании полимерных волокон один из углов α, β или γ всегда будет равен 90°, что характерно для кубической и моноклинной сингонии, но не может быть реализовано для триклинной сингонии. Именно это можно рассматривать как основную причину образования моноклинныхтригидратов $CuSO_4 \times 3H_2O$ на полимерной подложке.

 DOI: 10.24412/cl-35040-2023-96-96

СПЕКТРОСКОПИЯ МАНДЕЛЬШТАМ-БРИЛЛЮЭНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ С ОСОБОЙ ТОЧКОЙ

Сабиров Л.М.[3], Бункин Н.Ф.[1,2], Семенов Д.И.[3], Исмаилов Ф.Р.[3], Хайдаров Х.С.[3], Хасанов М.А.[3]

[1]Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, 105005 Москва, Россия, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1
[2]Институт общей физики РАН им. А.М. Прохорова, 119991 ГСП-1, Москва, Россия, ул. Вавилова, д. 38
[3]Институт инженерной физики, Самаркандский государственный университет им. Ш. Рашидова, 140104 Самарканд, Узбекистан, Университетский бульвар, 15
leonard.sabirov@gmail.com

Методом спектроскопии рассеяния Мандельштама–Бриллюэна исследованы акустические параметры на частоте гиперзвука (скорость распространения и коэффициент поглощения, адиабатическая сжимаемость) в водных растворах неэлектролитов с особой точкой.

Экспериментальное изучение адиабатической сжимаемости β_S растворов 4-метилпиридина (4МП) в широком интервале изменения температуры раствора и концентрации неэлектролита показали наличие минимума адиабатической сжимаемости, обусловленного микронеоднородным строением раствора при концентрации 4МП x=0.06 мольных долей.

Приведены результаты экспериментального исследования поглощения гиперзвука в растворах ацетон + вода и 3-метилпиридин + вода. Проведен анализ полученных в эксперименте данных с позиций теории рассеяния высокочастотного звука вблизи критической точки (И.А. Чабан) и теории фазовых переходов второго рода Л.Д. Ландау. В рамках этих теорий наблюдаемые в эксперименте особенности поведения коэффициента поглощения гиперзвука в окрестности особой точки объяснены существованием в растворе двух различных состояний с минимумом термодинамической стабильности.

Представленные результаты исследования адиабатической сжимаемости водных растворов 4МП на гиперзвуковой частоте позволили экспериментально установить границы существования (в координатах «температура–концентрация») различных фаз, характеризующихся различной структурной организацией компонентов раствора. Переход между разными структурами может осуществляться либо за счет изменения температуры раствора (при фиксированной концентрации), либо за счет изменения концентрации раствора (при фиксированной температуре).

Данные об адиабатической сжимаемости растворов, измеренные на гиперзвуковой частоте, служат экспериментальным свидетельством существования непрерывной сетки водородных связей в чистой воде и в водных растворах в определенном интервале температур и концентраций. Вариация концентрации неэлектролита приводит к переходу сетки из недеформированного состояния (низкие концентрации) в деформированное состояние с последующим разрушением (фрагментацией) с ростом концентрации молекул неэлектролита.

Наличие дополнительного минимума адиабатической сжимаемости при концентрации особой точки (0.06 м.д.) на гиперзвуковой частоте и его отсутствие для сжимаемости, измеренной на ультразвуковой частоте, указывают на то, что в особой точке существует дополнительный механизм «упрочнения» локальной структуры раствора за счет фазового перехода структурного типа на масштабах порядка 10-12 нм.

В растворах ацетон-вода и 3МП-вода избыточное спектральное уширение компонент тонкой структуры спектра рассеянного света в окрестности особой точки обусловлено взаимодействием адиабатических флуктуаций плотности с флуктуациями параметра порядка, что приводит к росту затухания гиперзвука вследствие его некогерентного рассеяния на флуктуациях параметра порядка. Динамика флуктуаций вблизи температуры особой точки описывается теорией Ландау фазовых переходов второго рода с критическим индексом обобщенной восприимчивости $\gamma = 1$.

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-97-97

ОСОБЕННОСТИ СОСТОЯНИЙ ВОДЫ И МОДИФИКАЦИЯ УЛЬТРАСТРУКТУРЫ В КОМПАРТМЕНТАХ РАСТИТЕЛЬНОЙ КЛЕТКИ ПРИ ТЕМПЕРАТУРНЫХ КОЛЕБАНИЯХ

Баранова Е.Н.

Всероссийский Научно-Исследовательский Институт Сельскохозяйственной Биотехнологии, ул. Тимирязевская, 42, 127555, Москва, Россия
Главный ботанический сад им. Н.В. Цицина РАН, ул. Ботаническая, 4, 127276, Москва, Россия
Российский Государственный Аграрный Университет им. К.А. Тимирязева МСХА, Тимирязевская, 49, 127550, Москва, Россия
greenpro2007 @ rambler.ru

Положительные температуры характеризуются изменением физических состояний воды и водных растворов. Живые клетки представляют сложную систему компартментов, ограниченных мембранными структурами обеспечивающими поддержание процессов жизнедеятельности в широком диапазоне от минусовых (при условии сохранения клеточного содержимого в жидком состоянии) до экстремально высоких температур. При этом состав, плотность, pH жидких фракций может существенно различаться и представлять множество вариантов физических состояний и биологических функций. Жизнеспособность сохраняется только в случае целостности компартментов, сохранения адресного целевого обмена между различными компартментами и субкомпартментами, что подразумевает постоянный обмен водными растворами, ионами, молекулами, и сложную регуляцию состояния молекул и молекулярных комплексов. Динамические состояния могут сопровождать любые процессы первичного и вторичного метаболизма, такие как дыхание, фотосинтез, ферментативные реакции. Перемещение водных растворов и обмен жидкостями между клетками различных тканей, их отдельными компартментами и субкомпартментами, обеспечивает все процессы перемещения жидкостей, как на длинные дистанции (от всасывания до транспирации и гуттации через листья и их специальные структуры), так и на средние и короткие. Изменение плотности растворов, жидкой фракции цитоплазмы или других субкомпартментов при понижении температуры до околонулевых температур сопровождается изменением тургора, распределением ионов, pH и пропускной способностью каналов обеспечивающих работу аквапоринов и ионных каналов. Влияние любых физических воздействий на живые системы, как на организменном, так и на тканевом или клеточном уровне, представляет сложности в изучении двухфакторных системных воздействий, впрочем, как и при использовании любых других температур, связанных с изменением, так называемых фазовых состояний, для которых характерны изменения свойств растворимости газов и как органических, так и органических соединений. Особенную сложность в исследованиях представляет исследование таких процессов в силу высокой степени их обратимости, при которых измененное физическое состояние сложных систем будет быстро возвращаться к исходному, а значит, будет создаваться иллюзия отсутствия повторяемости результатов и получения некорректных данных при малейшем нарушении протокола эксперимента, не имеющего значение в других случаях. Изучение воздействия постоянного магнитного поля (ПМП) в различном диапазоне на уровне клеток и тканей является предметом изучения многих исследователей. В ряде работ было продемонстрировано влияние изменения ПМП на изменения ультраструктуры хлоропластов и митохондрий, ядерного компартмента, сопровождающего изменение экспрессии генов, а также окислительных реакций. Установлено, что при низких положительных температурах структура ядра обратимо меняется, образуя сложные высокоорганизованные и, по-видимому, динамичные структуры, связывающие РНП и конденсированные участки хроматина [1]. Высокая степень обратимости переходных состояний является свойством клетки как живой системы.

[1] E. N. Baranova, R. M. Sarimov, A.A. Gulevich. Stress induced «railway for pre-ribosome export» structure as a new model for studying eukaryote ribosome biogenesis. AIMS Biophysics, 6(2), 47-67 (2019).

 DOI: 10.24412/cl-35040-2023-98-98

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ НА УСТОЙЧИВО НЕРАВНОВЕСНОЕ СОСТОЯНИЕ БИКАРБОНАТНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Воейков В., **Буравлева Е.**

Биологический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 12
V.L. Voeikov@gmail.com

Ранее нами было показано что в бикарбонатных водных растворах (БВР) постоянно продуцируются супероксид-радикал и другие активные формы кислорода (АФК) [1]. Реакции с участием АФК сопровождаются генерацией энергии электронного возбуждения, часть которой излучается в виде хемилюминесценции (ХЛ). Внесение в БВР H_2O_2 в низких концентрациях активирует в них генерацию АФК, и такие растворы излучают фотоны в течение многих месяцев. БВР проявляют высокую чувствительность к действию на них разнообразных физических факторов, в частности, таких как вариации геомагнитного поля, смена фаз Луны, лунные и солнечные затмения. На ХЛ и их спектральные свойства в УФ-области спектра влияет и интенсивное их встряхивание (потенцирование). Интенсивность ХЛ растворов $NaHCO_3$ (5 мМ) без каких-либо дополнительных добавок сразу после их приготовления в 8-10 раз превышает темновой ток счетчика фотонов, но затем начинает снижаться, хотя еще через 4 недели продолжает превышать темновой ток счетчика в 2-4 раза. Интенсивность ХЛ потенцированных БВР сначала ниже интенсивности контрольных, но затем возрастает и даже через 4 недели превышает ХЛ в контроле. Интенсивность ХЛ БВР, к которым исходно добавляли H_2O_2 (0,01%) и люминол (люминесцентный зонд на АФК), в 80-100 раз превышает интенсивность ХЛ БВР без добавок, но характер изменений ХЛ не потенцированных и потенцированных растворов в них такой же, как и в БВР без этих добавок. В частности, интенсивность ХЛ потенцированных БВР на 50-70% превышает ХЛ контрольных образцов БВР в течение нескольких недель после их приготовления. Потенцирование БВР надолго меняет и их оптические свойства. Потенцированные БВР обладают заметным поглощением в УФ-области спектра, а при длительном хранении в них появляется пик поглощения при 270 нм. Одной из возможных причин поглощения БВР в УФ-области является генерация в них H_2O_2 [2, 3]. Однако хотя спектры потенцированных БВР и БВР, к которым добавляли H2O2, сходны по общему тренду, спектры не потенцированных БВР с H_2O_2 не имеют пика при 270 нм. Интересно отметить, что поглощение при 270 нм характерно для так называемой “Exclusion zone water – EZ-water”, формирующейся у гидрофильных поверхностей и являющейся донором электронов. К таким поверхностям относятся и поверхности нанопузырьков и других частиц, которые могут формироваться в воде и водных растворах при их потенцировании [4]. Можно предположить, что одной из возможных причин появления в БВР АФК после механического воздействия может быть формирование в них областей, богатых EZ-water, которая, будучи донором электронов, обеспечивает восстановление растворенного в воде кислорода. Таким образом, БВР представляют собой активные физические среды, в которых непрерывно протекают реакции с участием АФК, в ходе которых освобождается энергия высокой плотности. Характер этих процессов на длительное время меняется как после действия ультра-слабых физических факторов, так и после кратковременного механического воздействия. Поскольку практически все природные воды, включая биологические жидкости, представляют собой БВР, то указанные факторы могут модулировать процессы, протекающие в содержащих бикарбонаты водных системах, включая живые системы.

[1] В. Воейков, Н. Виленская, До Минь Ха, и др. Устойчиво неравновесное состояние бикарбонатных водных систем. Журнал физической химии. Т. 86, стр. 1518–1527, (2012).
[2] Г. Домрачев, Ю. Родыгин, Д. Селивановский. Механохимически активированное разложение воды в жидкой фазе. Докл. АН СССР. Т. 329, сс. 186-188, (1993).
[3] I. Shcherbakov. Influence of External Impacts on the Properties of Aqueous Solutions. Physics of Wave Phenomena, V. 29, No. 2, pp. 89-93, (2021).
[4] G. Pollack. The Fourth Phase of Water. Seattle, Washington: Ebner & Sons Publishers, (2013). (Русский перевод: Джеральд Поллак. Четвертая фаза воды. (Пер. с анг. В. С. Яценкова; ред. В. Л. Воейков), М.: ДМК Пресс, 424 с., (2021).

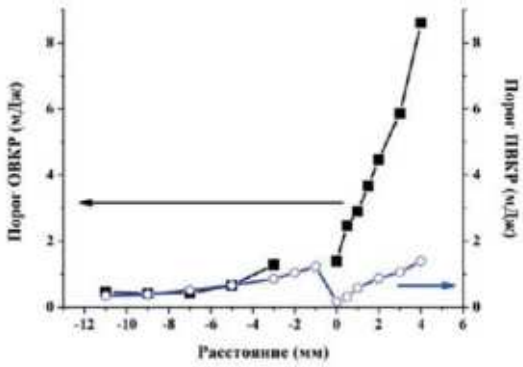
DOI: 10.24412/cl-35040-2023-99-99

ОТКОЛ КАПЕЛЬ С БЛОКИРОВКОЙ ОБРАТНОГО ВКР 57 пс ИМПУЛЬСОВ В ВОДЕ ПРИ ПЕРЕМЕЩЕНИИ ПЕРЕТЯЖКИ ПУЧКА ПОД ПОВЕРХНОСТЬЮ

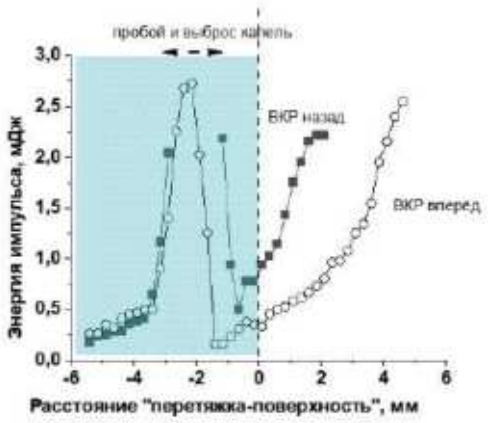
Першин С.М.[1], **Водчиц А.И.**[2], **Орлович В.А.**[2], **Гришин М.Я.**[1], **Ходасевич И.А.**[2]

[1]Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991, Москва, Вавилова, 38, Россия
[2]Институт физики им. Б.И. Степанова НАН, Проспект Независимости, 68-2, 220072, Минск, Республика Беларусь

Впервые, насколько нам известно, обнаружен обратимый процесс отрыва капель навстречу накачке с блокировкой обратного ВКР при генерации компонент попутного ВКР пикосекундных (57 пс, 532 нм, 15 Гц) импульсов с некоторыми отличиями в лёгкой (H_2O) и тяжёлой (D_2O) воде. Явление наблюдалось в вертикальной схеме возбуждения без изменения энергии импульса (~3.1 мДж) накачки при перемещении перетяжки пучка через тонкий слой (~1 мм) на глубине (3-2 мм) под открытой поверхностью и сопровождалось звуком ударной волны, а также увеличением высоты подъёма капель (до 80 мм) при пересечении слоя перетяжкой пучка накачки. Последующее перемещение перетяжки пучка накачки через слой в сторону поверхности сопровождается кратным (до 5 раз) снижением порога ВКР- вперёд и ВКР-назад без оптического пробоя, стука ударной волны и выброса капель. Механизм нового явления обратимого нелинейного роста интенсивности на оси пучка при ВКР пикосекундных импульсов в воде выше порога пробоя без изменения энергии накачки, но с управляющим фактором: перемещение перетяжки пучка в окрестности поверхности, обсуждается.



(а)



(б)

Рис.1. N–образная зависимость порога ВКР в лёгкой H2O (а) и тяжёлой D2O (б) воде: попутный ВКР (вперёд, круги) и обратный ВКР (назад, квадраты).

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №23-42-10019 и гранта Республики Беларусь №Ф23РНФ-040.

 DOI: 10.24412/cl-35040-2023-100-100

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ПРИМЕНЕНИЯ ВОДНОГО РАСТВОРА ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ ГОМЕОСТАЗОМ С ЦЕЛЬЮ ПРОДЛЕНИЯ СРОКА ЖИЗНИ МЛЕКОПИТАЮЩИХ ЗА СЧЕТ УВЕЛИЧЕНИЯ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ФАЗЫ МОЛОДОСТИ

Постнов С.Е.[1], **Зуев В.А.**[2], **Борова Т.Г.**[2]

[1]ФГУП Центральный аэрогидродинамический институт им. проф. Н.Е. Жуковского, РФ, Москва.
[2]НИЦ эпидемиологии и микробиологии им. почетного академика Н.Ф Гамалеи МЗ РФ, Москва.
awoda@list.ru

Изложены результаты восьмилетних экспериментальных исследований, выполненных в НИЦ эпидемиологии и микробиологии им. почетного академика Н.Ф. Гамалеи МЗ РФ.

Результаты, полученные в экспериментальных исследованиях, подтверждают факт продление фазы молодости у млекопитающих и, соответственно, увеличения продолжительности жизни в целом за счет активного управления параметрами гомеостаза.

Исследования были проведены на трех группах мышей с различным состоянием здоровья и на мышах с тяжелой патологией.

Критериями сохранения молодости животными были приняты молодость головного мозга, характеризовавшаяся уровнем фактора старения в сыворотке мышей, фертильность, состояние внутренних органов мышей на поздних сроках жизни, когда мыши контрольных групп уже давно ушли из жизни. Критерием сохранения молодости внутренних органов животных была оценка их состояния на основе гистологического анализа.

Уровень фактора старения в сыворотках крови опытных животных был статистически достоверно ниже чем у контрольных животных. Средняя и максимальная продолжительность жизни у линейных мышей опытной группы была на 130% и 119% выше чем у мышей контрольной группы. В опытной группе ослабленных мышей выше на 67% и 100%, соответственно, чем в контроле. В опытной группе короткоживущих мышей с патологией диабета 2 типа на 31% и 95%, соответственно, выше чем в контрольной группе. В опытной группе линейных мышей на рубеже конца 3-го года жизни и начала 4-го родилось 96 мышат.

Результаты гистологического анализа головного мозга, яичников, печени, легких селезенки, тимуса и других органов подтвердили сохранение своих функций органами животных опытной группы. Результаты гистологического анализа яичников объяснили полученные в эксперименте факты рождения потомства и сохранение репродуктивных функций животных опытной группы на поздних сроках жизни.

Если вышеперечисленные экспериментальные факты были ожидаемы при планировании и проведении эксперимента, то сохранение тимусом своих размеров и биологической функции у мышей опытной группы, значительно переживших животных контрольной группы, и по сути, сохранившим признаки молодости, следует отнести к неожиданному и важному экспериментальному результату, требующему дальнейшего изучения.

Результаты эксперимента и гистологический анализ подтвердили право существования выбранного направления по продлению фазы молодости млекопитающих и перспективность его дальнейшего изучения.

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-101-101

ВЛИЯНИЕ КОЛЛОИДНОГО ЗОЛОТА НА ФОТОДИНАМИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ

ЖоринаЛ.В., Змиевской Г.Н.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)», 105005, Москва, 2ая Бауманская ул., д.5, стр.1
larisa7777@li.ru, zmievskoy@mail.ru

Несмотря на большие успехи в сфере разработки и внедрения новых фотосенсибилизаторов (ФС) для фотодинамической терапии (ФДТ), проблемы увеличения эффективности терапии, уменьшения периода накопления ФС в целевой группе клеток остаются актуальными, поскольку все ныне использующиеся для ФДТ реагенты в той или иной степени токсичны для организма. Актуальной является также проблема снижения побочных воздействий при одновременном уменьшении удельной энергии деструкции, т.е. дозы облучения, приходящейся на единицу массы уничтоженных патологических тканей. В качестве эффективного катализатора могут быть использованы коллоидные растворы золота [1-3], поскольку наночастицы золота способны, подобно ФС, накапливаться в патологических клетках и влиять на фотодинамическое действие, не вступая сами в химические реакции.

В настоящей работе проведены модельные эксперименты по наблюдению фотодинамического эффекта (ФДЭ) на взвеси эритроцитов в присутствии коллоидного золота. Снимались дозовые кривые, полученные измерением коэффициента пропускания жидких образцов in vitro на фотоколориметре. Образцы облучались фотоматричным облучателем, работающем на длине волны 665±10 нм, попадающей в полосу поглощения ФС. В качестве ФС использовался Радахлорин в концентрации согласно инструкции производителя (компании «Рада-Фарма»).

