

**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ им. Н.Н. СЕМЕНОВА**

**СБОРНИК ТРУДОВ
XXII ЕЖЕГОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
ИНСТИТУТА ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ
ИМ. Н.Н. СЕМЕНОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

СЕКЦИЯ
*«Динамика химических
и биологических процессов»*

**Москва
2017**

УДК
577.1:541.1:544.4:531.3(063)
ББК 24.5+28.072
С23

Утверждено
РИС Ученого совета
Российского университета
дружбы народов

Редакционная коллегия:
В.Б. Иванов, И.С. Ионова

С23 **Сборник трудов ежегодной научной конференции Института химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, секция «Динамика химических и биологических процессов». – Москва : РУДН, 2017. – 136 с. : ил.**

ISBN 978-5-209-07869-2

В сборнике представлены материалы докладов, отражающие основные научные направления в области химической физики и биохимии, катализа химических и биохимических процессов, нанохимии, а также в разработке новых методов исследования и оптимизации химических и физических процессов.

Для научных работников, преподавателей, аспирантов и студентов.

УДК 577.1:541.1:544.4:531.3(063)
ББК 24.5+28.072

ISBN 978-5-209-07869-2

© Коллектив авторов, 2017
© Российский университет
дружбы народов, 2017

СОДЕРЖАНИЕ:

РАСПИСАНИЕ КОНФЕРЕНЦИИ 02.03.2017

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

А.В. Лобанов ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ И РЕДОКС-СВОЙСТВА ДВУХПАЛУБНЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ.....	6
О.В. Староверова, Е.Л. Кучеренко, А.А. Ольхов, А.Л. Иорданский ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ НА СТРУКТУРУ НЕТКАНОГО ВОЛОКНИСТОГО МАТЕРИАЛА ПОЛИ(3-ГИДРОКСИБУТИРАТА) С ДОБАВЛЕНИЕМ ЛЕКАРСТВЕННОГО ВЕЩЕСТВА.....	10
Н.В. Потапова, О. Т. Касаикина, Д. А. Круговов, М. П. Березин ГЕТЕРОГЕННЫЕ ИНИЦИАТОРЫ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ.....	15
К.М. Зинатуллина, В.А. Кузьмин, Н.П. Храмеева, О.Т. Касаикина ГЕНЕРИРОВАНИЕ И УТИЛИЗАЦИЯ РАДИКАЛОВ ПРИ УЧАСТИИ БИОАНТИОКСИДАНТОВ.....	19
В.Б. Иванов, Е.В. Солина, О.В. Староверова ПРЕИМУЩЕСТВА И НЕДОСТАТКИ ЦВЕТОМЕТРИИ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ КИНЕТИКИ СТАРЕНИЯ ПВХ.....	27
С.В. Усачев, Е.В. Коверзанова, Н.Г. Шилкина, С.М. Ломакин, А.Г. Филатова, К.З. Гумаргалиева ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-ГЭМА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЭМБО - ЛИЗИРУЮЩИХ СРЕДСТВ.....	32
Н.А. Рубцова, А.В. Лобанов ВЛИЯНИЕ КВЧ-ОБЛУЧЕНИЯ НА СКОРОСТЬ НАЧАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРОРАСТАНИЯ КУКУРУЗЫ.....	37
Ю.В. Гантман, Н.А. Рубцова, А.В. Лобанов УСИЛЕНИЕ ГЕОТРОПИЗМА ПРОРОСТКОВ ГОРОХА ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КВЧ-ОБЛУЧЕНИЕМ СЕМЯН.....	41
М.В. Пустовалова, А.К. Грехова, А.Н. Осипов ДЛИТЕЛЬНОЕ КУЛЬТИВИРОВАНИЕ МЕЗЕНХИМАЛЬНЫХ СТВОЛОВЫХ КЛЕТОК ЧЕЛОВЕКА ПРИВОДИТ К НАКОПЛЕНИЮ СПОНТАННЫХ ФОКУСОВ γH2AX	45

Е.И. Некрасова, Ю.В. Виноградова, В.А. Тронов

ВОССТАНОВЛЕНИЕ СЕТЧАТКИ МЫШЕЙ И ЯВЛЕНИЕ ГОРМЕЗИСА ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ УСКОРЕННЫХ ПРОТОНОВ И МЕТИНИТРОЗОМОЧЕ - ВИНЫ.....48

И.Ф.Русина, З.С. Карташева, Л.М. Писаренко, О.Т. Касаикина, Л.М., Л.М. Апашева, Н.А. Рубцова

РЕГУЛЯЦИЯ РОСТА И РАЗВИТИЯ РАСТЕНИЙ ПРОДУКТАМИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ.....54

Е.М. Белова, А.А. Незвинский, Ю.Н. Семенова, С.В. Зворыкина, А.А. Томский, А.С. Седов

ХАРАКТЕРИСТИКА НЕЙРОННОЙ АКТИВНОСТИ СУБТАЛАМИЧЕСКОГО ЯДРА У ПАЦИЕНТОВ С БОЛЕЗНЬЮ ПАРКИНСОНА59

А.С. Седов, В.И. Филюшкина, Д.А. Девятьяров, В.А. Попов, Ю.Н. Семенова, В.Л. Ушаков, Б.М. Величковский

АКТИВНОСТЬ МОЗГА ЧЕЛОВЕКА ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННЫХ И АВТОМАТИЗИРОВАННЫХ ПРОИЗВОЛЬНЫХ ДВИЖЕНИЙ: Ф-МРТ ИССЛЕДОВАНИЕ63

Ю.Н. Семенова, Р.С. Медведник, А.С.Седов

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКИ НЕЙРОННЫХ ОСЦИЛЛЯЦИЙ РЕТИКУЛЯРНОГО ЯДРА ТАЛАМУСА ЧЕЛОВЕКА.....68

СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ

В.Л. Шарыгин, М.К. Пулатова

ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ ПРИ СИСТЕМНОМ АНАЛИЗЕ РАДИО РЕЗИСТЕНТНОСТИ ОРГАНИЗМА ЖИВОТНЫХ И ЧЕЛОВЕКА. ЧЕРНОБЫЛЬСКИЙ АСПЕКТ.....71

И.Г. Калинина, К.З. Гумаргалиева, В.В. Казарин, С.А. Семенов

ВЗАИМОСВЯЗЬ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ПАРАМЕТРОВ БИОДЕСТРУКЦИИ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МИКРОСКОПИЧЕСКОГО ГРИБА ASPERGILLUS NIGER.....82

И.Д. Капаева, О.А. Берснева, Е.В. Солина, В.Б. Иванов

КОЛОРИРОВАНИЕ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ПИ - ГМЕНТНОЙ ПЕЧАТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЯ.....86

И.Р. Мардалейшвили, А.В. Любимов, Л.С. Кольцова, А.И. Шиенок, Н.Л. Зайченко

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НОВЫХ ГИДРОКСИТЕТРААРИЛАМИДАЗОЛОВ В РАСТВОРАХ И ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ.....90

Г.Т. Рихирева, К.В. Грякалов, М.Г. Маклецова, Т.Н. Федорова ЭФФЕКТЫ АНТИОКСИДАНТОВ <i>in vivo</i> И <i>in vitro</i> НА МЕТГЕМОГЛОБИНООБРАЗОВАНИЕ В КРОВИ ПАЦИЕНТОВ С БОЛЕЗНЬЮ ПАРКИНСОНА.....	93
С.Н. Холуйская, Л.Н. Курковская ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЯМР ИНТЕРМЕДИАТОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 2-ГИДРОКСИ ЭТИЛМЕ - ТАКРИЛАТА (ГЭМА).....	98
А.И. Сергеев, Н.Г. Шилкина, Л.А. Вассерман, С.И. Шилов, Н. Staroszczyk СКОРОСТЬ ПРОТОННОГО ОБМЕНА В ГЕЛЯХ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРАХМАЛОВ.....	102
В.Ю. Душков «БИОГЕОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПАКЕТЫ» И СТАБИЛИЗАЦИЯ ГОМЕОСТАЗА БИОСФЕРЫ НА ПРИМЕРЕ РАСТЕНИЕВОДСТВА В АРИДНЫХ РЕГИОНАХ.....	106
В.А. Илатовский, Птицын Г.А., Лобанов А.В. ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ЭКСТРАКО - ОРДИНИРОВАННЫХ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ СВЯЗЬ С КВАНТОВОХИМИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ МОЛЕКУЛ.....	110
Л.М. Апашева, Лобанов А.В., Овчаренко Е.Н., Рубцова Н.А., Цаплев Ю.В. ДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ НА РАСТЕНИЯ НА РАННИХ СТАДИЯХ РАЗВИТИЯ.....	114
М.А. Градова, А.В. Лобанов, В.Б. Иванов ЗНАЧЕНИЕ ЭКСТРАЛИГАНДОВ В ПРОЦЕССЕ АССОЦИАЦИИ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	116
Г.А. Птицын ПОЛНЫЙ ОПЕРАТОР ЭНДОГЕННЫХ КВАНТОВЫХ ФЛУКТУАЦИЙ ОДНОЙ ЧАСТИЦЫ.....	121
Л.М. Апашева, Н.А. Рубцова, А.В. Лобанов, Е.Н. Овчаренко, А.И. Сергеев, А.С. Евстафьев, М.И. Будник ПОЛУЧЕНИЕ РАСТВОРОВ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА ФИЗИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ ДЛЯ СТИМУЛЯЦИИ РАЗВИТИЯ РАСТЕНИЙ.....	126

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ И РЕДОКС-СВОЙСТВА ДВУХПАЛУБНЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ

Лобанов А.В.

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

e-mail: avlobanov@mail.ru

Фталоцианины (Фц) обладают огромным арсеналом значимых свойств, что объясняет постоянное расширение областей их применения [1-3]. Комплексы Фц широко используются в качестве красителей, катализаторов химических реакций, полупроводниковых материалов, термически стабильных полимеров, лазерных красителей и оптических фильтров. В последнее время предложено использовать Фц в устройствах для хранения и отображения информации, в жидкокристаллических композициях, нелинейной оптике. Наличие окислительных свойств металлокомплексов Фц в основном электронном состоянии и восстановительных – в возбужденных синглетных и триплетных состояниях обуславливают ценные фотохимические свойства Фц, представляющие интерес для фотокатализа, фотобиологии и фотомедицины.

В последние десятилетия интенсивно развивается физикохимия двухпалубных Фц. Двухпалубные фталоцианиновые комплексы лантанидов (LnФц_2) обладают высокой стабильностью и интенсивным поглощением в красной области спектра. Важнейшая особенность LnФц_2 – способность к передаче электрона и, как следствие, возможность существования в нескольких редокс-формах, из которых наибольший интерес представляют анионная $[(\text{Фц}^{2-})\text{Ln}^{3+}(\text{Фц}^{2-})]^-$ и нейтральная монорадикальная $[(\text{Фц}^{2-})\text{Ln}^{3+}(\text{Фц}^-)]^0$ формы, различающиеся спектрально. Исследования фотохимических свойств лантанидных комплексов фталоцианинов показали, что их окислительно-восстановительный потенциал может возникнуть внутри фталоцианинового макрокольца или на центральном ионе металла в зависимости от ряда факторов: природы заместителей во фталоцианиновом кольце, степени окисления центрального иона металла, природы растворителя. Известно о влиянии микроокружения на редокс-переход между двумя стабильными формами LnФц_2 ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$) в их супрамолекулярных комплексах с полимерными макромолекулами, мицеллами и белками [4]. Эффективность редокс-перехода увеличивается с уменьшением ионного радиуса Ln^{3+} .

Специфическая электронная структура двухпалубных фталоцианиновых металлокомплексов, характеризующаяся наличием внутримолекулярного взаимодействия π -электронных систем соседних макроциклов, приводит к аннигиляции триплетных возбужденных состояний. Данная особенность не позволяет двухпалубным комплексам фталоцианинов действовать в качестве фотосенсибилизаторов, способных к триплет-триплетному переносу энергии на молекулы субстрата. В то же время вопрос о возможности

фотохимического стимулирования редокс-переходов в молекулах $\text{Ln}\Phi\text{Ц}_2$ остается открытым.

Целью данной работы было установление спектральными методами фотохимических редокс-переходов двухпалубных фталоцианинатов иттербия и лютеция в присутствии акцепторов электронов.

В качестве объектов исследования были использованы двухпалубные фталоцианинаты иттербия и лютеция. Для приготовления растворов $\text{Ln}\Phi\text{Ц}_2$ использовали перегнанный ДМФА. В качестве акцептора электрона использовали 2-метил-1,4-нафтохинон (МНХ) фирмы «Sigma».

Для проведения фотохимического эксперимента в кварцевую кювету шириной 1 см помещали 2 мл раствора индивидуального $\text{Ln}\Phi\text{Ц}_2$ (1×10^{-5} моль/л) в ДМФА, либо раствора, содержащего $\text{Ln}\Phi\text{Ц}_2$ (1×10^{-5} моль/л) и МНХ (5×10^{-5} моль/л). Фотолиз растворов проводили светом галогенной лампы мощностью 150 Вт в комплекте с системой линз, конденсором и светофильтром КС-13, отсекающим излучение с $\lambda_{\text{ph}} < 630$ нм. Мощность светового потока составляла 10 мВт/см^2 . Момент включения освещения принимали за начало кинетического эксперимента. Через определенные промежутки времени регистрировали электронные спектры поглощения $\text{Ln}\Phi\text{Ц}_2$ на спектрофотометре НАСН DR-4000V (США) в тех же кюветах. Построение спектров поглощения и их математическую обработку осуществляли с помощью программы Origin 8.0.

Анионная форма двухпалубных фталоцианинатов иттербия и лютеция $[(\Phi\text{Ц}^{2-})\text{Ln}^{3+}(\Phi\text{Ц}^{2-})]^-$ характеризуется Q-полосой, которая разделена на интенсивный пик при 618-620 нм и плечо при 695 нм. Для нейтральной монорадикальной формы $[(\Phi\text{Ц}^{2-})\text{Ln}^{3+}(\Phi\text{Ц}^-)]^0$ наблюдается интенсивная Q-полоса поглощения в области 670 нм.

В процессе облучения светом с длиной волны $\lambda_{\text{ph}} > 630$ нм растворов $\text{Ln}\Phi\text{Ц}_2$ (1×10^{-5} моль/л) и МНХ (5×10^{-5} моль/л) в диметилформамиде анионная форма двухпалубного фталоцианината $[(\Phi\text{Ц}^{2-})\text{Ln}^{3+}(\Phi\text{Ц}^{2-})]^-$ переходит в нейтральную монорадикальную форму $[(\Phi\text{Ц}^{2-})\text{Ln}^{3+}(\Phi\text{Ц}^-)]^0$, как показано на рис. 1 на примере $\text{Lu}\Phi\text{Ц}_2$. В ходе облучения наблюдается снижение интенсивности полос поглощения анионной формы фталоцианинового комплекса, а также появление и рост полосы поглощения его нейтральной монорадикальной формы.

Разложение спектров поглощения на индивидуальные составляющие, относящиеся к $[(\Phi\text{Ц}^{2-})\text{Ln}^{3+}(\Phi\text{Ц}^{2-})]^-$ и $[(\Phi\text{Ц}^{2-})\text{Ln}^{3+}(\Phi\text{Ц}^-)]^0$, позволили получить кинетические зависимости фотостимулированного редокс-перехода (рис. 2). Как можно видеть из рис. 2, кинетические кривые в начальном приближении могут быть описаны уравнением (псевдо)первого порядка, и за период времени 3-5 мин ~50% двухпалубного металлокомплекса подвергается окислению. Принципиально важно отметить, что в отсутствие электронного акцептора МНХ фотохимического перехода между двумя редокс-формами не наблюдается как в случае $\text{Yb}\Phi\text{Ц}_2$, так и $\text{Lu}\Phi\text{Ц}_2$ (рис. 2). Не происходит редокс-переход (отсутствуют спектральные изменения) и при

одновременном нахождении $\text{Ln}\Phi\text{Ц}_2$ и МНХ в ДМФА в том же концентрационном соотношении в отсутствие облучения.

Наблюдаемые закономерности, а также то обстоятельство, что фотолизуемый свет с длиной волны $\lambda_{\text{ph}} > 630$ нм поглощается $[(\Phi\text{Ц}^{2-})\text{Ln}^{3+}(\Phi\text{Ц}^{2-})]^-$, но не МНХ, позволяют сделать заключение, что при

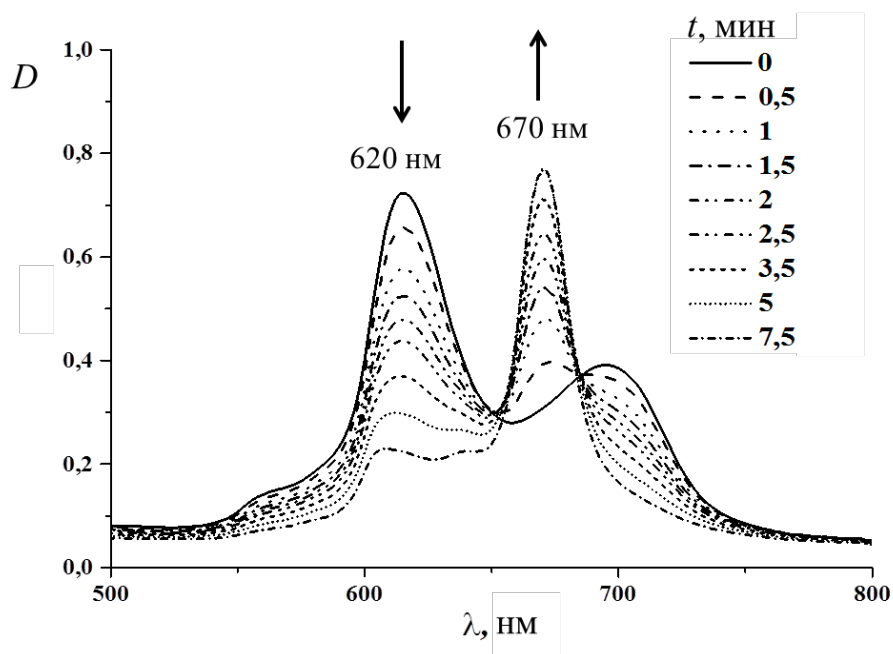


Рис. 1. Изменение электронного спектра поглощения $\text{Lu}\Phi\text{Ц}_2$ в ДМФА в присутствии МНХ при облучении.

облучении растворов $\text{Ln}\Phi\text{Ц}_2$ и МНХ в ДМФА происходит фотохимический перенос электрона с анионной формы $[(\Phi\text{Ц}^{2-})\text{Ln}^{3+}]^-$

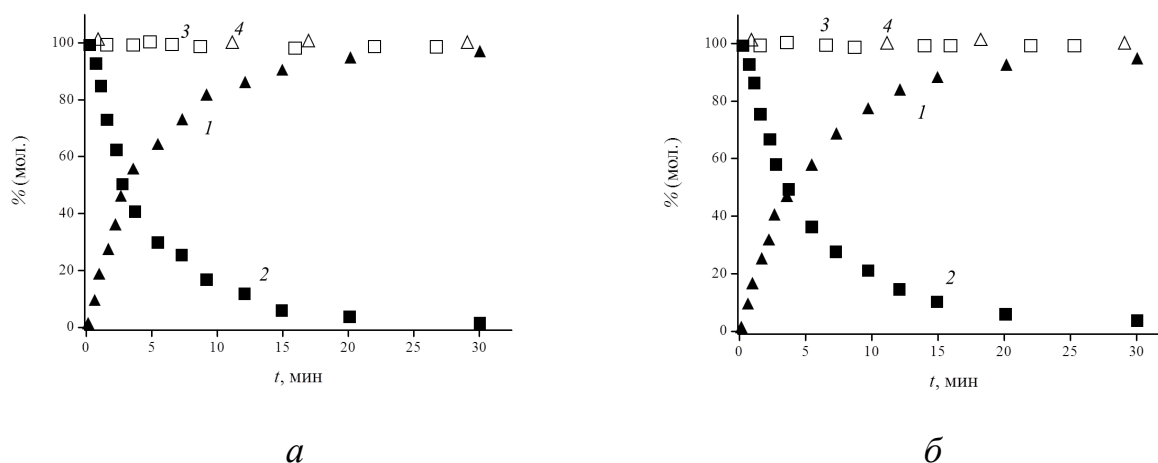


Рис. 2. Кинетические кривые накопления $[(\Phi\text{Ц}^{2-})\text{Ln}^{3+}(\Phi\text{Ц}^-)]^0$ при облучении растворов $\text{Ln}\Phi\text{Ц}_2$ и МНХ в ДМФА (1) и расходования $[(\Phi\text{Ц}^{2-})\text{Ln}^{3+}(\Phi\text{Ц}^{2-})]^-$ при облучении растворов $\text{Ln}\Phi\text{Ц}_2$ в ДМФА в присутствии МНХ (2), в отсутствие МНХ (3) и при взаимодействии $\text{Ln}\Phi\text{Ц}_2$ и МНХ в ДМФА в темноте, где $\text{Ln} = \text{Lu}$ (а) и Yb (б).

$(\text{Фц}^{2-})^-]$ на молекулы МНХ, что приводит в ходе фотолиза к накоплению нейтральной монорадикальной формы $[(\text{Фц}^{2-})\text{Ln}^{3+}(\text{Фц}^-)]^0$ двухпалубного фталоцианината. Данный вывод согласуется с результатом сравнительного сопоставления редокс-потенциалов $[(\text{Фц}^{2-})\text{Ln}^{3+}(\text{Фц}^{2-})^-]$, $[(\text{Фц}^{2-})\text{Ln}^{3+}(\text{Фц}^-)]^0$ и МНХ в основном электронном состоянии и $[(\text{Фц}^{2-})\text{Ln}^{3+}(\text{Фц}^{2-})]^*$ в первом синглетном возбужденном состоянии (рис. 3). Из энергетической схемы на рис. 3 видно, что перенос электрона на молекулу МНХ возможен только с участием анионной формы двухпалубного фталоцианина в возбужденном состоянии, но не может быть реализован при взаимодействии компонентов раствора в основном состоянии. Следовательно, необходимым условием переноса электрона с двухпалубного фталоцианината на хиноновые акцепторы является облучение.

Таким образом, в результате работы впервые показана фотохимическая активность LuФц_2 и YbФц_2 в процессе переноса электрона с участием их анионных форм. Обнаруженный эффект имеет ряд важных следствий. Усложнение системы LnФц_2 – акцептор дополнительным введением донора электрона, по-видимому, позволит реализовать фотокаталитический процесс, в котором LnФц_2 является обратимым переносчиком электронов.

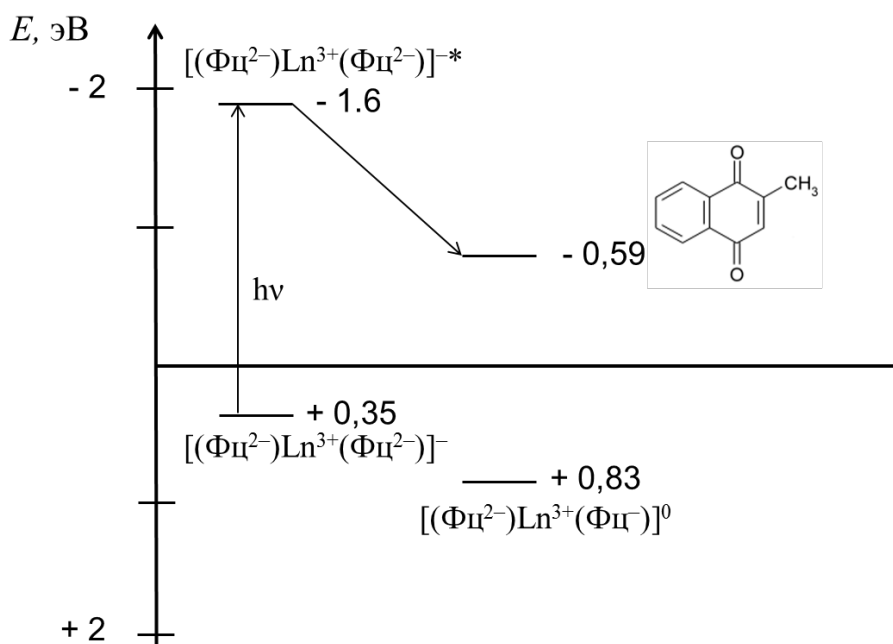


Рис. 3. Энергетическая схема фотопереноса электрона с LnФц_2 на МНХ.

Кроме того, способность LnФц_2 выступать донором электрона представляет интерес для развития биомедицинских приложений, в которых LnФц_2 может обеспечивать фотодинамические процессы I типа. Также следует отметить, что нафтохиноновые акцепторы являются переносчиками электронов в фотосинтезе, и, следовательно, рассмотренная в работе система LnФц_2 – МНХ может представлять физико-химическую модель фотобиологического процесса.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 15-03-03591).

Литература

1. Ng D.K.P., Jiang J. // Chem. Soc. Rev. 1997. V. 26. P. 433-442.
2. Цивадзе А.Ю., Носикова Л.А., Кудряшова З.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. V. 48. P. 115-138.
3. Selektor S.L., Shokurov A.V., Arslanov V.V., Gorbunova Yu.G., Birin K.P., Raitman O.A., Morote F., Cohen-Bouhacina T., Grauby-Heywang Ch., Tsivadze A.Yu. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 4250-4258.
4. Лобанов А.В., Громова Г.А., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. V. 50. № 5. P. 465-472.

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ НА СТРУКТУРУ НЕТКАНОГО ВОЛОКНИСТОГО МАТЕРИАЛА ПОЛИ(3-ГИДРОКСИБУТИРАТА) С ДОБАВЛЕНИЕМ ЛЕКАРСТВЕННОГО ВЕЩЕСТВА

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

**Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН*

***Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова*

Нетканые волокнистые системы для клеточной инженерии и терапевтических целей, несут в себе различные лекарственные вещества, низкомолекулярные добавки и твердые наночастицы в качестве структурных модификаторов полимера [1, 2]. Ранее было установлено, что жидкие и твердые вещества, вводимые в различных концентрациях в полимерный раствор, существенно влияют на структурную организацию ПГБ при формировании пленок и волокон, получаемых методами полива из раствора, прямым прессованием из расплава и электростатическим формованием [3-6].

При электроформовании (ЭФ), изменяя характеристики формовочного раствора, свойства полимера и технологические параметры ЭФ, можно влиять на морфологию, поверхностные свойства, пористость и геометрию волокна [7].

Ультратонкие волокна ПГБ получали методом ЭФ [8]. Для получения волокон готовили формовочные растворы ПГБ и ПГБ с ДПД (дипиридомол) в хлороформе. Концентрация ПГБ в растворе составляла 7% (масс.). Содержание дипиридамола в композиции с полимером составляло 1, 3, 5% относительно массы ПГБ.

На рис.1 представлены типичные микрофотографии волокнистых материалов на основе ПГБ и ДПД, полученные методом СЭМ. Для чистого ПГБ и ПГБ с 1% ДПД наблюдается значительное число грушеподобных утолщений, что является, результатом недостаточной электропроводности и вязкости формовочного раствора. Другой причиной образования «груш» может служить возникновение межмолекулярного взаимодействия в растворе между полимером и модифицирующими добавками, приводящего к

нарушению стационарного истечения формовочного раствора и снижению скорости процессов релаксации в формирующемся волокне [7].

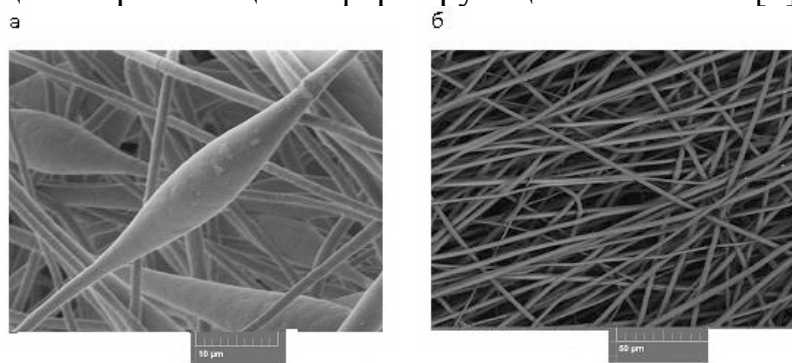


Рис.1. Микрофотографии волокнистых материалов на основе ПГБ + 1% ДПД (а) и ПГБ + 5% ДПД (б).