Доза начала ФДЭ in vitro зависит от времени инкубации образца с ФС: чем дольше инкубация, тем меньше доза. Нами обнаружена аналогичная зависимость при инкубации образца одновременно с ФС и коллоидным золотом: доза начала ФДЭ уменьшается с увеличением времени совместной инкубации образца с ФС и коллоидным золотом при одном и том же времени инкубации с ФС.

Исследована также зависимость дозы начала ФДЭ от концентрации коллоидного золота. Обнаружено, что указанная доза уменьшается с ростом процентного содержания коллоидного золота в образце, накопившем ФС. При этом она меньше минимальной дозы начала ФДЭ в отсутствии коллоидного золота.

Показано, что без присутствия ФС коллоидное золото не вызывает ФДЭ ни на длине волны используемого излучения, ни на длине волны собственного поглощения. Коллоидное золото не вызывает токсического эффекта и при темновой инкубации с ним образцов в течение 3 часов.

Таким образом показано, что коллоидный раствор золота является катализатором ФДЭ. Его применение в ФДТ может позволить значительно снизить дозировку ФС при сохранении эффективности разрушения патологии. Вместе с тем пока не ясна причина уменьшения дозы начала ФДЭ при наличии коллоидного золота в образце. Это может быть и изменение свойств липидного бислоя в присутствии коллоидного золота, и модификация выхода синглетного кислорода при ФДЭ, и влияние наночастиц золота на сам водный раствор, в котором находятся клетки… Все версии требуют дальнейших исследований.

[1] P. Garcia Calavia, G. Bruce, L. Perez-Garcia and D. A. Russell, Photosensitiser-gold nanoparticle conjugates for photodynamic therapy of cancer, Photochem. Photobiol. Sci., 17, pp.1534-1552, (2018).
[2] K. Bromma and D. B. Chithrani, Advances in gold nanoparticle-based combined cancer therapy, Nanomaterials (Basel), 10, pp.1671, (2020).
[3] Л.А. Дыкман и Н.Г. Хлебцов, Золотые наночастицы в биологии и медицине: достижения последних лет и перспективы, Acta Naturae, 3, №2(9), стр. 36-59, (2011).

 DOI: 10.24412/cl-35040-2023-102-102

СЛОЖНЫЕ ГИДРАТЫ СУЛЬФАТА НАТРИЯ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ ОБНАРУЖЕНЫ МЕТОДОМ ЭКСКЛЮЗИОННОЙ ВЭЖХ

Хабаров В.Б., Буряк А.К.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва
Victor.Khabarov2013@yandex.ru

В исследованиях сульфата натрия в водном растворе ацетонитрила выявили новое явление по разделению гидратированных молекул сульфата натрия методом эксклюзионной высокоэф-фективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на колонке (150 х 3 мм) с полидивинилбен-зольным (ПДВБ) сорбентом, фр. 10 мкм [1], приготовленной в соответствии с [2], элюент – 40 об % водный раствор ацетонитрила, 0,1 мл/мин, и детектировании высокочувствительным рефрактометрическим детектором с лазерным модулем (1 мВт, λ = 650 нм) [3].

Химическая природа ацетонитрила существенно отличается от спиртов и воды. Ацетонитрил имеет достаточно высокую полярность, сопоставимую с полярностью метанола, но, как апротонный растворитель ацетонитрил не образует водородных связей с водой, являясь лишь слабым акцептором водородных связей. Это физико-химическое свойство ацетонитрила обеспечивает разделение на колонке с ПДВБ-сорбентом гидратированных молекул сульфата натрия по эксклюзионному механизму.

В [1] механизм разделения гидратированных молекул сульфата натрия на колонке из стекла (150 х 3 мм) с ПДВБ-сорбентом, фр. 10 мкм, в элюенте – 40 об % водном растворе ацетонитрила, 0,1 мл/мин, осуществляется в режиме критической ВЭЖХ.

Сульфат натрия в водном растворе ацетонитрила (40 об %) в концентрации 0,2 и 0,5 вес. % элюируется из колонки с ПДВБ-сорбентом в водном растворе ацетонитрила (40 об %) в виде двух хроматографических пиков с Vr 0,86 и 0,94 мл, 0,79 и 0,98 мл, что указывает на элюиро-вание гидратированных молекул сульфата натрия из колонки по эксклюзионному механизму.

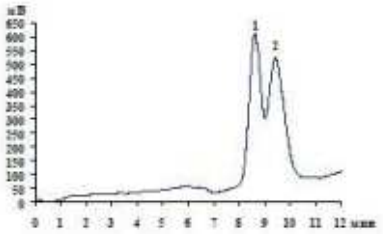


Рис. 1

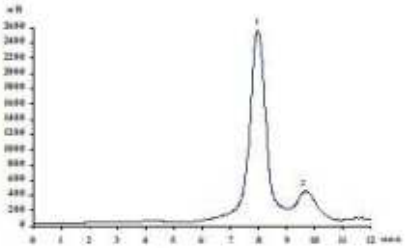


Рис. 2

Рис. 1, 2. Хроматограммы – гидратированные молекулы сульфата натрия (Vr 0,86 и 0,94 мл; 0,79 и 0,98 мл). Колонка из стекла (150 х 3 мм) с ПДВБ-сорбентом, фр. 10 мкм. Элюент – 40 об % ацетонитрила в воде, 0,1 мл/мин. Детектор – рефрактометрический с лазерным модулем (1 мВт, λ = 650 нм). Анализируемая проба – 10 мкл 0,2 % (рис. 1) и 0,5 % (рис. 2) сульфата натрия через 8 суток после растворения в элюенте.

При анализе на колонке с ПДВБ-сорбентом проб 20 и 50 мкг безводного сульфата натрия в элюенте 40 об % водном растворе ацетонитрила через 1 сутки – 8 суток после растворения проб при температуре 18-20°С, суммарная площадь хроматографических пиков гидратированных молекул сульфата натрия существенно различаются (рис. 1, 2). Также определяли молекулярно-массовое распределение гидратированных молекул сульфата натрия в 40 об % водном растворе ацетонитрила. В качестве стандартов использовали углеводы с ММ 180 и 2000 Да.

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-103-103

Результаты анализа сульфата натрия в водных растворах ацетонитрила методом эксклюзионной ВЭЖХ на колонке с ПДВБ-сорбентом доказывают, что структура гидратов сложная и элюируются гидратированные молекулы сульфата натрия из колонки в водном растворе ацетонитрила в виде двух хроматографических пиков.

[1] Хабаров В.Б., Хабаров М.В., Буряк А.К., Пыцкий И.С. Механизм разделения гидратированных молекул сульфата натрия на колонке с полидивинилбензольным сорбентом // Тезисы докладов VI Всероссийского симпозиума и школы-конференции молодых ученых "Кинетика и динамика обменных процессов. Роль separation science в экологии". Сочи, 2017 г. С. 135– 138.
[2] Патент № 2278379 РФ. Бюл. 2006. № 17. Способ приготовления высокоэффективных колонок с полимерными сорбентами для жидкостной хроматографии // Хабаров В.Б., Пронин А.Я., Ермаков В.В., Буряк А.К., Хабаров М.В.
[3] Патент № 2589374 РФ. Бюл. 2016. № 19. Рефрактометрический детектор с лазерным модулем и хроматографическим трактом в безметаллическом исполнении для жидкостной хроматографии и способ детектирования органических и неорганических веществ рефрактометрическим детектором // Хабаров В.Б., Львов А.И., Буряк А.К., Хабаров М.В.

 DOI: 10.24412/cl-35040-2023-104-104

СУЛЬФОГРУППЫ КАК ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАРКЕРЫ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГЕПАРИНА И ХОНДРОИТИНСУЛЬФАТА С ПОЛИМЕРНЫМИ МЕМБРАНАМИ

Герасимов Р.Ю.[1], Болоцкова П.Н.[1], Бункин Н.Ф.[1,2], Егорова П.Р.[1], Козлов В.А.[1]

[1]Московский Государственный Технический Университет им. Н.Э. Баумана, ул. 2-я Бауманская, 5, 105005, Москва
[2]Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, 119991, Москва
r_guerassimov@mail.ru; bolotskova@inbox.ru; nbunkin@mail.ru; polinaegorova466@gmail.com; v.kozlov@hotmail.com

В экспериментах по фотолюминесцентной спектроскопии при накачке на длине волны 369 нм было получено, что спектры люминесценции полимерной мембраны сухого (безводного) Нафиона, а также медицинских препаратов хондроитинсульфата натрия и гепарина натрия, приготовленных на основе физиологического раствора (0.9 % NaCl), примерно одинаковы. Также получено, что люминесценция с поверхности Тефлона при данной накачке не возбуждается. Поскольку общими компонентами гепарина, хондроитинсульфата и Нафиона являются сульфогруппы, и с учетом того, что Нафион состоит из полимерных цепочек Тефлона с концевыми сульфогруппами, а люминесценция с поверхности Тефлона отсутствует, можно утверждать, что центрами люминесценции гепарина, хондроитинсульфата и Нафиона служат сульфогруппы. Проведены эксперименты по вымачиванию Нафиона в растворах хондроитинсульфата натрия и гепарина натрия, а также по вымачиванию Нафиона в чистом физиологическом растворе в схеме скользящего падения излучения накачки на поверхность мембраны Нафиона. Оказалось, что при вымачивании в физиологическом растворе интенсивность люминесценции в спектральном максимуме быстро падает, что обусловлено эффективным проникновением молекул воды в приповерхностный слой мембраны и уменьшением объемной плотности сульфогрупп в этом слое. При вымачивании в растворе гепарина натрия интенсивность люминесценции также спадает, но существенно медленнее, чем в чистом физиологическом растворе. Самое медленное спадание интенсивности люминесценции происходит при набухании в растворе хондроитинсульфата натрия. По-видимому, уменьшение скорости спадания интенсивности люминесценции связано с проникновением сульфогрупп (центров люминесценции) в приповерхностный слой мембраны. На основе полученных результатов можно сделать вывод, что сульфогруппа является люминесцентным маркером для гепарина и хондроитинсульфата при накачке 369 нм, то есть в экспериментах по фотолюминесцентной спектроскопии можно изучать кинетику проникновения гепарина и хондроитинсульфата внутрь слоя полимерных волокон Нафиона, размотанных в объем окружающей жидкости. Как было показано ранее в наших работах, размотанные полимерные волокна подобны эндотелиальному приповерхностному слою клеточной мембраны (гликокаликсу). Таким образом, в экспериментах по фотолюминесцентной спектроскопии можно изучать взаимодействие гепарина и хондроитинсульфата с клеточным гликокаликсом.

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-105-105

РЕЗОНАНСНОЕ СТРУКТУРИРОВАНИЕ КАПЕЛЬ ВОДЫ НА ГОФРИРОВАННОЙ ТЕРМОПОДЛОЖКЕ КАК ИНДИКАТОР ЕЁ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Морозова Г.И., Рыбаков Ю.П.

Российский университет дружбы народов им. П. Лумумбы, ул.Миклухо-Маклая, 6, Москва, 117198, РФ
E-mail: gimorozova@mail.ru

Данная работа была инициирована в связи с обнаруженными ранее эффектами устойчивых колебаний воды в центре гофрированной термоподложки (ГТП), которые сопряжены с эффектом Лейденфроста - левитацией капель на паровой подушке при температурах 200° С -350° С [1-3]. Были обнаружены резкие выбросы струй пара при переходе краев капли на горячие выступы гофры, которые вызывают колебания всей капли в виде пульсирующей «звезды», концы которой движутся радиально внутрь и наружу [1]. Исследование подобных капельных эффектов различных жидкостей актуально в настоящее время в связи с проблемой бесконтактного определения физико-химических свойств жидкостей малого объема и примесей в воде. В то же время вопросы устойчивости вращающихся капель играют важную роль в задачах химических и космических технологий. Целью данной работы является изучение этапов и механизмов волнового структурирования капли воды в центральной зоне ГТП в различных условиях, а также выявление соответствия между физико-химическими свойствами капли и динамикой ее волновой конфигурации в резонансе. Исследования проводили на чистой электро-плите отечественного производства при температурах 270° С и 310° С. Небольшое количество каждой пробы воды помещали пипеткой в центральное углубление термо-подложки и наблюдали периодический процесс возбуждения капли; процесс снимался на видеокамеру.

В ходе экспериментов установлено, что процесс периодического изменения состояния капли на ГТП имеет 4 стадии: а) стационарную: отсутствие макроколебаний капли, б) возбуждение поверхностных волн (ряби), в) резонанс - возникновение устойчивой волновой структуры капли, г) разрушение волновой структуры за счет изменения диаметра капли при её испарении и уплотнении, затем эти стадии повторяются с другими интервалами времени. Наблюдения и анализ видеоизображений таких капель показали, что причиной их резонансного структурирования является не только возбуждение радиальных волн типа биений, но и интерференция волн по периметру капли с образованием устойчивой системы стоячих волн. Такая капля вращается как связная солитоно-подобная структура. Установлено, что характер вращения возбужденной капли зависит от ее исходного физического состояния (например, после электромагнитной обработки воды ее вращение ускоряется) и от присутствия определенных микропримесей. Оценены периоды резонансных мод и длины волн в образцах воды, содержащие соль или органические полимеры. Важным результатом этих экспериментов является обнаружение прямой связи между кратностью числа полуволн n (моды) возбужденной капли и типом примеси. Так, капля дистиллированной воды (ДВ) при резонансе имеет моду n = 4. После добавления в физиологический раствор (ФР) микродоз ДНК (из препарата куриных эмбрионов) или плазмы крови резонансный режим в каплях ФР с модой $n = 6$ меняется на моду с $n = 5$ (ДНК). В соответствии с теорией [3-4] форма и характер колебаний капли зависят от свойств жидкого образца: коэффициента поверхностного натяжения, а также плотности, которые изменяются при наличии некоторых микропримесей. Таким образом, особенности резонансного структурирования капли могут служить наглядным индикатором изменения физических свойств воды и наличия в ней органических молекул.

[1] T. Singla, and M. Rivera The Sounds of Levitating Water Droplets. Physics, vol. 13, p.148 (2020).
[2] G. Lagubeau, M. Le Merrer, Ch. Clanet, D. Quéré. Leidenfrost on a ratchet. Nature Physics, vol.7, pp. 395–398 (2011).
[3] В.А. Саранин. Равновесие жидкостей и его устойчивость (Москва, Ин-т комп. исследований), глава 1(2002).
[4] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теоретическая физика, том 6, Гидродинамика (Москва, Наука), глава 7 (1986).

 DOI: 10.24412/cl-35040-2023-106-106

ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИ ОБРАБОТАННЫХ ОБРАЗЦОВ В МГц-ДИАПАЗОНЕ

Гаркуша М.В., Родионова Н.Н.

ООО «НПФ «Материа Медика Холдинг», г.Москва, ул.Трифоновская, д.47 стр.1, 129272
garkushamv@materiamedica.ru

Еще с 1932г. известно о сверхслабом свечении клеток (митогенетическое излучение), которое влияет на функционирование других клеток [1]. К настоящему времени выявлено, что именно ультрафиолетовая компонента митотического излучения вызывает изменения процессов, протекающих в других клетках. Физика этого излучения продолжает исследоваться и до настоящего времени [2-4]. Интересно, что в ряде исследований убедительно показано, что образцы, приготовленные с использованием процедуры многократного последовательного разбавления со встряхиванием на каждом шаге, также способны влиять на другие растворы без непосредственного химического взаимодействия с ними, то есть через стенку сосуда [5-10]. После такого бесконтактного воздействия наблюдаются изменения физико-химических свойств воспринимающего раствора. Очевидно, что такое влияние имеет место из-за способности разбавленных образцов к излучению. Уже зафиксирован факт излучения таких образцов в ИК- [5,8] и в ГГц-областях [11]. Целью данного исследования было оценить возможность излучения таких образцов в области МГц- частот.

В качестве объекта исследования выступали белки, подвергнутые процедуре многократного последовательного разбавления со встряхиванием на каждом шаге (далее – технологически обработанные белки), в форме водных растворов или нанесённые на лактозу. Уровень снижения исходной концентрации белков составил до 10^{24} раз. В качестве контролей выступали аналогично приготовленные образцы воды или глицинового буфера – технологический контроль, и интактные вода и лактоза – интактный контроль. Для каждого образца измеряли его излучение в диапазоне от 10 МГц до 1250 МГц при помощи антенны-детектора электромагнитных излучений. Различия между образцами оценивали с помощью метода главных компонент.

В работе показаны отличия технологически обработанных белков от контролей по спектрам МГц-излучения. Наиболее часто отличия от контролей возникали в следующих диапазонах частот: 50-523 МГц, 780-830 МГц и 920-990 МГц для водных растворов, и 50-100 МГц и 147-920 МГц – для лактозных образцов. Эти диапазоны зависят от типа образца и исходной субстанции, подвергаемой технологической обработке. Таким образом растворы белков, приготовленные с применением процедуры многократного последовательного разбавления обладают специфической излучательной способностью в МГц-диапазоне частот.

[1] A. G. Gurwitsch, Archiv für mikroskopische Anatomie und Entwicklungsmechanik 100 (1–2), 11, (1923). [2] E. V. Naumova, Y. A. Vladimirov, L. V. Beloussov, V. V. Tuchin, and I. V. Volodyaev, Methods of studying ultraweak photon emission from biological objects: I. History, types and properties, fundamental and application significance. Biophysics, 66, 764-778, (2021). [3] I. V. Volodyaev, L. V. Beloussov, I. I. Kontsevaya, A. E. Naumova and E. V. Naumova, Methods of Studying Ultraweak Photon Emissions from Biological Objects. II. Methods Based on Biological Detection. Biophysics, 66, 920-949, (2021). [4] E. V. Naumova, , Y. A. Vladimirov, V. V. Tuchin, V. A. Namiot and I. V. Volodyaev, Methods of Studying Ultraweak Photon Emission from Biological Objects: III. Physical Methods. Biophysics, 67, 27-58, (2022). [5] N. Penkov and N. Penkova, Measurement of the emission spectra of protein solutions in the infrared range. Part 2. Analysis of emission spectra of protein solutions in low concentrations, Frontiers in Physics, 8, 611, (2020). [6] N. Penkov, Antibodies Processed Using High Dilution Technology Distantly Change Structural Properties of IFNγ Aqueous Solution. Pharmaceutics, 13, 1864, (2021). [7] V.V. Novikov and E.V. Yablokova, Interaction between highly diluted samples, protein solutions and water in a controlled magnetic field. Appl. Sci., 12, (2022). [8] N.V. Penkov, Influence of the Combined Magnetic Field and High Dilution Technology on the Intrinsic Emission of Aqueous Solutions. Water, 15, 599, (2023). [9] E.S. Alinkina, I.V. Molodtsova, O.V. Petrova, G.O. Stepanov and E.S. Don, Modifying distant effect high dilutions of inorganic and biological substance. Bulletin of Experimental Biology and Medicine, 175, 310-313, (2023). [10] I. Jerman, L. Ogrizek, V. Periček Krapež and L. Jan, Physicochemical Study of the Molecular Signal Transfer of Ultra-High Diluted Antibodies to Interferon-Gamma. International Journal of Molecular Sciences, 24, 11961, (2023). [11] A.V. Syroeshkin, G.V. Petrov, V.V. Taranov, T.V. Pleteneva, A.M. Koldina, I.A.Gaydashev, E.S.Kolyabina, D.A.Galkina, E.V. Sorokina, E.V. Uspenskaya et al, Radiothermal Emission of Nanoparticles with a Complex Shape as a Tool for the Quality Control of Pharmaceuticals Containing Biologically Active Nanoparticles.Pharmaceutics, 15, 966, (2023).

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-107-107

К ВОПРОСУ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ СПИНОВЫХ ИЗОМЕРОВ ВОДЫ НАНОУГЛЕРОДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

Жигалов В.А.

Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева, Казахстан, г.Алматы, ул.Сатпаева, 22
zhigalov@gmail.com

Поведение спиновых изомеров воды, а также различные методы их разделения и детектирования в настоящее время являются предметом активных поисков со стороны эксперимента и теории, а также дискуссий. С конца 80-х годов известен подход, развиваемый В.К. Конюховым, В.И. Тихоновым, А.А. Волковым, и др., основанный на селективной сорбции спиновых изомеров воды [1, 2].