Нетканый материал ПГБ состоит из комбинации цилиндрических волокон с диаметром 1-3 мкм и «груш», имеющих максимальный диаметр 10-15 мкм и протяженность 30 - 50 мкм. Добавление в формовочный раствор 3-5% ДПД (рис.1, б) приводит к полному исчезновению утолщений на волокнах. В этом случае средний диаметр волокна колеблется от 2 до 4 мкм. Появление «груш» на волокнах ПГБ в процессе электроформования и их исчезновение с добавлением ДПД в формовочный раствор в меньшей степени связано с изменением электропроводности, т.к. ДПД в растворе хлороформа состоит из неионогенных молекул, где отсутствуют диссоциирующие на ионы функциональные группы. Добавление в 100 мл формовочного раствора ПГБ 100-400 мг ДПД практически не вносит изменений в общую электропроводность раствора. С другой стороны, при введении в раствор ПГБ с исходной вязкостью ~ 7 Пз от 1 до 5% ДПД отмечено уменьшение вязкости от 6.5 до 4.5 Пз.

Процесс формирования полимерного волокна становится устойчивым только после достижения определенного значения вязкости, при котором возникает способность полимера к пластическим деформациям. Поэтому при вязкости ниже 6.5 Пз происходит пластическая (необратимая) деформация волокон ПГБ под действием электростатической и гравитационных сил в процессе электроформования, и утолщения на волокне вытягиваются[9].

Для исследования влияния ДПД на формирование надмолекулярной структуры волокна ПГБ нами был использован метод ДСК. Температуры плавления образцов имеют близкие значения ~ 169 °С. Постоянство $T_{пл}$ волокон с различным содержанием ДПД свидетельствует о том, что оно не влияет на морфологию и размер кристаллических образований ПГБ. При этом удельная энтальпия плавления ПГБ (ΔH) увеличивается практически в два раза, что свидетельствует об увеличении кристаллической части в фазе ПГБ. Т.о., присутствие ДПД в волокнах ПГБ ускоряет процесс кристаллизации. Максимальная доля кристаллической части (~ 0.54) наблюдается для образцов ПГБ с 5% ДПД. Т.о. различия в морфологии волокон и возрастание кристалличности ПГБ можно объяснить уменьшением

вязкости раствора полимера при добавлении ДПД, а также повышением степени кристалличности ПГБ в процессе получения волокон.

При добавлении в ПГБ ДПД возрастание степени кристалличности, должно привести к изменению структурного и динамического состояния аморфных областей. Состояние структуры и молекулярную динамику этих областей мы исследовали методом ЭПР с использованием стабильных радикалов. ЭПР-спектры радикала (ТЕМПО) в ПГБ имеют сложный вид и представляют собой суперпозицию двух спектров, соответствующих двум популяциям радикалов с различающимися временами корреляции τ_1 и τ_2 , где τ_1 характеризует молекулярную подвижность в менее плотных, а τ_2 – в более плотных межкристаллитных областях (рис.2).

Доля плотных областей в межкристаллитном пространстве ПГБ существенно превосходит долю областей менее плотных. В волокнах ПГБ она составляет 90%, в волокнах ПГБ с 1% ДПД – 93.5%, с 3% ДПД – 94.3%, с 5% ДПД – 95.2%.

При увеличении доли плотных межкристаллитных областей ПГБ

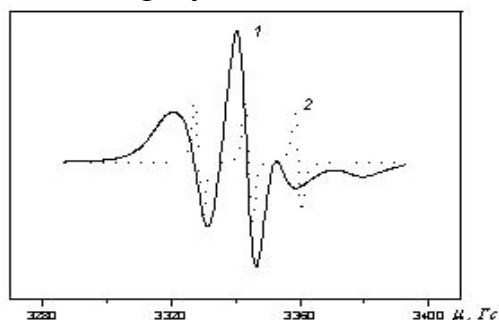


Рис. 2. Спектры ЭПР нитроксильного радикала ТЕМПО в ПГБ с 1% ДПД при разложении на медленную (1) и быструю (2) составляющие.

происходит соответствующее снижение подвижности находящегося в них радикала, что свидетельствует о замедлении молекулярной подвижности полимера, т.е. об уменьшении гибкости его цепей. Для медленной составляющей спектра наблюдается увеличение времени корреляции с увеличением содержания ДПД в волокне: в ПГБ – $66 \cdot 10^{-10}$ с, в ПГБ с 1% ДПД – $71 \cdot 10^{-10}$ с, в ПГБ с 3% ДПД – $88 \cdot 10^{-10}$ с и в ПГБ с 5% ДПД – $90 \cdot 10^{-10}$.

Это свидетельствует о снижении подвижности радикала и уменьшении молекулярной подвижности или гибкости цепей ПГБ. Время корреляции для быстрой составляющей во всех образцах, за исключением ПГБ с 5% ДПД ($7 \cdot 10^{-10}$ с), составляло $2.4 \cdot 10^{-10}$ с.

Повышенные температуры (<100 °С) для обработки изделий и инструментария медицинского назначения используются, например, для дезинфекции поверхности в процессе автоклавирования. Термическая обработка (отжиг) кристаллизующихся образцов полимера при температуре на 20-30 град ниже температуры плавления ($T_{пл}$ ПГБ ~ 175 °С), снимает ряд внутренних напряжений и способствует дополнительной кристаллизации [9]. Был проведен изотермический прогрев волокон ПГБ-ДПД различного состава при $T=140$ °С продолжительностью от 0 до 2 ч. Для каждого образца, подвергнутого термическому воздействию, были получены динамические характеристики (рис.3). Параллельно были получены методом ДСК значения удельной энтальпии плавления ультратонких волокон ПГБ с ДПД исходных и после отжига в течение 2 ч при 140 °С.

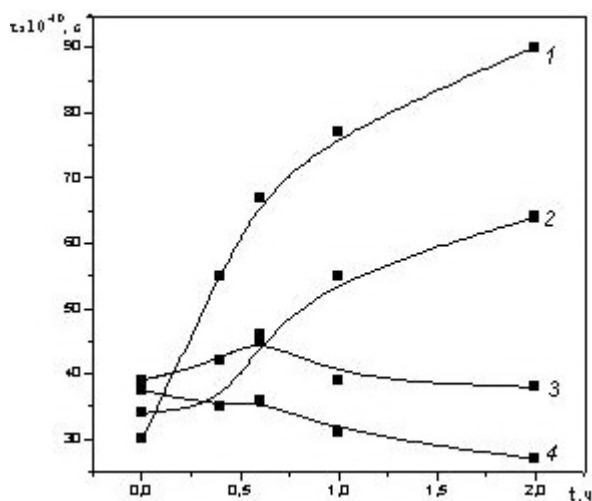
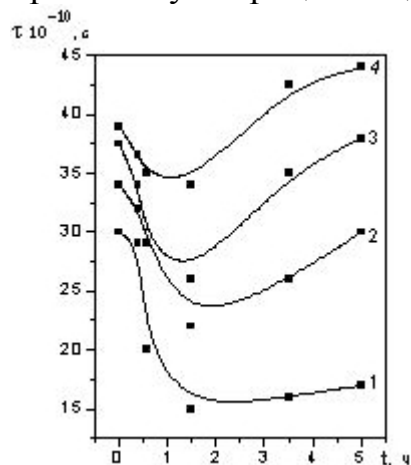


Рис. 3. Зависимости времени корреляции (τ) от времени отжига (при 140 °С): 1 – ПГБ; 2, 3, 4 – ПГБ с содержанием ДПД 1, 3 и 5%

С увеличением времени отжига в волокнах ПГБ резко, примерно в 3 раза, возрастает время корреляции, в образцах ПГБ с 1% ДПД – примерно в 2 раза, а в волокнах ПГБ с 3 и 5% ДПД такие изменения менее значительны и составляют ~40%. При этом характер зависимостей разный: в волокнах ПГБ и ПГБ с 1% ДПД наблюдается интенсивный рост времени корреляции с увеличением времени отжига, для волокон ПГБ с 3 и 5% ДПД время сначала несколько возрастает, а после 40 мин прогрева незначительно уменьшается. Такая зависимость времени корреляции для образцов с 3-5% ДПД, обусловлена наличием сравнительно большого содержания ДПД в аморфной фазе ПГБ. Учитывая сравнительно высокую степень кристалличности ПГБ в волокнах, доля его аморфной части невелика, поэтому эффект от влияния ДПД так значителен именно в этой области его содержания. По-видимому, снижение времени корреляции при отжиге в образцах ПГБ с 3 и 5% ДПД может являться следствием межмолекулярного взаимодействия ДПД, имеющего полярные гидроксильные группы, с молекулами радикала ТЕМПО в аморфной фазе ПГБ. При концентрировании молекул ДПД (при 3-5%-ном содержании) в межкристаллитных областях ПГБ создаются стерические затруднения для свободного вращательного движения радикала.

ΔH волокон ПГБ и ПГБ с 1% ДПД увеличилась более чем в 2 раза, в то время как в волокнах ПГБ с 3% эта величина практически не изменилась, а в ПГБ с 5% ДПД увеличилась на 10 Дж/г. При сопоставлении данных по τ и по ΔH наблюдается их четкая корреляция: в образцах ПГБ и ПГБ с 1% ДПД молекулярная подвижность замедлилась в 2-3 раза и удельная энтальпия плавления увеличилась в ≈ 2 раза, в то время как в волокнах ПГБ с 3 и 5% ДПД отжиг не приводит существенным изменениям τ и ΔH . Именно ДПД препятствует процессам дополнительной кристаллизации при 140 °С.



При небольшой продолжительности (до 1.5 ч) воздействия воды и температуры приводит к уменьшению времени корреляции, что является следствием возрастания молекулярной подвижности в полимере. При более длительном воздействии этих факторов время корреляции для всех волокон монотонно увеличивается.

Благодаря пластифицирующему действию воды на умеренно гидрофильный (слабо

Рис. 4. Зависимость времени корреляции зонда ТЕМПО от продолжительности экспозиции в водной среде при 70 °С:
1 – волокно ПГБ; 2, 3, 4 – ПГБ с содержанием ДПД 1, 3 и 5% соответственно.

полярный) ПГБ в первый момент времени (до 30 мин) происходит увеличение свободного объема аморфной фазы ПГБ и, соответственно, ускорение вращения молекул радикала ТЕМПО (время корреляции уменьшается). Увеличению свободного объема аморфной фазы полимера способ-

ствует также диффузия отдельных гидратированных молекул ДПД. Молекулы воды, их ассоциаты и гидратированные молекулы ДПД встраиваются в межмолекулярное пространство ПГБ с образованием водородных связей между карбонильными группами ПГБ, что приводит к увеличению расстояния между соседними макромолекулами [10].

С добавлением ДПД время корреляции снижается в меньшей степени. Молекулы ДПД, концентрируясь в аморфных областях ПГБ, создают пространственные затруднения для вращательного движения радикала ТЕМПО.

На рис.5 представлены зависимости времени корреляции вращения зонда от содержания ДПД в волокне при разной продолжительности выдержки в озono-кислородной смеси. Увеличение продолжительности озонирования приводит к увеличению времени корреляции в волокнистых материалах ПГБ-ДПД. Аналогичная закономерность наблюдается на зависимости времени корреляции от содержания ДПД в волокне в отсутствие

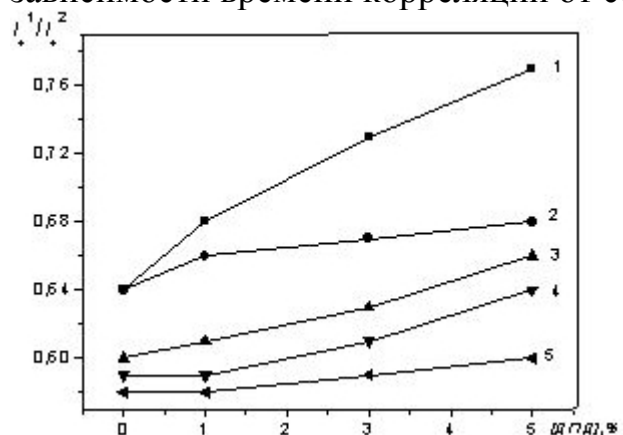


Рис. 5. Зависимость времени корреляции вращательного движения радикала ТЕМПО в волокнах ПГБ от содержания ДПД при различных временах озонирования: 1 – 0 ч; 2 – 20 мин; 3 – 1 ч; 4 – 1.5 ч; 5 – 2.5 ч; 6 – 4 ч.

воздействия озона (кривая 1). Но при озонлизе уменьшение вращательной способности радикала в образцах существенно больше по сравнению с влиянием содержания ДПД на данный показатель. Судя по характеру кривых рис.5, с увеличением содержания ДПД при различных временах озонлиза время корреляции увеличивается. Более значительное увеличение наблюдается при содержании ДПД выше 3%. Увеличение времени корреляции вращательного движения

зонда ТЕМПО связано с повышением плотности аморфной фазы ПГБ и уменьшением гибкости его макромолекул при воздействии озона.

Это воздействие заключается, в образовании поперечных сшивков между макромолекулами ПГБ в аморфных областях за счет возникновения сетки химических связей, инициированных образованием гидроперекисей при взаимодействии озона с функциональными (метильными, гидроксильными) группами ПГБ. При озонировании параллельно с химическим процессом разрыва полимерных связей происходит физико-

химическое структурирование макромолекул и образование системы водородных связей. Уменьшение гибкости цепей также может происходить путем накопления кислородсодержащих групп в боковых цепях ПГБ, приводящего к увеличению межмолекулярного взаимодействия между сегментами полимерных цепей.

Литература:

1. Biodegradable Polymers as Drug Delivery Systems. / Ed. by M. Chasin, R. Langer. – New York: Marcel Dekker, 1990. – 347 p.
2. Badri1 W., Eddabra R. e.a. // J. Coll. Sci. a. Biotechnol. 2014. V.3. – P.141-149.
3. Ol'khov A.A., Markin V.S. e.a. // Russian J. Appl. Chem. 2015. V.88. № 2. – P.308-313.
4. Ольхов А.А., Иорданский А.Л. и др. // Хим. волокна. 2015. № 5. – С.8-24.
5. Olkhov A.A., Staroverova O.V. e.a. // Polymer Sci. Ser. D. 2015. V.8. № 2. – P.100-109.
6. Ольхов А.А., Косенко Р.Ю. и др. // Теор. основы хим. технол. 2015. Т.49. № 6. – С.671-677.
7. Филатов Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс). / Под ред. В.Н. Кириченко. – М.: Нефть и газ. 1997. – 298 с
8. Бучаченко А.Л., Вассерман А.М. Стабильные радикалы. – М.: Химия, 1973. – 408 с.
9. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров. / Изд. 2-е, перераб. и доп. – М: КолосС, 2007. – 367 с.
10. Iordanskii A.L., Olkhov A.A. e.a. // Desalination. 1999. № 126. – P.139-145.

ГЕТЕРОГЕННЫЕ ИНИЦИАТОРЫ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

Н. В. Потапова¹, О. Т. Касаикина^{1,3,4}, Д. А. Круговов^{1,4}, М. П. Березин^{2,4}

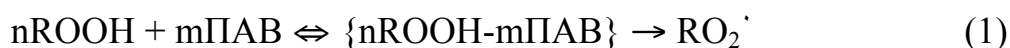
¹*Институт химической физики РАН*

²*Институт проблем химической физики РАН*

³*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет*

⁴*Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова
E-mail: pot.natalia2010@yandex.ru*

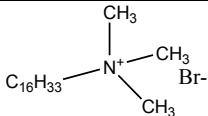
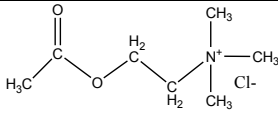
Исследования роли поверхностно-активных веществ (ПАВ), в процессах окисления углеводов показали, что гидропероксиды (ROOH), первичные продукты окисления большинства углеводов и масел [1,2], в комбинации с ПАВ образуют смешанные мицеллы {nROOH-mПАВ}. Установлено, что комбинации различных гидропероксидов с катионными ПАВ генерируют радикалы при умеренной температуре в органических и водных средах [3-5] согласно следующей схеме:



При этом катионное ПАВ не расходуется, а ROOH ускоренно и с меньшей энергией активации распадается с образованием радикалов. Смеси ПАВ-ROOH могут применяться в качестве липофильных (обращенные мицеллы) и гидрофильных (прямые мицеллы) инициаторов свободных радикалов. Для практических целей более удобны гетерогенные катализаторы, которые можно отделять от продуктов реакции в случае процессов окисления и использовать в качестве наполнителя в радикальной полимеризации. Ранее [6] нами было установлено, что гетерогенные катализаторы разложения гидропероксидов на радикалы, полученные путем адсорбции катионного ПАВ СТАВ на твердые носители, в сочетании с гидропероксидом кумила (ROOH) достаточно эффективно генерируют свободные радикалы и иницируют полимеризацию стирола. Задача данной работы состояла в изучении особенностей полимеризации стирола и метилметакрилата (ММА), инициированной гетерогенными катализаторами, полученными адсорбцией катионного ПАВ бромид цетилтриметиламмония (СТАВ) и нейромедиатора ацетилхолин хлорида (ACh) на твердых носителях, применяемых в качестве добавок-наполнителей при создании композиционных материалов: глина (монтмориллонит натрия) [7,8], микрокристаллическая целлюлоза [9-11], хитозан [12]. ACh является нейромедиатором, применяется в качестве лекарственного средства. В молекуле ACh, подобно СТАВ, содержится катионная четвертичная аммониевая группа, благодаря которой ACh, не будучи ПАВ, в органических средах образует агрегаты с гидропероксидами и ускоряет их распад на радикалы [13].

Адсорбция ACh превышает адсорбцию СТАВ на полярных носителях из-за большей гидрофильности и меньших размеров. В особенности это наблюдается на целлюлозе, с которой ацетилхолин может связываться не только как тетраалкиламмоний-ион, но и за счет водородных связей ацетильной группы (табл. 1).

Таблица 1. Адсорбция СТАВ и ACh на твердых носителях

						
СТАВ				ACh		
Катализатор	M/СТАВ	Cel/СТАВ	Chi/СТАВ	M/ACh	Cel/ACh	Chi/ACh
Адсорбция, Г·10 ⁴ , моль/г	5.8	1.9	0.15	12.2	8.0	0.42

Стирол и метилметакрилат (ММА) отличаются по полярности и способности образовывать водородные связи. Поэтому можно было ожидать, что гидропероксиды и иницирующие системы, включающие гидропероксида, по-разному инициируют радикалы в этих мономерях. Кинетические кривые на рис. 1а показывают, что при инициировании

полимеризации известным инициатором азо-бис-изобутиронитрилом (АИБН) скорость полимеризации ММА значительно выше скорости полимеризации стирола.

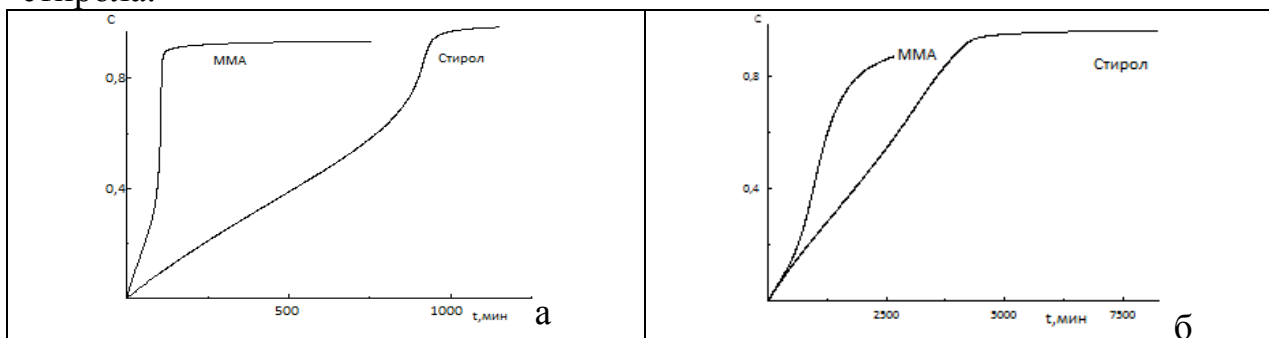


Рис. 1. Зависимость конверсии стирола и ММА от времени в процессе радикальной полимеризации, инициированной (а) 0.04М АИБН и (б) 0.05М гидропероксида кумила, 60°C.

Из начальных линейных участков кинетических кривых можно вычислить величину параметра a : $a = W/([M]w_i^{0.5})$, где $w_i = 1.2 \cdot 10^{-5}$ [АИБН] c^{-1} [14,15]. При 60°C $a = 0.021$ (л/моль c)^{0.5} для стирола; в случае ММА его значение в 5.5 раз выше $a = 0.115$ (л/моль c)^{0.5}.

При иницировании гидропероксидом кумила (рис. 1б) начальные скорости полимеризации (W) стирола и ММА практически одинаковы. Это означает, что скорость образования радикалов при участии гидропероксида в ММА существенно ниже, чем в стироле, поскольку при известных значениях параметра a скорость иницирования можно рассчитать по уравнению (2):

$$w_i = (W/([M] \cdot a))^2 \quad (2)$$

Таблица 2. Кинетические характеристики полимеризации стирола и метилметакрилата, содержащих 0.05 М ГПК и гетерогенные катализаторы (60°C)

№	Катализатор	$W \times 10^5, M \cdot c^{-1}$		$w_i \times 10^7, M \cdot c^{-1}$		Длина цепи (ν)	
		Стирол	ММА	Стирол	ММА	Стирол	ММА
1	-	3.6	4.6	0.4	0.018	900	25500
2	М/СТАВ	8.0	11.0	2.0	0.104	400	10580
3	Cel/СТАВ	17.0	22.0	8.8	0.41	193	5360
4	Chi/СТАВ	5.3	6.5	0.86	0.037	616	17570
5	М/АCh	6.1	15.7	1.1	0.22	555	7100
6	Cel/АCh	8.1	5.3	2.0	0.025	405	21200
7	Chi/АCh	4.0	5.0	0.45	0.022	900	22700

При иницировании за счет распада гидропероксидов, в ММА скорости иницирования ниже, чем в стироле, по-видимому, за счет образования водородных связей гидропероксидов с карбонильными группами ММА. На рис.2 представлены кинетические кривые полимеризации стирола (а) и ММА (б) с добавками полученных катализаторов.

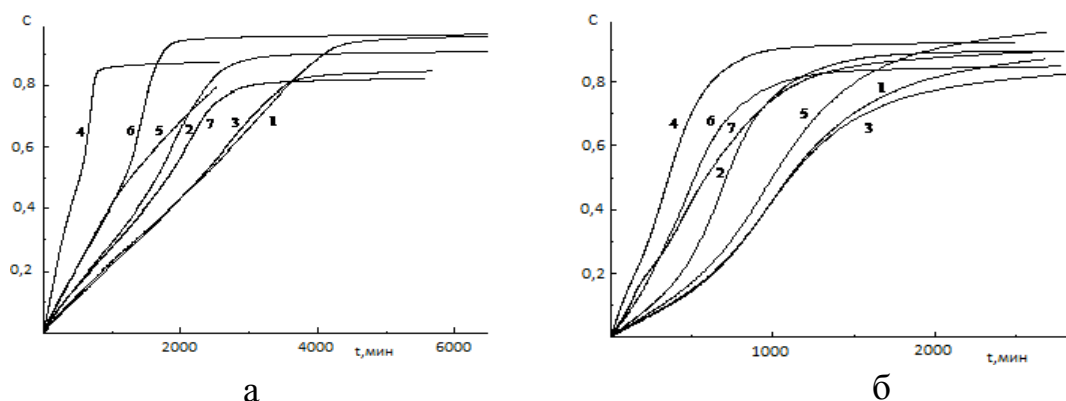
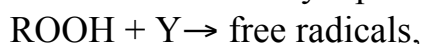


Рис. 2. Зависимость конверсии стирола (а) и ММА (б) от времени в процессе полимеризации, инициированной 0.05М гидропероксида кумила, с добавками 4 мас. % гетерогенных катализаторов: 1 – без катализатора; 2- Chi/СТАВ; 3 – Chi/АСh; 4 – Cel/СТАВ; 5 – Cel/АСh; 6 – М/СТАВ; 7 – М/АСh; 60°С.

Согласно [1,2], инициирование радикалов при участии гидропероксидов в жидкой фазе происходит преимущественно в реакциях второго порядка, которые протекают с меньшими энергиями активации по сравнению с мономолекулярным распадом пероксидной связи:



где Y может представлять ROOH, RH, или $>\text{C}=\text{C}<$.

Бимолекулярный распад 0.05 М ГПК по реакции с гидропероксидом ($\text{Y} = \text{ROOH}$) и константой скорости $k = 7.2 \cdot 10^4 \exp(-81000/\text{RT})$, $(\text{Mc})^{-1}$ [15] при 60°С может генерировать радикалы со скоростью $w_i = 3.5 \times 10^{-11}$ М/с, что значительно ниже значений w_i , рассчитанных по уравнению (2) из экспериментальных данных для обоих мономеров (табл. 2).

В таблице 2 представлены кинетические характеристики полимеризации стирола и метилметакрилата, содержащих 0.05 М ГПК и гетерогенные катализаторы.

В более гидрофильном ММА скорости инициирования радикалов при одинаковых концентрациях катализатора и гидропероксида значительно ниже, чем в гидрофобном стироле, тем не менее, скорости полимеризации ММА выше, чем в стироле, благодаря более высокой активности ММА в реакциях продолжения цепи. Полученные данные подтверждают наше предположение о влиянии природы мономера на процесс полимеризации. Низкие значения w_i для всех катализаторов с нанесенным АСh в среде ММА, по-видимому, обусловлены частичным растворением АСh в полярном ММА и, как обсуждалось выше, снижением активности ROOH за счет водородных связей со сложноэфирной группой ММА.

В заключение, следует отметить, что СТАВ и АСh хорошо сорбируются на целлюлозе и монтмориллоните и сохраняют при этом каталитическую активность в разложении гидропероксидов на радикалы. Эти результаты могут быть полезны в разных практических областях для создания бактерицидных, дезинфицирующих и медицинских материалов на основе носителей, несущих отрицательный заряд.

Работа поддержана грантом РФФ 14-23-00018.

Литература

1. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. // М.: Наука. 1965.
2. Denisov E.T., Afanas'ev I.B. // CRC Press, Boca Raton, FL 33487. 2005
3. Касаикина О.Т., Карташева З.С., Писаренко Л.М. // Ж. Общ. Хим. 2008. 8. 1298.
4. Касаикина О.Т., Голявин А.А., Круговов Д.А., Карташева З.С., Писаренко Л.М. // Вест. МГУ. Сер. хим. 2010.(3). 246.
5. Трунова Н.А., Круговов Д.А., Богданова Ю.Г., Касаикина О.Т. // Вест. МГУ Сер. хим. 2008. (4). 260.
6. Касаикина О.Т., Круговов Д.А., Менгеле Е.А., Березин М.П., Фокин Д.А. // Нефтехимия. 2015. **55**.(6). 535.
7. Униабонах Е.И., Taubert A. // Applied Clay Science. 2014. **99**. 83.
8. Герасин В.А., Зубова Т.Л., Бахов Ф.Н., Баранников А.А., Мерекалова Н.Д., Королев Ю.М., Антипов Е.М. // Рос. нанотехнологии. 2007. **2**.(1-2). 90.
9. Zheng Y., Monty J., Linhardt R. J. // Carbohydrate Research. 2015 **405**. 23.
10. Feldman D. // J. Macromolec. Sci., Part A: Pure and Applied Chemistry. 2015. **52**. 322.
11. MandenBroek L.A.M, Knoop R.J.I., Kappen F.H.J., Boeriu C.G. // Carbohydrate Polymers. 2015. **116**. 237.
12. Anitha A., Sowmya S., Kumar P.T.S., Deepthi S., Chennazhi K.P., Ehrlich H., Tsurkan M., Jayakumar R. // Progress in Polymer Science. 2014. **39**. 1644.
13. Круговов Д.А., Менгеле Е.А Касаикина О.Т. // Изв. АН, Сер. хим. 2014. (8). 1837.

ГЕНЕРИРОВАНИЕ И УТИЛИЗАЦИЯ РАДИКАЛОВ ПРИ УЧАСТИИ БИОАНТИОКСИДАНТОВ

К.М. Зинатуллина*, В.А. Кузьмин, Н.П. Храмеева, О.Т. Касаикина***

**Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской Академии наук,*

***Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской Академии наук*

Окислительный стресс [1-6] характеризуется повышенным содержанием активных форм кислорода (АФК) и отражает дисбаланс между скоростями образования АФК и их утилизации. Утилизация предполагает наличие антиоксидантов (АО), которые восстанавливают пероксиды и «дезактивируют» радикалы, т.е. взаимодействуют с ними с образованием неактивных в процессах окисления продуктов. Антиоксидантной защите различных материалов и биологических объектов посвящено большое число работ, развиты подходы и методы исследования содержания и активности

АО. Установлено сильное влияние среды на активность и механизм антиокислительного действия АО, которые можно разделить на группы жирорастворимых (токоферолы, каротиноиды, полифенолы) и водорастворимых АО, к которым относятся природные тиолы, катехоламины и катехины.