На явлении сорбции поверхностью углеродных нанотрубок и графена основано направление работ по созданию чувствительных наносенсоров, которые позволяют распознавать незначительные концентрации различных веществ. В настоящей работе предлагается использовать свойства углеродных нанотрубок (УНТ) для детекции спиновых изомеров воды. УНТ как одномерные проводники имеют значительную и непосредственную связь состояния электронной подсистемы и состояния поверхности благодаря большой удельной поверхности. Сорбируя различные вещества, нанотрубки откликаются своими электрическими характеристиками: проводимостью, ВАХ, работой выхода электронов. Известно также аномальное поведение нанотрубок при сорбции/десорбции молекул H_2O [3]. Учитывая известное свойство селективности спиновых изомеров к сорбции, можно попытаться сделать сенсоры на основе УНТ, которые будут различать орто-пара соотношение сорбируемой воды. Такая чувствительность может быть основана на различном эффективном дипольном моменте орто- и пара-молекул, возникающем в значительных электрических полях на поверхности УНТ. Также может иметь значение различная динамика сорбции/десорбции для орто- и пара-воды.

В докладе описан стенд по измерению работы выхода образцов, покрытых углеродными нанотрубками. На кремниевую подложку были нанесены из раствора одностенные углеродные нанотрубки. Образцы находились в условиях динамически контролируемой влажности: влажность циклически менялась по линейному закону в пределах 10…70 RH%, что приводило к циклической изотермической сорбции/десорбции молекул воды поверхностью образцов. Этот процесс отражался на измеряемой работе выхода электронов [4]. Была показана высокая чувствительность работы выхода углеродных нанотрубок к изменению влажности. Некоторые результаты выполненных измерений могут говорить в пользу перспективности такого подхода к детектированию спиновых изомеров воды.

[1] Konyukhov V. K., Tikhonov V. I., & Tikhonova T. L., in Proceedings of the Institute of General Physics of Academy of Sciences of the USSR, 12, 208-215 (Nova Science Publisher, New York, 1990).
[2] Tikhonov V.I., Volkov A.A. Separation of water into its ortho and para isomers. Science, 296(5577):2363–2363, 2002.
[3] Zhigalov V., Petukhov V., Emelianov A., Nevolin V., Timoshenkov S., Petrova V., Korobova N. (2016) Anomalous dependence of carbon nanotubes work function on humidity. 2016 IEEE 36th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO). DOI: 10.1109/ELNANO.2016.7493019
[4] Novikov S.N., Timoshenkov S.P. Using static ionizing capacitor method for the electron work function measurement, Izv. Vuzov. Electronica 5, 81-88 (2002) (in Russian).

 DOI: 10.24412/cl-35040-2023-108-108

ГИДРАТАЦИОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ОСНОВНОГО МАКСИМУМА ДИСПЕРСИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ВОДЫ И СВЯЗАННЫХ С НИМ СВОЙСТВ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Лященко А.К.[1], **Шилов И.Ю.**[2]

[1]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия
[2]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия
aklyas@mail.ru

В диэлектрических спектрах выделяются три характерные области, относящиеся к разным стадиям пространственно-временной организации воды в растворах. На частотах субмиллиметровой области проявляется перераспределение единичных связей вода-вода и вода-ион. Общая поляризация диэлектрика проявляется через изменение статических диэлектрических констант получаемых в конкретных релаксационных моделях. Промежуточная область частот отражает изменение динамики и степени связанности и структурированности в конфигурациях гидратной оболочки.

Обобщенная теория Дебая-Хюккеля [1], где учитывается концентрационная зависимость статической диэлектрической проницаемости, значительно расширяет концентрационный интервал описания коэффициентов активности (без эмпирических параметров). Это показано для водных растворов хлоридов, бромидов, иодидов, нитратов, формиатов щелочных металлов [1-5], некоторых солей натрия и алюминия [6, 7].

Развивается новый подход к анализу гидратации в растворах электролитов, исследующий связь диэлектрических, квазиоптических и радиояркостных параметров в см и мм областях спектра. Обнаружено интересное свойство: собственное излучение на миллиметровых волнах для одних растворов электролитов сильнее, а для других слабее, чем для чистой воды. Это связано как с разной гидратацией ионов, так и отличиями электропроводности растворов.

[1] Shilov I.Yu. and Lyashchenko A.K. J. Phys. Chem. B V. 119, P. 10087-10095, (2015).
[2] Шилов И.Ю. и Лященко А.К. Журн. неорг. химии Т. 68, С. 961-964, (2023).
[3] Shilov I.Yu. and Lyashchenko A.K. J. Mol. Liq. V. 240, P. 172-178, (2017).
[4] Шилов И.Ю. и Лященко А.К. Журн. неорг. химии Т. 66, С. 925-928, (2021).
[5] Шилов И.Ю. и Лященко А.К. Журн. физ. химии Т. 96, С. 1598-1603, (2022).
[6] Shilov I.Yu. and Lyashchenko A.K. J. Solution Chem. V. 48, P. 234-247, (2019).
[7] Шилов И.Ю. и Лященко А.К. Журн. неорг. химии Т. 64, С. 1006-1010, (2019).

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-109-109

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СОБСТВЕННЫХ ЧАСТОТ, ПОЛУЧЕННЫХ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ДЛЯ ПОЛОСЫ КОЛЕБАНИЙ ВОДЫ 183 СМ$^{-1}$ ИЗ СПЕКТРАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ВОДЫ

Крайский А.В.

Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991 Москва Ленинский просп. 53, Россия
kraiskiav@lebedev.ru, kraiskiav2@gmail.com

Приведены результаты исследований ряда свойств собственных частот (СЧ) низкочастотных межмолекулярных колебаний воды полосы (далее линии) 183 см$^{-1}$, полученных в широком диапазоне частот [1] (170 – 210 см$^{-1}$) при помощи алгоритма автоматического разбиения спектральных параметров большого числа спектров (65) на совокупность групп затухающих осцилляторов. Ранее [2-4] было показано, что для такого набора спектров точки, отображающие положения частот максимумов линии ν_m и их ширин Г в частотных координатах (квадрат ширины – квадрат частоты) хорошо аппроксимируются наклонной прямой линией [2, 3]. Это было объяснено на основе представлений о классическом затухающем осцилляторе с СЧ ν_0 и затуханием δ, связанным с однородной шириной колебания γ [3]. Было показано, что квадраты частотных параметров осциллятора связаны линейной зависимостью $\nu_0^2 = \nu_m^2 + 0.5\,\Gamma^2/K^2$, где K – коэффициент неоднородного уширения линии [3].

Суть разработанного нами алгоритма основана на статистических свойствах распределения расстояний точек от некоторой наклонной прямой [4]. В алгоритме последовательно перебирается ряд наклонных прямых, проходящих через центр распределения спектральных точек в диапазоне наклонов прямых для осцилляторов от -0.5 до 0.0. Для каждой прямой рассматривается диапазон расстояний от нее всех спектральных точек и по статистическим свойствам распределений небольшого количества точек, начиная от заданного количества точек (2 или более) по заданным параметрам предполагаемого нормального распределения. Группа содержит не менее 3 точек, что позволяет оценить степень приближенности точек к прямой с помощью понятий ширины группы или плотности числа точек. Для каждой группы точек затем по приведенной выше зависимости определялась СЧ и коэффициент неоднородного уширения линии, позволяющий вычислить однородные ширины линий соответствующих спектров группы. Т.о. получается набор СЧ в указанном выше широком диапазоне с их плотностями, который может характеризовать динамические свойства решетки связей воды.

Для характеристики полученных результатов использовалось нормализованное ранговое распределение СЧ [4] и его производная по положению в ранговой последовательности (подобие плотности состояний), поведение нормализованной плотности точек на частотном интервале, распределение СЧ и плотности точек по расстояниям семейства от центра. Проведено сравнение этих характеристик для 65 точек воды и двух реализаций модельных распределений случайно разбросанных по той же области 65 точек. Получено, что наиболее выразительные различия воды и модели наблюдаются для характеристик с плотностью точек. В воде наряду с довольно равномерным по СЧ распределением наблюдаются также группы с большими на порядок плотностями в низкочастотной части диапазона, спадающие до равномерного уровня на высокочастотной части.

[1] А.В. Крайский и А.А. Крайский. О широком диапазоне собственных частот определенном в полосе колебаний воды 183 см$^{-1}$ из спектральных параметров комбинационного рассеяния воды и слабых растворов. 5-я Всероссийская конференция «ФИЗИКА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ», с.73, ИОФ РАН им. А.М. Прохорова 21-23 ноября 2022 г., Москва, Россия. [2] А.В. Крайский и Н.Н. Мельник, Низкочастотные спектры комбинационного рассеяния света в воде и слабых водных растворах. пространственная неоднородность в растворе перекиси водорода, Биофизика, т.57, №6, с.965 – 972, (2012). [3] А.В. Крайский и Н.Н. Мельник, Определение собственных частот и однородных ширин линий межмолекулярных колебаний в воде и в водных растворах перекиси водорода с помощью КРС, Оптика и спектроскопия, т.124, №5, с.628 – 634 (2018). [4] А.В. Крайский, Н.Н. Мельник и А.А.Крайский, Особенности распределения спектральных параметров межмолекулярных колебаний в воде, полученных с помощью КРС, Оптика и спектроскопия, т.128, №2, с.195 – 203, (2020).

 DOI: 10.24412/cl-35040-2023-110-110

РЕГИСТРАЦИЯ ТРЕКОВ ЧАСТИЦ В НЕРАВНОВЕСНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ, БИОХИМИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ, И В НЕОДНОРОДНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

Широносов В.Г.

Научно-исследовательский центр "ИКАР", 426014, г. Ижевск, ул. Архитектора П.П. Берша, 29.
ikar@udm.ru

Исследованы вариации треков частиц, обнаруженных ранее [1] при электролизе в неравновесных водных растворах. Обнаружено влияние неоднородных магнитных полей (N/S) на траекторию треков и появление треков при биохимических и химических реакциях.

Исследования проводились известными методами регистрацией треков на CD-R и ПЭТ-пленках, а также ОВП и pH-метрии, ультразвуковой, оптической и СВЧ спектроскопии, рентгенографии, магнитной восприимчивости и МРТ [1-5]. Во всех экспериментах для сред, находящихся в неравновесном термодинамическом состоянии [6], наблюдались характерные общие закономерности – появления одиночных и спаренных треков частиц, и трехмерных диссипативных структур [1-6] .

В основе опытов (Рис.1, 5) – появление характерных эффектов – треков и изменений ОВП водных растворов при неизменном pH в полипропиленовой ёмкости 1, без изменения ОВП в стеклянной 2, как при электролизе водного раствора (ЭВР) $NaHCO_3$ (3) [1], так и при биохимических и химических реакциях (БХР – дрожжи, закваски, йогурты, $Mg+AgNO_3+H_2O$).

Рис.1. Схема опыта с ЭВР.

Рис.2. Треки в р-ре 3.

Рис.3. Треки в р-ре 3 с N/S.

Рис.4. Доплер УЗИ р-ры 1, 3.

Рис.5. Схема опыта с БХР.

Рис.6. Треки БХР (от дрожжей).

Рис.7. Треки БХР (от йогурта).

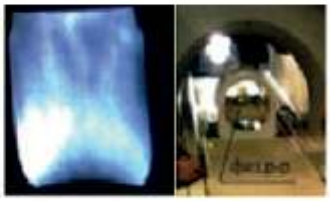


Рис.8. МРТ р-ра 1.

В заключение, предложено объяснение полученных результатов на основе возникновения нелинейных трёхмерных диссипативных структур из спиновых изомеров (СИ) в неравновесных водных растворах, находящихся в неравновесном термодинамическом состоянии (НТС) [6, 7].

[1] В.Г. Широносов. Вариации окислительно-восстановительного потенциала и стабилизации pH при электролизе водных растворов. –5-я Всеросийская конференция "Физика водных растворов". Сборник трудов, с.122 (2022). [2] Л.И. Уруцкоев, В.И. Ликсонов, В.Г. Циноев. Прикладная физика, №4. с. 83 – 100 (2000). [3] В.А. Жигалов и др. ЖФНН, , 21-22(б), с. 10-25 (2018). [4]. Першин С.М. Квантовые отличия орто и пара спиновых изомеров H2O как физическая основа аномальных свойств воды. Наноструктуры. Математическая физика и моделирование, том 7, № 2, 103–120, (2012). [5] Першин С.М., Бункин А.Ф., Анисимов Н.В., Пирогов Ю.А. Магнитные и немагнитные изомеры H_2O в воде и водных растворах: нелинейно-оптическая спектроскопия и МРТ. –5-я Всеросийская конференция "Физика водных растворов". Сборник трудов, с.70 (2022). [6]. Князева Е.Н., Курдюмов С.П. Основания синергетики. Синергетическое мировидение. Серия "Синергетика: от прошлого к будущему". Изд.2, испр. и доп. Гл.5, 240 с., (2005).[7] В.Г. Широносов. Проблемы современной биомедфизики, моделирования и пути их решения. – XXX межд. конф. "Математика. Компьютер. Образование". Сборник тезисов, с.122 (2023).

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-111-111

ВЛИЯНИЕ НИЗКОЧАСТОТНОЙ АКУСТИЧЕСКОЙ ПУЛЬСАЦИИ НА РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ «H_2O – CO_2»

Богатов Н.А.[1,2], **Фадеев Г.Н.**[1], **Николаев А.Л.**[3]

[1]Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва
105005, Москва, 2-я Бауманская ул.д.5
[2]Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва
125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9
[3]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
119991, Москва, Ленинские горы, д.1
nikitabogatov@list.ru

Цель работы - исследование влияния на систему «углекислый газ – вода» низкочастотных акустических колебаний (частота f=15 Гц, амплитуда A=1,1 см). Реактор представляет собой цилиндрический сосуд диаметром 2,6 см и высотой 24 см, содержащий 50 мл бидистиллированной воды, сверху насыщаемой углекислым газом при 25^{0}C. Акустические колебания вводились в систему посредством тефлонового поршня, погруженного в раствор. Диаметр и длина поршня варьировались. Пространство над раствором постоянно было заполнено углекислым газом. Равновесие в системе:

$CO_2 + H_2O \leftrightharpoons CO_2 \cdot H_2O \leftrightharpoons [H_2CO_3] \leftrightharpoons HCO_3^- + H^+ \leftrightharpoons CO_3^{2-} + H^+$

Присутствие H2CO3 оценивалось количественно (таблица) по изменению исходной величины pHисх.=6,03 воды. Изучалось влияние: глубины погружения вибропоршня, его геометрических размеров, величины зазора между стенками реактора и поршнем, формой подаваемого сигнала. Распределение концентраций газа оказалось независимо от всех упомянутых параметров.

Озвученный объем, мл	50	48	46	44	42
pHвозд. ΔpH	4,17±0,06 1,86	4,08±0,05 1,95	4,07±0,09 1,96	4,04±0,01 1,99	4,03±0,05 2,00
Озвученный объем, мл	40	38	35	30	25
pHвозд. ΔpH	4,07±0,16 1,96	4,57±0,23 1,46	4,57±0,23 1,46	4,54±0,10 1,49	4,56±0,05 1,47

Фиксируются результаты двух процессов. Один - насыщение газом приповерхностного слоя объемом ~ 10 мл. Величина pH = 4,08…4,03 соответствует pH насыщенного раствора углекислого газа в воде; при объеме от 48 до 42 мл изменение ΔpH от 1,95 до 2,00 меньше погрешности эксперимента. Результат другого – постоянная величина pH=4,54-4,57 внутри объема, в интервале от 38 до 25 мл не зависящая от глубины погружения источника колебаний. Кислотность. на ~0,5 единицы pH отличается от pH приповерхностного слоя в сторону щелочной среды.

Факт скачкообразного сдвига равновесия представляет самостоятельный интерес. Его нужно исследовать более глубоко. Наблюдаемый эффект, по-видимому, связан с образованием при низкочастотной акустической пульсации газовых пузырьков, меняющих концентрацию газа в растворе, что приводит к соответствующему сдвигу pH. При этом особую роль играет глубина погружения, обеспечивающая оптимальные характеристики пузырьковых кластеров.

Изменение концентрации газов внутри объема жидкости имеет сходство с состоянием газов, растворенных в жидкости при декомпрессионной болезни. Неспособность выдерживать большие растягивающие напряжения – фундаментальное свойство жидкости. Различие заключается в способе создания измененного состояния. При декомпрессионной болезни давление сначала меняется в сторону увеличения, а затем в сторону уменьшения в течение значительного промежутка времени. При инфразвуковой акустической пульсации при большой амплитуде увеличение давления при сжатии пузырьков и уменьшение при последующем их растяжении чередуются с частотой подаваемых извне колебаний. В пользу гипотезы ссиетельствует факт, что большинство частот, опасных для организма человека, находятся в инфразвуковом диапазоне до 20 Гц.

 DOI: 10.24412/cl-35040-2023-112-112

О КОНДЕНСАЦИИ И ИСПАРЕНИИ АЛКАНОЛОВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ПРЕДЕЛЬНЫЙ УГЛЕВОДОРОД - ВОДА

Волков Ю.О.[1,2], **Тихонов А.М.**[3]

[1]*ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Россия, 119333 Москва, Ленинский пр., 59*
[2]*Институт физики твёрдого тела РАН, Россия, 142432 Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 2*
[3]*Институт физических проблем РАН, Россия, 119334 Москва, ул. Косыгина, 2*
e-mail: volkov.y@crys.ras.ru

Растворимую адсорбционную пленку одноатомного спирта (алканола) на межфазной границе предельный углеводород (алкан) – вода можно рассматривать как двумерную термодинами-ческую систему с параметрами (p,T,c), где p – давление, T – температура, и c – концентрация алканола в объеме растворителя [1]. В таких системах проявляется термотропный, баротропный либо лиотропный фазовый переход, характеризуемый формированием поверхностной пространственно-неоднородной структуры [2].

В настоящей работе методами рентгеновской рефлектометрии и незеркального рассеяния на синхротронном источнике уточнена структура адсорбционных слоёв предельных одноатомных спиртов 1-додеканола ($C_{12}H_{25}OH$) и 1-тетракосанола ($C_{24}H_{49}OH$) на границах раздела н-гексан (C_6H_{14}) – вода и н-гексадекан ($C_{16}H_{34}$) – вода, соответственно, в области термотропного фазового перехода жидкость – пар. Отличительной особенностью этих плёнок является относительно низкая величина энтальпии перехода $\Delta H = -T_c\, \Delta(\partial\gamma/\partial T)_{p,c}$, которая существенно зависит от отношения $r = m/m_0$ числа атомов углерода в алканоле m к числу атомов углерода в молекуле растворителя m_0 [3].

Измерения распределений зеркального отражения и рассеяния были получены на станции X19C синхротрона NSLS (λ = 0.825±0.002 Å). Система н-гексан – вода ($T_c \approx 37$ °C) была исследована при температурах 8 °C, 20 °C и 55 °C; система н-гексадекан – вода ($T_c \approx 62$ °C) — при температурах 51 °C, 53 °C и 82 °C соответственно. Для анализа экспериментальных данных был применён комбинированный безмодельный подход в рамках теории возмущений [4]. Полученные безмодельные данные о поперечном распределении электронной плотности $\rho(z)$ и спектрах высот шероховатостей интерфейсов $C(\nu)$ существенно отличаются от параметров, предложенных ранее для данных систем на основе модельного подхода.

В низкотемпературной мезофазе адсорбционная пленка состоит из монослоя Гиббса, переходного жидкого слоя толщиной в два-три монослоя ~ 50 Å и протяженного (шириной до ~ 200 Å) слоя мицелл. Присутствие мицеллярного слоя подтверждается фундаментальным расхождением реального спектра шероховатостей $C(\nu)$ от предсказаний модели капиллярных волн. Также установлено наличие плоскости наименьшего сближения мицеллярного слоя с адсорбционной пленкой на границе раздела.

Переход в высокотемпературную мезофазу сопровождается разжижением и частичным испарением пленки алканола с границы раздела, а также наблюдаемым истощением мицеллярного слоя до полного его исчезновения. В то же время газовая фаза в чистом виде не реализуется, что, по-видимому, обусловлено малым значением энтальпии перехода $C_{12}OH$ ($\Delta H \approx 0.05$ мДж/м2) и, соответственно, широким переходным интервалом ΔT_c, приводящим к формированию смеси доменов низко- и высокотемпературной мезофаз.