Известно, что природные тиолы выполняют разнообразные антиокислительные функции: взаимодействуют с гидроксильными радикалами, восстанавливают пероксид водорода, гидропероксиды, дисульфидные связи –S-S-, предотвращают окисление протеинов [7-11]. Низкомолекулярные природные тиолы глутатион (GSH) [12-15], цистеин (GSH) [16-18] - используются в качестве лекарственных средств, а повышенный уровень в крови гомоцистеина (HSH), аминокислоты, отличающейся от цистеина на одну метиленовую группу, (гипергомоцистеинемия), указывает на нехватку фолиевой кислоты и витамина В12 в организме и может привести к ишемической болезни сердца, тромбозу и психоневрологическим заболеваниям [19-23].

Эпикатехин (EP) и катехоламины (КА) дофамин (DA), адреналин (EN), норадреналин (NE) являются производными катехина (дигидроксибензола) и подобно катехину легко отщепляют водород в реакциях с радикалами [24,25]. Катехоламины в организме выполняют роль медиаторов и нейrogормонов в межклеточных взаимодействиях у животных и человека, а также могут функционировать в качестве эндогенных антиоксидантов в нервной системе.

В данной работе исследована кинетика взаимодействия природных тиолов GSH, CSH и HSH, катехоламинов EN, NE, DA и эпикатехина EP с пероксильными радикалами, образующимися при распаде ААРН (2,2'-азо-бис- (2-метилпропионамидин дигидрохлорид) в водных растворах и с пероксидом водорода. Особое внимание обращено на определение выхода радикалов в реакции взаимодействия тиолов с H₂O₂.

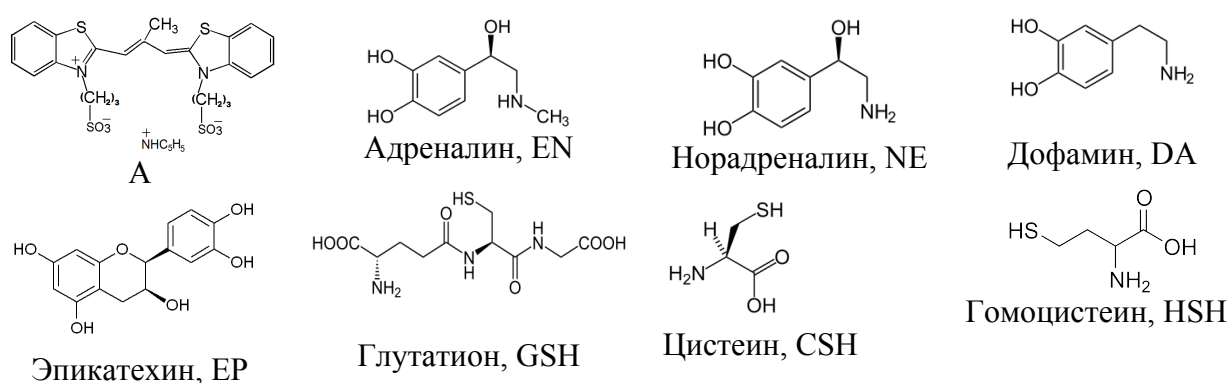


Рис.1. Структурные формулы акцептора свободных радикалов А, природных тиолов, катехоламинов и эпикатехина.

Экспериментальная часть

Природные тиолы глутатион (GSH), гомоцистеин (HSH) и цистеин (CSH), адреналин (EN), норадреналин (NE), эпикатехин (EP) («Sigma-Aldrich»), пероксид водорода («Усольхимпром»), дофамин (DA) («Fluka»), азо-инициатор ААРН (2,2'-азо-бис- (2-метилпропионамидин

дигидрохлорид, «Fluka») использовали без предварительной очистки. В качестве растворителя использовали дистиллированную воду.

Концентрацию H_2O_2 и тиолов определяли методом йодометрии. Скорость образования радикалов в реакции тиол + H_2O_2 определяли методом ингибиторов. В качестве акцептора свободных радикалов использовали полиметиновый краситель А (пиридиниевая соль 3,3'-ди- γ -сульфопропил-9-метилтиакарбоцианинбетаина), концентрацию которого регистрировали спектрофотометрически. В [26] установлено, что анионный краситель А является эффективным акцептором пероксильных радикалов, инертен по отношению к гидропероксидам и пероксиду водорода. Величина константы скорости реакции А с пероксильными радикалами, образующимися при распаде ААРН в воде при $37^\circ C$ равна $k_A = 5,4 \times 10^4 (M \cdot c)^{-1}$, стехиометрический коэффициент $f = 1$. Оказалось, что А не взаимодействует с тиолами (в отличие от других полиметиновых красителей с объемными боковыми заместителями, исследованными в [34]). Это позволяет использовать А для оценки антирадикальной активности природных тиолов, как и других АО, методом конкурирующих реакций. Все реакции проводили при физиологической температуре $37^\circ C$ непосредственно в термостатируемых кюветах спектрофотометра «Ultraspec 1100 Pro» ($l = 1$ см). Погрешность определения кинетических характеристик реакции тиолов с пероксидом водорода не превышает 10%.

Оценка антирадикальной активности тиолов, катехоламинов и эпикатехина

На рис.2 показано влияние небольших добавок (меньше 0,04 мМ) эпикатехина (а) и тиола глутатиона (б) на расходование 0,01 мМ красителя А в реакции с пероксильными радикалами, генерируемыми ААРН. Видно, что добавки глутатиона уменьшают скорость расходования А, а аналогичные и даже совсем малые (более, чем на порядок меньше [А]) добавки ЕР приводят к периодам индукции (τ), по окончании которых А расходуется со скоростью неингибированной реакции.

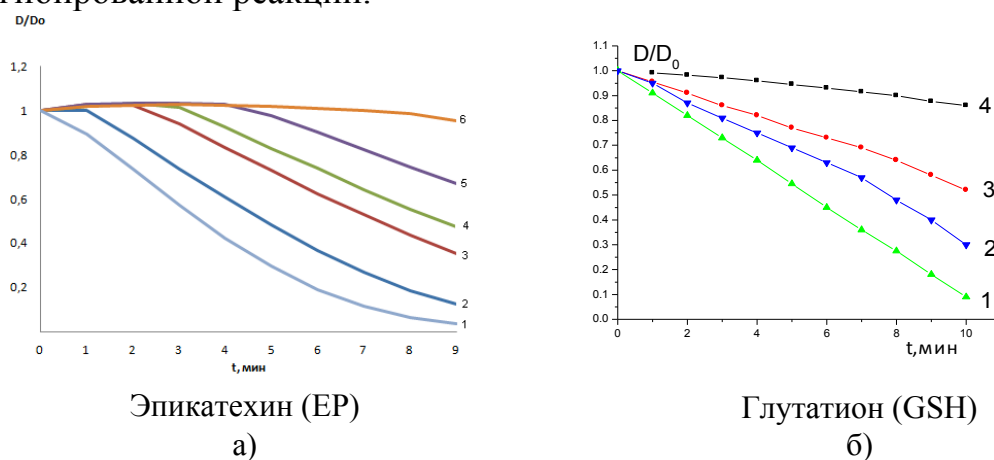


Рис.2. Влияние добавок эпикатехина (а) и глутатиона (б) на расходование красителя А в реакции с пероксильными радикалами, генерируемыми ААРН; [А] = 0,01 мМ; а) 18 мМ ААРН, [EP] мМ: 1 – 0; 2 – 0,0008; 3 – 0,0016; 4 – 0,002; 5 – 0,0024; 6 – 0,004; б) 15 мМ ААРН; [GSH] мМ: 1-0; 2-0,004; 3-0,01; 4-0,04.

Периоды индукции (аналогично рис.2а) наблюдаются и при добавках катехоламинов (КА), но зависимости периодов индукции от концентрации добавки отличаются для разных КА (рис.3).

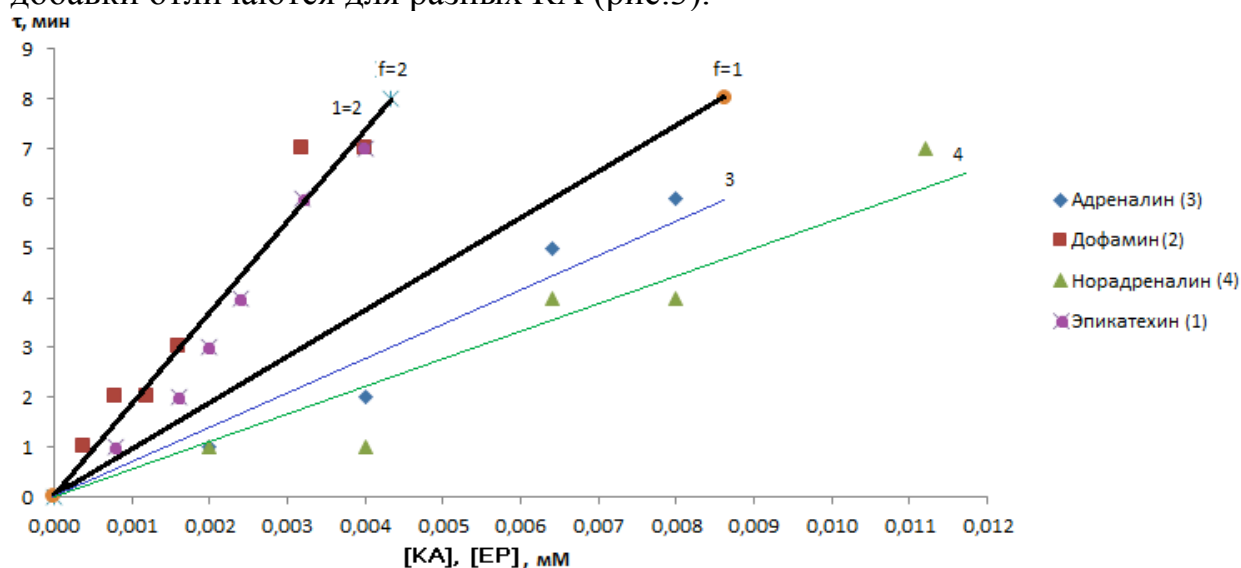


Рис. 3. Зависимости периода индукции в расходе красителя А в реакции с радикалами, образующимися при распаде 18 мМ ААРН; [А] = 0,01 мМ, от концентрации EP (1-о) и катехоламинов (КА) DA(2-□), EN(3-◇) и NE(4-Δ).
f=1 и f=2 – расчетные концентрационные зависимости периодов индукции для акцепторов, реагирующих соответственно с одним и двумя радикалами.

В случае дофамина зависимость τ от [DA] (рис.3, кр.1) практически совпадает с концентрационной зависимостью τ - [EP] (рис.3, кр.2) и расчетной концентрационной зависимостью периодов индукции для акцепторов, реагирующих с двумя радикалами ($f=2$). Периоды индукции, обусловленные добавками адреналина (кр.3) и норадреналина (кр.4), молекулы которых в отличие от DA содержат гидроксильную группу в α -положении бокового фрагмента, значительно короче. Оценка стехиометрических коэффициентов, рассчитанных для этих катехоламинов по формуле $f = (W_i \cdot \tau) / [КА]$, дает значения 0,8 для EN и 0,6 для NE.

Из литературы известно, что катехины и катехоламины проявляют высокую активность в реакциях с различными радикалами. В [27] методом стоп-флоу были определены константы скорости реакции EN, DA, NE и (EP) с ароксильными ($k_{ArO\cdot}$) и токоферольными ($k_{Toc\cdot}$) радикалами в среде 2-пропанол/вода; в [28] методом стоп-флоу с гальвиноксидом (k_{Gal}) и импульсным фотолизом определены константы скорости реакции КА с кумилоксильными радикалами ($k_{RO\cdot}$). Авторы этих работ приводят и анализируют относительные значения констант скоростей по отношению к соответствующей величине для дофамина ($k^* = k/k_{DA}$), которые представлены в таблице 1 наряду с полученными в данной работе относительными значениями стехиометрических коэффициентов.

Таблица 1. Относительные значения кинетических характеристик антирадикальной активности катехоламинов и эпикатехина

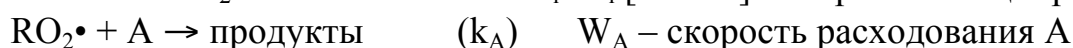
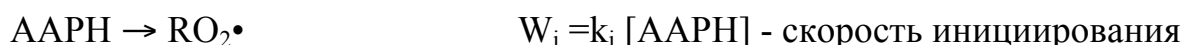
Соединение	$f^* = f/f_{DA}$	$k^*_{ArO\cdot}$ [35]	$k^*_{Гос\cdot}$ [35]	k^*_{Gal} [36]	$k^*_{RO\cdot}$ [36]
$f, k, (M\cdot c)^{-1}$ для DA	2	4,5	$2,3510^2$	23	$8,6 10^7$
DA	1	1	1	1	1
EN	0,4	0,507	0,715	0,39	0,93
NE	0,3	0,44	0,326	0,35	0,88
(+)-catechine	1 (EC)	-	1,1	1,17	1,25

Из таблицы 1 следует, что антирадикальная активность катехоламинов убывает в ряду: DA \approx EP > EN > NE.

В отличие от КА добавки тиолов GSH, HSH и CSH не дают четких периодов торможения в расходовании красителя А в присутствии инициатора ААРН (рис. 2б), что указывает на близкие значения констант скоростей взаимодействия тиолов и красителя с пероксильными радикалами.

Кинетическая схема расходования двух конкурентных акцепторов радикалов А и X (тиолы) имеет следующий вид:

Схема 1



В стационарных условиях (при достаточных концентрациях акцепторов) имеет место равенство $W_i = W_A + W_X$, из которого следует, что $[RO_2\cdot] = W_i / \{k_A[A] + k_X[X]\}$. Скорость расходования красителя при добавке X равна:

$$W_A = k_A [A] [RO_2\cdot] = (k_A [A] W_i) / \{k_A[A] + k_X[X]\} \quad (1),$$

где $W_i = k_i [AAPH]$, k_i — константа скорости инициирования радикалов с учетом клеточного эффекта, которая при 37 °С составляет $1 \cdot 10^{-6} c^{-1}$. [29,30]. Экспериментальные данные удобно представлять в координатах ур. (2):

$$\frac{1}{W_A} = \frac{1 + \frac{k_X}{k_A} + \frac{[X]}{[A]}}{W_i} \quad (2)$$

На рис.4 показано, что уменьшение скорости расходования А в присутствии тиолов описывается уравнением (2). Из тангенса угла наклона прямых, представленных на рисунке 4, равного $tg\varphi = k_X / (k_A \times W_i)$, определили значения $k_X = tg\varphi \times k_A \times W_i$ (Табл.2). Величины k_X характеризуют тиолы как антирадикальные ингибиторы средней силы [Eman, Denis]. Наиболее высокую активность в ряду тиолов проявляет цистеин: GSH < HSH < CSH

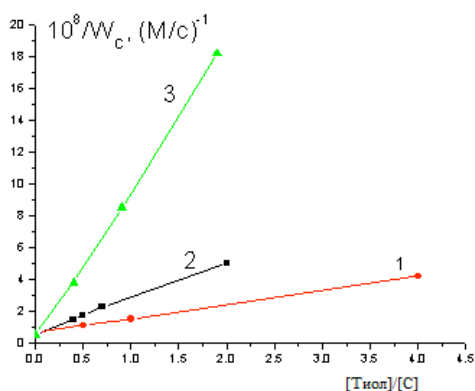


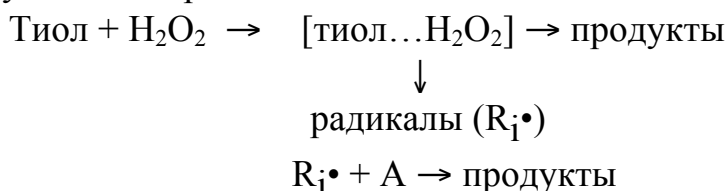
Рис.4. Зависимость скорости расходования красителя А (W_A) от концентрации GSH (1), HSH (2) и CSH (3) в координатах уравнения (1). Условия такие же, как и к рис. 2.

Таблица 2. Константы скорости реакции тиолов с пероксильными радикалами, образующимися при распаде ААРН в воде при 37°C

Тиол	$k_x, M^{-1} \cdot c^{-1}$
CSH	$4,4 \cdot 10^5$
HSH	$2,16 \cdot 10^5$
GSH	$0,84 \cdot 10^5$

Образование свободных радикалов при взаимодействии тиолов с H_2O_2

В [31] обнаружено, что простейший тиол меркаптоэтанол может ускорять окисление углеводов и метиллинолеата благодаря взаимодействию с гидропероксидами, первичными продуктами окисления, которое протекает с небольшим выходом свободных радикалов. Ввиду важности процессов генерирования радикалов в организме мы исследовали выход радикалов при взаимодействии тиолов с пероксидом водорода. Специальными опытами было показано, что А практически не взаимодействует с тиолами и пероксидом водорода, поэтому его расходование в системе тиол + H_2O_2 обусловлено реакциями с образующимися радикалами:



На рисунке 5 представлены линейные зависимости скорости расходования А от концентрации H_2O_2 в присутствии тиолов GSH (1), HSH (2) и CSH (3), из наклона которых определены удельные скорости образования радикалов (ϖ), равные $\varpi = W_A / \{[H_2O_2] \times [\text{тиол}]\}$. Величины ϖ характеризуют реакционную способность тиолов к образованию свободных радикалов в реакции с H_2O_2 (табл.3). Из данных таблицы видно, что глутатион и гомоцистеин практически одинаково генерируют радикалы, а активность цистеина в этом процессе в 30 раз выше.

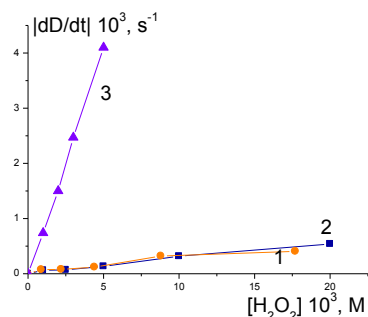


Рис.5. Зависимость скорости расходования А от концентрации H_2O_2 в присутствии 5 мМ тиолов: 1 – GSH; 2 – HSH; 3 – CSH: $[\text{A}] = 1 \cdot 10^{-5} \text{M}$; водная среда, 37°C

Таблица 3. Удельные скорости образования радикалов в реакции природных тиолов с H_2O_2

Тиол	$\omega \cdot 10^3, (\text{M} \cdot \text{c})^{-1}$
Цистеин	2.1
Гомоцистеин	0.07
Глутатион	0.07

Сравнение скоростей расходования глутатиона (W_{GSH}) и образования радикалов (W_{A}) в реакции $\text{GSH} + \text{H}_2\text{O}_2$ показывает, что их отношение, т.е. выход свободных радикалов достаточно низкий: $W_{\text{A}}/W_{\text{GSH}} = 0.003$. Однако, этого значения выхода свободных радикалов в ходе реакции может быть достаточно для инициирования цепных процессов, в особенности, в многофазных системах.

Аналогичные опыты с катехоламинами и эпикатехином показали, что краситель А не расходуется в смесях этих соединений с H_2O_2 .

Заключение

С использованием радикального акцептора красителя А методом конкурирующих реакций получены оценки антирадикальной активности катехоламинов и природных тиолов глутатиона, цистеина и гомоцистеина в реакции с пероксильными радикалами в водной среде. Для CSH, HSH и GSH определены константы скорости, а для DA, EN, NE и EP определены стехиометрические коэффициенты и показано, что $k_{\text{RO}_2} \geq 10^6 (\text{M} \cdot \text{c})^{-1}$.

Образование радикалов в реакции природных тиолов с пероксидом водорода определено впервые. Реакционная способность тиолов в этих реакциях изменяется в последовательности: $\text{CSH} > \text{HSH} \approx \text{GSH}$. Полученные результаты могут быть важными для понимания физиологической роли тиолов в суммарном окислительном процессе – источнике энергии для всех живых организмов.

Литература

1. Porter NA. // *J. Org. Chem.* 2013, 78: 3511.
2. Reuter, S., Gupta, S.C., Chaturvedi, M. M., and Aggarwal, B.B. // *Free Radic Biol Med.* 2010. 49(11):1603.
3. Зенков Н.К., Ланкин В.З., Меньщикова Е.Б. // *Интерпериодика*, 2001. 344 с.
4. Droge W. // *Physiol. Rev.* 2003. 82: 47.
5. V.Roginsky and E.A.Lissi, // *Food Chemistry*.2005, 92: 235.
6. Linert W., Jameson G.N. // *J. Inorg. Biochem.* 2000. 79: 319.
7. Makarov S.V. // *Russian Chemical Reviews* 2001, 70(10):885

8. Raj, K., Rolston, George Perry, Xiongwei Zhu, Rudy, J., Castellani, Barney, E., Dwyer, Hyoung-gon Lee, Robert, B., Petersen, and Mark, A. // *Agro Food Ind Hi Tech*. 2009, 19(6): 33.
9. Halliwell, B.; Gutteridge, J.C. // *Free Radic Biol Med*. 1995, 18: 125.
10. Young, I. S., and Woodside, J. V. // *J. Clin. Pathol*. 2001, 54: 176.
11. Aruoma, O. I. // *J. Am. Oil Chem. Soc*. 1998, 75: 199.
12. Guttman, A., Gao, H.G., Haas, R. // *Clinical Chemistry*. 2001, 47: 1467.
13. Hill, B. G., Bhatnagar, A. // *IUBMB Life*. 2007, 59: 21.
14. Harbrecht, B. G. et al. // *Ann. Surg*. 1997, 225: 76.
15. Wang, Y., Qiao, M., Mieyal, J. J., Asmis, L. M., Asmis, R. // *Free Radic. Biol. Med*. 2006, 41: 775.
16. Sevier, C.S., Kaiser, C.A. // *Nat. Rev. Mol. Cell Biol*. 2002, 3 (11): 83232
17. Nagano N, Ota M, Nishikawa K. // *FEBS Lett*. 1999, 458 (1): 69.
18. Pereira, C. D., Minamino, N., Takao, T. // *Analytical Chemistry*. 2015, 87 (21):10785.
19. McCully, Kilmer S. // *Comprehensive Physiology*. 2016, 6 (1): 471.
20. Cattaneo, M. // *Thrombosis and haemostasis*. 1999, 81 (2): 165.
21. Morris, M.S. // *Lancet neurology*. 2003, 2 (7): 425.
22. Dietrich-Muszalska A., Malinowska, J., Olas, B., Głowacki, R., Bald, E., Wachowicz, B., Rabe-Jabłońska, J. // *Neurochemical research*. 2012, 37 (5): 1057.
23. Smach, MA., Jacob, N., Golmard, JL., Charfeddine, B., Lammouchi, T., Ben Othman, L., Dridi, H., Bennamou, S., Limem, K. // *European neurology*. 2011, 65 (5), 270.
24. Ilhami Gulcin., Antioxidant // *Chemico-Biological Interactions*, 2009, 179, 71.
25. Gonzalo Cosa, J. C. Scaiano // *Org. Biomol. Chem.*, 2008, 6, 4609.
26. Зинатуллина К.М., Касаикина О.Т., Кузьмин В.А., Храмева Н.П., Шапиро Б.И. // *Изв. АН Сер. Хим*. 2016, 12: 2825.
27. Kazuo Mukai, Kanae Nagai, Yoshifumi Egawa, Aya Ouchi, Shin-ichi Nagaoka // *J. Phys. Chem. B* 2016, 120: 7088.
28. Tomonori Kawashima, Kei Ohkubo, Shunichi Fukuzumi // *J. Phys. Chem. B*, 2010, 114, No. 1
29. Roginsky V.A. // *Arch. Biochem. Biophys*. 2003. 414: 261.
30. Frei B., Stocker R., and Ames B.N. // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1988. 85: 9748.
31. Менгеле Е. А., Круговов Д. А., Касаикина О. Т. // *Изв. АН. Сер. Хим.*, 2015, 4, 846.

ПРЕИМУЩЕСТВА И НЕДОСТАТКИ ЦВЕТОМЕТРИИ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ КИНЕТИКИ СТАРЕНИЯ ПВХ

В.Б. Иванов, Е.В. Солина, О.В. Староверова

ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
ivb@chph.ras.ru

Количественную цветометрию широко используют для объективной сравнительной оценки различных материалов и изделий, в том числе пластических масс, лаков и красок, а также тканей. Эти методики применяют и для оценки изменения внешнего вида материала при различных физико-химических воздействиях.

Такие исследования особенно часто проводят для материалов на основе ПВХ, поскольку это не только неразрушающий, но и высокочувствительный метод контроля вследствие больших коэффициентов экстинкции образующихся полиенов. Однако до настоящего времени практически отсутствуют работы по исследованию кинетических закономерностей изменения цвета и возможных ограничений использования цветометрии, связанных с влиянием внешних факторов.

Основная цель данной работы – анализ кинетических закономерностей изменения цвета при различных режимах термического воздействия и выявление возможностей использования цветометрии для оценки энергии активации старения полимерного материала на примере пластифицированного ПВХ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для испытаний в виде пластин толщиной 1.0 мм готовили методом литья под давлением из промышленного пластика марки И40-13А (рецептура 8/2), в состав которого входят следующие основные компоненты (в скобках – содержание, мас.%): смола ПВХ марки С-7059М (62.7), диоктилфталат (32.6) и трехосновный сульфат свинца (3.8).

Измерения цветометрических характеристик в режиме 45°/0°, угол наблюдения 10°, источник света D65, осуществляли с помощью спектрофотометра ColorFlex (Hunter Lab, США).

В качестве количественной характеристики изменения цвета использовали величину цветового различия (ΔE_c), определяемого в системе CIELAB-76 по уравнению (1):

$$\Delta E_c = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (1)$$

где $\Delta L^* = L^*_0 - L^*_i$, $\Delta a^* = a^*_0 - a^*_i$, $\Delta b^* = b^*_0 - b^*_i$, причем индекс 0 относится в данном случае к образцу до испытаний, а индекс i – к образцу после определенного периода испытаний. Величины L^* , a^* , и b^* определяли непосредственно в результате измерений по стандартной процедуре обработки спектров отражения с помощью программного обеспечения прибора ColorFlex.

Ускоренное термическое старение образцов из ПВХ пластика при температурах 60-130°C осуществляли в как при принудительной вентиляции так и в герметически закрытом термошкафу.

Термогравиметрический анализ пластика проводили на оборудовании METTLER TGA/SDTA 851e (Mettler Toledo).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выдерживание образцов пластика ПВХ при температурах 100-130°C приводит к изменению их окраски (табл. 1). Особенно значительно меняется величина b^* , положительное значение которой характеризует степень пожелтения образца. Первоначально изменение цветового различия ΔE_c протекает с относительно большой скоростью (рис. 1). Постепенно скорость снижается, и величина ΔE_c достигает квазистационарного значения ΔE_{cst} , при этом и начальная скорость, и ΔE_{cst} растут с увеличением температуры T .

Таблица. Цветометрические характеристики пластифицированного ПВХ и их изменение в процессе термического старения при 110 °С.

Время, ч	L*	a*	b*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE_c
В вентилируемых условиях							
0	86.13	0.55	10.02				
5	86.06	0.46	10.99	0.07	0.09	-0.97	0.98
10	85.66	0.56	11.81	0.47	-0.01	-1.79	1.85
22	85.41	0.75	12.81	0.72	-0.20	-2.79	2.89
54	84.87	1.27	14.37	1.26	-0.72	-4.35	4.59
В невентилируемых условиях							
0	86.52	0.52	9.67				
5	86.42	0.47	10.65	0.10	0.05	-0.97	0.99
10	86.10	0.56	11.46	0.42	-0.04	-1.79	1.84
22	85.66	0.67	12.71	0.86	-0.15	-3.04	3.16
54	85.13	0.92	13.85	1.39	-0.40	-4.18	4.42

Зависимости, представленные на рис. 1, удовлетворительно описываются кинетическим уравнением реакции 1-го порядка (2):

$$\Delta E_c = \Delta E_{c,\infty} [1 - \exp(-k_c t)] \quad (2)$$

где $\Delta E_{c,\infty}$ - стационарное (предельное) значение ΔE_c , а k_c – константа скорости процесса достижения этого значения, причем от температуры испытания зависит и k_c , и величина $\Delta E_{c,\infty}$.

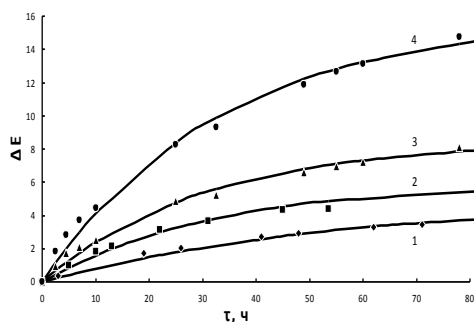


Рис. 1. Увеличение цветового различия ΔE_c при старении ПВХ при температуре 100 (1), 110 (2), 120 (3) и 130°C (4). Точки – эксперимент, кривые – расчет по уравнению (1) при $\Delta E_{c,\infty}$ (в скобках - k_c , ч^{-1}) 3.9 (0.029), 4.9 (0.046), 8.3 (0.035), 14.4 (0.036), соответственно.

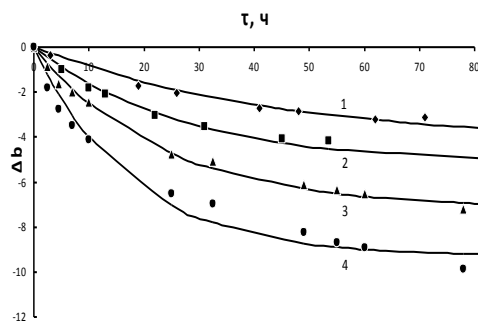


Рис. 2. Изменение параметра Δb^* (пожелтение образца), при температуре 100 (1), 110 (2), 120 (3) и 130°C (4). Точки – эксперимент, кривые – расчет по уравнению (2) при Δb^*_{∞} (в скобках - k_b , ч^{-1}) -3.5 (0.035), -4.5 (0.049), -7.1 (0.043), -8.64 (0.066), соответственно.

Важной особенностью процесса является совпадение (в пределах погрешности определения, ≤ 0.3), результатов изменения цвета в вентилируемых и невентилируемых условиях. Энергия активации, рассчитанная по данным рис. 1, составляет 70 ± 2 кДж/моль.

Другая важная особенность заключается в том, что и абсолютные значения, и кинетические закономерности изменения величины b^* близки к аналогичным значениям и закономерностям изменения ΔE_c (табл. 1 и рис. 2). В этом случае выполняется соотношение (3):

$$\Delta b^* = \Delta b^*_{\infty} [1 - \exp(-k_b t)] \quad (3)$$

где Δb^*_{∞} - стационарное (предельное) значение Δb^* , а k_b - константа скорости процесса достижения этого значения. Произведение $\Delta b^*_{\infty} \cdot k_b$, характеризующее начальную скорость изменения Δb^* , при 100, 110, 120 и 130°C составляет -0.12, -0.22, -0.30 и -0.57 ч^{-1} , соответственно. Для аналогичного параметра $\Delta E_{c,\infty} \cdot k_c$ по данным рис. 1 получены очень близкие по абсолютной величине значения 0.12, 0.23, 0.31 и 0.50. Следовательно, основной вклад в увеличение цветового различия ΔE_c , особенно на начальных стадиях, вносит пожелтение образцов, оцениваемое по изменению Δb^* . На более глубоких стадиях простое количественное соответствие между ΔE_c и Δb^* заметно нарушается вследствие образования полиенов с более длинной цепью сопряжения, а также вклада других процессов.

Соответственно и энергия активации, рассчитанная по данным рис. 2, имеет практически ту же величину - 71 ± 3 кДж/моль.

Анализ процесса термодеструкции пластика методом ТГА при малых скоростях нагрева, как показано ранее [1], свидетельствует о наличии трех макроскопических стадий процесса. Первую стадию в области относительно невысоких температур относят к потере пластификатора. Третью стадию в области самых высоких температур, приводящую к основной потере массы (50%), можно отнести только к дегидрохлорированию ПВХ. Вторая,

промежуточная стадия, включает, по-видимому, и потерю пластификатора, и дегидрохлорирование.

Оцениваемая по уравнению (4) энергия активации процесса дегидрохлорирования составляет 116 ± 3 кДж/моль [1], что значительно больше определяемой нами методом цветометрии.

$$\ln(\beta/T_{\max}^2) = \ln (AR/E_a) - E_a/(RT_{\max}) \quad (4)$$

где β – скорость нагрева, $A = const$, T_{\max} – температура, соответствующая максимальной скорости потери массы, а E_a – энергия активации процесса.

При рассмотрении многочисленных публикаций, посвященных исследованию термической деструкции ПВХ необходимо отметить три важных аспекта: (1) определяемая экспериментально E_a в общем тем больше, чем выше температурный диапазон исследования; (2) для предварительно состаренных образцов E_a выше, чем для исходных; (3) в работе [2] показано, что изменение модуля эластичности пластифицированного ПВХ при нагревании в диапазоне 100-130°C, соответствующему интервалу температур рис. 1 и 2, $49 \leq E_a \leq 83$ кДж/моль, в зависимости от типа и содержания стабилизатора. Так как содержание пластификатора в тех же условиях не изменяется, авторы работы [2] однозначно связывают изменение модуля с дегидрохлорированием ПВХ. Для образца, содержащего стеараты кальция и цинка (2 мас.%) получено близкое к найденному нами значение $E_a = 74$ кДж/моль.

Квазистационарный характер изменения цветометрических характеристик на глубоких стадиях деструкции обусловлен соответствием скоростей образования полиенов и их расходования из-за окисления. Поэтому стационарный характер процесса при относительно низкой температуре может быть нарушен при ее резком существенном повышении (рис. 3), и в этом случае величина ΔE_c выходит на новый стационарный уровень, соответствующий этой новой температуре.

Обратное явление – уменьшение интенсивности окраски (снижение Δb^* и ΔE_c) удается наблюдать только при $T \leq 80^\circ\text{C}$ (рис. 4). При этом скорость процесса тем выше, чем ниже температура обработки образца, первоначально прогретого при 130°C в течение 43 ч. Формально оцениваемое отрицательное значение энергии активации обусловлено тем, что для конкурирующих процессов образования полиенов в результате дегидрохлорирования и их расходования из-за окисления результирующей является разница энергий активации. Можно полагать поэтому, что в интервале температур 60-80 °C энергия активации окисления полиенов в пластифицированном ПВХ не превышает 70 кДж/моль.

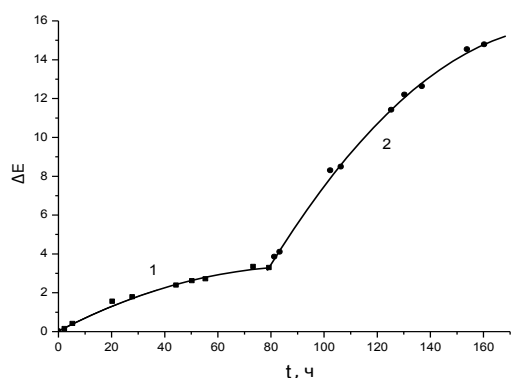


Рис. 3. Изменение скорости увеличения ΔE_c и приближение величины ΔE_c к квазистационарному значению, характерному для 130°C , при последовательном нагревании образца при 100 (1) и 130°C (2).

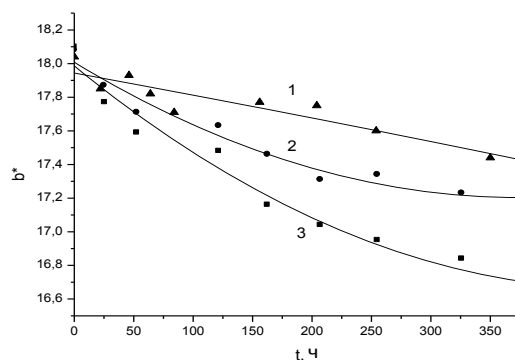


Рис. 4. Уменьшение желтизны образцов (по величине b^*) при нагревании образцов, предварительно прогретых при 130°C в течение 43 ч, при температурах 80 (1), 70 (2) и 60°C (3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Количественная цветометрия является чувствительным методом неразрушающего контроля начальных стадий термической деструкции пластифицированного ПВХ, содержащего светлые наполнители. Оценки энергии активации, полученные этим методом, хорошо согласуются с данными, полученными при исследовании дегидрохлорирования по изменению физико-механических характеристик, и могут быть использованы для прогнозирования устойчивости пластикатов при их хранении и эксплуатации в невентилируемых условиях.

Так как методом ТГА, даже при небольших скоростях нагрева ($1-3^\circ\text{C}/\text{мин}$), стадия дегидрохлорирования надежно идентифицируется лишь в области очень высоких температур ($\geq 200^\circ\text{C}$) и при значительных степенях деструкции, этот метод дает завышенные значения энергии активации процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов В.Б., Староверова О.В. Соотношение физических и химических процессов при термодеструкции пластифицированного поливинилхлорида // Сб. трудов XXI научн. конф. ИХФ РАН. Сек. дин. хим. и биол. пр.. М. 2016. С. 21-27.
2. Padmasiri K., Gamage, P. K., Farid A. S., Karunanayake L. // J. Appl. Polym. Sci. 2009. V. 112. № 4. P. 2151.

ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-ГЭМА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЭМБОЛИЗИРУЮЩИХ СРЕДСТВ.

С.В. Усачев, Е.В. Коверзанова, Н.Г. Шилкина, С.М. Ломакин,
А.Г. Филатова, К.З. Гумаргалиева.

ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва.

Введение в поли-ГЭМА дополнительных структурных единиц обладающих высокой сольватирующей способностью может позволить получить полимеры медицинского назначения с повышенной сорбционной способностью. К тому же это может повысить их эластичность. На основе вновь полученных результатов предполагается разработать лабораторную методику по созданию новых препаратов для эндоваскулярной хирургии, особенно для проведения хемоземболизации. Эта процедура необходима при проведении ишемизации опухолевых образований. При этом предполагается дополнительное воздействие на опухоль лекарственным препаратом, введенным полимерную матрицу.

В предыдущем сообщении [1] были проведены результаты поиска путей синтеза мономеров, пригодных для сополимеризации с ГЭМА. Эти соединения получают реакцией аллилглицидилового эфира и моноалкилзамещенных этиленгликолей. Полученные мономеры содержат аллильную концевую группу и полиэтиленгликольный заместитель. Для синтеза этих соединений были определены параметры реакции и выходы целевых продуктов, а также, установлен механизм образования побочных продуктов.

Для исследования были использованы мономеры полиэтиленгликоль-аллиловых эфиров (ПЭГАЭ-1 и ПЭГАЭ-2 $n=1$ и 2 соответственно), приведенные на рисунке 1.

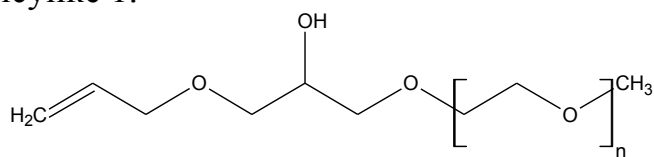


Рис. 1. Поли-этиленгликоль-аллильные мономеры ($n=1, 2$)

Для проведения модельных экспериментов был выбран аллиловый спирт (АС), являющийся представителем и структурным аналогом полученных мономеров. Аллиловый спирт и его простые эфиры практически не поддаются полимеризации по радикальному механизму и образуют короткие олигомерные фрагменты. Для этого соединения более характерна окислительная полимеризация [2]. Однако в присутствии акриловых мономеров АС может участвовать в процессе радикальной полимеризации. Для экспериментов, в качестве метакрилового мономера, был выбран 2-

гидроксиметакрилат без использования агентов, способствующих образованию поперечных связей (этиленгликоль-диметакрилат). Это было сделано для определения точки гель-образования, поскольку для чистого ГЭМА она наблюдается позже, нежели при использовании «сшивающих» агентов.

Точка гель-образования является одной из характеристик осадительной полимеризации. Она наблюдается в тот момент, когда полимерные цепи перестают быть растворимыми в воде и полимер переходит из раствора в твердую фазу. По времени достижения этой точки можно характеризовать скорость процесса. В случае торможения полимеризации за счет образования олигомерных цепей с фрагментом аллилового спирта, может происходить замедление реакции. Кинетические данные были получены с использованием спектрофотометра при длине волны 500 нм. Полимеризацию проводили в кюветах с оптическим ходом луча 1 см. Соотношения компонентов, используемых для полимеризации, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Соотношение компонентов, используемых для полимеризации.

№	ГЭМА		Аллиловый спирт		Вода мл	ПСА мМоль	ТМЭДА мМоль
	мл	мМоль	мл	мМоль			
1	1,4	11,5	0	0	1,4	0,05	0,075
2	1,4	11,5	0,1	1,47	1,3	0,05	0,075
3	1,4	11,5	0,2	2,94	1,2	0,05	0,075

Кинетические данные определения гель-точки приведены в таблице 2.

Таблица 2. Время наступления гель-точки

№	Соотношение компонентов (мл)						Время (сек)
	ГЭМА		АС		Изопропанол		
	мл	мМоль	мл	мМоль	мл	мМоль	
1	1,4	11,5	0	0	0	0	385±4
2	1,4	11,5	0,1	1,47	0	0	465±4
3	1,4	11,5	0,2	2,94	0	0	629±1
4	1,4	11,5	0	0	0,1	1,47	496±3
5	1,4	11,5	0	0	0,2	2,94	625±1

Из таблицы 2 видно, что время перехода полимера в твердую фазу увеличивается. Это может подтверждать предположение о прохождении реакции сополимеризации ГЭМА с аллиловым спиртом. Было выдвинуто предположение, что увеличение времени может происходить, также, за счет влияния гидроксильной группы аллилового спирта, повышающей растворимость полимерных цепей. Поэтому были проведены эксперименты с заменой аллилового спирта на изопропиловый спирт, не имеющий двойной связи и близкий по молекулярному весу к АС. Из полученных данных видно, что для соотношения ГЭМА/спирт 11,5/1,47 разница в этом случае составляет около 30 секунд. Для соотношения ГЭМА/спирт 11,5/2,94 эти значения близки. В случае аллилового спирта эти результаты косвенно

подтверждают предположение, что происходит сополимеризация мономеров. При этом происходит торможение процесса за счет присоединения к растущей цепи поли-ГЭМА молекул(ы) аллилового спирта. В случае изопропилового спирта разница наступления гель-точки не столь выразительна. По всей видимости, здесь имеет место влияние гидроксильной спиртовой группы, сказывающейся на увеличении растворимости полимера.

На рисунке 2 приведена предполагаемая схема сополимеризации ГЭМА с аллиловым спиртом.

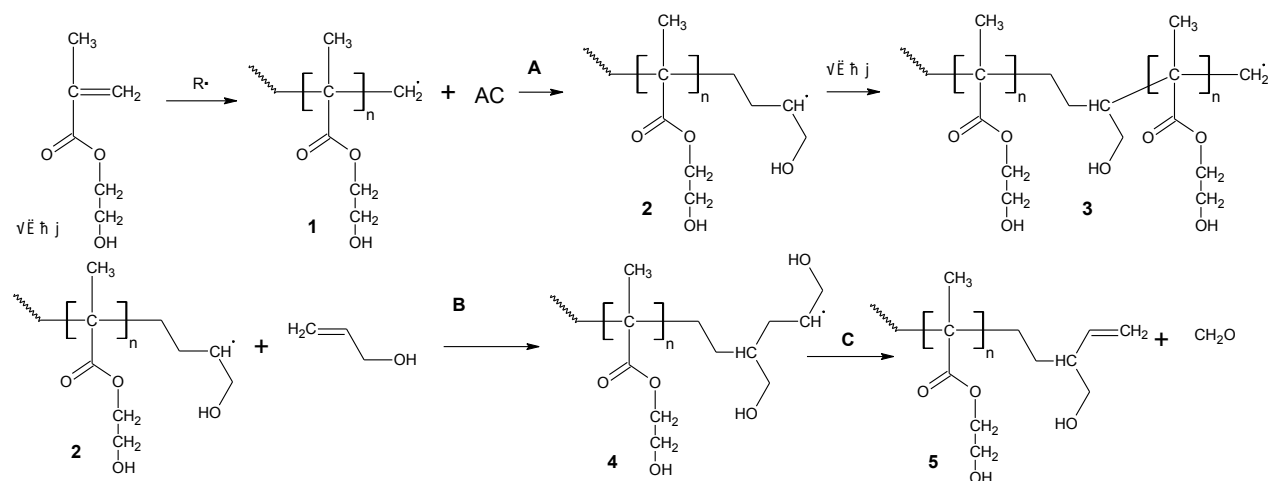


Рис. 2. Схема процесса сополимеризации ГЭМА с аллиловым спиртом.

Полимеризация инициируется окислительно-восстановительной системой персульфат аммония (ПСА)/N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин (ТМЭДА). Образующийся первичный радикал инициирует полимеризацию ГЭМА. В результате образуются растущие цепи (1), содержащие активный радикал. При встрече растущей цепи с молекулой аллилового спирта последняя вступает в процесс, а радикал передается на молекулу АС (2). Однако этот радикал менее активен, чем акриловый радикал. Далее процесс может проходить по двум направлениям – А и В. В случае реализации пути А происходит взаимодействие с молекулой ГЭМА (3) и реакция проходит с увеличением молекулярной массы до очередного взаимодействия с молекулой аллилового спирта. После этого процесс может повторяться. Другой вероятный путь процесса (В) подразумевает взаимодействие структуры (2) с другой молекулой аллилового спирта. При этом образуется структура (4), содержащая два фрагмента аллилового спирта. Эта структура может взаимодействовать как с другой молекулой ГЭМА (путь А), так и стабилизироваться, давая фрагмент (5). При этом процесс прерывается.

Структура полученных образцов была исследована с помощью электронной микроскопии. Результаты показали, что структуры поли-ГЭМА и сополимера поли-ГЭМА/АС имеют идентичное строение.

Для подтверждения образования сополимера нами был проведен сравнительный термогравиметрический анализ чистого поли-ГЭМА и сополимера поли-ГЭМА/АС. Результаты ТГ анализа показали, что температура максимальной скорости разложения поли-ГЭМА составляет 346

°С, в то время как температура максимальной скорости разложения ГЭМА с аллиловым спиртом составляет 373 °С, что на 27 °С выше, чем для исходного поли-ГЭМА. По-видимому, это свидетельствует о том, что в блок-сополимере ГЭМА/АС процесс развития цепи деполимеризации терминируется фрагментами аллилового спирта. Аналогичное явления наблюдали авторы статьи [3] при получении сополимеров акрилонитрила и ММА с аллиловым спиртом.

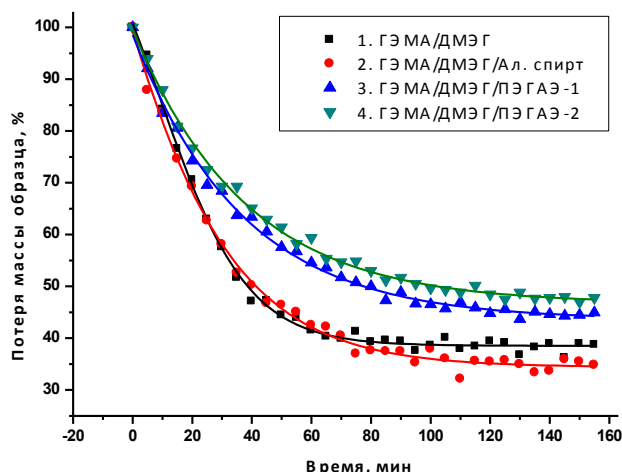
Дальнейшие исследования проводились на мономерах, структура которых приведена на рисунке 1. Для работы были использованы мольные соотношения мономеров ГЭМА/ПЭГАЭ 9 к 1. В качестве сшивающего агента был использован диметакрилат этиленгликоль (ДМЭГ). Полимеризация проводилась в соотношениях, приведенных в таблице 1. Было использовано два способа проведения процесса – в капиллярных трубках диаметром 1 мм и между стеклами, с образованием пленок.

Методом ДСК были определены температуры стеклования (T_g) для полученных полимеров. Оказалось, что T_g для всех исследуемых образцов практически идентичны, и находятся в диапазоне 115-118 °С. Это указывает на то, что структура полимера в основном состоит из 2-гидроксиэтилметакрилата, а аллильные мономеры, встроены в основную цепь статистически. При этом на каждые 7-9 звеньев, образованных ГЭМА, приходится одно звено аллильного мономера. Таким образом, основное влияние на T_g оказывает массивный участок поли-ГЭМА.

Другим параметром, указывающим на образование сополимера, может служить изменение теплоемкости в точке фазового перехода (перегиба на кривой ДСК). Для сшитого поли-ГЭМА она составляет 0,296 Дж/К, для сополимеров с аллильными производными ее величина уменьшается и находится в диапазоне 0,274-0,279 Дж/К. Это может свидетельствовать о некотором влиянии введенных структурных фрагментов (аллильных мономеров) на изменение надмолекулярного строения поли-ГЭМА, выражающейся в «разрыхлении» его структуры и увеличении энтропии.

Проведен анализ десорбции воды из полимерной матрицы в изотермических условиях при 55 °С. Для анализа были использованы отливки полимеров круглой формы толщиной 1,3 мм. Сравнительные результаты представлены на рисунке 3.

Из полученных данных видно, что сетчатые полимеры на основе ГЭМА/ДМЭГ/ПЭГАЭ на начальной стадии медленнее теряют воду, чем исходный материал на основе ГЭМА/ДМЭГ. Это можно объяснить как изменением структуры полимера за счет присутствия иного мономера, так и за счет более высокой сорбционной способностью полиэтиленгликольных звеньев этого мономера.



Коэффициенты диффузии

ВОДЫ

Материал	Коэффициент диффузии, м ² /сек
1	$7,16 \times 10^{-11}$
2	$6,77 \times 10^{-11}$
3	$6,67 \times 10^{-11}$
4	$6,32 \times 10^{-11}$

Рис. 3. Кривые десорбции воды при 55 °С и коэффициенты диффузии воды из полимерных материалов.

Таким образом, показано, что в условиях радикальной полимеризации происходит образование сополимера 2-гидроксиэтилметакрилата с мономерами аллильного ряда, что позволило ввести в полимер этиленгликольные фрагменты. Выявлено, что полученные сополимеры обладают повышенной способностью связывать воду, что указывает на увеличение сорбционной способности полимера.

Литература

1. С.В. Усачев, Е.В. Коверзанова, К.З. Гумаргалиева, Н.Г. Шилкина. Сборник трудов XXI научной конференции Института химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук. Секция «Динамика химических и биологических процессов» стр.34-38.

2. Лосев И.П., Тростянская Е.Б. «Химия синтетических полимеров» Государственное научно-техническое издательство химической литературы. Москва. 1960; "Reactivity of Allyl Monomers in Radical Polymerization" V. P. Zubov, M. Vijaya Kumar, M. N. Masterova & V. A. Kabanov. Journal of Macromolecular Science: Part A – Chemistry, Volume 13, 1979 - Issue 1.

3. «The thermal stability of copolymers of allyl alcohol with acrylonitrile and methyl methacrylate» D. Şolpan, O. Güven. Polymer Degradation and Stability **60** (1998) 367-370.

ВЛИЯНИЕ КВЧ-ОБЛУЧЕНИЯ НА СКОРОСТЬ НАЧАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРОРАСТАНИЯ КУКУРУЗЫ

Рубцова Н.А., Лобанов А.В.

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

Биологические эффекты (БЭ) в набухающих семенах сильно зависят от стадии набухания. Замечено, что под действием физических полей и радиации набухание семян изменяется [1,2,3]. Сопоставляя скорость набухания в двух близких видах кукурузы, можно изучать влияние фактора оводнённости клеточных структур на эффекты стимуляции электромагнитным излучением (ЭМИ) у этих растений.

Два вида кукурузы – ранний сорт Утренняя Песня F1 российской селекции (далее Песня) и средне-ранний сорт Золотой Батам (далее Батам) польской селекции- облучались низкоинтенсивным электромагнитным излучением крайне высокой частоты (КВЧ) с $\lambda = 7,1$ мм, 10 мВт/см² с расстояния 3 см до резонатора с различными временами воздействия – от 3 до 25 минут. БЭ изменения скорости набухания семян определяли взвешиванием, другие БЭ определяли сравнением морфологии проростков - количества взошедших и невзошедших семян, измерением длины ростков и корней, количеством листьев к определенному моменту времени. Замачивание семян проводили в термостате при 25 °С в дистиллированной воде.

В первые же десятки минут после облучения зерен кукурузы обоих сортов можно заметить разницу в набухании облученных и необлученных семян (рис 1, 2). При этом если облучать предварительно замоченные семена, то картина различий сильно трансформируется. Например, при облучении замоченных семян кукурузы Батам можно отметить практически инвертирование знаков БЭ набухания по отношению к БЭ набухания этих же семян при сухом облучении.

В основном у сухих семян облучение приводит к ускорению набухания, за исключением дозы 20 минут у Батама (что в дальнейшем в морфологии отражено ингибированием роста корней и coleoptилей). У замоченных предварительно семян Песни тенденция опережения скорости набухания у облученных семян сохранилась для малых времен облучения, в то время, как у Батама - наоборот, набухание облученных семян замедлилось по сравнению с набуханием необлученных, причем к максимальному отставанию в набухании привела доза 5 минут, (которая ассоциирована в дальнейшем с ускорением роста корней и coleoptилей по сравнению с контролем).

Если у Песни дозы облучения, приводящие к ускорению набухания, являются дозами положительного БЭ в отношении прорастания и роста, то у Батама эти эффекты зеркальны.

Интересно выяснить, как связаны эти особенности БЭ набухания с сортовыми отличиями содержания, удержания и накопления влаги в зерне. Для этого были определены относительная (с помощью датчика влажности NRHT DT 171 Data Logger.) и абсолютная влажность семян, (высушиванием по методике ГОСТ 13586.5-2015), их плотность и объем. Объем определяли методом погружения.

Таблица 1 Свойства сухого зерна кукурузы Батам и Песня

Сорт зерна	ρ (г/см ³)	V (мл)	Абсолютная влажность муки(%)	Абсолютная влажность целого зерна (%)	Отн влажность муки при 19°C (%)	Отн влажность зерна при 19°C (%)
Песня	1,08±0,01	0,190±0,004	12±0.5	11,0±0,5	55±3	45±3
Батам	1,35±0,01	0,153±0,003	10±0.5	0,9±0,5	47±3	51±3

Таблица 2. Характеристики набухшего за 2 часа зерна кукурузы Батам и Песня

Сорт зерна	ρ г/см ³	V (мл)
Песня	1,096±0,004	0,227±0,003
Батам	1,000±0,004	0,250±0,003

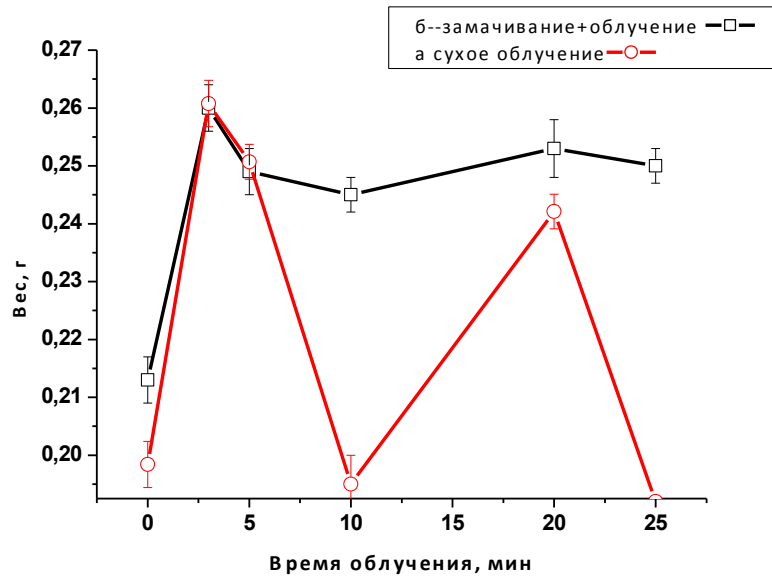


Рис. 1. Набухание кукурузы Утренняя песня.: **а** - зерно, облученное сухим и тут же замоченное, взвешивание через 2 часа после начала опыта, **б** – зерно, облученное после 2-х часового замачивания (взвешивание после 4 ч. контакта с водой).