Теоретическая часть работы выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 23-12-00200).

[1] K. Motomura, N. Matubayasi, M. Aratono, R. Matuura, Thermodynamic studies on adsorption at interfaces. II. One surface-active component system: Tetradecanol at hexane/water interface // J. Colloid Interface Sci. 64(2), 356-361 (1978). [2] S. Uredat, G.H. Findenegg, Domain formation in Gibbs monolayers at oil/water interfaces studied by Brewster angle microscopy // Langmuir 15(4), 1108-1114 (1999). [3] A.M. Tikhonov, M.L. Schlossman, Vaporization and layering of alkanols at the oil/water interface // J. Phys.: Condens. Matter 19, 375101 (2007). [4] I.V. Kozhevnikov, L. Peverini, E. Ziegler, Development of a self-consistent free-form approach for studying the three-dimensional morphology of a thin film // Phys. Rev. B 85, 125439 (2012).

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-113-113

ОБ АДСОРБЦИИ ПОЛИ-D-ЛИЗИНОВ НА ЛЕНГМЮРОВСКИХ МОНОСЛОЯХ ФОСФОЛИПИДА DMPS В ОБЛАСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА СЖАТИЯ

Волков Ю.О.[1], **Нуждин А.Д.**[1], **Тихонов А.М.**[2], **Рощин Б.С.**[1], **Макринский К.И.**[3], **Ермаков Ю.А.**[3], **Асадчиков В.Е.**[1]

[1]ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Россия, 119333 Москва, Ленинский пр., 59
[2]Институт физических проблем РАН, Россия, 119334 Москва, ул. Косыгина, 2
[3]Институт физической химии и электрохимии РАН, Россия, 119071 Москва, Ленинский пр., 31 корп.4
e-mail: volkov.y@crys.ras.ru

Ленгмюровские монослои фосфолипидов на поверхности воды широко используются для моделирования свойств биологических мембран. Одним из фундаментальных вопросов при этом является изучение взаимодействий мембраны с заряженными макромолекулами — полипептидами [1]. При этом ключевым фактором, влияющим на динамику поверхностных процессов в липидном слое, является фазовое состояние липида [2].

В настоящей работе было изучено поведение монослоя димиристойл-фосфатидилсерина $C_{34}H_{65}NO_{10}PNa$ на поверхности буферного раствора KCl в деионизованной воде (10 мМоль, pH = 7) в области фазового перехода «расширенная жидкость» (LE) - «двумерный жидкий кристалл» (LC) при адсорбции на нём молекул поли-D-лизина $[H_{12}C_6N_2O]_n \times HBr$ с различным числом молекулярных субъединиц (n = 5, 12, 200) из объёма буфера. Концентрация полилизина в растворе (>100 μМоль) выбиралась из расчёта максимально возможного покрытия границы монослой-подложка. Диаграммы сжатия и Вольта-потенциала были измерены в интервале значений площади на молекулу липида 100–40 Å^2. Структура липидного слоя в направлении, нормальном к поверхности, была рассчитана по экспериментальным данным рентгеновской рефлектометрии, измеренным на станции ID31 синхротрона ESRF (λ = 0.174±0.001 Å), а также сопоставлена с ранее опубликованными результатами расчётов по методу молекулярной динамики [3].

На полученных кривых Вольта-потенциала присутствует характерный излом, указывающий на фазовый переход сжатия; при адсорбции макромолекул значение поверхностной энергии, определяющей положение критической точки LE-LC перехода, возрастает в ~ 1.8 раз, что соответствует частичной электростатической нейтрализации границы раздела. Аппроксимация кривых Вольта-потенциала упрощённой эмпирической моделью [4] указывает на понижение модуля сжатия Kp и, соответственно, повышения жёсткости монослоя в результате адсорбции. Также изменение угла наклона диаграмм сжатия в присутствии полилизинов указывает на дополнительное перераспределение поверхностного заряда на границе раздела, предположи-тельно связанное с дегидратацией липидного монослоя.

Профили электронной концентрации в монослое по глубине, рассчитанные по данным рефлектометрии, и соответствующие им структурные модели хорошо согласуются с расчётами молекулярной динамики из [3]. Показано, что в результате адсорбции интегральная электронная плотность полярных групп липида снижается почти вдвое в LE фазе (A ≈ 70 Å^2), но слабо изменяется в LC-фазе (A ≈ 40 Å^2). Оценка степени гидратации полярных групп показывает, что в LE-фазе удельное число молекул воды на молекулу липида при адсорбции полилизина падает с ~ 18 до 3–4, что согласуется с предположением о дегидратации монослоя по диаграммам сжатия. Наблюдаемый эффект имеет фундаментальное значения для физико-химической характеризации фосфолипидных монослоёв в присутствии адсорбированных макромолекул.

[1] T. Ikeda, S. Tazuke, B. Watanabe. Interaction of biologically active molecules with phospholipid membranes I. Fluorescence depolarisation studies on the effect of polymeric biocide bearing biguanin groups in the main chain. Biochem. Biophys. Acta 735, 380–386 (1983). [2] T. Rink, H. Bartel, G. Jung, W. Bannwarth, G. Boheim. Effects of polycations on ion channels formed by neutral and negatively charged alamethicins. Eur. Biophys. J. 23, 155–165 (1994). [3] Yu.A. Ermakov, V.E. Asadchikov, B.S. Roschin, Yu.O. Volkov, D.A. Khomich, A.M. Nesterenko, A.M. Tikhonov. Comprehensive study of the Liquid Expanded−Liquid Condensed phase transition in 1,2-Dimyristoyl-sn-glycero-3-phospho L serine monolayers: surface pressure, Volta potential, X ray reflectivity, and molecular dynamics modeling. Langmuir 35, 12326–12338 (2019). [4] Ю.А. Ермаков. Граничный потенциал и энергия сжатия липидных монослоёв в жидкокристаллическом состоянии. Биологические мембраны: Журнал мембранной и клеточной биологии, 38(2), 109–122 (2021).

 DOI: 10.24412/cl-35040-2023-114-114

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМНОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ ВОДНЫХ ПРОТОННЫХ КАТИОНОВ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Качесов А.Е., Жуков С.С., Мотовилов К.А.

Лаборатория терагерцовой спектроскопии МФТИ. E-mail: kachesov.ae@phystech.edu

Существование протона в конденсированных средах в свободном, химически не связанном, состоянии практически не реализуется. Этому препятствует колоссальная плотность заряда элементарной частицы. В воде протон захватывается молекулами растворителя с образованием большого семейства катионов вида $[H^+(H_2O)_n]$, где n может достигать величины нескольких десятков. Однако наиболее распространенными в условиях, встречающихся на Земле, и, как следствие, имеющими первостепенное значение для процессов в живых системах и технологических процессах, являются наиболее легкие катионы: катион гидроксония [1] (H_3O^+), катион Цунделя [2] ($H_5O_2^+$), катион Айгена [1] ($H_9O_4^+$), и т. д.

Термодинамическая стабильность данных протонных катионов и эффективность их конверсии друг в друга являются важными факторами протонной мобильности. Информация о доминирующем типе водного протонного катиона носит большое значение как для моделирования параметров установок водородной энергетики [4], так и для исследования фундаментальных свойств биологических протон-транспортных цепей, отвечающих за синтез АТФ [5]. Поэтому актуальность и востребованность моделей, позволяющих адекватно предсказать и оценить вклад водных протонных катионов в протонный транспорт или связанный с переносом протонов химический катализ не вызывают сомнений.

Настоящая работа выполнялась в лаборатории терагерцовой спектроскопии МФТИ, ведущей многолетние исследования по оценке и модификации транспортных и релаксационных свойств различных биоорганических протонных проводников [6-11], Мы заинтересованы в создании адекватной модели протонного транспорта в сольватных оболочках таких материалов. Вместе с тем, на первом этапе было необходимо отработать подходы по моделированию взаимной конверсии водных протонных катионов в более простых условиях - не в двухфазной многокопонентной системе, какую представляет собой интерфейс биоорганической системы и воды, а в водном растворе хорошо диссоциирующей неорганической кислоты — HCl, анион которой имеет центральное значение в физиологии.

Для исследования динамики взаимной конверсии водных протонных катионов мы использовали методы молекулярной механики. В частности, метод молекулярной динамики на интегралах по траекториям [12], а также метод молекулярной динамики с эмпирическими потенциалами семейства ReaxFF [13].

В рамках данного проекта мы преследовали следующие цели:

1. Исследовать процессы взаимной трансформации водных протонных катионов с помощью метода молекулярной динамики на интегралах по траекториям и метода молекулярной динамики с эмпирическими потенциалами семейства ReaxFF в растворах соляной кислоты при разных температурах.

2. На основе результатов выполнения п.1 оценить времена жизни простейших водных протонных катионов в соответствующих условиях.

3. Сопоставить оценки динамики процессов конверсии водных протонных катионов, полученные с помощью моделирования с опубликованными экспериментальными результатами. Сделать вывод об оптимальном подходе к моделированию конверсии протонных катионов друг в друга в более широком спектре возможных условий.

[1]. Über den Zustand des Protons (Hydroniumions) in wäßriger Lösung*. Z. Für Phys. Chem. 1, 340–364 (1954).
[2] Zundel, G. Hydrate structures, intermolecular interactions and proton conducting mechanism in polyelectrolyte membranes — infrared results. J. Membr. Sci. 11, 249–274 (1982).
[3] Kolokolov, D. I., Kazantsev, M. S., Luzgin, M. V., Jobic, H. & Stepanov, A. G. Characterization and Dynamics of the Different Protonic Species in Hydrated 12-Tungstophosphoric Acid Studied by 2 H NMR. J. Phys. Chem. C 118, 30023–30033 (2014).
[4] Kreuer, K.-D., Paddison, S. J., Spohr, E. & Schuster, M. Transport in Proton Conductors for Fuel-Cell Applications: Simulations, Elementary Reactions, and Phenomenology. Chem. Rev. 104, 4637–4678 (2004).
[5] Decoursey, T. E. Voltage-gated proton channels and other proton transfer pathways. Physiol. Rev. 83, 475–579 (2003).
[6] Gagkayeva, Z. V., Gorshunov, B. P., Kachesov, A. Ye. & Motovilov, K. A. Infrared fingerprints of water collective dynamics indicate proton transport in biological systems. Phys. Rev. E 105, 044409 (2022).
[7] Abramov, P. A., Zhukov, S. S., Savinov, M., Mostert, A. B. & Motovilov, K. A. The influence of copper ions on the transport and relaxation properties of hydrated eumelanin. Phys. Chem. Chem. Phys. 25, 11601–11612 (2023).
[8] Martinez-Gonzalez, J. A. et al. Interfacial water morphology in hydrated melanin. Soft Matter 17, 7940–7952 (2021).
[9] Motovilov, K. A. et al. Redox chemistry in the pigment eumelanin as a function of temperature using broadband dielectric spectroscopy. RSC Adv. 9, 3857–3867 (2019).
[10] Motovilov, K. A. et al. Observation of dielectric universalities in albumin, cytochrome C and Shewanella oneidensis MR-1 extracellular matrix. Sci. Rep. 7, 15731 (2017).
[11] Grebenko, A. et al. Impedance spectroscopy of single bacterial nanofilament reveals water-mediated charge transfer. PLOS ONE 13, e0191289 (2018).
[12] Tuckerman, M. E. Statistical mechanics: theory and molecular simulation. (Oxford University Press, 2010).
[13] Senftle, T. P. et al. The ReaxFF reactive force-field: development, applications and future directions. Npj Comput. Mater. 2, 15011 (2016).

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-115-115

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СИГНАЛОВ ПРИ ИЗМЕРЕНИИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ДИСТИЛЛИРОВАННОЙ ВОДЫ

Барбин Н.М.[1,2], **Куанышев В.Т.**[1], **Бурумбаев А.И.**[1]

[1]Уральский технический институт связи и информатики (филиал) СибГУТИ,
г. Екатеринбург, 620109, ул Репина, 15
[2]Уральский государственный институт противопожарной службы,
г. Екатеринбург (УрИ ГПС МЧС России), Екатеринбург, Россия
nmbarbin@mail.ru

Исследования свойств воды и водных растворов, изменяющихся в результате внешних воздействий различной физической природы, а также электромагнитного излучения в диапазоне сверхвысоких частот, электрического и магнитного поля представлены в ряде работ (см., например, [1-3]).

В настоящей работе представлены результаты использования профессионального измерителя качества воды WMM 97 для измерений физико-химических свойств дистиллированной воды при комнатной температуре (показатель кислотности дистиллированной воды pH среды соответствовал ГОСТ 58144 5,0–6,6). Измерялся ряд параметров дистиллята до и после воздействия СВЧ излучения в режиме непрерывного мониторинга (от трех часов до недели): электропроводность, солесодержание, концентрация растворенного кислорода, окислительно-восстановительный потенциал и др. Прибор WMM-97 для измерения указанных параметров использовал предварительно откалиброванные электроды, показания измеряемого параметра регистрировались каждую секунду. Для внешнего воздействия использовался источник СВЧ излучения частотой 2,54 ГГц (микроволновая печь). На рис. 1 представлен график электропроводности дистиллированной воды. Результаты обработки измерений параметров представлены на рис. 1

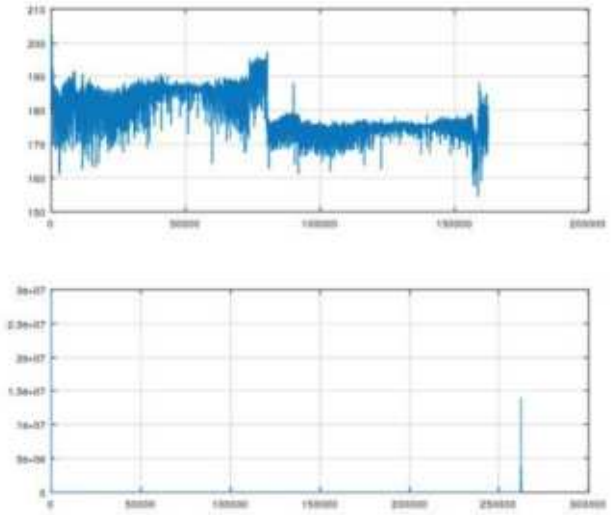


Рис.1. Изменение электропроводности дистиллированной воды – верхний графиок; FFT спектр сигнала – нижний график

[1] Бессонова А.П., Стась И.Е. Влияние высокочастотного электромагнитного поля на физико-химические свойства воды и её спектральные характеристики. Ползуновский вестник. 2008. №3. С.305-309.
[2] Герд А.П., Стась И.Е., Аксенова Н.В. Влияние высокочастотного электромагнитного поля на свойства растворов хлоридов щелочных металлов. Изв. Алтайского гос. ун-та. 2010. Т.67. №3-2. С.141-145.
[3] Гуляев Ю.В., Мещанов В.П., Елкин В.А., Кац Б.М., Комаров В.В., Коплевацкий Н.А., Лопатин А.А., Рытик А.П., Саяпин К.А., Байбурин В.Б., Чернышев С.Л. Разработка комплекса низкоинтенсивного микроволнового облучения водосодержащих биологических материалов и его применение // Успехи современной радиоэлектроники. 2022. Т. 76. № 6. С. 5–12. DOI: https://doi.org/10.18127/j20700784-202206-01.

 DOI: 10.24412/cl-35040-2023-116-116

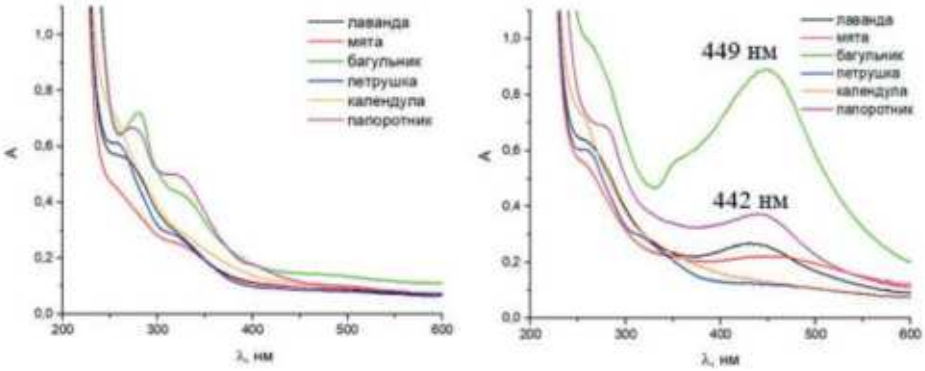
ЗЕЛЕНЫЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ

Волкова В.М., **Хижняк С.**, **Иванова А.**, **Пахомов П.**

Тверской государственный университет, кафедра физической химии,
valeriava170900@gmail.com

«Зеленые» нанотехнологии – возможность синтеза наночастиц металлов с использованием экстрактов растений – активно разрабатываются в качестве альтернативного, эффективного, дешевого и экологически безопасного метода получения наночастиц с заданными свойствами. В работе исследован синтез наночастиц серебра (НЧС) под воздействием биоактивных веществ, содержащихся в листьях лекарственных растений – лаванды, мяты перечной, багульника, петрушки, календулы, папоротника, образцы которых были собраны в 2022 году в окрестностях Твери в местах с наименьшей антропогенной нагрузкой. Основными методами исследования являются спектроскопия УФ-видимого диапазона, динамическое светорассеяние (ДСР), сканирующая электронная микроскопия, с помощью которых изучена кинетика синтеза наночастиц серебра, влияние концентрации нитрата серебра и водного экстракта растения на характеристики наночастиц – размер, агрегативную устойчивость, стабильность во времени. Для приготовления водных экстрактов растений использовали высушенное и измельченное сырье, бидистиллированную воду, смешанные в определенной пропорции, которые помещали в термобаню (70°С) на 12 часов.

На рисунке показаны электронные спектры водных экстрактов через 5 минут (А) и через 13 дней (Б) после добавления раствора нитрата серебра ($AgNO_3$). Из рисунка видно, что форма спектра, величина поглощения и положение максимума полосы плазмонного резонанса (ППР) наночастиц изменяются для различных растений в зависимости от времени в разной степени. Поскольку восстановление ионов серебра в экстрактах растений происходит под воздействием различных биоактивных веществ, входящих в состав растений, таких как фенольные кислоты, полифенолы, белки, сахара, терпеноиды и другие, то основная причина наблюдаемых в электронных спектрах различий – химический состав растения. Наиболее эффективный синтез НЧС происходит в экстракте багульника и папоротника, тогда как образцы петрушки и календулы в данных условиях не проявили активности в восстановлении ионов серебра. Согласно электронным спектрам багульника и папоротника, в которых наблюдаются сдвиг максимума ППР в сторону больших длин волн и увеличение поглощения, в коллоидных растворах этих образцов формируются наночастицы разной величины.



а б

Рисунок. Спектры водных экстрактов лекарственных растений через 5 минут (А) и 13 дней (Б) после добавления раствора $AgNO_3$

В результате дополнительных исследований водных экстрактов багульника было установлено, что размер, агрегативная устойчивость и стабильность НЧС во времени зависят не только от концентрации исходных компонентов – экстракта и $AgNO_3$, но и соотношения этих компонентов.

Работа выполнена на оборудовании лабораторий спектроскопии и электронной микроскопии ЦКП ТвГУ.
DOI: 10.24412/cl-35040-2023-117-117

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО ВРЕМЕНИ ИЗМЕРЕНИЯ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ТОЧНОСТИ ОБРАБОТКИ ДАННЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА

Куанышев В.Т.[1], **Бурумбаев А.И.**[1], **Барбин Н.М.**[1,2]

[1]Уральский технический институт связи и информатики (филиал) ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет телекоммуникаций и информатики», Екатеринбург, Россия
[2]Уральский государственный институт противопожарной службы, г. Екатеринбург (УрИ ГПС МЧС России), Екатеринбург, Россия
kuan06@mail.ru

Природная вода представляет собой многокомпонентную систему, содержащую газы, минеральные и органические вещества, находящиеся в растворенном, коллоидном и взвешенном состояниях. Каждый живой организм, нуждается в регенерации клеток, а жизнеобеспечение его (гомеостаз) невозможно без подпитки энергией извне [1], появление которой связано с окислительно-восстановительных реакциями. Для реакций, протекающих в растворах, мерой окислительно-восстановительной способности веществ является их окислительно-восстановительные потенциалы (ОВП).

Окислительно-восстановительный потенциал – это активность электронов, участвующих в окислительно-восстановительных реакциях в жидкой среде или, другими словами, это измерение, которое показывает степень, в которой вещество способно окислять или восстанавливать другое вещество [2]. ОВП дистиллированной воды может иметь положительное, а может иметь отрицательное значение и как следствие имеет различные последствия [3, 4].

В работах [5, 6] были проведены исследования электропроводности дистиллированной воды, в результате которых было установлено, что существует зависимость между временем протеканием процесса и измеряемой физико-химической величиной. Поэтому было проведено такое же исследование, но уже не с электропроводностью, а с окислительно-восстановительным потенциалом.

Основой измерителя является электрод – датчик, необходимый для измерения способности воды переносить электроны. ОВП электрод измеряет активность электронов и транслирует результат на ОВП контроллер. Датчики ОВП работают путем измерения электрического потенциала (напряжения) между двумя электродами, контактирующими с водой. В работе проводилась обработка результатов измерений окислительно-восстановительного потенциала (ORP) дистиллированной воды с помощью профессионального измерителя качества воды WMM 97 при температуре 21ºС (pH среды соответствовала ГОСТу 58144 5,0–6,6). Исследование окислительно-восстановительного потенциала дистиллированной воды проводились в течении 1 часа, 3 часов, 1 суток, 3 суток (окислительно-восстановительный потенциал по ГОСТу 58144, 100-300 мВ). В ячейку с водой помещается датчик с электродом, который оставляют на заданное время. Прибор снимает показания измеряемой физико-химической величины каждую секунду. Результаты, при заданном времени исследования, обрабатывались в программе Statistica [7].

[1] Е.Г. Ризо, Вода. Проблемы. Часть 2, «Вода: технология и экология» № 1, с. 39 (2008). [2] И.В. Морозов, А.И. Болталин и Е.В. Карпова, Окислительно-восстановительные процессы. Учебное пособие – М.: Издательство московского университета, с. 79 (2003). [3] Т. А. Будыкина, Оценка качества питьевой воды по величине окислительно-восстановительного потенциала, вода: химия и экология № 10, 41-45 (2010). [4] Л.М. Славин, Д.Ю. Верещагин и И.Р. Ажгильдиев, Вода с отрицательным окислительно-восстановительным потенциалом. Журнал Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение., №2, 30-33, (2021). [5] A. I. Burumbaev, V. T. Kuanishev and N. M. Barbin, «Statistical Analysis Methods of the Data Obtained by Water Electro Conductivity Measurement», 2023 International Russian Smart Industry Conference (SmartIndustryCon), Sochi, Russian Federation, 2023, pp. 45-49, doi: 10.1109/SmartIndustryCon57312.2023.10110797. [6] A. I. Burumbaev, V. T. Kuanishev and N. M. Barbin, «Determination of the optimal measurement time to improve the accuracy of electrical conductivity data processing», E3S Web of Conf., 402 (2023) [7] А.А. Халафян STATISTICA 6. Статистический анализ данных (Бином-Пресс), с. 512, (2007).

 DOI: 10.24412/cl-35040-2023-118-118

САМООРГАНИЗАЦИЯ, ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ ЭТАНОЛ-ВОДА В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ

Докучаева И.С.[1,2], Рыжкина И.С.[1], Мелешенко К.А.[1], Костина Л.А.[1]

[1]Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Россия, 420088, Казань, ул. Акад. Арбузова, 8.
[2]Казанский национальный исследовательский технологический университет, Российская Федерация, 420015, Казань, ул., К. Маркса, 68.
E-mail: irina.s.ryzhkina@mail.ru

Ввиду важной практической значимости структурообразование, физико-химические и спектральные свойства этанольно-водных растворов постоянно находятся в центре внимания широкого круга специалистов[1,2]. В представленной работе с использованием разработанного ранее подхода для изучения разбавленных растворов биологически активных веществ[3,4] рассмотрены результаты исследования, в котором на основе данных, полученных комплексом экспериментальных методов (динамическое (ДРС) и электрофоретическое (ЭРС) рассеяние света, кондуктометрия, УФ-спектроскопия, флуоресценция) установлены и описаны в терминах самоорганизации дисперсных систем некоторые физико-химические закономерности этанольно-водных растворов на основе используемого в пищевой и фармацевтической промышленности этилового ректификованного спирта марки «Альфа»[5] в концентрации от 100 до 1.10^{-15}% об. Методом ДРС и ЭРС показано, что растворы этанола в интервале от 70 до 20% об. и 1.10^{-6}-1.10^{-15} % об. являются самоорганизованными дисперсными системами, которые по мере разбавления претерпевают перестройку дисперсной фазы домен-наноассоциат, сопровождающуюся немонотонным изменением её параметров и размерной однородности, достигающей максимума в первом интервале при 50% об., а во втором при 1.10^{-6}, 1.10^{-9}, 1.10^{-12}% об. (мономодальность распределения, индекс полидисперсности 0.3-0.1, размер доменов и наноассоциатов около 150-300 нм, дзета-потенциал доменов в интервале 70 - 20% об. от -7 до -4 мВ). В этих интервалах концентраций наблюдаются наиболее выраженные изменения УФ поглощения (A_{225} и A_{275}), pH, удельной электропроводности (χ), редокс-потенциала (U) систем, а также максимальная интенсивность флуоресценции (I) при λ_{em} 340 нм (λ_{ex} 230 и 280 нм). Установлена корреляция между размером дисперсной фазы, I_{340}, A_{225} и A_{275}, pH, χ и U систем в интервалах 70-20%об. и 1.10^{-6}-1.10^{-15} % об. этанола. Коэффициенты корреляции лежат в интервале от 0,6 до 0,8. При концентрациях этанола 1, 1.10^{-1}, 1.10^{-5}, 1.10^{-7} % об. структур не обнаружено, УФ поглощение и флуоресценция практически отсутствуют. Аналогии в размерах доменов и наноассоциатов, поведении систем в интервалах их образования, общий вид спектров поглощения и флуоресценции этанольно-водных систем и разбавленной воды могут свидетельствовать о том, что основой обеих дисперсных фаз являются структуры воды типа EZ[3,4].

[1] M. Sedlák Rak, D., & Sedlák, M. (2023). Solvophobicity-Driven Mesoscale Structures: Stabilizer-Free Nanodispersions. Langmuir, 39(4), 1515-1528., (2023). https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c02911.
[2] B. Wu, Y. Liu, , C. Q. Han, X. S. Luo, J. Lu, X. W. Ni. Study on the elements of the fluorescence spectra emitted from ethanol-water mixture. Spectroscopy and Spectral Analysis, 30(5), 1285-1289, (2010). https://doi.org/10.3964/j.issn.1000-0593(2010)05-1285-05.
[3] A. I. Konovalov, I. S. Ryzhkina. Formation of nanoassociates as a key to understanding of physicochemical and biological properties of highly dilute aqueous solutions. Russian Chemical Bulletin, 63(1), 1-14. (2014). https://doi.org/10.1007/s11172-014-0388-y.
[4] I. S. Ryzhkina, L. I. Murtazina, S. Yu. Sergeeva, L. A. Kostina, D. A. Sharapova, M. D. Shevelev and A. I. Konovalov, Fluorescence characteristics of aqueous dispersed systems of succinic acid as potential markers of their self-organization and bioeffects in low concentration range, Environmental Technology & Innovation, 101215, (2021). https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101215.
[5] ГОСТ 5962-2013. Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Технические условия.

КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ МЕХАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ В ВОДЕ ПРИ СВЕРХНИЗКИХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ

Курьяков В.Н., Лапшинов А.А.

ООО «НП ВИЖН», Россия 119261, г. Москва, Ленинский пр-т 78.
e-mail: info@npcounter.ru

В докладе приводится описание метода ультрамикроскопии и прибора, разработанного на основе данного метода, а также будут представлены результаты исследования нескольких образцов сверхчистой воды (степени чистоты 1), полученные на системах водоподготовки разных производителей (АкваЛаб, Millipore, Adrona).

Метод ультрамикроскопии позволяет наблюдать движение отдельных наночастиц в жидкости в реальном времени при помощи оптического микроскопа и специального освещения образца лазером [1]. Сами наночастицы при этом не видны, наблюдается рассеяние лазерного излучения от отдельных частиц в жидкости в виде светящихся точек. Ограничений связанных с дифракционным пределом в данном методе нет.

Метод позволяет измерять концентрации наночастиц в жидкости до 1·106 шт/мл и детектировать частицы размером до 5-10 нм (металлические).

Для тестирования нового прибора и метода предварительно были проведены измерения концентрации на стандартных образцах наночастиц различного размера и природы: металлические (золото, серебро, оксид железа), кремнезем (SiO_2), квантовые точки, полистирольные (латексные) наночастицы. Показана хорошая воспроизводимость получаемых результатов. Предложен метод оценки точности измерения численной концентрации наночастиц в жидкости данным методом.

1. Описание метода ультрамикросокпии: [сайт]. URL: http://npcounter.ru/ (дата обращения: 01.09.2023)

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-120-120

СЕКЦИЯ: «МОДЕЛИ СТРОЕНИЯ И ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ»

СТРУКТУРНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ПЕРЕХОДОВ МЕЖДУ КРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ ВОДНЫМИ ЛЬДАМИ В РАЗНЫХ ИНТЕРВАЛАХ ПЛОТНОСТЕЙ

Желиговская Е.А.

Институт физической химии и электрохимии РАН, Россия, Москва
e-mail: lmm@phyche.ac.ru

В работе рассмотрено влияние степени заполнения пространства молекулами воды в исходной и конечной кристаллических фазах воды на структурный механизм перехода между ними.

Кристаллические водные льды Ih и Ic, соответствующие атмосферному давлению, представляют собой ажурные конструкции со степенью заполнения пространства, равной 0.46 от степени заполнения пространства при плотнейшей упаковке сфер того же размера, что и молекулы воды. В то же время у наиболее плотных кристаллических водных льдов VII/VIII и X атомы кислорода уложены в ОЦК упаковку (слегка искаженную в случае льда VIII) и степень заполнения пространства составляет 0.92 от случая плотнейшей упаковки. Степень заполнения пространства как в исходной, так и в конечной фазах, должна влиять на структурный механизм перехода между ними.

Ранее [1–3] был предложен следующий структурный механизм переходов между кристаллическими фазами воды с изменением кислородного каркаса, когда сначала при изменении внешних условий, вызывающем переход, в исходной фазе рвутся напряженные связи, что позволяет структуре релаксировать, не разрывая оставшихся связей, но изменяя их параметры. Далее вместо разорванных образуются новые связи, что приводит к появлению конечной фазы, соответствующей изменившимся внешним условиям и имеющей новую структуру. Оказалось, что этот структурный механизм хорошо описывает переходы льдов II, V, IV, VI с плотностями, промежуточными между VII/VIII и Ic, в лед Ic, а также переход Ih в II.

В настоящей работе показано, что этот же структурный механизм позволяет объяснить и экспериментально наблюдаемый переход льда XVII, еще менее плотного, чем Ic и Ih, в чистый лед Ic (то есть не содержащий гексагональных дефектов кубической упаковки), так как лед XVII состоит из слегка модифицированных слоев (001) льда Ic.

В настоящей работе также показано, что в переходах с участием наиболее плотно упакованных льдов структурный механизм может быть несколько иным. Оказалось, что взаимное расположение атомов кислорода во льдах VI и XII можно рассматривать как искаженную ОЦК упаковку, а экспериментально наблюдаемые переходы VI—VII и XII→VI, а также IV→VI можно описать как небольшое смещение молекул исходной фазы, сопровождаемое перестройкой некоторых водородных связей.

[1] Е.А. Желиговская. Структурные механизмы переходов Ih—II и II→Ic между кристаллическими фазами водного льда. Кристаллография 60(5), 779–785 (2015).
[2] Е.А. Желиговская. Структурные механизмы фазовых переходов водных льдов II, IV и V в метастабильный лед Ic при атмосферном давлении. Журнал физической химии 97(1), 13–20 (2023).
[3] E.A. Zheligovskaya. Probable Structural Invariant in Some Transitions between Crystal Water Phases. Physics of Wave Phenomena. 31(3). 127–134 (2023).

 DOI: 10.24412/cl-35040-2023-122-122

КРИОПРОТЕКТОРЫ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ И МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МЕХАНИЗМ ИХ ДЕЙСТВИЯ

Тараканова Е.Г., Кириленко И.А.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119991, Москва, Ленинский просп. 31
egtar@igic.ras.ru

Токсичность и нестабильность к кристаллизации современных криопротекторов, большинство из которых представляет собой стеклообразующие растворы органических соединений, неизбежно вызывают повреждения и гибель части хранящихся них биологических материалов. Широта и многоплановость использования метода криоконсервации делает задачу получения нетоксичных и стабильных к кристаллизации криопротекторов важной и актуальной.

Цель настоящего исследования заключалась в разработке и апробации принципиально нового способа решения этой задачи – в получении криопротектора на основе стеклообразующих водно-солевых растворов (СВСР) с ионами магния – металла, жизненно важного для организма человека.

Впервые получен и исследован криопротектор, представляющий собой стеклообразующий водный раствор ацетата магния. Установлено, что этот криопротектор превосходит имеющиеся аналоги: он легко получаем, нетоксичен и переходит из стеклообразного состояния в жидкое без кристаллизации. Его криопротекторная способность, доказанная на белке куриного яйца, не зависит от скорости охлаждения и нагревания. Предложено объяснение молекулярного механизма, вследствие которого СВСР блокируют кристаллизацию воды биологического материала.

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-123-123

АНОМАЛИИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ЗВУКА В МЕЛКОМ МОРЕ С НЕОДНОРОДНЫМ ВОДОПОДОБНЫМ ДНОМ

Луньков А.А., Сидоров Д.Д., Петников В.Г.

Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
ул. Вавилова 38, 119991 Москва, Россия
lunkov@kapella.gpi.ru

В подводной акустике мелким морем называют акватории, глубина которых не превышает нескольких сотен метров. Примерами являются шельфовые зоны Мирового океана, а также внутренние водоёмы. С акустической точки зрения мелкое море – это волновод, ограниченный сверху свободной границей, а снизу – поверхностью дна. Вследствие малой глубины характер распространения звука сильно зависит от акустических свойств дна, тогда как верхняя граница в большинстве случаев считается абсолютно мягкой.

В ходе скоростного анализа данных сейсморазведки в одном из районов Карского моря было показано [1], что структура дна может быть сложной и включать области водоподобных осадков (Рис. 1). Скорость звука в водоподобном дне примерно равна скорости звука в водной толще, тогда как его плотность превышает плотность воды. Указанное соотношение параметров может быть объяснено наличием в донных осадках небольшого количества газовых пузырьков, которые увеличивают сжимаемость и, следовательно, уменьшают скорость звука почти при неизменной плотности.

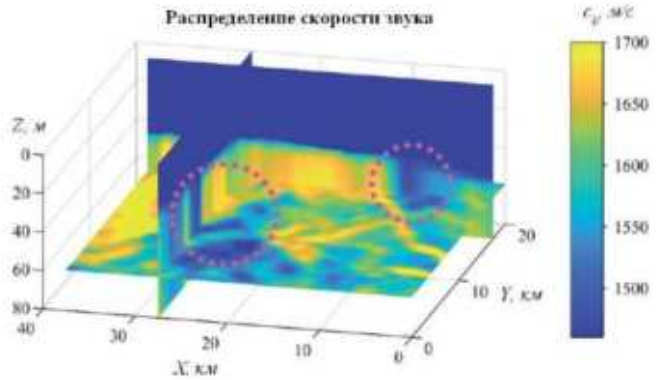


Рис. 1. Распределение скорости звука в одном из районов Карского моря. Пунктирными кружками отмечены водоподобные осадки.

Как показывают результаты численного моделирования, дальнее распространение звука в мелководных волноводах с водоподобными осадками на частотах до 500 Гц имеет ряд особенностей:

1. Аномально высокое затухание звука в волноводе – до 10 дБ/км.

2. На частоте до 100 Гц: отклонение от прямолинейного распространения звука на границе области (горизонтальная рефракция) на углы до 10°. Искривление траектории приводит к перераспределению интенсивности звукового поля в горизонтальной плоскости и к изменению времени распространения сигнала.

3. Осцилляции частотной зависимости средней по глубине интенсивности звукового поля, являющиеся следствием взаимодействия между отдельными нормальными волнами (модами) волновода при пересечении границы области с водоподобным дном.

Проявление таких эффектов возможно даже при отсутствии в мелководном волноводе других возмущающих факторов – неровностей дна, неоднородностей в толще водного слоя и т.д.

[1] Petnikov V. G. et al. Modeling underwater sound propagation in an arctic shelf region with an inhomogeneous bottom //The Journal of the Acoustical Society of America. – 2022. – Т. 151. – №. 4. – С. 2297-2309.

 DOI: 10.24412/cl-35040-2023-124-124

МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ВОДЫ В УЗКИХ ЩЕЛЕВЫХ ПОРАХ

Фомин Ю.Д., Циок Е.Н., Рыжов В.Н.

Институт физики высоких давлений им. Л. Ф. Верещагина РАН
г. Москва, г. Троицк, Калужское шоссе 14
fomin314@mail.ru

Известно, что фазовые диаграммы систем частиц в конфайнменте могут сильно отличаться от фазовых диаграмм тех же систем в объёмных условиях [1]. Так, например, температура плавления в щелевой поре является немонотонной функцией ширины этой поры [2]. В условиях конфайнмента система распадается на слои (модуляция плотности), и кристаллическую структуру таких систем часто описывают в терминах «число слоёв – структура слоя». В нашей недавней работе [3] было показано, что более простым описанием является представление кристаллической структуры в щелевой поре, как среза ГЦК или ГПУ трёхмерного кристалла.

Большой интерес представляет изучение воды в условиях конфайнмента. В работе [4] было проведено молекулярное моделирование структуры воды в узких щелевых порах. Было показано, что формируется несколько кристаллических фаз: фаза с треугольными слоями, с квадратными и с шестиугольными. Следуя нашей предыдущей работе [3], мы проанализировали структуру воды в узкой щелевой поре с позиции описания кристаллических структур в конфайнменте, как срезов трёхмерных кристаллов. Мы показали, что структуры с треугольными, квадратными и шестиугольными слоями являются срезами ГЦК и ГПУ кристаллов. Важно отметить, что в объёмной воде не формируются ГЦК и ГПУ структуры, поэтому появления подобных кристаллических фаз обусловлено сильным влиянием конфайнмента [5].

Работа поддержана грантом РНФ №19-12-00092, https://rscf.ru/project/19-12-00092/.

[1] G. A. Mansoori, S. A. Rice. Advanced in Chemical Physics. Confined Fluids: Structure, Properties and Phase Behavior. New York, 2015.
[2] A.Vishnyakov, A. V. Neimark. Specifics of freezing of Lennard-Jones fluid confined to molecularly thin layers. J. Chem. Phys.118, 7585 (2003)
[3] Yu.D. Fomin. Between two and three dimensions: Crystal structures in a slit pore. J. Colloid and Interface Science. 580, 135–145 (2020)
[4] D. Takaiwa, I. Hatano, K. Koga, H. Tanaka. Phase diagram of water in carbon nanotubes. PNAS.105, 39–43 (2008)
[5] Ю.Д. Фомин, Е.Н. Циок, С.А. Бобков, В.Н. Рыжов, Молекулярное моделирование структуры воды в узких щелевых порах Коллоидный журнал 85, 526 (2023)

СПЕЦИАЛЬНЫЕ ЛИНИИ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ ВОДЫ – ЛИНИИ ВИДОМА И ФРЕНКЕЛЯ

Рыжов В.Н., **Бражкин В.В.**, **Тареева Е.Е.**, **Циок Е.Н.**, **Фомин Ю.Д.**

Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН
г. Москва, г. Троицк, Калужское шоссе, стр. 14
ryzhov@hppi.troitsk.ru

В последние годы все большее внимание уделяется исследованию свойств сверхкритических жидкостей. Этот интерес в основном связан с тем, что сверхкритические флюиды широко используются в промышленных процессах. Кривая фазового равновесия жидкость-газ в плоскости P-T заканчивается в критической точке. При давлениях и температурах выше критических ($P>P_c$ и $T>T_c$) свойства вещества на изотермах и изобарах непрерывно изменяются, и обычно говорят, что вещество находится в сверхкритическом флюидном состоянии, когда нет разницы между жидкостью и газом. Корреляционная длина термодинамических флуктуаций расходится в критической точке. Также можно наблюдать критическое поведение функций термодинамического отклика, которые определяются как вторые производные соответствующих термодинамических потенциалов, таких как коэффициент сжимаемости β_T, коэффициент теплового расширения α_P и теплоемкость C_P. Линии максимумов для различных функций отклика асимптотически приближаются друг к другу по мере приближения к критической точке. Эту асимптотическую линию иногда называют линией Видома [1-4].