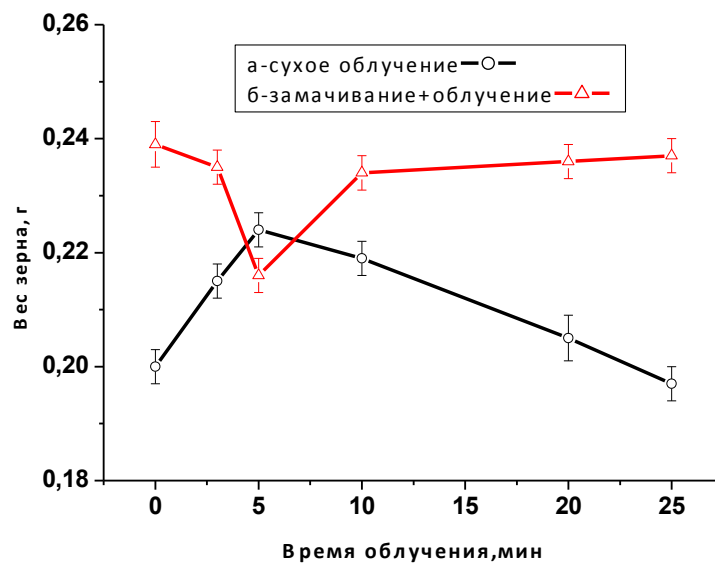


Рис. 2. Набухание кукурузы Золотой Батам.: **а** - зерно, облученное сухим и тут же замоченное, взвешивание через 2 часа после начала опыта, **б** – зерно, облученное после 2-х часового замачивания (взвешивание после 4 ч. контакта с водой).

При сравнении различий процесса набухания необлученных зерен двух сортов, видно, что Батам что при меньшей начальной влажности за 2 часа набирает по массе столько же воды, что и Песня (см. начальные точки на Рис1 и Рис 2, где время облучения равно нулю) объем Батама увеличивается на 20% больше (см. Табл. 1 и Табл.2). Плотность зерна Батама изменяется на 26% в то время как у Песни всего на 1%. По-видимому, природа крахмалов в

Батаме позволяет при том же количестве поступившей воды распределить ее между внутренними элементами клеток. Форма же всего зерна при набухании больше приближается к сферической.

Есть основания полагать, что из-за более интенсивного изменения плотности, процессы набухания у Батама при воздействии ЭМИ модифицируются более сложным образом, чем у Песни. Эффект ускорения набухания у Батама сменяется эффектом замедления набухания одних и тех же дозах облучения, когда оводненность достигает некоторого предела, что говорит о регулятивной природе воздействия ЭМИ.

ЭМИ воздействует на весь объем клетки, но мишенью воздействия могут являться разные ее структуры.

Если мишень ЭМИ –ядро (или связанная рядом с ним вода),то растяжение клеток (степень набухания) не должно влиять на величину эффекта, (в данном случае на величину набухания).

Если мишень – клеточная стенка (или связанная со стенкой вода либо внутриклеточная свободная вода, то при растяжении клеток эффект действия ЭМИ модифицируется (например, для того же эффекта в набухом зерне нужна меньшая доза ЭМИ, чем у сухого зерна).

Отсюда можно сделать выводы, что у Батама и Песни мишенью действия ЭМИ является либо внутриклеточная свободная вода, либо вода, связанная со стенкой клетки, и при этом у Батама высокий уровень растяжения стенки клетки может инвертировать эффект усиления набухания под действием ЭМИ.

Авторы приносят благодарность А.Ф. Ефреминой за помощь в измерениях влажности и обсуждение.

Литература

1. Дубцева А.А., Чурмасов А.В. Влияние фактора смачиваемости семян и проростков льна обыкновенного на эффективность озонирования. Вестник Ульяновской сельскохозяйственной академии №1 (29) С. 6-10 . 2015
2. Верхотуров В.В., Физиолого- биохимические процессы в зерновках ячменя и пшеницы при хранении, прорастании и переработке. Дисс. на соиск. ст. д.б.н.. Москва 2008 г.
3. Альшиц Л.К. Связь изменения радиочувствительности семян гороха в процессах набухания и прорастания с прострадиационным восстановлением . Автореф. Дисс на соиск. ст к. б. н, Свердловск 1969.
4. Sangamithra, A., Swamy Gabriela John, 1Sorna Prema, R., Nandini, K.,Kannan, K., Sasikala, S. and Suganya, P. Moisture dependent physical properties of maize kernels International Food Research Journal 23(1): 109-115 (2016).

УСИЛЕНИЕ ГЕОТРОПИЗМА ПРОРОСТКОВ ГОРОХА ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КВЧ-ОБЛУЧЕНИЕМ СЕМЯН

Гантман Ю.В., Рубцова Н.А., Лобанов А.В.

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

Влияние физических факторов на прорастание семян широко известно. Однако не так много работ посвящено изучению такого влияния на тропизмы. В работе [1] показано, что у хронически облученных малыми дозами гамма-излучения проростков *Arabidopsis thaliana* искривляются корни, что свидетельствует об ослаблении положительного геотропизма. Также сообщается [2] о стимуляции переменным электромагнитным излучением с частотой 2,4 ГГц растений риса в условиях подавления воздействия гравитации (в клиностате). Однако до сих пор влияния ЭМИ КВЧ на геотропизм при проращивании семян не было обнаружено.

Проращиваемый в темном термостате горох сорта Оскар был предварительно облучен электромагнитным излучением крайне высокой частоты КВЧ ($\lambda=7,1$ мм) с мощностью потока 10 мВт/см² с расстояния 3 см до волновода с разными временами воздействия (10 и 20 минут). После проращивания в течение 7 дней чашки Петри с проростками облученных и необлученных семян помещались на подставку под углом 45 градусов к горизонту и при очень слабом красном рассеянном освещении с большой выдержкой (30 сек) с помощью штатива фронтально фотографировались в 3 -х проекциях, которые сменялись поворотом на 90 градусов чашки Петри на подставке. Затем фотографии обрабатывались с целью определения среднего отклонения ростков от вертикали в каждой проекции и оценивалась ошибка такого определения. После этого результаты по 3 -м проекциям сравнивались для выяснения присутствия выделенного вне вертикали направления, что могло оказаться в случае нежелательной засветки семян (исключение фототропизма).

Неравномерность по направлениям определена на уровне не более 3 градусов. Во всех случаях ростки облученного гороха проявили более выраженный геотропизм по сравнению с необлученными ростками (эффект ориентации на вертикаль $+10\pm 3$ градуса). Малая доза предварительного облучения (10 минут 10 мВт/см) в случае выращивания проростков на свету была стимулирующей, а именно увеличивала всхожесть и выживаемость растений.

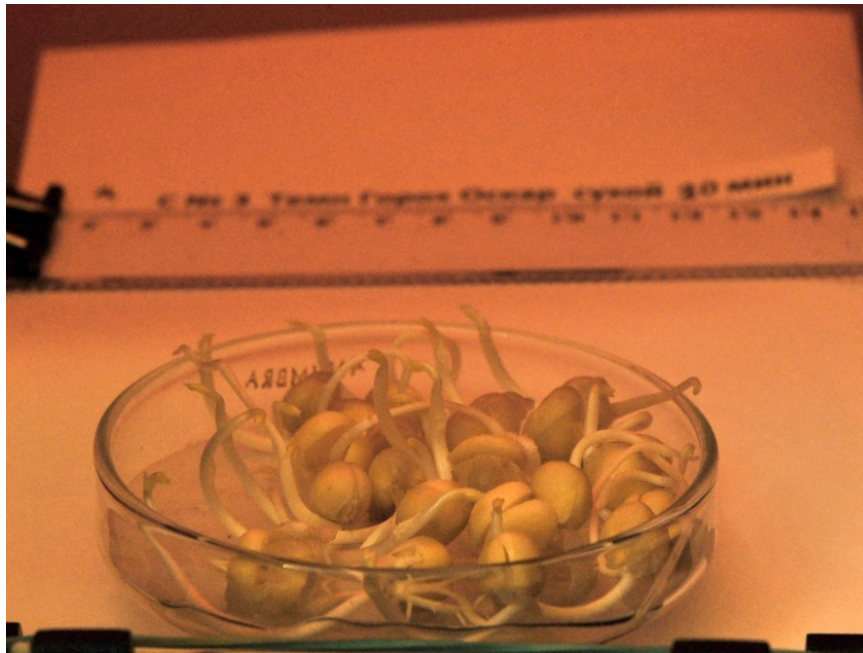


Рис. 1. Облученные семена гороха Оскар, время облучения 20 минут, первая проекция.

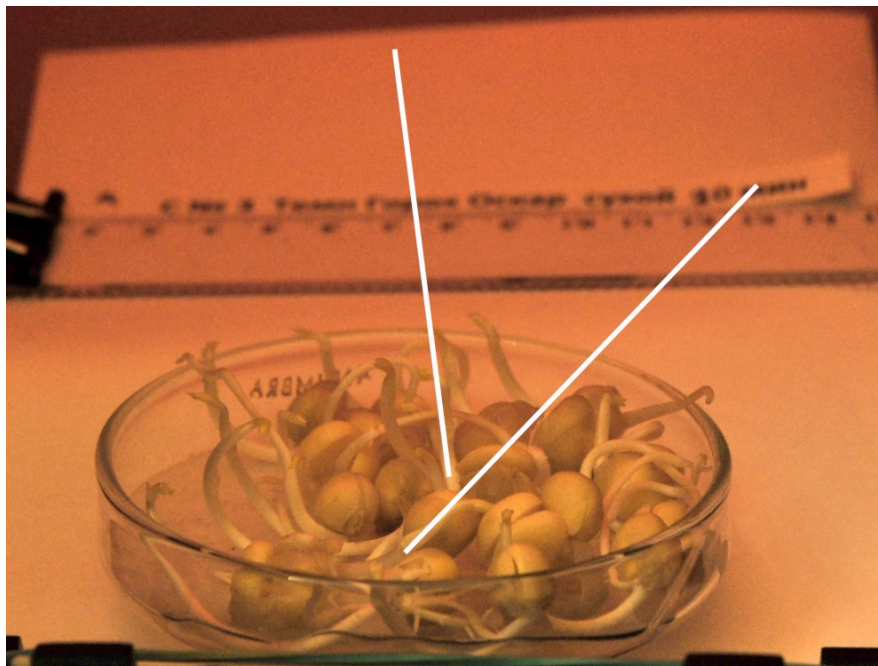


Рис. 2. Пример отметки ориентации ростков для обработки изображения, представленного на Рис 1 (первая из 3-х- проекций, 2 из 20 ростков).

Малая доза облучения (10 минут 10 мВт/см^2 как на свету, так и в темноте приводила к удлинению ростков по сравнению с контрольными, большая доза ($20 \text{ минут } 10 \text{ мВт/см}^2$) и на свету и в темноте уменьшала всхожесть, а так же длину ростков, хотя толщина ростков была у облученных растений больше.

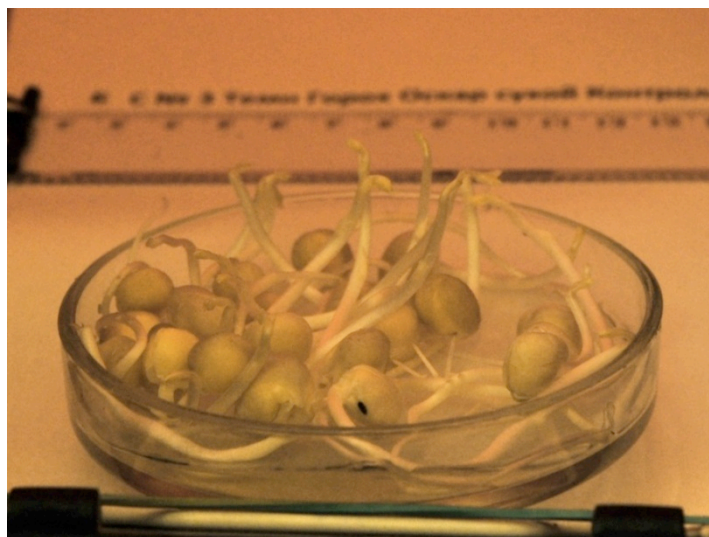


Рис. 3. Необлученный горох Оскар.

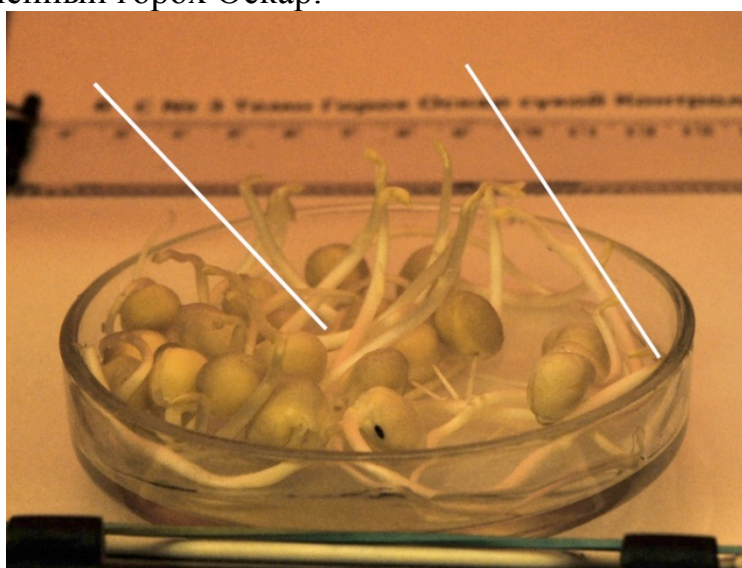


Рис. 4. Пример отметки направления ростков необлученного гороха (одна из 3-х- проекций, 2 из 20 ростков).



Рис. 5. Облученный горох Оскар, (время облучения 20 минут) вторая проекция.

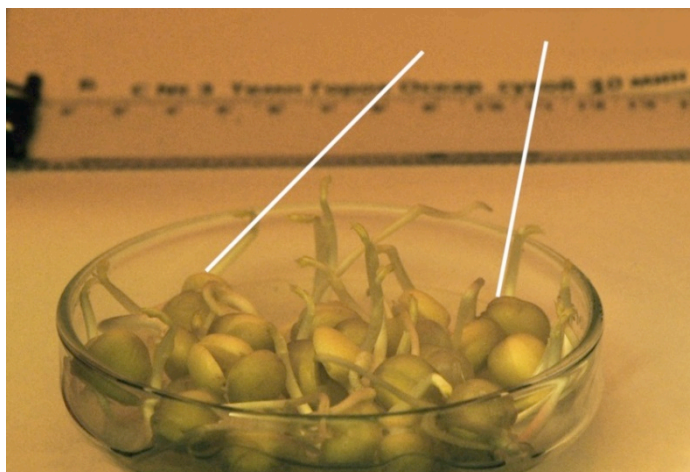


Рис. 6. Пример отметки направления ростков для обработки изображения на

Латеральное облучение закрепленных в чашках Петри семян не привело к дополнительным наклонам и изгибам в каком-либо выделенном направлении выращенных в темноте проростков, однако вертикальный геотропизм, по сравнению с контролем, был усилен и также на 10 ± 3 градуса и в таком варианте облучения.

Полученные результаты сопоставимы с известными данными по геотропизму растений, которому свойственны явления включения и переключения путем взаимодействия с сигнальными молекулами, и геополевыми факторами.

Литература

1. Литвинов С. В. Влияние хронического облучения семян и проростков *Arabidopsis thaliana* малыми дозами γ -радиации на рост и развитие растений. Ядерная физика та енергетика. 2014. Т. 15. № 4. С. 391.
2. Editya A.S., Pratomo I., Kusrahardjo G. Effect of Electromagnetic Radiation on Rice Plant Growth in Microgravity Environment . www.academia.edu/18637742.

ДЛИТЕЛЬНОЕ КУЛЬТИВИРОВАНИЕ МЕЗЕНХИМАЛЬНЫХ СТВОЛОВЫХ КЛЕТОК ЧЕЛОВЕКА ПРИВОДИТ К НАКОПЛЕНИЮ СПОНТАННЫХ ФОКУСОВ γ H2AX

М.В. Пустовалова^{1,2}, А.К. Грехова^{2,3}, А.Н. Осипов^{1,2}

¹ ФГБУ науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
Москва, Россия. E-mail: andreyan.osipov@gmail.com

² ФГБУ ГНЦ РФ Федеральный медицинский биофизический центр
им. А.И. Бурназяна ФМБА России, Москва, Россия.

³ ФГБУ науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН,
Москва, Россия

В настоящее время мезенхимальные стромальные стволовые клетки (МСК), полученные из различных источников, часто применяются в клинической практике. Использование МСК для лечения требует получения достаточно большого количества клеток, поэтому количество клеточных пассажей нередко увеличивают, что повышает риск возникновения генетических изменений. Так показано, что увеличение количества пассажей МСК может способствовать формированию хромосомных аберраций, неспособности клеток к дифференцировке и онкогенной трансформации. К сожалению, до сих пор генетическая нестабильность МСК при их длительном культивировании мало изучена. Остаются нерешенные вопросы как о критериях оценки и механизмах генетической нестабильности МСК при культивировании, так и о количестве пассажей при котором возможно клиническое использование МСК.

В отсутствие внешних ДНК повреждающих факторов (ионизирующее излучение, УФ-излучение, химические агенты и т.д.), основной причиной возникновения и накопления генетических нарушений является неэффективная или некорректная репарация спонтанных повреждений ДНК, возникающих в результате атаки метаболически-продуцируемых свободных радикалов, ошибки репликации и рекомбинации и спонтанных химических изменениях. Особое внимание привлекают двунитевые разрывы (ДР) ДНК, поскольку отсутствие репарации ДР ДНК приводит к гибели клетки, а некорректная репарация к возникновению микроделеций и транслокаций.

Для оценки ДР ДНК большое развитие получил иммуноцитохимический метод анализа фокусов фосфорилированного корового гистона H2AX (γ H2AX). Полагают, что один фокус γ H2AX соответствует сайту репарации одного единичного или множественного ДР.

Цель настоящей работы состояла в изучении закономерностей изменения количества фокусов γ H2AX в длительно-культивируемых (до 22 пассажа) МСК человека.

Для идентификации возможных механизмов изменения количества фокусов γ H2AX дополнительно проводили: 1) анализ количества фокусов активного (фосфорилированного) белка АТМ, который является основной киназой, фосфорилирующей гистон H2AX в ответ на появление ДР ДНК; 2) дифференцированную оценку количества фокусов γ H2AX в Ki67 позитивных (+) и Ki67 негативных (-) клетках. Белок Ki67 является маркером клеточной пролиферации. Он присутствует в пролиферирующих (G1,S,G2,M), но отсутствует в покоящихся (G0) клетках.

Результаты подсчета количества фокусов γ H2AX в ядрах длительно культивируемых МСК свидетельствует о том, что на 3-16 пассажах количество фокусов/ядро статистически достоверно не меняется ($r=0.66$; $p=0.11$), в то время как на поздних (18-22) пассажах отмечается резкое, почти двукратное, увеличение количества фокусов/ядро. В отличие от γ H2AX, количество фокусов фосфорилированного белка АТМ (фосфо-АТМ) увеличивается практически монотонно с увеличением количества клеточных пассажей. Математически зависимость можно описать уравнением линейной

регрессии $y=0.99 + 0.07*x$ ($r=0.83$; $p=0.003$), где y - количество фокусов/ядро, а x - номер пассажира. Подобная картина наблюдается и для солокализованных фокусов γ H2AX и фосфо-АТМ. Зависимость изменения количества солокализованных фокусов описываются линейным уравнением $y=0.72 + 0.03*x$ ($r=0.73$; $p=0.017$), где y - количество фокусов/ядро, а x - номер пассажира.

Сравнение ранних (3-8) и поздних (18-22) клеточных пассажей выявило, что количество γ H2AX, фосфо-АТМ и солокализованных фокусов в клетках на поздних пассажах статистически достоверно выше по сравнению с клетками на ранних пассажах. Однако если количество фокусов γ H2AX увеличивается в ~ 3 раза, то количество фосфо-АТМ и солокализованных фокусов увеличивается всего \sim в 2 раза, соответственно. Сравнение доли фокусов γ H2AX солокализованных с фосфо-АТМ показывает, что если на ранних пассажах с фосфо-АТМ было солокализовано 43 ± 2 % фокусов γ H2AX, на поздних пассажах солокализация составляет всего 27 ± 1 %. Таким образом, можно сделать вывод о том, что резкое увеличение количества фокусов γ H2AX на поздних пассажах является АТМ-независимым.

Результаты подсчёта количества фокусов γ H2AX в пролиферирующих (Ki67(+)) и покоящихся (Ki67(-)) клетках выявили, что в пролиферирующих клетках количество фокусов γ H2AX на 3-16 пассажах меняется незначительно, после чего на 18-22 пассажах происходит их резкое увеличение. В покоящихся клетках наблюдается несколько иная картина. Также как в случае с фокусами фосфо-АТМ, изменения их количества от числа клеточных пассажей можно описать уравнением линейной регрессии $y=0.02 + 0.12*x$ ($r=0.96$; $p=0.00001$), где y - количество фокусов/ядро, а x - номер пассажира. Более того между количеством фокусов γ H2AX и фосфо-АТМ на разных пассажах отмечается статически значимая корреляционная зависимость ($r=0.87$; $p=0.001$).

Таким образом, сравнение количества фокусов в клетках на ранних и поздних пассажах показало, что в клетках на поздних пассажах число фокусов статически достоверно выше чем на ранних \sim в 3 раза независимо от пролиферативной активности. Однако абсолютная разница в количестве фокусов различается: ~ 4.3 фокуса/клетка для пролиферирующих клеток и всего 1.8 фокуса/клетка для покоящихся. На основании чего можно заключить, что в пролиферирующих клетках на поздних пассажах задействован дополнительный механизм индукции ДР ДНК.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nurkovic, J.; Dolicanin, Z.; Mustafic, F.; Mujanovic, R.; Memic, M.; Grbovic, V.; Skevin, A.J.; Nurkovic, S. Mesenchymal stem cells in regenerative rehabilitation. *227 Journal of physical therapy science* **2016**, 28, 1943-1948. 228
2. Capelli, C.; Pedrini, O.; Cassina, G.; Spinelli, O.; Salmoiraghi, S.; Golay, J.; Rambaldi, A.; Giussani, U.; Introna, M. Frequent occurrence of non-malignant 230

- genetic alterations in clinical grade mesenchymal stromal cells expanded for cell
231 therapy protocols. *Haematologica* **2014**, *99*, e94-97. 232
3. Froelich, K.; Mickler, J.; Steusloff, G.; Technau, A.; Ramos Tirado, M.;
Scherzed, 233 A.; Hackenberg, S.; Radeloff, A.; Hagen, R.; Kleinsasser, N.
Chromosomal 234 aberrations and deoxyribonucleic acid single-strand breaks in
adipose-derived stem 235 cells during long-term expansion in vitro. *Cytotherapy*
2013, *15*, 767-781. 236
4. Moon, S.H.; Kim, J.S.; Park, S.J.; Lim, J.J.; Lee, H.J.; Lee, S.M.; Chung, H.M.
237 Effect of chromosome instability on the maintenance and differentiation of
human 238 embryonic stem cells in vitro and in vivo. *Stem cell research* **2011**, *6*,
50-59. 239
5. Casiraghi, F.; Remuzzi, G.; Abbate, M.; Perico, N. Multipotent mesenchymal
240 stromal cell therapy and risk of malignancies. *Stem cell reviews* **2013**, *9*, 65-
79. 241
6. Barkholt, L.; Flory, E.; Jekerle, V.; Lucas-Samuel, S.; Ahnert, P.; Bisset, L.; 242
Buscher, D.; Fibbe, W.; Foussat, A.; Kwa, M., *et al.* Risk of tumorigenicity in 243
mesenchymal stromal cell-based therapies--bridging scientific observations and
244 regulatory viewpoints. *Cytotherapy* **2013**, *15*, 753-759. 245
7. Bautista-Nino, P.K.; Portilla-Fernandez, E.; Vaughan, D.E.; Danser, A.H.; Roks,
246 A.J. DNA damage: A main determinant of vascular aging. *International
journal of 247 molecular sciences* **2016**, *17*. 248
8. Mladenov, E.; Magin, S.; Soni, A.; Iliakis, G. DNA double-strand-break repair
in 249 higher eukaryotes and its role in genomic instability and cancer: Cell cycle
and 250 proliferation-dependent regulation. *Seminars in cancer biology* **2016**, *37*-
38, 51-64. 251
9. Shibata, A.; Jeggo, P.A. DNA double-strand break repair in a cellular context.
252 *Clinical oncology* **2014**, *26*, 243-249. 253
10. Osipov, A.N.; Buleeva, G.; Arkhangel'skaya, E.; Klokov, D. In vivo 254
gamma-irradiation low dose threshold for suppression of DNA double strand
breaks 255 below the spontaneous level in mouse blood and spleen cells. *Mutation
research* 256 **2013**, *756*, 141-145. 257
11. Aparicio, T.; Baer, R.; Gautier, J. DNA double-strand break repair pathway
choice 258 and cancer. *DNA repair* **2014**, *19*, 169-175. 259
12. Mah, L.J.; El-Osta, A.; Karagiannis, T.C. Gammah2ax: A sensitive molecular
271 marker of DNA damage and repair. *Leukemia* **2010**, *24*, 679-686. 272
13. Redon, C.E.; Nakamura, A.J.; Martin, O.A.; Parekh, P.R.; Weyemi, U.S.;
Bonner, 273 W.M. Recent developments in the use of gamma-h2ax as a
quantitative DNA 274 double-strand break biomarker. *Aging* **2011**, *3*, 168-174.
275
14. Sharma, A.; Singh, K.; Almasan, A. Histone h2ax phosphorylation: A marker
for 269 DNA damage. *Methods in molecular biology* **2012**, *920*, 613-626. 270
15. Siddiqui, M.S.; Francois, M.; Fenech, M.F.; Leifert, W.R. Persistent
gammah2ax: A 276 promising molecular marker of DNA damage and aging.
Mutation research. 277 Reviews in mutation research **2015**, *766*, 1-19. 278

16. Jurikova, M.; Danihel, L.; Polak, S.; Varga, I. Ki67, p53, and mcm proteins: 283 Markers of proliferation in the diagnosis of breast cancer. *Acta histochemica* **2016**, 284 118, 544-552. 285

ВОССТАНОВЛЕНИЕ СЕТЧАТКИ МЫШЕЙ И ЯВЛЕНИЕ ГОРМЕЗИСА ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ УСКОРЕННЫХ ПРОТОНОВ И МЕТИЛНИТРОЗОМОЧЕВИНЫ

¹Е.И. Некрасова, ²Ю.В. Виноградова, ³В.А.Тронов
¹ИБХФ РАН, г. Москва, ²ОИЯИ, г. Дубна, ³ИХФ РАН, г. Москва

Введение.

Сетчатка – орган зрительной системы, состоящий из терминально дифференцированных клеток, утративших способность к делению. Сетчатка характеризуется высокой устойчивостью к воздействиям окружающей среды, включая химические агенты и ионизирующую радиацию [1,2]. Вместе с тем, значительный контингент людей оказывается в ситуации, когда уровень токсического воздействия на сетчатку превышает уровень ее устойчивости, либо тип воздействия не является адаптивным. Таких ситуаций три: радиационная терапия опухолей мозга и глаз; полеты человека в космос; цитотоксическая химиотерапия рака. Связь цитотоксической химиотерапии рака с вторичными патологиями зрения является предметом многих публикаций, в которых у пациентов после химиотерапии наблюдались фотофобия, катаракта, глаукома, ретинопатия, васкулопатия и дегенерация сетчатки (см. обзоры [3,4]). Знание показателей восстановления сетчатки глаза после химио- и радиотерапии позволяет оптимизировать тактику терапевтического воздействия: достичь высокой терапевтической эффективности при минимальном поражении здоровых тканей, в том числе и сетчатки.

Гормезис - благотворное/стимулирующее действие стрессового фактора в недеструктивной дозе. Феномен известен для делящихся клеток [5–7], для дифференцированных клеток сетчатки не исследован. Ранее [8,9] мы показали нелинейную зависимость цитотоксического эффекта на сетчатку мышей от дозы ионизирующей радиации. Нелинейность выражалась в наличии плато на кривой "доза-гибель" клеток ядерного слоя (ЯС) фоторецепторов в области 0-14 Гр (рисунок 1). Этот факт указывает на существование в сетчатке механизмов восстановления.

Исходя из этих результатов, был разработан дизайн экспериментов по регистрации химического (МНМ) и радиационного (протоны) АО сетчатки.

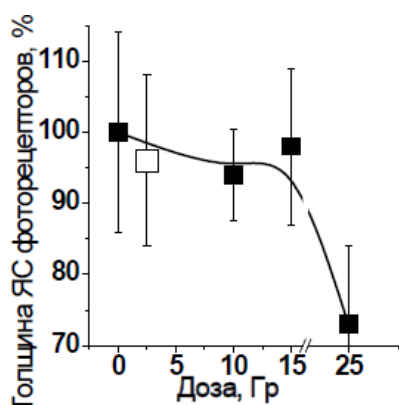


Рисунок 1. Кривая "доза-гибель" клеток ядерного слоя фоторецепторов после облучения ускоренными протонами в дозе 0-14 Гр.