В докладе обсуждается поведение линии Видома для различных систем - потенциала Леннард-Джонса, углекислого газа, воды, а также точно решаемых моделей [2-4]. Показано, что максимумы корреляционной длины, C_P, α_P, β_T и флуктуаций плотности для рассмотренных систем в сверхкритической области сливаются в единую линию Видома при приближении к критической точке. Интересно отметить, что наклон линии Видома для стандартного перехода газ-жидкость и перехода жидкость-жидкость в воде различны [2-4].

В некоторых работах предпринимались попытки использовать линию Видома для определения динамической линии, разделяющих различные типы поведения флюидов в закритической области, однако этот подход оказался безуспешным. Корректный вариант линии динамического кроссовера, разделяющей области жидкостно-подобного и газо-подобного поведения был предложен в наших работах [5-6].

Работа поддержана грантом РНФ № 19-12-00092, https://rscf.ru/project/19-12-00092/.

[1] L. Xu et al, Relation between the Widom line and the dynamic crossover in systems with a liquid–liquid phase transition, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 102, 16558 (2005).
[2] V. V. Brazhkin et al, Widom Line for the Liquid-Gas Transition in Lennard-Jones System, J. Phys. Chem. B 115, 14112 (2011).
[3] V. V. Brazhkin et al, TrueWidom line for a square-well system, Phys. Rev. E 89, 042136 (2014).
[4] Yu. D. Fomin, V. N. Ryzhov, E. N. Tsiok and V. V. Brazhkin, Thermodynamic properties of supercritical carbon dioxide: Widom and Frenkel lines, Phys. Rev. E 91, 022111 (2015).
[5] В.В. Бражкин et al, Где находится область сверхкритического флюида на фазовой диаграмме? УФН 182, N11, 1137-1156 (2012).
[6] V. V. Brazhkin, Yu. D. Fomin, A. G. Lyapin, V. N. Ryzhov, E.N. Tsiok, and Kostya Trachenko, "Liquid-Gas" Transition in the Supercritical Region: Fundamental Changes in the Particle Dynamics, Phys. Rev. Lett. 111, 145901 (2013).

 DOI: 10.24412/cl-35040-2023-126-126

ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ВОДНОГО РАСТВОРА ПАРАМАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ В ПРИСУТСТВИИ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

Циок Е.Н., . **Гайдук Е.А, Тареева Е.Е., Фомин Ю.Д., Рыжов В.Н.**

Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН
г. Москва, г. Троицк, Калужское шоссе, стр. 14
elena.tsiok@gmail.com

Представлены результаты компьютерного моделирования двумерных коллоидных систем, в которых перестраиваемые взаимодействия между частицами индуцируются и контролируются внешним вращающимся магнитным полем [1]. Эффективный потенциал взаимодействия кроме обычного парного потенциала включает также и трехчастичное взаимодействие частиц. Было показано, что один из параметров потенциала - угол прецессии поля - кардинальным образом влияет на характер взаимодействия частиц и на фазовую диаграмму. Так, при малых углах система ведет себя подобно двумерной системе с чисто отталкивательным потенциалом мягких дисков [2]. При больших углах – подобно обобщенной системе Леннард-Джонса с (nm)-потенциалом [3], причем, наличие трехчастичной части потенциала приводит к понижению температуры критической точки газ-жидкость. При средних углах прецессии поля на фазовой диаграмме есть линии плавления треугольных кристаллов высокой и низкой плотности, причем кристалл низкой плотности во всей области его существования метастабилен. Стабильными при низкой плотности оказываются упорядоченные или хаотические нитеобразные структуры. При более высокой плотности наблюдается сетчатая структура, в которой исходные нити образуют поперечные связи. При дальнейшем росте плотности в результате перехода 1-го рода сетчатая структура переходит в треугольный кристалл высокой плотности. Было обнаружено, что при спинодальном распаде треугольного кристалла низкой плотности, получающаяся изотропная жидкость при дальнейшем нагреве образует разупорядоченные нитеобразные структуры, наблюдаемые в реальных двумерных системах [4]. Дальнейшее повышение температуры приводит к разрыву и испарению нитей. Полученные результаты могут представлять интерес для «мягкой» материи, физической химии, химической физики, фотоники и материаловедения.

Работа поддержана грантом РНФ № 19-12-00092, https://rscf.ru/project/19-12-00092/.

[1] K. A. Komarov, S. O. Yurchenko. Colloids in rotating electric and magnetic fields: designing tunable interactions with spatial field hodographs, Soft Matter 16, 8155-8168 (2020).
[2] S. C. Kapfer and W. Krauth, Two-Dimensional Melting: From Liquid-Hexatic Coexistence to Continuous Transitions, Phys. Rev. Lett. 114, 035702 (2015).
[3] E. N. Tsiok, Y. D. Fomin, E. A. Gaiduk, E. E. Tareyeva, V. N. Ryzhov, P. A. Libet, N. A. Dmitryuk, N. P. Kryuchkov, S. O. Yurchenko, The role of attraction in the phase diagrams and melting scenarios of generalized 2D Lennard-Jones systems, J. Chem. Phys. 156, 114703 (2022).
[4] T. A. Witten, Fluids containing polyatomic structures manifest a wide variety of mechanical responses, and they can exhibit numerous forms of self-organization, Phys. Today 43, 21 (1990).

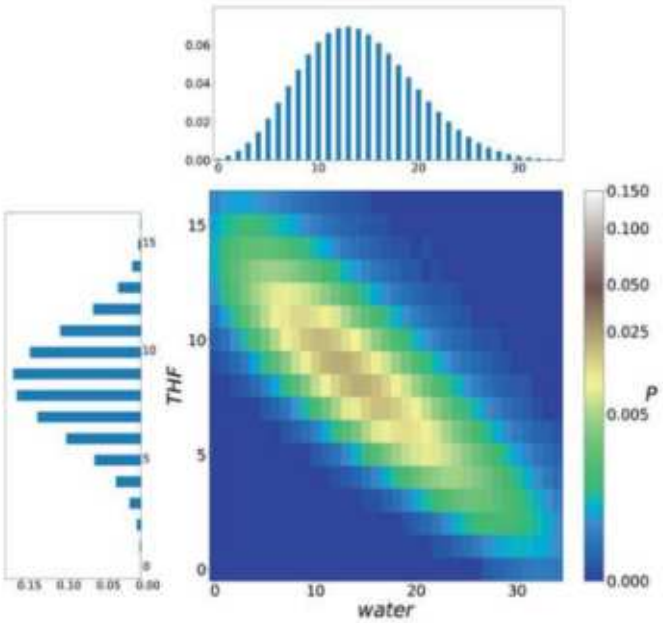
КАРТЫ МОЛЕКУЛЯРНОГО СОСЕДСТВА КАК СПОСОБ АНАЛИЗА СТРОЕНИЯ МД МОДЕЛЕЙ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Кадцын Е.Д.[1,2], **Ведькал А.В.**[1,2], **Ничипоренко В.А.**[1,2]

[1]ИХКГ СО РАН им. В.В. Воеводского, ул. Институтская, 3, Новосибирск, Россия
[2]НГУ, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, Россия
e.kadtsyn@g.nsu.ru

Метод молекулярной динамики (МД) широко используется в настоящее время для изучения строения водных растворов и его связи с их наблюдаемыми свойствами. В МД модели известны координаты каждого атома в каждый момент времени, т.е. присутствует полная информация о структуре раствора. Однако для извлечения из списка координат атомов осмысленной химической информации необходимо развивать новые методы анализа МД траекторий.

Для анализа МД моделей водных растворов используется метод Вороного. Область Вороного молекулы есть область пространства, все точки которой ближе к данной молекуле, чем к любой другой молекуле системы. Области Вороного всех молекул покрывают пространство без щелей и наложений, формируя мозаику. Используя это разбиение, можно определять объемы отдельных компонентов в растворе, а также устанавливать геометрическое соседство молекул. Это позволяет разделять молекулы по количеству соседей разного типа и формировать распределение по таким количествам. Двумерные распределения молекул по количеству соседей из молекул растворенного вещества и соседей из молекул растворителя (карты молекулярного соседства), а также их изменение с ростом концентрации дают ценную информацию о строении раствора. С другой стороны, с помощью таких распределений можно рассчитывать различные макроскопические свойства раствора, такие как плотность или парциальный объем.



В данной работе исследуются карты молекулярного соседства, построенные для МД моделей водных растворов различных соединений: триметиламин-N-оксида (ТМАО), тетрагидрофурана, трет-бутанола, метанола, этанола, пропанола, изопропанола, диоксана, мочевины. Показано, как различие в строении растворов проявляется на таких картах. Так, при отсутствии выраженной ассоциации на распределении наблюдается узкое пятно (случай ТМАО), при выраженной ассоциации наблюдается значительное размытие распределения. Скорость изменения среднего значения с ростом концентрации на карте отражает неидеальность раствора и показывает степень его ассоциации. При этом карты учитывают как «химическую» ассоциацию (специфические взаимодействия между молекулами разных типов), так и ассоциацию, вызванную геометрическими причинами (разный размер молекул, стерические ограничения на размещение молекул в растворе), и позволяют разделить эти факторы.

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-128-128

СТРОЕНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ $NaClO_4$ ПО ДАННЫМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Майоров В.Д.[1], **Кислина И.С.**[1], **Тараканова Е.Г.**[2]

[1]*Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, Москва, Россия*
[2]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
E-mail: vproton@bk.ru

Методами ИК спектроскопии и квантовой химии определены состав, строение, энергетические параметры и области существования гидратных комплексов, образующихся в системе $NaClO_4$–H_2O.

Установлено, что вплоть до мольного соотношения компонентов 1:11 соль полностью диссоциирована и в растворе присутствуют ионы ClO^{4-}, гидратированные четырьмя молекулами воды и ионы Na^+, координированные с шестью молекулами воды.

В более концентрированных растворах (1:11–1:6) начинается образование комплексов $NaClO_4{\cdot}(H_2O)_6$ с полностью заполненной первой гидратной оболочкой. Ион Na^+ в них координирован с двумя атомами кислорода аниона ClO^{4-} и четырьмя атомами кислорода молекул воды.

В диапазоне составов 1:8.5–1:6 присутствуют только комплексы $NaClO_4{\cdot}(H_2O)_6$, которые частично гидратированы. При дальнейшем увеличении концентрации соли в растворе (от 1:6 до 1:3.4) последовательно образуются комплексы $NaClO_4{\cdot}(H_2O)_5$, $NaClO_4{\cdot}(H_2O)_4$ и $NaClO_4{\cdot}(H_2O)_3$.

Исходя из полученных в расчете данных о составе и строении гидратов $NaClO_4{\cdot}(H_2O)_n$ (n = 1–7), количественно объяснены изменения в ИК спектрах растворов $NaClO_4$–H_2O в областях основных и обертонных колебаний молекул воды.

Установлено, что анионы ClO^{4-} проявляют нуклеофильное содействие в реакциях кислотно-каталитического гидролиза только при их вхождении в состав комплексов $NaClO_4{\cdot}(H_2O)n$ (n = 3–6).

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-129-129

СТРОЕНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АЦЕТОНИТРИЛА В ОБЛАСТИ МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ КОМПОНЕНТОВ

Богдан Т.В., Абрамович А.И., Фирсов Д.А., Черткова В.П., Богдан К.В.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Химический факультет, Российская Федерация, 119991, Москва, Ленинские Горы, д.1 стр. 3
chemist2014@yandex.ru

Водные растворы ацетонитрила (АЦН) активно изучались различными методами. В [1] на основе анализа концентрационных и температурных зависимостей плотности, скорости ультразвука, адиабатической сжимаемости, избыточных молярного объема и адиабатической сжимаемости сделано заключение, что в области концентраций 0.1–0.9 м. д. ацетонитрила (АЦН) растворы микрогетерогенны, причем образование микрофазы АЦН начинается при концентрации $x \geq 0.1$. Однако внутри концентрационной области 0.1–0.9 можно выделить интервалы, где структура растворов различна. Это интервалы: 0.10–0.35, 0.35–0.60, 0.6–0.9. Максимуму микрогетерогенности соответствует концентрация $x = 0.4$. В концентрационном интервале 0–0.05 имеет место упрочнение структуры, и в узком интервале 0.05–0.06 можно говорить стабильной структуре раствора. В интервале 0.9–1 структура растворов определяется ацетонитрилом.

С привлечением экспериментальных данных и данных молекулярно-динамического моделирования нами предложена модель строения водных растворов ацетонитрила в области малых концентраций компонентов как с одной, так и другой стороны ($0 < x \leq 0.05$; $0.9 < x \leq 1.0$).

Результаты изучения структуры жидкой воды методами фемтосекундной спектроскопии с привлечением неэмпирических расчетов [2] и малоуглового рентгеновского рассеяния на синхротронном излучении [3] показывают, что в существенной части объема воды происходит образование клатратоподобных структур, в которых молекулы воды связаны водородными связями. При образовании водных растворов происходит внедрение молекул растворенного вещества пустоты водного каркаса.

Молекулу ацетонитрила обычно рассматривают как линейную молекулу, однако существуют модели, представляющие ее как искаженный тетраэдр. Молекулярно-динамическое моделирование показало, что именно такая модель наилучшим образом описывает свойства жидкого ацетонитрила [4]. Данный подход позволяет описать структуру растворов ацетонитрила с малым содержанием воды как каркас из молекул ацетонитрила с внедрением в полости молекул воды. Предложенная модель подтверждена неэмпирическими расчетами кластеров ацетонитрила с включенными молекулами воды.

[1] А. И. Абрамович и Л. В. Ланшина, Анализ структуры водных растворов ацетонитрила на основе изучения объемно-упругих свойств, Журнал физической химии, 88, 815-821 (2014).
[2] T. Tokushima, Y. Harada, O. Takahashi, Y. Senba, H. Ohashi, L.G.M. Pettersson, A. Nilsson, and S. Shin, High Resolution X-ray Emission Spectroscopy of Liquid Water: The Observation of Two Structural Motifs, Chem. Phys. Lett., 460, 387-400 (2008).
[3] L. Ralph, The Importance of Tetrahedrally Coordinated Molecules for the Explanation of Liquid Water Properties, Chem. Phys. Chem. 8, 938-943 (2007).
[4] S. Pothoczki and L. Pusztai, Intermolecular orientations in liquid acetonitrile: New insights based on diffraction measurements and all-atom simulations, J. Mol. Liq., 225, 160-166 (2017).

 DOI: 10.24412/cl-35040-2023-130-130

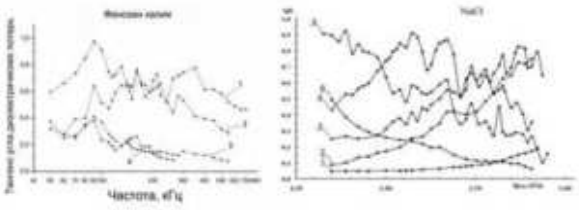
О РАЗЛИЧИИ СВОЙСТВ ВЫСОКОРАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И БИОАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Галль И.Р., Галль Л.Н.

Россия, СПб, Институт аналитического приборостроения РАН.
lngall@yandex.ru

Развитие биологии, связанное с внедрением физических представлений и методов исследования, давно привело к признанию исключительной роли воды в строении живых систем и функционировании организмов. Однако полного единодушия в понимании механизмов участия воды в биологических процессах до настоящего времени не существует. Это требует продолжения изучения взаимодействия воды с ионами и неводными компонентами биологических систем, поскольку сходство или различие их поведения в водных растворах является важным свидетельством их взаимодействия с водой в живых организмах. Наиболее информативным среди физических методов исследований является разработанный нами радиоспектроскопический метод спектральной высокочувствительной индуктивной L-диэлькометрии [1], в которой исследуемый объект размещается в катушке индуктивности колебательного контура, которая является как источником поля, действующего на объект исследования, так и элементом измерительной системы. Этот метод позволяет изучать процессы в диапазоне частот 104-106Гц, в котором в водных растворах проявляются внутрисистемные колебания гидратов молекул, позволяющие определить энергии межмолекулярных напряжений водной среды, поскольку диэлектрические потери в растворе проявляются в виде спектра их тангенса tgδ и их энергии фиксируются по положению пиков tgδ на оси частот.

Сравнение этим методом свойств растворов различных солей электролитов и гетерофункциональных биоактивных веществ показало, что в области разбавлений вплоть до концентраций 10^{-6}М для обоих классов веществ в спектрах tgδ имеются четко выраженные пики диэлектрических потерь. На рисунках ниже приведены типовые зависимости tgδ от концентрации для водных растворов фенозана калия и соли NaCl.



Для всех электролитов положение пиков на шкале частот зависит только от химической природы катиона или аниона и в интервале концентраций 10^{-3}-10^{-6}М достоверно воспроизводится, а интенсивности пиков уменьшаются с уменьшением концентрации, что свидетельствует о линейной зависимости величины сигнала от количества структурирующих воду ионов [2]. На имеющемся приборе сигнал для электролитов не регистрируется при концентрациях ниже 10^{-6}М. Однако для биоактивных гетерофункциональных веществ спектральные нарушения в кривых tgδ наблюдаются вплоть до концентраций 10^{-16}М, что свидетельствует об ином типе структурирования воды у таких молекул в растворах. Мы полагаем, что для биоактивных молекул вода может структурироваться на их гирдофильных центрах с образованием стержневых энергонапряженных фрактальных кристаллических связей, описанных в работах школы Н.А.Бульенкова [3], поскольку аналогичные структуры были установлены в клетках растений, исследуемых по методике искусственной засухи [4].

1. Галль Л.Н., Максимов С.И., и др. НП, 2016, Т.26, №1, с 19-24.
2. Галль Л.Н.. Бердников А.С., Галль И.Р. и др. ЖФХ, 2022, т.96, №7, с. 893
3. Желиговская Е.А., Бульенков Н.А. Биофизика, 2017, т.62, №5, с.837-845.
4. Галль Л.Н., Кулешова Т.Э., Галль И.Р.. ЖФХ, 2023, т.97, №1, с.7-12.

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-131-131

ДОМИНИРУЮЩИЕ МОТИВЫ СЕТКИ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ КАК ОТРАЖЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ В ОКРЕСТНОСТИ ГИДРОФИЛЬНЫХ И ГИДРОФОБНЫХ ЧАСТИЦ

Новаковская Ю.В.

МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Москва, 119991. РФ
jvnovakovskaya@gmail.com

Свойства водных растворов, включая их спектральные характеристики, термодинамические функции, отклик на внешние воздействия и особенности взаимодействия с инородными системами, предопределены особенностями взаимодействий между молекулами воды и посторонними частицами, которые зависят от характера распределения электронной плотности всех вовлеченных во взаимодействие частиц и возможностей внутренне согласованного перераспределения этой плотности при возникновении межмолекулярных контактов. В случае молекул воды ключевая роль принадлежит электронному связыванию, которое традиционно именуют водородными связями и которое в существенной степени обусловлено перекрыванием молекулярных орбиталей неподеленных электронных пар атомов электроотрицательных элементов при необходимом участии мостиковых протонов. При этом индивидуальные кластеры или ансамбли молекул воды при появлении рядом с ними инородных частиц можно рассматривать как метастабильные формирования, механизм реорганизации которых кардинально различается в зависимости от природы инородных частиц. Гидрофильные частицы инициируют реорганизацию молекул воды в радиальном направлении, тогда как в окрестности гидрофобных частиц доминирующим направлением реорганизации является тангенциальное. Соответствующие движущие силы предопределяют не только взаимное расположение молекул воды, но и преобладающие направления водородных связей и степень и характер их упорядочения. При тангенциальной организации сетки водородных связей превалируют энергии связи молекул между собой; при радиальной – координация молекул к центральной инородной частице. Соответственно, могут быть выделены типичные мотивы связывания, которые зависят не только от гидрофильности/гидрофобности инородной частицы, но и от ее эффективного размера.

Эта концепция проиллюстрирована на примере ассоциатов, объединяющих от 20 до 60 молекул воды, которые формируются (а) при релаксации фрагментов льдоподобной структуры; (б) при возникновении полости в сетке водородных связей, инициируемой наличием гидрофобных атомов или малоатомных молекул; (в) при сольватации гидрофильных частиц и частиц, в структуре которых присутствуют структурные группы различной природы.

Работа выполнена в рамках темы «Молекулярное строение и надмолекулярная организация индивидуальных веществ, гибридных и функциональных материалов» (121031300090-2).

 DOI: 10.24412/cl-35040-2023-132-132

ВОЗДЕЙСТВИЕ КЛАССИЧЕСКИХ ВИБРАЦИЙ НА КВАНТОВЫЕ ОБЪЕКТЫ

Ляхов Г.А.[1], **Манько В.И.**[2], **Суязов Н.В.**[1], **Щербаков И.А.**[1]

[1]Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской Академии Наук, Россия, 119991, г. Москва, ул. Вавилова, 38
[2]Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской Академии Наук, Россия, 119991, г Москва, Ленинский пр-т, 53
nvsnvs@list.ru

В экспериментах [1 - 3] продемонстрировано влияние внешних воздействий, в частности вибрационных, на протекание биохимических реакций в водном растворе, выразившихся в генерации молекул пероксида водорода. Сделано предположение, что обнаруженный эффект может быть обусловлен влиянием использованных воздействий классической природы на состояние квантовомеханической системы и высказано предположение о возможных механизмах этого явления. В представляемой работе предпринята попытка теоретического обоснования этих предположений в рамках сформулированной в [4] общего направления исследований *макроскопических квантовых систем* и квантовой теории измерений. Определены два физических механизма управления состоянием квантовой системой. Показано, что оба механизма могут изменить кинетику наблюдаемых химических реакций.

Продвижение в этом направлении, исследующее возможности снятия квантовых спиновых запретов для ряда актуальных реакций с участием химических радикалов (в том числе реакций схемы [5] в экспериментах [1 - 3] по генерации пероксида), используя механические или магнитные макровоздействия, было намечено в [6].

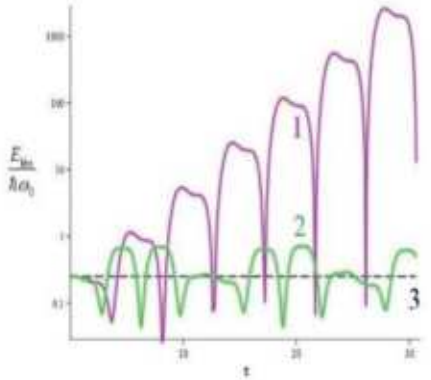
Первый механизм обеспечивает возможность локального нагрева квантового объекта классическим воздействием. Теоретическое обоснование этого механизма основано на модели одномерного квантового осциллятора с переменной частотой $\omega(t) = \omega_0 \cos(\omega_v t)$, описываемого гамильтонианом

$$H = -(\hbar^2/2m)\, d^2/dx^2 + mx^2\omega^2(t)/2.$$

Решения уравнения Шрёдингера для него тесно связаны с комплексным уравнением для классического $\varepsilon(t)$-осциллятора (см. [6, 7]). В [6] с использованием $\varepsilon(t)$-решений была найдена связь кинетической энергии квантового осциллятора с этими решениями:

$$E_{\text{kin}} = (\hbar/4\omega_0)|d\varepsilon(t)/dt|^2.$$

Для осциллятора с гармонически переменной частотой $\varepsilon(t)$-решения удовлетворяют уравнению Матье, общее решение которого удается получить с использованием теоремы Флоке (рис. 1 слева). Это решение выделяет, во-первых, интервалы частот ω_v (области неустойчивости), в которых максимумы кинетической энергии нарастают с увеличением времени внешнего воздействия t. В этих частотных интервалах, как показано в [6] (с учетом гейзенбергского принципа неопределенности в обобщенной форме Робертсона-Шрёдингера), повышается и температура квантового объекта: $E_{\text{kin}} \sim T$. В конкретном случае генерации пероксида водорода в водном растворе изменение частоты вибраций может обеспечивать дополнительную заселенность радикально активного, синглетного, энергетического уровня молекулярного кислорода за счет заселенности основного, триплетного, уровня, который не активен в цепи биохимических реакций из [5].



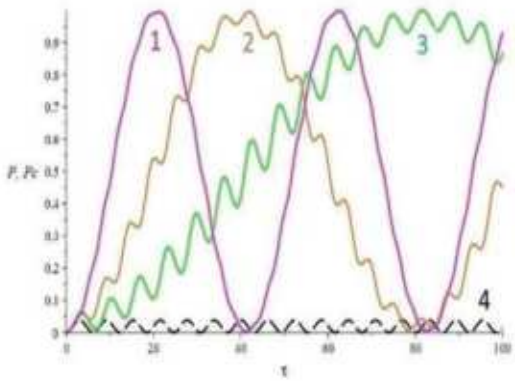


Рис. 1 (слева). *Зависимости кинетической энергии от времени воздействия для линейного квантового осциллятора: 1 − в частотном интервале неустойчивости; 2 − в интервале устойчивости; 3 − при постоянной частоте вибраций.*
Рис. 2 (справа). *Временные зависимости вероятности перехода p с изменением спина нейтрона во вращающемся магнитном поле. Переменную угловую скорость параметризирует отношение $w = \omega_v/\Omega_m$: 1 − w = 1; 2 − w = 0.6; 3 − w = 0.5; 4 − w = 0.4; 5 – переход при постоянной угловой скорости. Параметр $\gamma H/2\Omega_m = 0.1$.*

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-133-133

Модель второго возможного механизма управления состоянием *спиновой* квантовой системы поставляет нейтрон – электрически нейтральная частица со спином s = 1 / 2. Действие этого механизма заключается в повороте спина нейтрона во внешнем магнитном поле, которое вращается с переменной угловой скоростью $\Omega(t) = \Omega_m \sin(\omega_v t)$:

$$H_x = H\cos\varphi,\ H_y = H\sin\varphi,\ \ \varphi(t) = (\Omega_m/\omega)(1 - \cos(\omega_v t)),\ \ H_z = 0.$$

Гамильтониан взаимодействия частицы с магнитным поле равен

$$H = \gamma\hbar(H_x s_x + H_y s_y),$$

s_x, s_y – компоненты оператора спина, γ – гиромагнитное отношение. Решение уравнения Шредингера для спинорной волновой функции $\psi(t)$ использует метод [8] «распутывания» унитарного оператора эволюции. Этот метод приводит, как и в первом механизме, к *классическому* уравнению для *комплексной* функции распутывания $a(t)$ [9]:

$$da/dt = (i\,\gamma/2)(H_x - iH_y - (H_x + iH_y)a^2),\ \ a(0) = 0.$$

Вероятность $p(t)$ перехода из состояния с z-проекцией спина , равной +1/2, в состояние с z-проекцией, равной –1/2, определяется формулой[9]:

$$p(t) = |a(t)|^2/(1 + |a(t)|^2).$$

Теперь заменой

$$a = (e^{-i\varphi}/\gamma H)(d\varphi/dt - (2i/x)dx/dt)$$

уравнение для функции распутывания сводится к линейному уравнению Хилла:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \left(\frac{2\gamma^2H^2 + \Omega_m^2}{8} - \frac{\Omega_m^2}{8}\cos(2\omega_v t) + i\frac{\Omega_m\omega_v}{2}\cos(\omega_v t)\right) = 0, \qquad x(0) = 0,\ \left.\frac{dx}{dt}\right|_{t=0} = 0$$

Его численное решение и дает временные зависимости вероятностей перехода $p(t)$ между разными спиновыми состояниями (рис. 2). При малых величинах напряженности магнитного поля, то есть при $H < \Omega_m/\gamma$, , эта вероятность остается малой. Однако, вращение с переменной угловой скоростью увеличивает эту вероятность.

Предлагаемый механизм снятия спинового запрета на квантовый переход в магнитном поле принципиально отличается от рассмотренных ранее тем, что он не требует наличия эффекта Зеемана.

Допустимой можно считать качественную экстраполяцию этого частного (справедливого только для нейтронной модели) вывода и на более сложный по квантовому составу случай генерации пероксида водорода в водном растворе молекулярного кислорода. Снятие спинового запрета с цепи реакций [5] за счет использования частотно изменяющегося магнитного поля подходящей геометрии (в том числе возникающего в результате частотно изменяющихся вибраций [10]) представляется возможным и несомненно подлежащим более детальному анализу.

Таким образом, оба выделенных механизма классических воздействий на квантовые объекты в своих базовых моделях демонстрируют значимую эффективность в продвижении теории связанного с ними круга явлений. Это, во-первых, температурные изменения больцмановских распределений квантовых систем по энергиям. Во-вторых, это индуцированные магнитными и вибрационными полями переходы между состояниями с разными спинами – вплоть до снятия спиновых запретов некоторых химических реакций с участием химических молекулярных радикалов. Полученные результаты могут быть использованы для интерпретации и оптимизации известных биофизических и биохимических экспериментов типа [1 - 3], для планирования и постановки новых экспериментов.

[1] I.A. Shcherbakov, Influence of External Impacts on the Properties of Aqueous Solution, Phys. Wave Phen., **29**, 89–93 (2021).
[2] R.M. Sarimov, A.V. Simakin, T.A. Matveeva, S.V. Gudkov, G.A. Lyakhov, V. I. Pustovoy, A.V. Troitskii and I.A. Shcherbakov, Appl. Sci., 11, 11466 (2021). https://doi.org/10.3390/app112311466
[3] S.V. Gudkov, N.V. Penkov, I.V. Baimler, G.A. Lyakhov, V. I. Pustovoy, A.V. Simakin, R.M. Sarimovand I. A. Scherbakov Effect of Mechanical Shaking on the Physicochemical Properties of Aqueous Solutions, Int. J. Mol. Sci., **21**, 8033 (2020). doi:10.3390/ijms21218033
[4] A.J. Leggett, Macroscopic Quantum Systems and Quantum Theory of Measurement, Suppl. Progr. Theor. Phys., **69**, 80 – 100 (1980).
[5] В.И. Брусков, Ж.К. Масалимов, А.В. Черников, Докл. Акад. Наук, **384**(6), 821 (2002)].
[6] G. A. Lyakhov, V. I. Man'ko , I. A. Shcherbakov, Action of classical fields on quantum systems within the Schrödinger–Robertson uncertainty relation, Phys, Wave Phen., **30**, 169 – 173 (2022).
[7] А.М. Переломов, В. С. Попов, Групповые аспекты задачи об осцилляторе с переменной частотой, Теор. Мат. Физ., **1**, 360–374 (1969).
[8] R. P. Feynman, An Operator Calculus Having Applications in Quantum Electrodynamics, Phys. Rev., **84**, 108-128 (1951).
[9] В.С. Попов, Поведение частицы произвольного спина во внешнем магнитном поле, ЖЭТФ, **35**, 985-988 (1958).
[10] G.A. Lyakhov, V.I. Man'ko, N.V. Suyazov, I.A. Shcherbakov, and M.A. Shermeneva, Physical Mechanisms of Activation of Radical Reactions in Aqueous Solutions under Mechanical and Magnetic Effect: Problem of Singlet Oxygen, Phys. Wave Phen., **30**, 174–181 (2022).

 DOI: 10.24412/cl-35040-2023-134-134

ПРОБЛЕМА ВЫБОРА РЕШЕНИЙ ПРИ КЛАССИЧЕСКОМ ФОРМАТЕ ОПИСАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СИСТЕМЫ

Плохотников К.Э.

Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, адрес: 119991, ГСП-1, Москва Ленинские горы, МГУ имени М.В. Ломоносова Дом 1, строение 2, Физический Факультет
Финансовый университет при Правительстве РФ, адрес: Российская Федерация, 125167, Москва, проспект Ленинградский, д. 49/2
psygma@yandex.ru

В ряде работ автора [1–4] предложена численная методики расчета молекулярной системы на базе прямого решения уравнения Шредингера методом Монте-Карло, она показала огромную неопределенность в выборе решений. С одной стороны, оказалось возможным построить множество новых решений, с другой стороны, резко обострилась проблема их связывания с реальностью. В квантовомеханических расчетах ab initio проблема выбора решений стоит не так остро после перехода к классическому формату описания молекулярной системы в терминах потенциальной энергии, метода молекулярной динамики и пр.

В докладе обсуждается проблема выбора решений при классическом формате описания молекулярной системы без учета квантовомеханических предпосылок. Как оказалось, проблема выбора решений при классическом формате описания молекулярной системы сводится к конкретной разметке конфигурационного пространства в виде перечисления набора стационарных точек и реконструкции соответствующей функции потенциальной энергии. В такой постановке решение проблемы выбора сводится к двум возможным физико-математическим задачам: по заданной функции потенциальной энергии найти все ее стационарные точки (прямая задача проблемы выбора), по заданному набору стационарных точек реконструировать функцию потенциальной энергии (обратная задача проблемы выбора).

В докладе излагаются итоги вычислительного эксперимента по решению прямой задачи проблемы выбора на примере изучения моноатомного кластера, состоящего из одинаковых атомов. Предлагается формализм построения всей линейки многочастичных вкладов в функцию потенциальной энергии. Подробно изучается бинарный потенциал, оцениваются число и характер стационарных точек в зависимости от числа частиц в кластере. Вводится критерий отличия пары конфигураций кластера. Численно изучен также многочастичный потенциал максимальной частичности. В отличие от бинарного формата описания кластера, при котором число стационарных точек огромное, но конечное, в случае многочастичного формата максимальной частичности число стационарных точек бесконечное, более того мощности континуум. На рисунках ниже приведены образцы численного перебора стационарных точек в кластерах с различным числом частиц N. На первых трех рисунках, если смотреть слева направо приведены образцы локально равновесных и седловых конфигураций при использовании бинарного потенциала. Крайне правый рисунок демонстрирует совместное позиционирование локально равновесных и седловых конфигураций в случае использования многочастичного потенциала максимальной частичности, где поверхность сферы обозначает место локализации локально равновесных конфигураций.

[1] К.Э. Плохотников, Об одном методе численного решения уравнения Шредингера// Математическое моделирование, т.31, №8, с.61–78 (2019). [2] К.Э. Плохотников, Численный метод реконструкции средних позиций квантовых частиц в молекулярной системе// Математическое моделирование, т.32, №9, с.20–34 (2020). [3] K.E. Plokhotnikov, Modeling of Water Clusters by Numerical Solution of the Schrödinger Equation// Physics of Wave Phenomena, vol.30, no.3, p.156–168 (2022). [4] K.E. Plokhotnikov, On the Set of Solutions to the Schrödinger Equation as Illustrated with the Description of Water Clusters// Physics of Wave Phenomena, Vol.31, No.3, pp. 151–159 (2023).

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-135-135

ОБЗОР ТЕОРЕТИЧЕСКИХ РАБОТ НА ТЕМУ КЛАСТЕРНЫХ СИСТЕМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Козаченко А.Э.

НИЯУ МИФИ «Национальный исследовательский ядерный университет московский инженерно-физический институт»; 115409, Россия, г. Москва, Каширское шоссе, 31
angelificher@gmail.com

В данной работе обсуждаются несколько основных физических характеристик кластерных систем и связанных с ними процессов в водных растворах – от образования и возможности существования таких систем в растворах высоких разбавлений до решений уравнений состояния бинарных процессов, происходящих в них.

Такие элементарные внешние физические воздействия, как механическое (встряхивание) или магнитное, способны не только дать возможность молекулярному кислороду вступить в реакцию с молекулами воды за счет квантового эффекта Казимира и эффектов, связанных с принципом неопределенности Гейзенберга [1], но и снять запрет на переход из основного триплетного состояния кислорода в возбужденное синглетное [2]. Это обстоятельство имеет сложное объяснение на уровне квантовой механики и эквивалентности между векторами магнитной индукции поля и дипольного момента, образованного зарядами молекул, и векторами момента импульса и угловой скорости вихря [2]. Решения полученного уравнения колебаний из системы импульсного и магнитного гамильтонианов показывает, что кластеризация частиц увеличивается [2], то есть механическое (встряхивание) или магнитное воздействия на воду, насыщенную молекулярным кислородом, приводит к образованию в ней кластерных систем. Логично ожидать появление кластерных систем и в растворах высоких разбавлений, изготавливаемых с применением механического воздействия.

Существование кластерных систем в растворах высоких разбавлений может быть показано через термодинамическую связь симметрии формирующихся супрамолекулярных структур и их характеристик [3]. Предполагается, что в сильно разбавленных растворах веществ, изготовленных с применением механической обработки, супрамолекулярная структура может образоваться, например, вокруг нанопузырей. Также такая супрамолекулярная структура имеет специфическую активность – в сочетании с исходным веществом способно изменять его эффект на организм. Это может быть обусловлено передачей симметрии от супрамолекулярной структуры к клеточному рецептору, вследствие чего изменится активность клеток. В работе [3] описан инвариант термодинамической координаты стационарного энергетического состояния, характеризующий симметрию и целостность супрамолекулярной системы. Этот инвариант имеет важный физический смысл, является разностью между энтропией сложной системы и полной энтропией невзаимодействующих подсистем, входящих в эту структуру, может определить метастабильное состояние любой супрамолекулярной системы в растворах высоких разбавлений. Таким образом, эффекты растворов высоких разбавлений получили теоретическое обоснование с точки зрения квантовой механики и термодинамики.

Решения уравнений состояния бинарных процессов агломерации и фрагментации в кластерных системах сложно получить обычными аналитическими методами. На помощь приходит математическая эквивалентность кинетических и геодезических уравнений [4]. Геометрические подходы, применяемые к гладкому n-мерному многообразию с аффинной связью, дают аффинное пространство, построенное на таком многообразии, содержащее кинетические уравнения в качестве геодезических, которые уже имеют тривиальные решения [4].

[1] Lyakhov, G. A., Man'ko, V. I., & Shcherbakov, I. A. (2022). Action of classical fields on quantum systems within the Schrödinger–Robertson uncertainty relation. Physics of Wave Phenomena, 30(3), 169-173. [2] Lyakhov, G. A., Man'ko, V. I., Suyazov, N. V., Shcherbakov, I. A., & Shermeneva, M. A. (2022). Physical mechanisms of activation of radical reactions in aqueous solutions under mechanical and magnetic effect: Problem of singlet oxygen. Physics of Wave Phenomena, 30(3), 174-181. [3] Gorovoy, Y. (2022). The Relationship between Symmetry and Specific Properties of Supramolecular Systems. Symmetry, 14(10), 2070. [4] Shapovalov, A. V. (2023). On Equivalence between Kinetic Equations and Geodesic Equations in Spaces with Affine Connection. Symmetry, 15(4), 905.

 DOI: 10.24412/cl-35040-2023-136-136

ВЛИЯНИЕ ГИДРАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИМЕСЕЙ НА КИНЕТИКУ РОСТА КРИСТАЛЛОВ KDP ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Охрименко Т.М.[1], **Лященко А.К.**[2], **Ефремова Е.П.**[1]

[1]Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Россия, 119333, Москва, Ленинский проспект, 59
[2]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия, 119991, Москва, Ленинский проспект, 31
e-mail: povelika71@mail.ru

Известно, что введение в кристаллизационный раствор ряда добавок солей или неэлектролитов может приводить к заметному увеличению скоростей роста граней кристаллов KH_2PO_4 (KDP). Исследованию связи кинетики роста кристаллов с гидратационными характеристиками ионов или молекул примесей посвящена настоящая работа.