Экспериментальным показателем способности клеток/ткани к восстановлению от повреждения является адаптивный ответ (АО) [10]. Он выражается в защитном эффекте субтоксического воздействия, после которого клетки/ткани приобретают толерантность к воздействию в токсической дозе. Простейший защитный механизм – репарация повреждений ДНК. Для клеток сетчатки, облученных в дозе 15 Гр, он представлен правым склоном кривой на рисунке 2: спустя 5 ч после облучения наблюдался максимум активации репаративных систем в сетчатке [9].

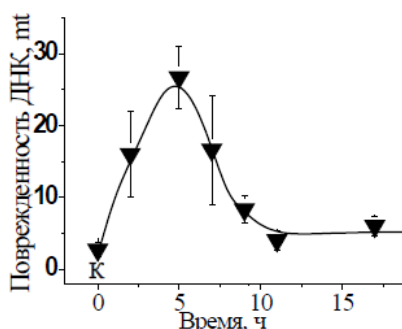


Рисунок 2. Повреждение ДНК сетчатки, после облучения ускоренными протонами в дозе 15 Гр.

Цель исследования.

Идентификация и изучение механизма восстановления сетчатки после сочетанного воздействия ускоренных протонов и метилнитрозомочевины (МНМ) и роли в этом глиальных клеток Мюллера (ГКМ).

Материалы и методы.

Для оценки способности к восстановлению сетчатки мышей после субтоксического воздействия МНМ и протонного излучения применялась, соответственно, однократная инъекция МНМ в дозе 35 мг/кг (0,5 ретинотоксической дозы) и однократная доза протонного излучения 13Гр (0,5 ретинотоксической), с последующей регистрацией электроретнограммы (ЭРГ).

Для регистрации АО в качестве адаптирующего химического стресса у мышей применялась инъекция МНМ в субтоксической дозе 17 мг/кг, в

качестве радиационного стресса - облучение протонами в дозе 1Гр. Второе, повреждающее, воздействие - системная инъекция МНМ в ретинотоксической дозе 70 мг/кг. Время адаптации (между воздействиями) составляло 5 час.

Для регистрации гибели клеток в микроскопических срезах сетчатки на предметном стекле использовали методику TUNEL (Trevigen), следуя инструкции к стандартному набору TUNEL.

Для визуализации глиальных клеток Мюллера (ГКМ) – использовалась процедура, позволяющая промечивать *in vivo* медленно делящиеся клетки в сетчатке с помощью пролиферативного маркера BrUdR. Для этого спустя 5-8 ч после второго воздействия 2-3 раза с интервалом 10-12 ч вводили внутривентрикулярно стерильный раствор BrUdR в PBS в дозе 50-70 мг/кг. Спустя 8-12 час после последней инъекции маркера, извлекали глаза, получали микросрезы сетчатки или суспензию клеток сетчатки. ГКМ проявляли с помощью антиBrUdR антител, конъюгированных с FITC.

Экспрессию каспазы-3, MGMT (метил-G-метилтрансфераза) и APE1 (AP-эндонуклеаза1) определяли иммуноцитохимически в суспензии клеток сетчатки в слое агарозы, или иммуногистохимически в срезах сетчатки.

Генотоксичность (повреждения ДНК) оценивали с помощью нейтрального варианта метода ДНК-комет.

Результаты.

Различия ответов сетчатки на МНМ и протоны наглядно демонстрируется электроретинографическими данными (Рис.3). Доза МНМ 35 мг/кг (0,5 ретинотоксической дозы) вызывает снижение а- и b-волны ЭРГ на $30 \pm 12\%$. Спустя 3-5 д после воздействия профиль и амплитуда ЭРГ полностью восстанавливается. Доза протонного излучения 13Гр тоже снижает амплитуду ЭРГ, но это снижение необратимо и нарастает во времени вплоть до полного исчезновения профиля (Рис.3).

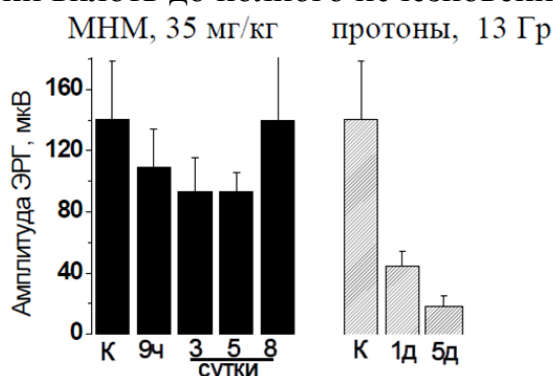


Рисунок 3. Ответ электроретинограммы на воздействие субтоксической дозы метилнитрозомочевины (слева) и протонного излучения (справа).

МНМ-гормезис/воздействие «МНМ-МНМ». Субтоксическая доза МНМ (17мг/кг) оказывала протекторное действие на сетчатку: TUNEL-оценка частоты апоптоза фоторецепторных клеток на микросрезах сетчатки составляла 6% против 19% после воздействия МНМ в ударной дозе. Аналогичные изменения наблюдались и в содержании в клетках сетчатки

активной проапоптотической каспазы-3. МНМ-индуцированный гормезис наблюдался и в большем на 20% и 26% уровне экспрессии MGMT и APE1 соответственно. Антиблатно изменялась частота BrUdR-меченых клеток Мюллера: от 22+/-7 для однократного ударного введения МНМ до 10+/-5 для МНМ-адаптированного введения (рис. 4,АБ). Антиблатный характер изменений ответа клеток Мюллера вполне соответствует снижению уровня повреждений и гибели клеток сетчатки (и фоторецепторных клеток) в МНМ-адаптированных животных.

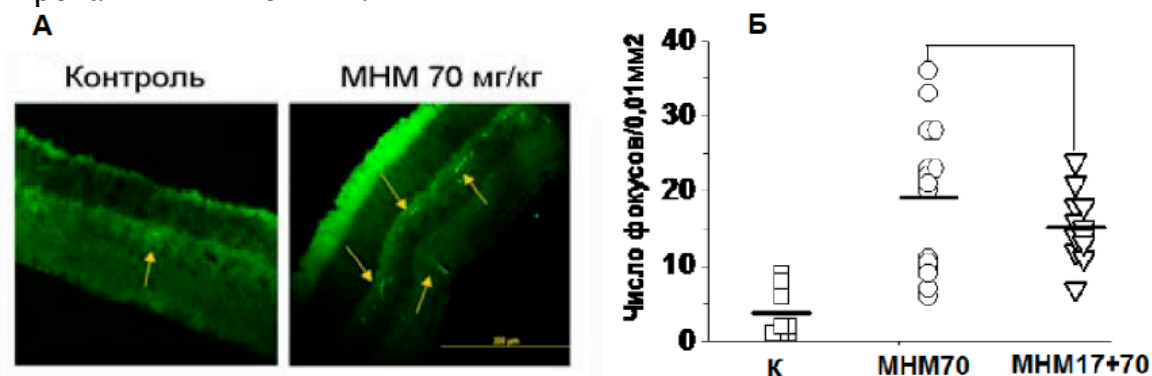


Рисунок 4. Визуализация клеток Мюллера в срезах сетчатки глаза (А) и их ответ на однократную (70 мг/кг) и двукратную (17+70 мг/кг) инъекцию МНМ мышам (Б).

Радиационный-гормезис/«протоны-МНМ» воздействие.

Предварительное облучение протонами 1Гр оказывает протекторное действие на сетчатку от ретинотоксического действия МНМ. Снижается в 2 раза частота апоптоза фоторецепторов (Рис. 5), увеличивается объем/скорость репарации разрывов ДНК (Рис. 6), снижается уровень экспрессии каспазы-3 (Рис. 7).

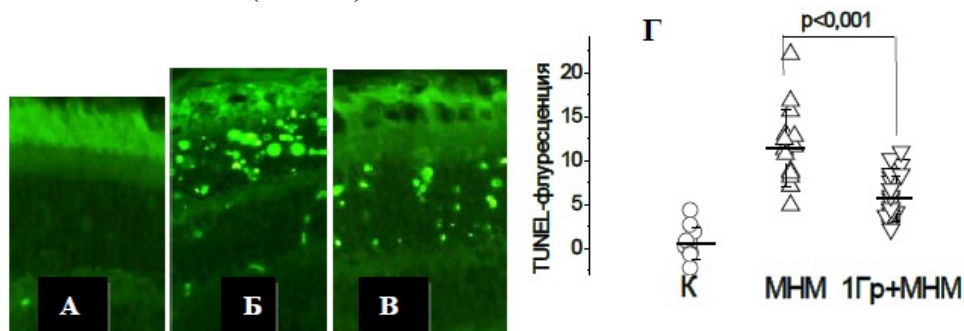


Рисунок 5. Апоптоз фоторецепторов сетчатки у мышей в ответ на комбинированное воздействие «протоны-МНМ». А-сетчатка интактная, Б – МНМ(70мг/кг), В – 1Гр+МНМ 70мг/кг, Г – частота апоптоза в сетчатке (на рис. А, Б, В)

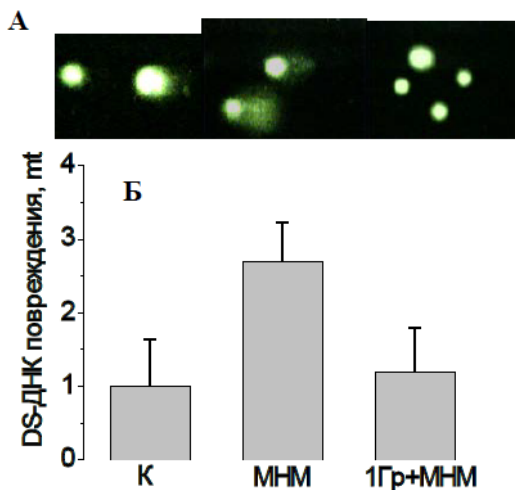


Рисунок 6. А- микрофотографии типичных ДНК- комет из клеток сетчатки после соответствующих воздействий; Б – средние значения поврежденности ДНК в клетках этих сетчаток.

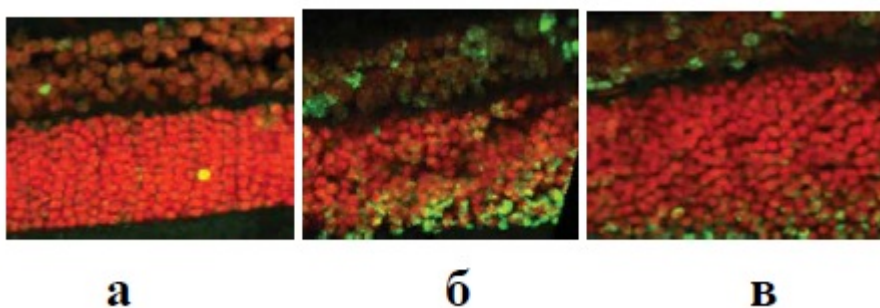


Рис. 7. Экспрессия активной каспазы-3 (зеленые клетки) в микросрезах сетчатки интактной мыши (а), после инъекции МНМ ,60 мг/кг (б) и после комбинированного воздействия (1Гр+МНМ, 60мг/кг) (в). Фоновое окрашивание (красное) йодистым пропидием.

Таким образом, предварительное введение мышам нетоксической дозы МНМ или облучение протонами в дозе 1 Гр делают сетчатку более толерантной к последующему цитотоксическому действию МНМ по показателям гибели фоторецепторов, экспрессии эндонуклеазы АРЕ1, инициатора удаления АП-сайтов в ДНК (фермент эксцизионной системы репарации BER). Реакция ГКМ на повреждение сетчатки, глиозис, включает в себя пролиферацию ГКМ, миграцию в наружную сетчатку и дифференцировку ГКМ до фоторецепторных клеток (Рис.4А). МНМ-прекондиционирование сетчатки снижает травматическую активацию ГКМ (Рис.4Б), что говорит о протекторном эффекте preconditionирования. Опыты по радиационному гормезису сетчатки (протоны 1 Гр) показали, что снижение частоты апоптоза на микросрезах сетчатки (Рис.5) коррелирует со снижением количества двунитевых разрывов (ДР) в ДНК сетчатки (Рис. 6). Другими словами, результаты на рис. 5 и 6 говорят о том, что радиационное preconditionирование сетчатки снижает гибель фоторецепторов и стимулирует репарацию двунитевых разрывов ДНК в ней, то есть: цито-/генотоксичность (1Гр+МНМ) меньше цито-/генотоксичности МНМ.

Известно, что ДР являются инициаторами и маркерами апоптотической дегенерации ДНК в пролиферирующих клетках. В радиационно-прекондиционированной сетчатке этих разрывов меньше. Возможно это связано с ингибирующим действием кондиционирования на каспазы, в том числе и на каспазу-3, связанную с митохондриальным путем индукции апоптоза. Результаты оценки экспрессии активной формы каспазы-3 подтверждает это предположение (Рис.7).

Литература:

1. Gorgels T.G.M.F. et al. Retinal Degeneration and Ionizing Radiation Hypersensitivity in a Mouse Model for Cockayne Syndrome // *Mol. Cell. Biol.* 2007. Vol. 27, № 4. P. 1433–1441.
2. Логинова М.Ю. и др.. Радиорезистентность сетчатки: под действием γ -излучения в сетчатке мышей формируются разрывы ДНК, увеличивается содержание белка p53, сопровождаемые репарацией ДНК и отсутствием апоптоза клеток // *Радиационная биология. Радиоэкология.* 2008. Т. 48, № 6. С. 698–704.
3. Nazin R. et al. Ocular complications of cancer therapy: a primer for the ophthalmologist treating cancer patients. // *Curr. Opin. Ophthalmol.* 2009. Vol. 20, № 4. P. 308–317.
4. Тронов В.А., Некрасова Е.И., Островский М.А. Офтальмологическая токсичность химиотерапии рака // *Изв. РАН. Сер. биол.* 2017 (в печати).
5. Luckey T.D. Hormesis with Ionizing Radiation. Tokyo: CRC Press, 1980.
6. Luckey T.D. The evidence for radiation hormesis // *21st Century Sci. Tech.* 1996. Vol. 9. P. 12–20.
7. Hormesis / ed. Mattson M.P., Calabrese E.J. Totowa, NJ: Humana Press, 2010.
8. Тронов В.А. и др. Механизмы радиорезистентности терминально дифференцированных клеток зрелой сетчатки глаза // *Цитология.* 2012. Т. 54, № 3. С. 261–269.
9. Тронов В.А. и др. Исследование адаптивного ответа сетчатки глаза у мышей на облучение протонами: связь с репарацией ДНК и гибелью фоторецепторных клеток // *Письма в ЭЧАЯ.* 2015. Т. 12, № 1. С. 241–255.
10. Dimova E.G., Bryant P.E., Chankova S.G. Adaptive response: some underlying mechanisms and open questions // *Genet. Mol. Biol.* 2008. Vol. 31, № 2.

РЕГУЛЯЦИЯ РОСТА И РАЗВИТИЯ РАСТЕНИЙ ПРОДУКТАМИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ

Русина И.Ф., Карташева З.С., Писаренко Л.М., Касаикина О.Т.,
Апашева Л.М., Рубцова Н.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

Повышение урожайности сельскохозяйственных культур и степени их переработки на продовольственные и другие полезные продукты является важной задачей в условиях роста народонаселения. В этой связи приобретает большое значение переработка органических отходов и биомассы [1,2]. В природе содержащая лигнин биомасса перерабатывается микроорганизмами, для развития, размножения и функционирования которых необходимым условием является наличие воды, содержащей ионы металлов [3,4].

Нами разработана простая биомиметическая модель ферментного комплекса для каталитической окислительной деструкции органических растительных остатков с использованием H_2O_2 и/или кислорода воздуха в качестве окислителя. Катализатор представляет собой тонкую дисперсию гидроксида и оксида железа (III) с включениями кремния и углерода [5-11]. В качестве окислителя используется пероксид водорода, что гарантирует экологичность процесса и получение продуктов, свободных от вредных бактерий и грибков. Процесс осуществляется в мягких условиях в водной среде. Продукты каталитического окисления разделяются на твердый осадок (ТФП) и жидкую водную фазу (ЖФП). При достаточных концентрациях пероксида водорода из сосновых и еловых опилок получается ценная чистая целлюлоза квалификации (Е 460), пригодная для пищевой и фармацевтической промышленности. В процессе окислительной деструкции древесной биомассы в первую очередь окисляются лигнин и гемицеллюлоза, частично окисляется целлюлоза, поставляя в раствор органические кислоты спирты, олигосахариды, эфиры [11, 15].

В данной работе представлены результаты, показывающие возможность использования жидкофазных продуктов переработки биомассы (ЖФП) для регулирования роста растений на разных стадиях развития.

Для определения содержания водорастворимых продуктов в жидкой фазе оксидата их выделяли из аликвоты путем выпаривания до постоянного веса. Массовая доля водорастворимых продуктов в жидкой фракции оксидата, как правило, составляет 4 - 5 %. Выход целлюлозы и водорастворимых продуктов зависит от природы, а также от концентраций H_2O_2 , катализатора и температуры проведения каталитического процесса. В Табл.1 сопоставлены выходы основных продуктов, полученных в одинаковых условиях [11].

В данной работе исследовали ЖФП, полученные при переработке древесных опилок. Качество твердого остаточного продукта и водорастворимых продуктов каталитической переработки биомассы оценивали по спектрам ИК, которые записывали на спектрометре Perkin-Elmer FTIR-1725, снабженном специальной приставкой для записи спектров в диффузном отражении.

Таблица 1. Влияние природы биомассы растительного сырья на выход основных продуктов переработки по отношению к исходной биомассе

Биомасса	Целлюлоза (%)	Водорастворимые продукты, (%)	Кислоты, ммоль/г
Сосновые опилки	42	32	18
Эвкалиптовая стружка	24	22	19
Овсяная солома	20	17	3
Рисовая солома	29	31	46
Костра	20	21	21

На рис. 1 представлены ИК спектры для ТФП и водорастворимых продуктов ЖФП.

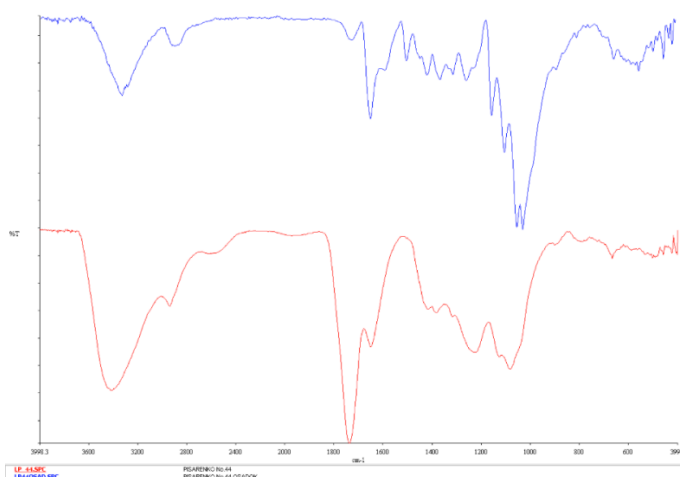


Рис.1. Спектры ИК продуктов переработки сосновых опилок: верхний спектр - твердые продукты; нижний спектр - водорастворимые продукты, полученные после испарения воды в жидкой фазе.

Как видно из спектров ТФП представляет собой, главным образом, целлюлозу с примесью окисленного лигнина. В водорастворимых продуктах доминируют сложноэфирные, карбонильные и карбоксильные соединения, что подтверждается низким значением рН 2 в ЖФП. В опытах на растениях применяли ЖФП, нейтрализованные до рН 6 обработкой бикарбонатом натрия или калия.

Испытание влияния продуктов каталитической переработки на рост и развитие растений проводили на следующих сельскохозяйственных

культурах: сорго Пищевое, овес Кормовой, пшеница Инна, горох Сахарный, картофель Удача.

1. В эксперименте семена сорго Пищевого и овса Кормового замачивали в воде (контроль) и в водном растворе ЖФП, нейтрализованном до pH 6, при разведении (1:10) до появления проростков. Проросшие семена высевали в среду культивирования - торфогрунт для рассады. В контроле это был торфогрунт для парников «Агроном» (pH 5,0 – 6,5), увлажненный водой. На 22-е сутки выращивания определяли вес срезанной зеленой массы и воздушно-сухой массы растений после высушивания в токе теплого воздуха до постоянного веса.

Таблица 2. Влияние воздействия ЖФП (10%) на прирост зеленой массы злаковых культур овса и сорго пищевого

Злак	Зеленая масса контроль г	Зеленая масса опыт, г	Прирост (по отношению к контролю), %	Сухая масса контроль, г	Сухая масса опыт, г	Прирост (по отношению к контролю), %
Овес Кормовой	9,83	14,8	151	0,92	1,45	157
Сорго Пищевое	6,22	7,96	128	0,74	0,98	132

Из табл. 2 видно, что прирост как зеленой, так и высушенной массы стеблей растений, обработанных разбавленным водой 10% раствором ЖФП, составляет для овса -157%, для сорго – 132%.

2. Клубни картофеля сорта Удача отбирали определенной величины: диаметром 3-4 см, и помещали в среду культивирования. В контроле это был песок, увлажненный водой, в опыте песок увлажняли растворами ЖФП. Клубни помещали в темную камеру с температурой 10–12°C. Через 45 суток вели учет проросших клубней. В каждом варианте опытов закладывали по 20 клубней. Учитывали клубни, имеющих ростки не менее 1 мм (Табл. 3).

Таблица 3. Влияние ЖФП на прораствание клубней картофеля

Вариант опыта	Количество проросших клубней картофеля, (%)
Контроль (увлажнение водой)	15
увлажнение ЖФП (1:0)	Нет
Увлажнение ЖФП (1:1)	10
увлажнение ЖФП (1:10)	90

Видно, что обработка 10% раствором ЖФП увеличивает в 6 раз количество проросших клубней картофеля по отношению к контролю. Более концентрированные растворы (1:1) и (1:0) приводили к резкому угнетению прорастания картофеля.

3. Для получения этиолированных клубневых черенков клубни картофеля сорта Удача проращивали в темноте и по достижении длины ростков 6-8 см, диаметром 0,5 см, их отделяли от клубней и по 30 штук помещали в культуральные сосуды: в контроле – с водой, в опыте – с растворами ЖФП. Сосуды устанавливали в люминостат с режимом освещения свет-темнота 12x12 час. Через 15 суток учитывали количество черенков, образовавших выраженную корневую систему. Результаты приведены в таблице 4.

Таблица 4. Влияние ЖФП на корнеобразование этиолированных клубневых черенков

Вариант опыта	Количество этиолированных черенков, образовавших корни, %
Контроль – увлажнение водой	20
ЖФП без разведения	4
ЖФП с разведением (1:10)	80

Обработка 10% раствором ЖФП увеличивает в 4 раза количество этиолированных черенков, образовавших корни по отношению к контролю.

Концентрированный исходный раствор и (1:0) приводили к резкому угнетению корнеобразованию в 5 раз по отношению к контролю.

4. Проращивание семян пшеницы сорта Инна и гороха сорта Сахарный. Семена пшеницы и гороха помещали в среду культивирования. В контроле песок увлажняли водой, в эксперименте песок увлажняли разбавленным водой (1:10) и исходным неразбавленным раствором ЖФП. Результаты представлены в таблице 5.

Таблица 5. Зависимость прорастания семян пшеницы и гороха от обработки раствором ЖФП различной концентрации (1:10) и (1:0)

Вариант	Количество проросших семян пшеницы, (%)	Количество проросших семян гороха, (%)
Контроль – увлажнение водой	40	25
ЖФП разведение (1:10)	70	45
ЖФП без разведения	20	10

Видно, что обработка 10% раствором ЖФП увеличивает в 1.75 раз количество проростков пшеницы и в 1,8 раз проростков гороха по отношению к контролю. Использование концентрированного исходного раствора ЖФП без разбавления приводило к резкому угнетению прорастания семян всех культур.

Таким образом, как следует из таблиц, предпосевная обработка семян различных сельскохозяйственных культур раствором экологически безопасной жидкой фракцией каталитического окисления отходов растительного сырья ЖФП благоприятно влияет на развитие растений и может быть успешно использована в качестве ростостимулирующего фактора в растениеводстве.

Рост-стимулирующий эффект ускоренного развития растений обуславливается воздействием обогащенной экологически чистой композицией компонентов, необходимых для нормального жизненного цикла растений, содержащейся в жидкой фазе продуктов переработки растительного сырья.

Известно, что рост-стимулирующие и ингибирующие свойства большинства регуляторов роста определяются используемыми концентрациями препаратов. Так в наших экспериментах эффект максимального стимулирующего воздействия на прорастание и дальнейшее развитие растений получен при соотношении разбавления водопроводной водой: (1:10) и (1:20). Более концентрированные растворы ЖФП (1:5) и (1:1) приводили к угнетению прорастания семян и дальнейшего развития растений. Этот эффект представляется важным, т.к. может быть использован для обработки овощных культур и растительных кормов более концентрированными растворами ЖФП при закладке на длительное хранение.

На основе лабораторной пилотной установки возможно создание мобильных комплексов для сезонной утилизации растительных отходов и применения продуктов утилизации на месте получения, направленного на оздоровление сельскохозяйственных и тепличных грунтов, возврат в почву химических веществ, которые потребляются растениями.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.Е. Кузнецов, Н.Б. Градова *Научные основы экобиотехнологии*, Мир, М., 2006, 504 с.
2. Н. Michel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**(11), 2516.
3. Т.К. Kirk in *Microbial Degradation of Organic Compounds*, ed. Gibson D.T., Marcel Dekker, Inc., New York, 1984, **13**, 399.
4. W. Voeran, J. Ralph, M. Vaucher, *Annu. Rev. Plant Biol.*, 2003, **54**, 519.
5. Лесин В.И., Писаренко Л.М., Касаикина О.Т. Пат. РФ 2425715, 2011.
6. Лесин В.И., Писаренко Л.М., Касаикина О.Т., *Кол. журн.*, 2012, **74**(1), 1.

7. Касаикина О.Т., Писаренко Л.М., Лесин В.И., *Кол. журн.*, 2012, **74**(4), 503.
8. Касаикина О.Т., Писаренко Л.М., Зиновьев И.В. Пат. РФ 2488445, 2013
9. Kasaikina O., Lesin V., Pisarenko L. *Catal.Sustain.Energy-2014-Vol.1* .21.
10. Касаикина О.Т., Писаренко Л.М., Зиновьев И.В. Пат. РФ 2515319, 2014
11. Писаренко Л.М., Лесин В.И., Касаикина О.Т. *Изв. АН. Сер. хим*, 2014, №3, 688
12. Г.Л. Елизарова, Л.Г. Матвиенко, В.Н. Пармон, *Кинетика и катализ*, 2000, **41**(6), 839.
13. Ю.Н. Козлов, Л. Гонзалез-Куэрво, Г. Зюсс-Финк, Г.Б. Шульпин, *ЖФХ*, 2003, **77**(4), 652.
14. Jr A.N. Carvalho, O.A.C. Antunes, *Applied catalysis A: General.*, 2006, **305**, 140.
15. X. Zhao, L. Zhang and, D. Liu *Biofuels, Bioprod. Bioref.* 6:465–482 (2012)

ХАРАКТЕРИСТИКА НЕЙРОННОЙ АКТИВНОСТИ СУБТАЛАМИЧЕСКОГО ЯДРА У ПАЦИЕНТОВ С БОЛЕЗНЬЮ ПАРКИНСОНА

**Белова Е.М.¹, Незвинский А.А.¹, Семенова Ю.Н.¹, Зворыкина С.В.¹,
Томский А.А.², Седов А.С.¹**

belova@efact.ru,

¹*ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН*

²*Центр Нейрохирургии им. Н.Н. Бурденко*

Введение

Паркинсонизм является одним из самых распространенных двигательных расстройств, связанных с дисфункцией в работе базальных ганглиев, в частности, субталамического ядра. Аномальная активность нейронов субталамического ядра играет ключевую роль в патофизиологии двигательных симптомов при болезни Паркинсона: деструкция субталамического ядра или высокочастотная электрическая стимуляция этой области микроэлектродами приводят к облегчению проявлений паркинсонизма, в частности, тремора, ригидности и гипокинезии.

Тем не менее, до сих пор не выявлена взаимосвязь между характеристиками нейронной активности в субталамическом ядре и клиническими симптомами болезни Паркинсона. Известно, что при паркинсонизме значительно повышается общий уровень активности нейронов субталамического ядра [1-3], однако для исследования нейрофизиологической основы двигательных симптомов при паркинсонизме необходимо детально охарактеризовать паттерны активности отдельных нейронов и особенностей синхронизации их активности.