Гидратационные характеристики рассматриваемых ионов и молекул изучались методом СВЧ-диэлькометрии в области максимума дисперсии воды на частотах 7-25 ГГц в широком интервале концентраций. Было показано, что в растворах KH_2PO_4 структурно-кинетические свойства воды практически не изменяются, поэтому действие добавок может проявляться достаточно отчетливо [1].

Кристаллы KDP выращивались в кинетическом режиме роста в течение суток в кристаллизаторе объемом 1л. Температура насыщения раствора 323К, относительное пересыщение 0,025. Измерялись скорости роста граней {101} и {100} – R(Сдоб.) в области концентраций $1\cdot10^{-7}$ - $1\cdot10^{-2}$ моль доб./моль KDP.

Было показано [2], что при введении в раствор добавок неэлектролитов увеличение скорости роста граней {101} кристаллов KDP связано с гидрофильной гидратацией молекул добавок (мочевина, этиленгликоль, муравьиная кислота). Напротив, примеси с гидрофобной гидратацией (изопропанол, диметилмочевина) скорость роста снижали.

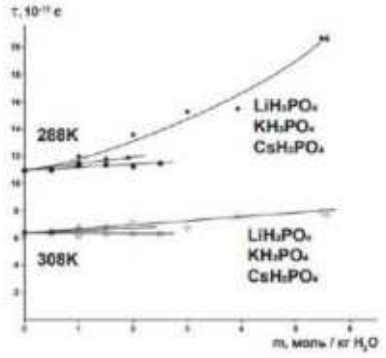


Рис. 1

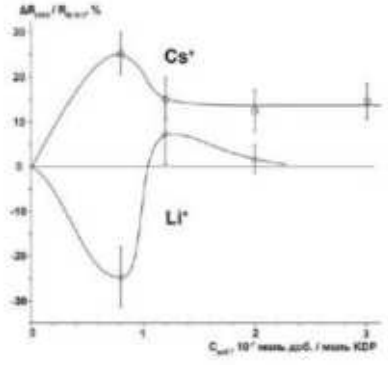


Рис. 2

Рис 1. Концентрационные зависимости времени диэлектрической релаксации водных растворов дигидрофосфатов лития, калия и цезия. Рис. 2. Относительные изменения скоростей роста граней (101) кристаллов KDP при введении в раствор добавок Li^+ и Cs^+

Исследование гидратационных характеристик другого типа добавок, а именно солей LiH_2PO_4 и CsH_2PO_4 показало, что ион Li^+ имеющий существенно меньшие размеры и, соответственно, более гидратированный, чем ион Cs^+, значительно сильнее снижает подвижность воды в растворе (рис. 1). Соответственно, при выращивании кристаллов KDP наблюдается увеличение скорости роста граней {101} в случае добавки Cs^+ и уменьшение при введении в раствор Li^+ (рис. 2).

[1] A. Lyashchenko, A.Lileev, Dielectric relaxation of water in hydration shells of ions, J. Chem. Eng. Data, 55, p. 2008-2016, (2010). [2] Е.П. Ефремова, Т.М. Охрименко, А.К. Лященко, Влияние добавок неэлектролитов с гидрофильной и гидрофобной гидратацией на рост кристаллов KDP из водных растворов, Кристаллография, том 64, №4, стр. 645-649, (2019).

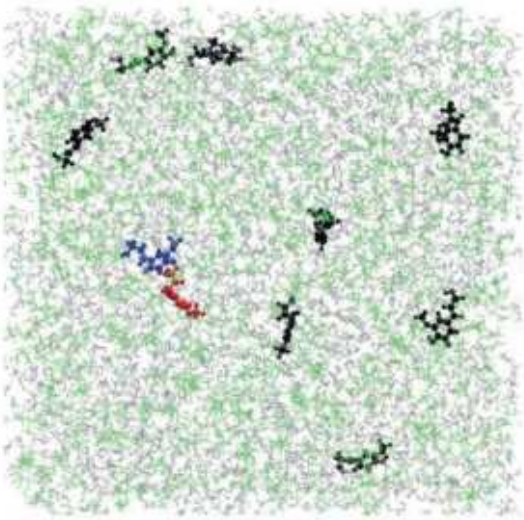
DOI: 10.24412/cl-35040-2023-137-137

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ ДЕПОЛИМЕРИЗОВАННОГО ЛИГНИНА ПО ДАННЫМ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Богдан Т.В.[1], **Петренко В.Е.**[2], **Антипова М.Л.**[2], **Одинцова Е.А.**[2], **Богдан К.В.**[3]

[1]Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Химический факультет, Российская Федерация, 119991, Москва, Ленинские Горы, д.1 стр. 3
[2]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Российская Федерация, 153045, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1
[3]Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Биологический факультет, Российская Федерация, 119991, Москва, Ленинские Горы, д.1 стр. 3
chemist2014@yandex.ru

Лигнин является природным ароматическим полимером, который представляет интерес как возобновляемый ресурс для синтеза фенольных продуктов, широко используемых в органическом синтезе, а также для получения новых композитных материалов. Начальной стадией переработки лигнина является его деполимеризация. Одним из перспективных направлений деполимеризации природного лигнина является его обработка водной или органо-водной среде при повышенных температурах и давлении. В результате происходит разрушение полимерной молекулы лигнина, и составляюшие её мономеры и олигомеры переходят в раствор. Обнаружено, что последующая обработка растворов деполимеризованного лигнина при повышенных температурах приводит как к дальнейшей деполимеризации лигнина, так и к реполимеризации, сопровождающейся укрупнением частиц в растворах. Поскольку проведение реакций в условиях повышенной температуры и давления осложняет получение экспериментальных данных, то в целях его практического использования лигнина для получения информации на молекулярном уровне о структуре растворов, образующихся при деполимеризации лигнина, о роли компонентов раствора в процессах агрегации и деполимеризации, о сольватации лигнолов - существенно возрастает роль молекулярно-динамического моделирования.



В докладе представлены результаты молекулярно-динамического моделирования структуры водно-этанольных растворов лигнина при 573К (рис.). В качестве молекул модельного растворенного вещества был выбран конифериловый спирт в виде мономеров и радикальных форм. Структура растворов охарактеризована с помощью функций радиального распределения, проведена оценка времен жизни водородных связей между молекулами воды, этанола и растворенным веществом. Получено, что этанол стабилизирует радикальные формы молекул, и в присутствии радикальных форм конифериловогo спирта агрегация его молекул происходит более эффективно.

DOI: 10.24412/cl-35040-2023-138-138

АНАЛИЗ ОРИЕНТАЦИОННЫХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИСПЕРСИИ ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА В МИКРОФЛЮИДНОМ КАНАЛЕ В ПРИСУТСТВИИ КОМПОНЕНТОВ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Потапов О.А., **Безруков А.Н.**, **Галяметдинов Ю.Г.**

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420075, г. Казань, ул. К. Маркса, 68
olegpotapov00@gmail.com

В последние годы значительный интерес исследователей привлекают системы на основе жидких кристаллов (ЖК) в микрофлюидных устройствах [1]. Подобные устройства, в частности, обладают потенциалом систем колориметрического измерения температуры [2], а также сенсоров различных соединений биологического происхождения для решения задач молекулярной диагностики [3].

В настоящей работе проанализированы условия формирования дисперсных систем на основе нематического жидкого кристалла N-(4-метоксибензилиден)-4-бутиланилина (МББА) и водных растворов додецилсульфата натрия (ДДС) в микрофлюидном канале (Рис. 1). Изучено влияние добавок ДДС на ориентационные и оптические свойства микрокапель ЖК, иммобилизованных на стенках микроканала.

Установлены динамические параметры (расход водной и органической фаз) и концентрации ПАВ, соответствующие устойчивой генерации эмульсии ЖК в микроканале с возможностью иммобилизации капель ЖК на стенках микроканала. На основании результатов анализа изображений капель ЖК методом поляризационной микроскопии выявлено количественное соотношение между ориентацией молекул мезофазы на границе раздела ЖК-водная фаза, добавками ДДС и переходом от планарной к гомеотропной ориентации молекул ЖК с ростом концентрации ПАВ. Показано, что оптические свойства изученных ЖК-систем в водных растворах ПАВ демонстрируют чувствительность по отношению к введенному в микроканал раствору полиэлектролита (полидиаллилдиметиламмоний хлорид) концентрацией от 0,01 г/л.

Выявленные закономерности представляют интерес для разработки микрофлюидных устройств с интегрированной ЖК-матрицей как сенсоров компонентов коллоидных систем.

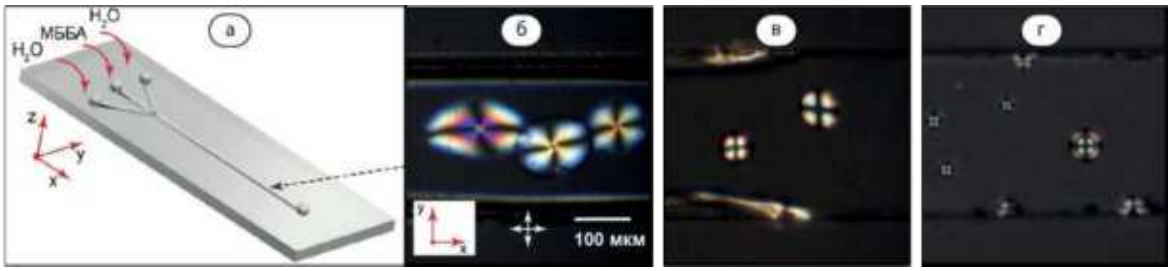


Рис. 1. Схема микрофлюидного устройства (а) и дисперсия МББА в водной среде (б) и при концентрации додецилсульфата натрия 3 ммоль/л (в) и 6 ммоль/л (г).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ № 075-01508-23-00 и госзадания КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН.

[1] Zhang L., Chen Q., Ma Y., Sun J. Microfluidic Methods for Fabrication and Engineering of Nanoparticle Drug Delivery Systems // ACS Applied Bio Materials, 2020. Vol. 3, No. 1. P. 107-120.
[2] Kim J. W., Oh Y., Lee S., Kim S. H. Thermochromic Microcapsules Containing Chiral Mesogens Enclosed by Hydrogel Shell for Colorimetric Temperature Reporters // Advanced Functional Materials, 2022. Vol. 32, No. 9. P. 2107275.
[3] L. Lin, W. Li, X. Wang, Y. Xie, Y. Li and Z. Wu, Functional Liquid Crystal Core/Hydrogel Shell Microcapsules for Monitoring Live Cells in a 3D Microenvironment, Analytical Chemistry, 2023, 95 (5), 2750-2756.

Anirban Sukul 33
Сыроешкин А.В. 10
Gagkayeva Z. 28
Gorshunov B. 28
Karabinenko A.A. 51
Martina Havenith 38
Medvedev O.S. 51
Mostert A.B. 29
Motovilov K. 28
Nibedita Pande 33
Nirmal Chandra Sukul 33
Ponurovskii Ya.Ya. 51
Raj Kumar Singh 33
Shirokov I.V. 51
Somlyai G. 77
Stavrovskii D.B. 51
Yao Xu 38
А.А.Ревина 58
Абрамов П.А. 29
Абрамович А.И. 130
Антина Е. 56
Антина Л.А. 56
Антипова М.Л. 138
Артёмова Д. 86
Асадчиков В.Е. 114
Ашуров М.Х. 24
Баймлер И.В. 15, 19, 22
Бакеева Р.Ф 79
Баранова Е.Н. 96, 98
Барбин Н.М. 87, 116, 118
Батов Д.В. 48
Бедняков А.С. 12
Безруков А.Н. 70, 139
Белых Д.В. 48
Березин Д.Б. 48, 82
Березин М. 56
Богатов Н.А. 21, 20, 112
Богдан К.В. 130, 138
Богдан Т.В. 130, 138
Болоцкова П.Н. 13, 88, 95, 96, 105
Борова Т.Г. 101
Бражкин В.В. 126
Бункин Н.Ф. 13, 88, 95, 96, 97, 105
Буравлева Е. 99
Бурлакова А. 80
Бурумбаев А.И. 87, 116, 118
Буряк А.К. 103
Вайнер Ю.Г. 40, 58, 65
Ведькал А.В. 128
Венедиктов Е.А. 82
Верещагин Ф.В. 40, 58
Вигонт В.А. 53
Водчиц А.И. 100
Воейков В. 99
Воейков В.Л. 32
Волков Ю.О. 113, 114
Волкова В.М. 117
Воронов В.В. 96
Воротынцев М.А. 53
Высоций В.В. 58
Высоцкий В.В. 62
Гайдук Е.А 127
Галль И.Р. 131
Галль Л.Н. 131
Галяметдинов Ю.Г. 70, 139
Гаркуша М.В. 107
Гармонов С. 79
Герасимов Р.Ю. 105
Глушкова О.В. 47
Гончаров Р.Г. 47
Горовой Ю.М. 42
Гришин М.Я. 100
Гудков С.В. 15, 17, 19, 22, 24, 35, 36
Гудковских С.В. 64
Данилейко Ю.К. 54
Дацюк К.И. 54
Дектерев А.А. 18
Дектерев Ар.А. 18
Джимак С.С. 39
Джураев Й.Т. 88, 95, 96
Докучаева И.С. 119
Дорохов А.С. 35
Дудкин И. 76
Егоров А.Б. 54
Егорова П.Р. 105
Ермаков Ю.А. 114
Ефремова Е.П. 137
Желиговская Е.А. 122
Жигалов В.А. 108
Жмурин В.А. 27
ЖоринаЛ.В. 102
Жуков С.С. 29, 115
Задорожный Е.Н. 88, 94
Зеленый Л.М. 9
Земская Л.И. 91
Змиевской Г.Н. 102
Зорин В.П. 48
Зорина Т.Е. 48
Зоткин А. 21
Зоткин А.П. 20
Зубарев Р. 73
Зуев В.А. 101
Иванов В.Е. 15
Иванова А. 117
Иванова А.А. 14
Иванова А.И. 93
Инфимовский Ю.Ю. 94

Исмаилов Ф.Р. 97
Кабанова В.А. 62
Кадцын Е.Д. 128
Казанцева Д.В. 24
Казымова И.В. 80
Кайгородова И.М. 54
Калинкина В. 56
Калягин А. 56
Каримов Д.Р. 48
Качесов А.Е. 115
Кернбах С. 89
Ким А.В. 50
Кириленко И.А. 123
Киров М.В. 64
Кислина И.С. 129
Кобелев А.В. 27
Козарь Е.Г. 54
Козаченко А.Э. 136
Козлов В.А. 13
88, 95, 96, 105
Кокорин Н.А. 21
Колдина А.М. 81
Кононов Л.О. 8
Костина Л.А. 119
Крайский А.В. 110
Кривенко Т.В. 62
Крыщенко Ю. 76
Куанышев В.Т. 87
116, 118
Кузьмин В.И. 57,
58, 59
Кузьмина Е. 69
Кузьмина Е.С. 83
Кукушкина Н.В. 48
Купов М.Р. 92
Курдюков А. 76
Курилов А.Д. 60
Курьяков В.Н. 120
Кустов А. 50
Кустов А.В. 48, 82
Кутов Д. 72
Кучеров Р.Н. 60
Ланкин В.З. 45
Лапшинов А.А. 120
Левицкая О.В. 78
Лесин В.И. 16
Литвак М.Л. 9
Лобасов А.С. 71
Лобышев В.И. 37
Луканин В.И. 24, 54
Луньков А.А. 124
Любимовский С.О. 34
Ляхов Г.А. 15, 133
Лященко А.К. 109, 137
Майоров В.Д. 129
Макринский К.И. 114
Малыгин А.Г. 61
Манохин А.А. 27
Манько В.И. 133
Марчева М.М. 54
Матвеева Т.А. 15,
17, 23, 22
Махамадиев М.Т. 92
Мелешенко К.А. 119
Меньщикова Е.Б. 46
Механников И.А. 93
Минаков А.В. 18,
67, 71
Миронова А. 14
Митрофанов И.Г. 9
Молькова Е. 23, 36
Морозова Г.И. 106
Моршнев Ф.К. 48, 82
Мотовилов К.А. 29, 115
Нагаев Е. 23
Нагаев Е.И. 17, 22
Нигматулин Р.И. 7
Николаев А.Л. 112
Ничипоренко В.А. 128
Новаковская Ю.В. 12
88, 96, 132
Новиков В.В. 49
Новиков К.Н. 32
Новоселов В.И. 47
Нуждин А.Д. 114
Обернихин С.С. 43
Оготоева Д. 78
Одинцова Е.А. 138
Орлович В.А. 100
Орловская Е.О. 40, 65
Орловский Ю.В. 40, 65
Осипова В.В. 70
Офицеров Е.Н. 76
Охрименко Т.М. 137
Павкин Д.Ю. 35
Парамонов А.А. 58, 59
Парфенюк С.Б. 47
Пасхин М.О. 24
Пахомов П. 117
Пахомов П.М. 93
Пентюхин Е. 21
Пентюхин Е.И. 20
Пеньков Н.В. 42
26, 27, 31
Першин С. 86
Першин С.М. 89,
100, 90
Петников В.Г. 124
Петренко В.Е. 138
Плетенёва Т. 78
Плохотников К.Э. 135

Победоносцев Р.В. 24
Погорелов А.Г. 41
Потапов О.А. 139
Постнов С.Е. 101
Пустовой В. 36
Пустовой В.И. 15
Рахманин Ю.А. 6, 44
Рашидова Д.К. 24
Ревина А.А. 62, 57
Родионова Н.Н. 107
Ромах Л.П. 46
Рощин Б.С. 114
Рубашкин А.А. 53
Рыбаков Ю.П. 106
Рыжкина И.С. 119
Рыжов В.Н. 125,
126, 127
Сабиров Л.М. 97
Савельев В.В. 62
Савина А. 21
Савина А.С. 20
Саргсян М.В. 95
Саримов Р. 23, 36
Саримов Р.М. 15, 17, 22
Сафарова Е.А. 16
Семенов Д.И. 97
Серых А.Е. 46
Сидоров Д.Д. 124
Силаев Г.О. 40, 65
Симакин А. 36
Симакин А.В. 15
19, 22
Симоненко Е. 14
Симутина А. 69
Смирнова Н.Л. 48
Степанов Г.О. 74
Степанов Е.В. 85, 86
Степанов И.С. 91
Степанов С.В. 91
Суворова О.В. 58
59, 57
Сулимов А. 72
Сулимов В.Б. 72
Суязов Н.В. 133
Сыроешкин А. 78
Тараканова Е.Г. 123, 129
Тарарушкин Е.В. 66
Тареева Е.Е. 126, 127
Теленкова О.Г. 44
Тимохина Е.П. 43
Тимченко С.Л. 88
94, 96
Тирас Н.Р. 32
Тирас Х.П. 32
Тихазе А.К. 45
Тихонов А.М. 113, 114
Тихонов А.Н. 34
Тытик Д.Л. 40
57, 58, 59
Усольцева Н. 56
Успенская Е. 78, 80, 83
Успенская Е.В. 69
Устынюк Л.Ю. 34
Ушаков В.А. 54
Фадеев Г.Н. 94, 112
Фаращук Н.Ф. 44
Фесенко Е.Е. 49
Фирсов Д.А. 130
Фомин Ю.Д. 125, 126, 127
Фомина П.А. 88
Хабаров В.Б. 103
Хазиев Р. 76
Хайдаров Х.С. 97
Хакимов А.Р. 35
Халаджан Е.А. 20
Хасанов М.А. 97
Хижняк С. 117
Хижняк С.Д. 93
Хоанг Тхи Нгок Куинь 81
Ходасевич И.А. 100
Храпова М.В. 46
Хыонг М.Т. 88, 96
Циок Е.Н. 125, 126, 127
Чайков Л.Л. 92
Чаусов Д.Н. 60
Черников Д.Ю. 67
Чернопятко А.С. 52
Черткова В.П. 130
Шайдулин А.Т. 40, 65
Шарапов М.Г. 47, 45
Шилов И.Ю. 109
Широносов В.Г. 111
Шкирин А.В. 35
Шухто О.В. 48
Щербаков И.А. 15 , 133
Юрочка С.С. 35
Яблокова Е.В. 49
Яглов В.В. 43
Яглова Н.В. 43
Яковенко С. 14
Якуш Е. 50
Яныкин Д.В. 24
Яхно В. 63
Яхно Т. 63

Физика
Водных
Растворов