Методы

В исследование включены 5 пациентов с болезнью Паркинсона, (1 мужчина и 4 женщины, средний возраст 56,2±3,6 лет), подвергшихся

стереотаксической операции по установке систем хронической стимуляции на базе НИИ Нейрохирургии им. Бурденко. Для выявления индивидуальных особенностей расположения внутримозговых структур в ходе операций проводились микроэлектродные исследования нейронной активности при помощи многоканальной (1-5) регистрации с помощью установки фирмы Alpha-Omega. Операции проводились под местной анестезией, на каждой глубине погружения микроэлектрода (шаг 0,1-0,2 мм) регистрировалась спонтанная активность нейронов. Записи микроэлектродной активности проводились в обоих полушариях головного мозга пациентов.

Анализ спонтанной активности нейронов проводили с использованием программного обеспечения NeuroExplorer (Nex Inc. USA). Предварительная обработка данных включала в себя фильтрацию сигналов от наводок и артефактов, а также дискриминацию нейронной активности по форме и амплитуде. В анализ включались записи активности нейронов, содержавшие более 200 импульсов. Для каждого нейрона строили гистограмму межимпульсных интервалов, определяли такие показатели, как средняя частота разрядов, среднее, медиана и коэффициент вариации межимпульсных интервалов. Осцилляторные характеристики нейронов определяли с помощью спектрального анализа. Для определения пачечных характеристик нейронной активности проводили выделение пачек с помощью метода Poisson Surprise с коэффициентом 3 [4]. Определяли число пачек для каждого нейрона, среднюю длительность пачек, среднюю частоту разрядов внутри пачки, процент импульсов в пачках.

Результаты и обсуждение

В ходе работы проанализирована спонтанная активность 368 нейронов (длительность записей 10-100 сек). На рисунке 1 приведены примеры траектории движения микроэлектрода через субталамическое ядро и записей нейронной активности на различных глубинах. На рисунке видно, что нейроны значительно отличаются по паттернам активности;

После визуального исследования записей МЭР и гистограмм межспайковых интервалов нейроны были поделены на три типа по паттернам активности, для каждого из паттернов были рассчитаны статистические показатели, позволяющие отнести нейроны к одному из выделенных типов - индекс асимметрии, AI (рассчитывался как отношение медианы межимпульсных интервалов к среднему межимпульсному интервалу) и коэффициент вариации межимпульсных интервалов (CV). На основании данных показателей нейроны были отнесены к одному из трех типов (рис.2): 1) для нейронов с пачечной активностью (пачки импульсов чередуются с протяженными межпачечными интервалами с низкой импульсной активностью) индекс асимметрии превышал значение 0,75; 2) нерегулярный паттерн активности нейронов характеризуется близким к пуассоновскому распределением на гистограмме межимпульсных интервалов и высоким значением коэффициента вариации ($CV > 0,9$) одновременно с низким значением индекса асимметрии ($AI < 0,75$); 3) нейроны с регулярной тонической активностью выделялись на основании низких значений обоих

показателей ($CV < 0,9$, $AI < 0,75$). В таблице 1 приведены основные характеристики различных типов нейронов. Важно отметить, что все три типа не отличаются по средней частоте разрядов, что косвенно указывает на системный характер изменений активности субталамического ядра при паркинсонизме, не связанный с изменением представленности какого-либо из выделенных типов.

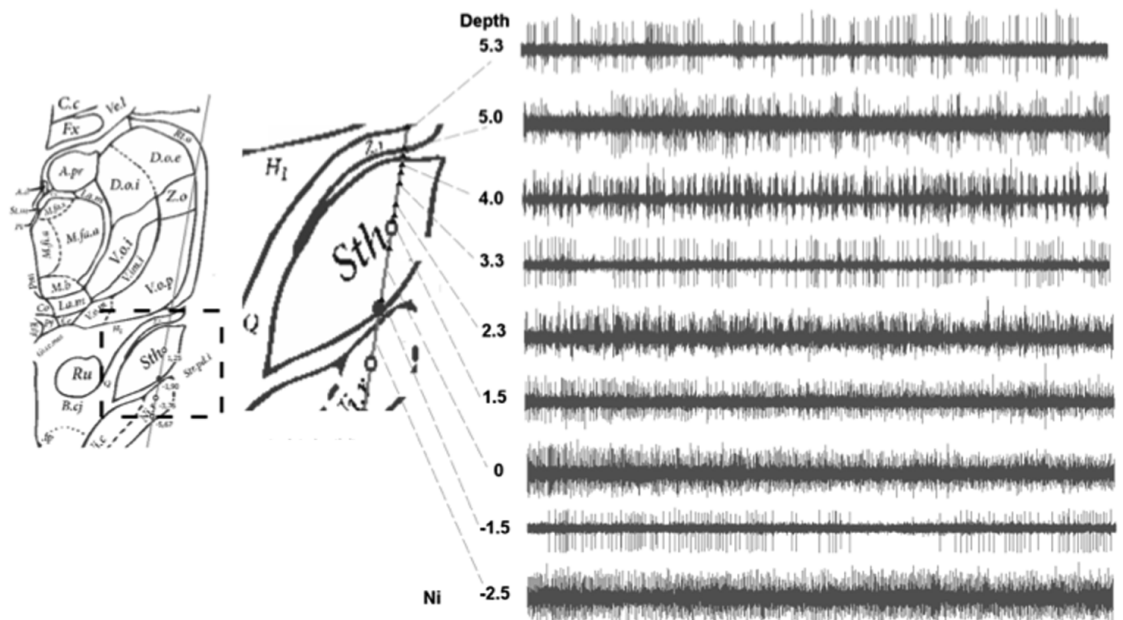


Рисунок 1. Справа - пример траектории движения микроэлектрода через субталамическое ядро в ходе стереотаксической операции. Слева – примеры микроэлектродной регистрации нейронной активности на различных глубинах (за нулевую точку отсчета принята расчетная точка цели).

Таблица 1. Основные характеристики различных типов нейронной активности в субталамическом ядре у пациентов с болезнью Паркинсона

	Тонические	Пачечные	Нерегулярные
Средняя частота разрядов	43,5±13	42,7±20,4	48,9±22,4
Индекс асимметрии	0,83±0,06	0,60±0,08	0,74±0,03
Коэффициент вариации межимпульсных интервалов	0,66±0,11	1,21±0,19	0,96±0,10

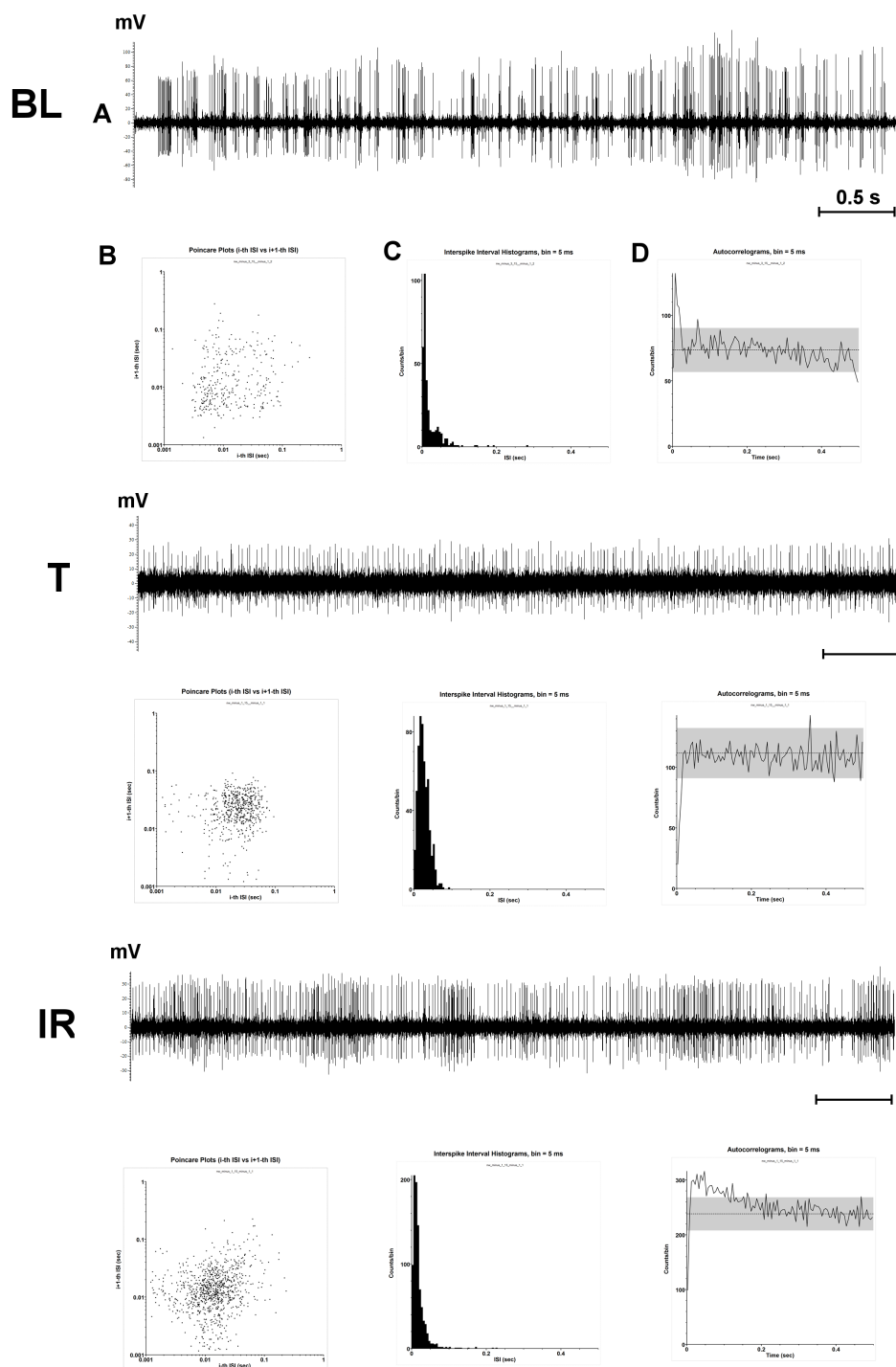


Рисунок 2. Характеристики трех типов паттернов нейронной активности в субталамическом ядре при паркинсонизме. *T* – тоническая активность, *BL* – пачечная активность, *IR* – нерегулярная активность. *A* – запись МЭР, *B* – отображение Пуанкаре, *C* – гистограмма межспайковых интервалов, *D* – автокоррелограмма межимпульсных интервалов.

Для выделенных паттернов активности наблюдаются неравномерное распределение по глубине вдоль траектории движения микроэлектрода: тонические нейроны расположены в вентральной части субталамического ядра, нерегулярные также встречаются преимущественно в вентральной области, пачечные нейроны распределены равномерно. В то же время,

пачечные нейроны, осциллирующие в бета-диапазоне, были обнаружены в дорсальной области субталамического ядра.

Полученные результаты создают основу для дальнейшего исследования связи выделенных паттернов активности с тяжестью проявления клинических симптомов при паркинсонизме.

Литература:

1. Bergman, H., T. Wichmann, B. Karmon, and M. R. DeLong 1994 The Primate Subthalamic Nucleus. II. Neuronal Activity in the MPTP Model of Parkinsonism. *Journal of Neurophysiology* 72(2): 507–520.
2. Hutchison, W. D., R. J. Allan, H. Opitz, et al. 1998 Neurophysiological Identification of the Subthalamic Nucleus in Surgery for Parkinson's Disease. *Annals of Neurology* 44(4): 622–628.
3. Steigerwald, F., M. Potter, J. Herzog, et al. 2008 Neuronal Activity of the Human Subthalamic Nucleus in the Parkinsonian and Nonparkinsonian State. *Journal of Neurophysiology* 100(5): 2515–2524.
4. Legendy CR, Salzman M. Bursts and recurrences of bursts in the spike trains of spontaneously active striate cortex neurons. *J Neurophysiol* 53: 926–939, 1985.

АКТИВНОСТЬ МОЗГА ЧЕЛОВКА ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННЫХ И АВТОМАТИЗИРОВАННЫХ ПРОИЗВОЛЬНЫХ ДВИЖЕНИЙ: фМРТ исследование.

**Седов А.С.¹, Филюшкина В.И.¹, Девятьяров Д.А.¹, Попов В.А.¹,
Семенова Ю.Н.¹, Ушаков В.Л.², Величковский Б.М.²**
AlexeyS.Sedov@gmail.com

¹*ФГУБН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской Академии Наук*

²*НИЦ «Курчатовский институт»*

Введение

Как известно, двигательная система мозга животных и человека позволяет выполнять некоторые движения автоматически. Автоматические движения выполняются без участия произвольного внимания, направленного на детали выполнения этих движений [1]. Автоматизм достигается путем многократных повторений однотипных движений, выполняемых с низкой точностью. После обучения, тем не менее, даже некоторые сложные задачи могут быть выполнены автоматически [2]. Считается, что в достижение автоматизма вносит вклад несколько областей мозга, в первую очередь ядерные структуры базальных ганглиев. Показано, что при автоматизации движения большая часть моторных нейронных сетей начинает работать более эффективно [2,3].

В последние годы появляется все больше работ, посвященных изучению механизмов автоматизированного (habitual) и целенаправленного (goal-directed) поведения человека. Предполагается, что осознанные и неосознанные движения опосредованы независимыми нейронными сетями, проходящими через различные зоны стриатума [4]. Таким образом, двигательный акт может быть результатом работы двух различных, пространственно разделенных на уровне базальных ганглиев, функциональных систем, имеющих общий выход для обеспечения движений на уровне нижележащих моторных структур. При этом остается неизученным ряд принципиальных вопросов, в том числе локализация точки конвергенции этих путей, степень их перекрытия, нейронные механизмы, лежащие в основе двигательного контроля.

Методы

В фМРТ исследовании приняли участие 20 добровольцев-правшей (11 мужчин и 9 женщин), средний возраст которых составлял 22 ± 3 года. Перед началом исследования все участники были проинформированы об условиях противопоказаний для МРТ исследования, дали письменное подтверждение об отсутствии таковых и согласие на участие в исследовании. Также с каждым испытуемым был проведен инструктаж по технике выполнения заданий.

Сканирование проводилось на магнитно-резонансном томографе SIEMENS Magnetom Verio с напряженностью магнитного поля 3 Тесла, оснащённом 32-х канальной градиентной катушкой. Анатомические данные были получены с помощью стандартной трехмерной T1 последовательности со следующими параметрами: 176 срезов, TR=1470 мс, TE=1,76 мс и размерами вокселя 1x1x1 мм. Функциональные данные регистрировались с помощью эхо-планарной последовательности T2 EPI со следующими параметрами: 42 среза, размер вокселя 1,5x1,5x2,6 см. Временные параметры импульсных последовательностей: время повторения TR= 2000 мс, время эхо TE= 44 мс.

Картирование ключевых звеньев системы моторного контроля методом фМРТ осуществлялось с применением специально разработанной парадигмы исследования целенаправленных (goal-directed) и автоматизированных (habitual) движений. Разработанная парадигма имела блоковый дизайн: 7 чередующихся периодов покоя и активности длительностью по 30 секунд каждый. В период активности испытуемому предъявлялись звуковые стимулы в виде повторяющихся щелчков. В режиме исследования привычной (habitual) двигательной деятельности испытуемому было дано задание сжимать ведущую (правую) руку в кулак после каждого щелчка, следующего с интервалом 0,75 с. В режиме исследования целенаправленных (goal-directed) движений испытуемому предъявлялось задание сжимать ведущую руку в кулак с опережением каждого звукового стимула, следующего с интервалом 1,5 с.

Анализ анатомических и функциональных МРТ данных осуществлялся в программном пакете SPM12, находящемся в свободном доступе (<http://www.fil.ion.ucl.ac.uk/spm/software/spm12/>), разработанном для среды Matlab (MathWorks.).

Результаты и обсуждение

В результате анализа статистических параметрических карт мозга здоровых испытуемых были обнаружены различия как в размерах, так и в локализации активных зон мозга при выполнении этих двух типов движений (рис 1). Отличия активности мозга человека при выполнении целенаправленных (goal-directed) и привычных (habitual) движений заключались как в количестве и объёме активированных кластеров, а также и в различии их локализации. В режиме habitual наблюдалась активность нескольких кластеров, локализованных в ключевых звеньях системы моторного контроля – сенсомоторных отделах коры, таламусе и мозжечке. Выявленные нами зоны являются частью сенсомоторной петли, которая представляет собой консолидированную систему, поскольку для выполнения автоматизированных движений не требуется ни формирования сложной двигательной программы, ни системы управления с обратными связями в различных ассоциативных зонах коры [3]. Такие движения после обучения и формирования привычки, реализуются быстрее и эргономичнее [2,4].

В отличие от автоматизированных движений, реализация целенаправленного движения вызывала активацию большого количества небольших по размеру кластеров, распределенных как в левом (контралатеральном), так и в правом полушарии. Активность моторной коры сместилась от сенсомоторных отделов (M1, SMC) к дополнительной моторной области (SMA и pre-SMA), представленной в обоих полушариях, которая участвует в подготовке к реализации движения [5] и управлении произвольными действиями [6].

Наряду с моторными зонами, наблюдалась активность нескольких кластеров в теменной и лобной доле правого полушария. Активность подкорковых ядер, наряду с таламусом, была локализована в передних и задних отделах скорлупы и в переднем хвостатом ядре контралатерального полушария, а также в скорлупе ипсилатерального правого полушария. Таким образом целенаправленное движение осуществляется под контролем как сенсомоторной, так и ассоциативной петли, в которую вовлечены обширные зоны ассоциативной коры, имеющие тесные морфологические связи с передними отделами стриатума [7]. Активность лобной коры при выполнении осознанных движений определяется одной из ее основных функций - создание программы действий и контроль ее выполнения, необходимые для осуществления целенаправленного действия [8].

Интересным фактом было наличие билатеральной активности мозжечка при целенаправленных движениях.

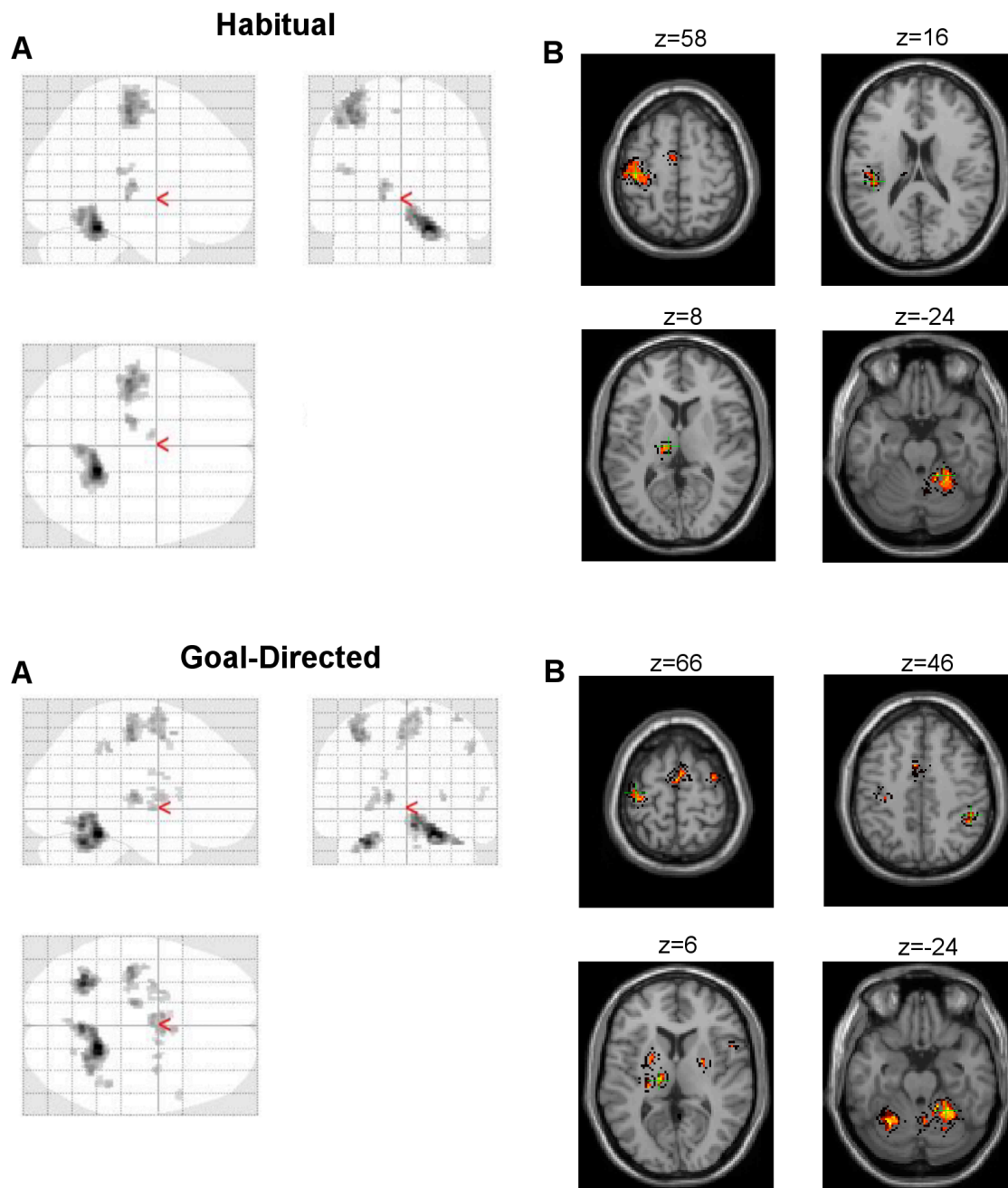


Рисунок 1. Статистические параметрические карты мозга здоровых испытуемых при реализации целенаправленных (goal-directed) и автоматизированных (habitual) движений.

При этом активность ипсилатерального мозжечка была представлена проекциями IV, V и VI дольку, а контралатерального мозжечка – VI долькой. В недавних анатомических исследованиях было показано, что мозжечок имеет, наряду с моторной корой, множество связей с немоторными зонами, в том числе с префронтальной и задней теменной корой [9]. Исследования функциональной топографии мозжечка показали, что IV и V долики мозжечка имеют связи с сенсомоторной корой и участвуют в моторной функции, при этом VI доляка мозжечка, имея связи с ассоциативной корой,

участвует в когнитивных функциях [9]. Полученные нами результаты подтверждают полифункциональность мозжечка и участие его, наряду с сенсомоторными функциями, в когнитивных аспектах деятельности человека.

ЛИТЕРАТУРА

- 1) Бернштейн Н. Очерки по физиологии движения и физиологии активности. М.: Медицина, 1966. 349 с.
- 2) Wu T., Kansaku K., Hallett M. How self-initiated memorized movements become automatic: a functional MRI study. *J. Neurophysiol.* 2004. 91(4): 1690-1698
- 3) McNamee, D., Liljeholm, M., Zika, O., O'Doherty, J.P., 2015. Characterizing the Associative Content of Brain Structures Involved in Habitual and Goal-Directed Actions in Humans: A Multivariate fMRI Study. *Journal of Neuroscience* 35, 3764–3771.
- 4) Redgrave, P., Rodriguez, M., Smith, Y., Rodriguez-Oroz, M.C., Lehericy, S., Bergman, H., Agid, Y., DeLong, M.R., Obeso, J.A., 2010. Goal-directed and habitual control in the basal ganglia: implications for Parkinson's disease. *Nature Reviews Neuroscience* 11, 760–772.
- 5) Cunnington, R., Windischberger, C., Deecke, L., Moser, E., 2003. The preparation and readiness for voluntary movement: a high-field event-related fMRI study of the Bereitschafts-BOLD response. *NeuroImage* 20, 404–412
- 6) Nachev, P., Wydell, H., O'Neill, K., Husain, M., Kennard, C., 2007. The role of the pre-supplementary motor area in the control of action. *NeuroImage* 36, T155–T163
- 7) Jahanshahi, M., Obeso, I., Rothwell, J.C., Obeso, J.A., 2015. A fronto–striato–subthalamic–pallidal network for goal-directed and habitual inhibition. *Nature Reviews Neuroscience* 16, 719–732.
- 8) O'Doherty JP. Multiple Systems for the Motivational Control of Behavior and Associated Neural Substrates in Humans. *Curr Top Behav Neurosci.* 2016;27:291-312.
- 9) Stoodley, C.J., Valera, E.M., Schmahmann, J.D., 2012. Functional topography of the cerebellum for motor and cognitive tasks: An fMRI study. *NeuroImage* 59, 1560–1570.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКИ НЕЙРОННЫХ ОСЦИЛЛЯЦИЙ РЕТИКУЛЯРНОГО ЯДРА ТАЛАМУСА ЧЕЛОВЕКА.

Семенова Ю.Н., Медведник Р.С, Седов А.С.

Semenova-online@mail.ru,

ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

Введение

Изучение колебательных процессов является одной из актуальных проблем современной биологии и смежных с ней нейронаук. Согласно литературным данным, осцилляторная активность нейронов лежит в основе кортико-таламо-кортикальной интеграции и участвует не только в механизмах регулирования состояний сна и бодрствования, но и в механизмах облегчения передачи значимой информации при обеспечении широкого спектра когнитивных и моторных функций, таких как произвольное внимание, память и организация целенаправленного поведения [1-5]. В свете этих данных встает задача количественной оценки осцилляторных процессов, зарегистрированных в импульсной активности таламических структур.

Методы

Для количественной оценки ритмической импульсной активности нейронов использовался метод, основанный на автокорреляционном анализе [6]. Он включал в себя следующие этапы: 1) построение автокорреляционной гистограммы импульсной активности (АКГ), 2) сглаживание АКГ с использованием Гауссовского фильтра, 3) удаление центрального пика АКГ, 4) построение спектра мощности полученной АКГ и 5) расчет индекса осцилляций (Рис. 1). Индекс осцилляций рассчитывался как отношение мощности максимального пика спектра в заданном частотном диапазоне к мощности шума.

С применением данной методики были проанализированы ритмические формы импульсной активности нейронов ретикулярного ядра таламуса человека (Rt). Спонтанная активность нейронов была зарегистрирована экстраклеточно с применением вольфрамовых микроэлектродов в ходе проведения стереотаксических нейрохирургических операций у больных спастической кривошеей на базе Института нейрохирургии им. Н.Н. Бурденко РАН. В процессе операции проводилось микроэлектродное исследование для функциональной идентификации подкорковых структур, расположенных вдоль траектории микроэлектрода, что позволило исследовать изменения частотных характеристик нейронной активности в ответ на предъявление моторных и когнитивных тестов.

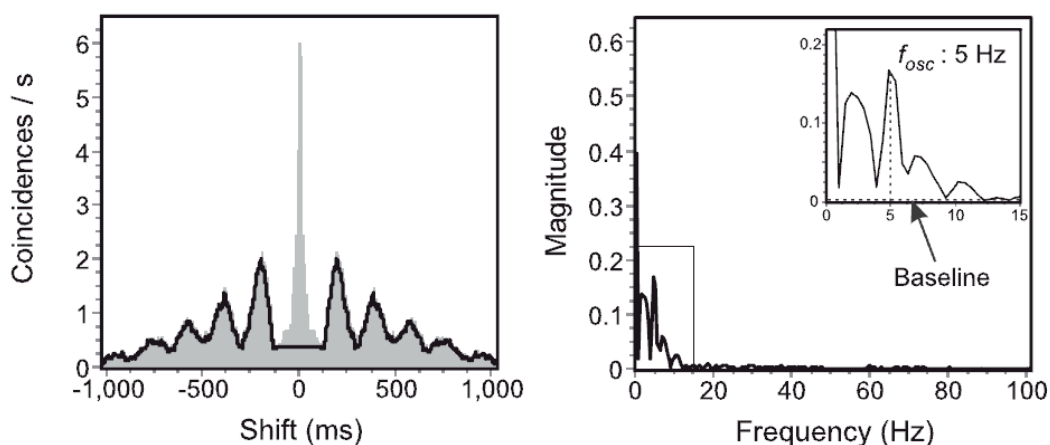


Рис 1. Методика количественной оценки осцилляций. Слева - оригинальная АКГ (серый цвет) и сглаженная АКГ с удаленным центральным пиком (черная линия), по оси X – время, мс; по оси Y – число межимпульсных интервалов на бин. Справа - спектр АКГ, по оси X – частота, Гц; по оси Y – удельная мощность спектра.

Результаты и обсуждение

В рамках данной работы метод количественной оценки осцилляций был применен для исследования динамики ритмических форм активности ретикулярного ядра таламуса в частотных диапазонах 0.5-3 Гц и 3-6 Гц, характерных для спонтанной активности ретикулярного ядра больных спастической кривошеей.

Построение зависимости индекса осцилляций во время теста (по оси Y) от индекса осцилляций, предшествующего выполнению задания (по оси X) позволило наглядно отразить популяционную картину изменения ритмической нейронной активности в ответ на функциональное воздействие (Рис. 2). Нейронные реакции появления и стабилизации ритмической активности лежат выше биссектрисы, которая графически отображает неизменный уровень осцилляций, реакции снижения тенденции нейрона к ритмичности расположены ниже биссектрисы.

Выполнение когнитивных тестов сопровождалось стабилизацией ритмической активности с увеличением значения индекса осцилляций во всех выделенных диапазонах. Моторные тесты без вовлечения мышц шеи вызывали усиление ритма в диапазоне 3-6 Гц, в то время как движения с вовлеченными в патологию шейных мышц вызывали появление или стабилизацию ритмических компонент преимущественно на частотах 0.5-3 Гц. Учитывая симптоматику данного заболевания в виде периодических произвольных подергиваний головы в этом же низкочастотном диапазоне, можно предположить, что осцилляторная импульсная активность в данной частотной области может служить отражением проявления патологии.

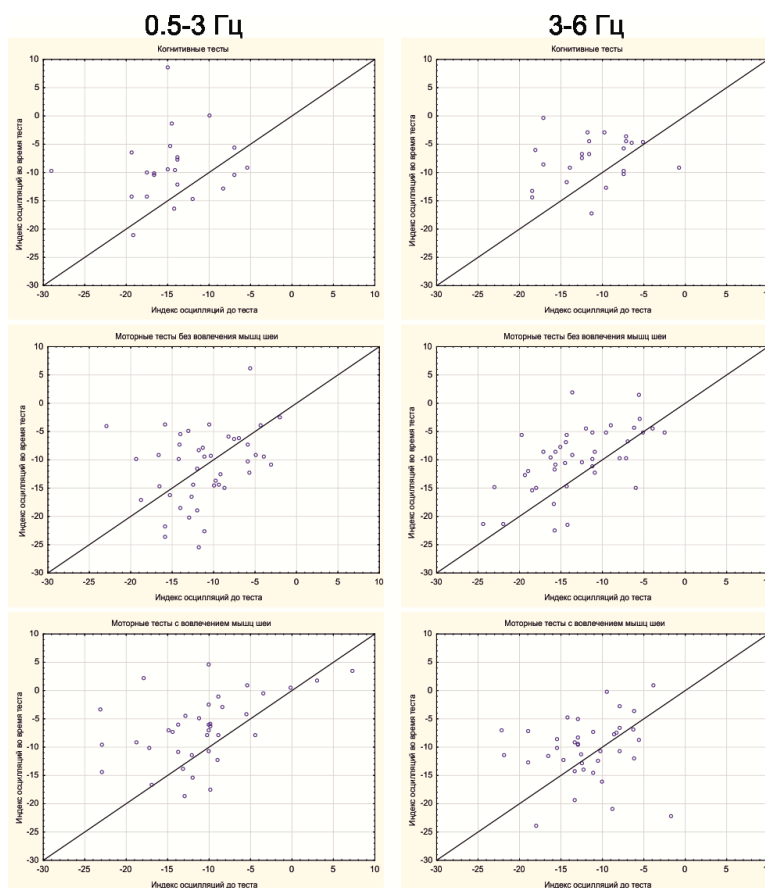


Рис 2. Изменение ритмической активности нейронов ретикулярного ядра в ответ на выполнение когнитивных (А) и моторных тестов с вовлечением (Б) и без вовлечения мышц шеи (В) в 0.5-3 Гц (слева) и 3-6 Гц (справа) частотных диапазонах. По оси X - индекс осцилляции до выполнения функционального теста, по оси Y - индекс осцилляции во время выполнения функционального теста.

В целом, результаты настоящей работы свидетельствуют об эффективности и перспективности применения предложенного метода вычисления индекса осцилляций для исследования динамики ритмической активности таламуса человека. На экспериментальном материале записей импульсной активности ретикулярного ядра обосновано его использование для количественной оценки нейронных реакций. Полученные результаты подтверждают ранее полученные данные [5,7-8] и углубляют понимание роли осцилляторных процессов в организации целенаправленной деятельности.

ЛИТЕРАТУРА

- 10) Ливанов М.Н.: Пространственная организация головного мозга. //М., Наука. 1972.
- 11) Абарбанель Г., Рабинович М., Сельверстон А., Баженов М., Хуэрта Р., Сущик М., Рубчинский Л.: Синхронизация в нейронных ансамблях. //Успехи физических наук. 1996, 166:363-390.
- 12) Steriade M. Corticothalamic resonance, states of vigilance and mentation. // Neuroscience. 2000. V. 101. P. 243.
- 13) Buzsaki G., Rhythms of the Brain, Oxford Univ. Press, New York, 2006.

- 14) Седов А.С., Медведник Р.С., Раева С.Н. Значение локальной синхронизации и осцилляторной активности нейронов таламуса в целенаправленной деятельности человека // Физиология человека. 2014. Т. 40. № 1. С. 5.
- 15) Muresan, R. C., Jurjut O. F., Moca V. V., Singer W., Nikolic D. The Oscillation Score: An Efficient Method for Estimating Oscillation Strength in Neuronal Activity // Journal of Neurophysiology. 2008. 99(3). pp 1333–1353.
- 16) Седов А.С., Медведник Р.С., Раева С.Н. Нейронные механизмы произвольного и непроизвольного движения в парафасцикулярном (СМ-Pf) комплексе таламуса у больных спастической кривошеей // Рос. физиол. журн. им. И.М. Сеченова. 2010. Т. 95. № 5. С. 498.
- 17) Раева С.Н. Роль парафасцикулярного комплекса (СМ-Pf) таламуса человека в нейронных механизмах произвольного внимания // Рос. физиол. журн. им. И.М. Сеченова, 2005, Т. 91 С.225.

ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ ПРИ СИСТЕМНОМ АНАЛИЗЕ РАДИОРЕЗИСТЕНТНОСТИ ОРГАНИЗМА ЖИВОТНЫХ И ЧЕЛОВЕКА. ЧЕРНОБЫЛЬСКИЙ АСПЕКТ

Шарыгин В.Л., Пулатова М.К.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН
sharygin@chph.ras.ru*

С возникновением ядерной энергетики перед учеными встала проблема экологической радиационной безопасности. Это во многом определило направление фундаментальных исследований в биофизике, радиобиологии, молекулярной генетике, оказало значительное влияние на расшифровку природы и поиск критериев радиочувствительности организма. Системный междисциплинарный подход помог выйти на магистральные пути развития науки о действии экстремальных экофакторов на биологические объекты, связанные с ролью молекулярно-генетических результатов. Были предприняты работы по изучению мишеней радиационного поражения, анализу механизмов повреждений синтеза ДНК, РНК и белков, оценке характера репарационных процессов, влияние дозы и вида облучения на частоту мутирования отдельных генов. В связи с этими опытами перед научным сообществом встают вопросы о возможности коррекции молекулярно-генетических повреждений методами, адекватными тем задачам, которые поставлены.

Эти мысли и идеи заложены в стратегию проектов нашего ЭПР-исследования фундаментальных проблем радиорезистентности и развитие

представлений о начальных физико-химических процессах, индуцируемых излучением в организме, а также возможных биодозиметрических подходах к анализу дозовых нагрузок и рисков облучения. Чернобыльская техногенная катастрофа 1986 г. сыграла роковую роль в эскалации уровня нарушений, аномалий и патологий в организме человека из-за целого комплекса неблагоприятных факторов, среди которых основным является радиационный стресс. Стала очевидной необходимость поиска и использования молекулярно-клеточных индикаторов радиационного поражения для открытия простого, но достаточно точного аналитического подхода к определению степени лучевого повреждения организма. В настоящее время Евросоюз организовал Программу «RENEB» с участием коллективов ученых из 16 стран для развития исследований по созданию автоматизированных тест-систем для ретроспективной биодозиметрии. Сегодня уже абсолютно ясно, что «прогресс в науке зависит от новых методик, новых открытий и новых идей, и, вероятно, именно в таком порядке» (Сидни Бреннер, лауреат Нобелевской премии 2002 г. по физиологии и медицине). Следование этим принципам и составило стратегию ЭПР-исследования фундаментальных проблем радиорезистентности и возможностей биодозиметрических методов оценки дозы и рисков облучения. В связи с 30-летием последствий Чернобыля, целью проекта является анализ накопленных фактов и изучение динамического ответа важнейших систем жизнеобеспечения и установление комплекса биомаркёров для оценки дозовых нагрузок и рисков облучения.

Основная идея нашего проекта заключается в одновременном параллельном изучении на целостном организме с помощью метода ЭПР метаболических реакций *in situ*, связанных с энергетическими, детоксикационными и биосинтетическими процессами, которые осуществляются с участием парамагнитных металлокомплексов и свободных радикалов. Совместный ЭПР- и цитогенетический анализ позволил выявить ранние и промежуточные этапы пострадиационных изменений в биохимическом статусе тканей и органов, связанных с дисбалансом пулов дезоксирибонуклеотидов (dNTP), формированием мутационных повреждений и негативных последствий облучения. Результаты междисциплинарного подхода способствовали уточнению и развитию методических возможностей тест-систем для ретроспективной биодозиметрии и выяснению роли мутационного процесса в возникновении стохастических радиационноиндуцированных изменений, приводящих в ряде случаев к пролиферативным заболеваниям и опухолевому росту.

Модели формирования молекулярно-клеточного радиационного поражения в системе кроветворения

С помощью комплекса взаимодополняющих методов оценивали системный ответ ферментных систем защиты на уровне целого организма по динамике радиационно-индуцированных молекулярно-генетических повреждений в тканях и органах при действии различных доз γ -радиации. *Биосинтетические реакции* систем макромолекулярного синтеза оценивали с

помощью радиоизотопных методов по временным и дозовозависимым пострадиационным изменениям интенсивности биосинтезов ДНК, РНК и белков. ЭПР-анализ механизмов и динамики каталитической активности рибонуклеотидредуктазы позволил судить о пострадиационных изменениях синтеза dNTP в активно пролиферирующих тканях системы кроветворения (костный мозг, селезёнка, тимус, печень). Контролировали показатели, определяющие детоксицирующие, актиокислительные, антипротеолитические свойства крови, антирадикальную активность плазмы, изменения содержания эстрадиола и тестостерона в плазме, изменения пулов Fe^{3+} -трансферрина (Fe^{3+} -ТФ) и Cu^{2+} -церулоплазмينا (Cu^{2+} -ЦП) в крови, а также уровней адреналина и метгемоглобина. Наиболее высокочувствительными и информативными, позволяющими охарактеризовать индивидуальную радиочувствительность организма, служили показатели изменения пулов плазменных белков Fe^{3+} -ТФ и Cu^{2+} -ЦП. Биохимическими методами определяли клеточную активность супероксиддисмутазы (СОД) и глутатионредуктазы, антиокислительную активность крови, уровень внеклеточной низкомолекулярной фракции ДНК в плазме ($v_{нДНК}$), ингибиторную активность α_2 -макроглобулина в крови мышей и собак.

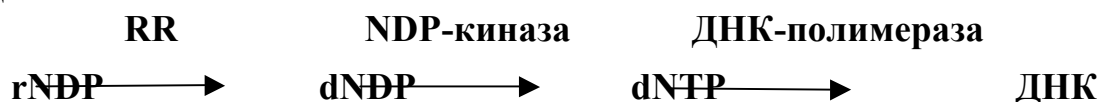
Использование междисциплинарного подхода нацелено на рассмотрение системного организменного ответа, связанного с нарушением баланса внутриклеточных синтезов ДНК, РНК, белков, dNTP, повышающих вероятность возникновения генных и структурных мутаций в условиях общего γ -облучения. Однако, не менее важно было оценивать процессы репарации ДНК и их роль в поддержании целостности генома, обеспечение адекватной клеточной стабильности и выживаемости.

Установлено фундаментальное явление возникновения SOS-ответа клеток жизненно важных органов на воздействие ДНК-повреждающих факторов (радиации, канцерогенов, радиосенсибилизаторов) и показано, что SOS-ответ включает раннюю активацию систем синтеза dNTP, длительность которой не более 1 часа после воздействия агента на организм. Максимальная активация синтеза dNTP в тканях в течение первого часа после облучения животного сопровождалось мощным повышением интенсивности синтезов РНК, ДНК и белков в радиочувствительных активно пролиферирующих клетках кроветворных органов.

Увеличение числа транскрипционных факторов во время SOS-ответа приводит к активации трансляции и накоплению пула RR, что обеспечивает повышенный синтез dNTP. Резкая активация биосинтеза РНК, и активности RR свидетельствует об интегральном повышении мощности систем синтезов dNDP, РНК, ДНК и всего белоксинтезирующего аппарата. Основным стимулом для SOS- активации синтеза dNTP в условиях радиационного воздействия является необходимость репарации увеличенного объема радиационно-индуцированных повреждений ДНК.

Особый интерес представляют вопросы ЭПР-анализа механизмов участия фермента RR в SOS-ответе и динамика его каталитической

активности при действии на организм ионизирующих излучений (ИИ) разной мощности дозы. Фермент RR контролирует скорость-лимитирующую стадию в синтезе ДНК: синтез 2'-дезоксирибонуклеозид-5'-дифосфатов (dNDP), катализируя замещение ОН-группы в положении 2'-рибозного остатка на атом водорода и образуя 2'-дезоксипроизводные. Метаболический путь включения рибонуклеозид-5'-дифосфатов (rNDP) в молекулу ДНК представлен:



Синтез dNTP строго контролируется именно ферментом RR, поскольку NDP-киназа не лимитирует скорость этой реакции. На этапе, катализируемом RR, обеспечивается сбалансированное поступление четырех типов dNTP для репликации и репарации ДНК, от величины пулов которых и их соотношения зависят как точность копирования, так и скорость синтеза ДНК. В частности, в условиях дисбаланса синтеза предшественников (dNTP) нарушается структурная стабильность макромолекул ДНК, образуются метаболические бреши в цепях ДНК и возрастает «нагрузка» на ферментные системы репарации. Роль RR, как регулятора «качества синтеза» ДНК, продемонстрирована во многих экспериментах *in vitro* на активно пролиферирующих клеточных культурах. Однако, именно в систематических исследованиях в условиях целостного организма получена возможность судить о результативности подхода, позволяющего контролировать вполне определённые и важные молекулярно-клеточные процессы.

На сегодняшний день установлена зависимость репарационных **SOS**-ответов от исходного состояния организма, его индивидуальной радиочувствительности. В опытах, когда до облучения животным вводили радиопротекторы или антиоксиданты и, тем самым, повышали радиорезистентность и выживаемость, было обнаружено индуцированное этими соединениями значительное пролонгированное усиление RR-активности в тканях системы кроветворения. В биологическом смысле это, несомненно, способствует ранней эффективной репарации повреждений ДНК и свидетельствует об активации защитных систем организма, прежде всего энергетической, репродуктивной и кроветворной. Таким образом, в опытах на собаках подтвердилась продуктивная идея по использованию SOS-адаптивного механизма для эффективного замедления накопления дефектов репликативного и репаративного синтеза ДНК. Это обеспечивает повышение общей неспецифической резистентности организма за счет мощной длительной индукции синтеза dNTP для защиты от повреждений от радиационно-окислительного стресса.

Установлено, что уровень исходной радиочувствительности и динамика радиационно-индуцированных процессов в организме могут быть адекватно верифицированы данными ЭПР-спектроскопии. Количественная оценка и динамика найденных нами ЭПР-биомаркёров позволяла судить о

степени радиационного поражения и эффективности защитного действия перспективных радиопротекторов. Убедительные исследования подтвердили, что радиопротекторы индралин и индометофен защищают синтез АТФ и гликогена в органах животных, ослабляют ингибирующие эффекты облучения, повышают активность RNR и обеспечивают индукцию синтеза dNTP в радиочувствительных органах. Тем самым, активируется синтез ДНК, РНК и белков в раннем пострадиационном периоде. Удалось доказать, что именно эти эффекты определяют высокую выживаемость животных, облучённых в смертельных дозах, и являются наиболее важными стадиями в протекторном механизме действия изученных противолучевых средств.

В ответе клеточных систем на облучение за SOS-активацией синтезов РНК и dNTP следовала стадия подавления RR-активности и синтезов РНК, ДНК и белков. В период от 3–24 ч синтезы dNTP и ДНК в селезенке облученных мышей были подавлены на 40% и 80–85% от контроля, соответственно. Последствия ингибирования и возникновения ошибок транскрипции и трансляции, дефектный репликативный синтез и неполноценная репарация ДНК при действии γ -радиации на организм проходят на фоне и с участием нарушенного соотношения (дисбаланс) пулов четырех типов dNTP. Комплекс этих факторов определяет функциональную роль метаболических изменений, приводящих к появлению дефектов в молекуле ДНК и увеличению выхода спонтанных мутаций. Более глубокое подавление синтеза ДНК по сравнению с уменьшением RR-активности обусловлено сигмоидальной зависимостью между этими показателями, поэтому даже незначительное изменение концентрации dNTP или их дисбаланс вызывают глубокое подавление синтеза и репарации ДНК. Опыты свидетельствуют, что разрывы, обнаруживаемые вслед за облучением в ДНК клеток млекопитающих, уже через 1 час полностью исчезают (репарируются). И, тем не менее, через 3 часа регистрируется новая волна разрывов в делящихся клетках при резком угнетении репликативного синтеза. Следует подчеркнуть, что в рамках адаптивного SOS-каскада взаимосвязанных реакций уменьшение RR-активности может быть связано с подавлением синтеза белков на 85% в органах облученных животных. Регуляция активности RR осуществляется посредством *de novo* синтеза или дегградации субъединицы B2, время жизни которой всего 3 ч. Поэтому оказывается, что в условиях подавленного синтеза белков пул B2, а значит и пул фермента RR не восстанавливаются, что и приводит к ингибированию синтеза ДНК.

Вторая волна активации синтеза dNTP, ДНК и белков связана с развитием компенсаторно-восстановительных реакций клеточных систем органов, направленных на репарацию клеточных структур. Интенсивность этих реакций растет линейно с дозой облучения, (вплоть до летальной), при которой ее значение настолько велико, что возникает риск срыва реакций и скоростей «качества» синтеза ДНК, РНК и белков из-за истощения биосинтетического и биоэнергетического потенциалов клеток. Именно

поэтому нами была обоснована возможность использовать для анализа механизмов защитного действия радиопротекторов, их способность предотвращать переход компенсаторно-восстановительных реакций в гиперформу, как это имеет место у животных при облучении в летальной дозе.

Показано, что индукторами синтеза dNTP могут быть вещества, являющиеся бета-блокаторами адреналиновых рецепторов, а также вещества, обладающие эстрогеноподобным действием. Было обнаружено также, что вещества, известные как антиоксиданты, могут вызывать индукцию синтезов дезоксирибонуклеотидов и определённую их динамику.

Рациональное научное понимание возможностей ЭПР-технологий позволило обосновать дозы препаратов и установить режимы их введения для получения оптимальной защиты по тесту выживаемости животных и по характеру развития восстановительных процессов в крови и органах. Предложена *схема радиозащиты при остром облучении*, в которой на I этапе используется модификатор радиорезистентности индометофен, повышающий на протяжении нескольких часов общую неспецифическую резистентность в группе животных. На II этапе используется радиопротектор экстренного действия, адреномиметик индралин или стимулятор гемопоеза и длительной индукции синтеза dNTP интерлейкин-1. Важно отметить, что противолучевой эффект достигался введением половинной радиозащитной дозы препарата, что, несомненно, уменьшало токсические эффекты и накопление продуктов деградации ДНК в условиях острого облучения.

ЭПР-анализ ранних фенотипических радиогенных повреждений

Анализ ЭПР-результатов наших опытов с использованием различных доз (от 0,25 до 16 Гр) и временные изменения клеточных SOS-реакций, индуцированных облучением, способны в принципе объяснить, что возрастание частоты генных мутаций и мутаций хромосом в определенной степени связаны с дисбалансом нуклеотидов. Существенным подтверждением роли RR в фенотипических мутациях по причинам, связанным с дисбалансом нуклеотидов, является возникновение механизмов взаимодействия между активностью этого ключевого фермента репарации и соответствующими им изменениями пулов активных плазменных белков Fe³⁺-трансферрина (Fe³⁺-ТФ) и Cu²⁺-церулоплазмина (Cu²⁺-ЦП). По сути, дисбалансная концепция мутагенеза позволила по-новому объяснить стохастический характер возникновения фенотипических мутаций, хромосомной нестабильности и метаболическую природу мутагенного действия ионизирующих излучений и других экопатогенных факторов.

Этап разработки научной концепции продолжается, но следует пытаться ее перенести в проект параллельной испытательной ЭПР-технологии для оценки индивидуальных фенотипических эффектов. Что касается установления механизмов формирования радиационного мутагенеза, то в настоящее время распространено мнение, что радиационный стресс-индуцированный мутагенез, известный как SOS-репарация, может

являться адаптивным механизмом антистрессовой реакции, а не просто «сбоем» в работе восстановительных систем. Не лишено смысла и предположение, что подобные механизмы имеют место и находятся под жестким контролем эволюционного отбора, направленного против дестабилизации генома.

В костном мозге, селезенке, тимусе синтез dNTP и ДНК зависит от колебания содержания железа в клетках, так как субъединица M2 рибонуклеотидредуктазы (Fe^{3+} -RR) содержит два иона железа. Обеспечение клеток ионами Fe^{3+} осуществляет железотранспортный белок плазмы крови Fe^{3+} -трансферрин (Fe^{3+} -ТФ). Механизм переноса ионов включает стадию образования комплекса Fe^{3+} -ТФ с его рецептором. Блокада рецепторов приводит к подавлению синтеза dNTP и ДНК. Другой важнейший многофункциональный белок плазмы Cu^{2+} -церулоплазмин (Cu^{2+} -ЦП) окисляет ионы Fe^{2+} до Fe^{3+} и, благодаря этой ферроксидазной активности, способствует включению ионов железа в апотрансферрин. Кроме того, этот транспортный белок обеспечивает клетки ионами Cu^+ . К тому же, Cu^{2+} -ЦП, обладая аминоксидазной активностью, регулирует концентрацию биогенных аминов, а также является основным антиоксидантом крови, благодаря его супероксиддисмутазной и пероксидазной активностям.

Временные фазные изменения пулов Fe^{3+} -ТФ в крови облученных собак однотипны при всех дозах облучения (0,25–16,0 Гр). Речь идет об установлении фактов типично адаптационных, «имеющих отношение к сохранению целостности клеточной организации, предотвращению сбоев и обеспечению контроля за возможными повреждениями» [Евгений Кунин, 2014]. Во время развития этих адаптивных и «неслучайных» восстановительных реакций максимальные значения пула Fe^{3+} -ТФ были зарегистрированы на вторые и шестые сутки. Последующие повышения пула Fe^{3+} -ТФ, зарегистрированные с 10-х по 15-е, с 20-х по 27-е и с 45-х по 60-е сутки, были менее интенсивными и растянутыми во времени.

Соответствующая динамика и фазовая зависимость изменений были выявлены и для пула Cu^{2+} -ЦП, супероксиддисмутазной активности, антипротеолитической активности α_2 – макроглобулина, содержания метНб. Реакцию организма собак на разные дозы облучения оценивали по величине прироста пула Fe^{3+} -ТФ на вторые (или на шестые) сутки от его минимального значения, которое регистрировали через 9 ч после облучения, т.е. $\Delta I = I_{\text{макс}} - I_{\text{мин}}$. Было обнаружено, что величина ΔI линейно росла с увеличением дозы вплоть до летальной. При дозах, превышающих летальную, дальнейшего увеличения ΔI не наблюдали. Мы объясняем это реализацией защитного потенциала организма в сочетании с параллельными фенотипическими генетическими изменениями. Когда «гиперответ» переводит организм в состояние предельного «биохимического напряжения», возникает срыв взаимодействующих внутриклеточных процессов. Это сопровождается истощением энергетических, синтетических, нейрогуморальных и иммунных резервов, что собственно и увеличивает риск «срыва» восстановительных реакций и гибель животного. Для оценки

методом ЭПР неспецифической компоненты резистентности у собак (исходное состояние) мы выбрали отношение $(\text{Fe}^{3+}\text{-ТФ/МетНб})_{\text{исх}}$ в крови, которое учитывает динамику синтеза и убыли функционального гемоглобина в периферической крови. Для практически здоровых собак величины этого показателя были в пределах 0,9–1,6. Для собак в «активированном» состоянии (например, из-за стресса или приёма лекарств) значение $(\text{Fe}^{3+}\text{-ТФ/МетНб})_{\text{исх}}$ было больше, а в «угнетенном» состоянии – меньше указанных значений. У этих собак была обнаружена повышенная радиочувствительность и неадекватная дозе облучения интенсивность организменной адаптивной реакции. В этом случае, повышение пула $\text{Fe}^{3+}\text{-ТФ}$ не отвечало линейной зависимости доза/эффект и не предотвращало сбоя устойчивости к повреждающему действию γ -облучения.

При пролонгированном облучении в малых дозах (0.25 и 0.5 Гр), повышение пулов $\text{Fe}^{3+}\text{-ТФ}$ и $\text{Cu}^{2+}\text{-ЦП}$, адреналина и гемоглобина, активности СОД и глутатионпероксидазы, активности α_2 -макроглобулина в крови собак регистрировали только в течение первых 10 суток. Затем, пул $\text{Fe}^{3+}\text{-ТФ}$ уменьшался, и к 90-м суткам составлял 50% от исходного значения. Эти наблюдения говорят о высокой чувствительности биомаркёров и о колебательном характере угнетения и восстановления процессов клеточного обновления кроветворной ткани. Анализ динамики величин этих показателей свидетельствует об индивидуальной радиорезистентности и колебательном характере биохимической адаптации к пролонгированному радиационному фону. Одновременно установлено, что биомаркёры заметно связаны с дозой облучения. Накопление полученной дозы приводит, в частности, к уменьшению пула $\text{Fe}^{3+}\text{-ТФ}$, что отражается на процессах гемопоэза и эритропоэза и, в конечном счёте, на пролиферативной активности клеток.

Таким образом, в пострадиационных индивидуальных изменениях пулов $\text{Fe}^{3+}\text{-ТФ}$ в крови собак можно выделить следующие стадии: 1) SOS-повышение пула, результатом которого является активация синтеза dNTP; 2) последующее, в течение первых суток, уменьшение пула, приводящее к подавлению железозависимых в том числе и митохондриальных энергетических процессов, и синтеза dNTP; 3) возникающие в дальнейшем фазовые повышения пулов $\text{Fe}^{3+}\text{-ТФ}$, определяют интенсивность и сроки развития компенсаторно-восстановительных реакций, которые связаны с активацией в пострадиационном периоде железозависимых синтезов dNTP, ДНК и белков.

За счёт выраженного ингибирующего эффекта RR и снижения синтеза предшественников ДНК (dNDP), в течение первых суток после облучения, усиливается первичное радиационно-индуцированное поражение — критическое для развития и дальнейших повреждений ДНК. Вторая волна активации синтезов связана с развитием компенсаторно-восстановительных реакций клеточных систем органов и тканей, направленных на репарацию клеточных структур и метаболических реакций. Важно отметить, что установлена зависимость этих репарационных SOS-ответов от исходного состояния организма и его индивидуальной радиочувствительности.

ЭПР-биодозиметрия в оценке степени радиационного поражения организма детей

Экспериментальные модели радиационного поражения в системе кроветворения при острых и протяженных облучениях с различной мощностью дозы позволили систематизировать уникальный аналитический материал последствий Чернобыльской катастрофы у ликвидаторов аварии и у населения, проживающего на радиационнозагрязненных территориях.

Совместно с Детским научно-практическим центром противорадиационной защиты с 1988 года проводится комплексная программа и мониторинг разновозрастных когорт детского населения из регионов радионуклидного загрязнения и/или родившихся в семьях участников ликвидации последствий аварии на Чернобыльской АЭС.

Влияние малых доз радиации на состояние детского организма наиболее детально было изучено на основе мониторинга разновозрастных когорт детского населения, проживающих на загрязненных радионуклидами территориях, или пострадавших от аварии на ЧАЭС в результате тератогенного влияния на плод. Комплекс биомаркёров радиочувствительности позволил оценить пороговые и дозовые эффекты, выявить детерминанты адаптивных молекулярных реакций облученного организма детей в критические периоды их роста. Диспансерные наблюдения детей из регионов радионуклидного загрязнения указали на увеличение риска суммарных дисгеномных эффектов: возникновение дезадаптации детского организма, изменение иммунного статуса и снижение устойчивости к повреждающим экофакторам, формирование многочисленных «митохондриальных болезней», высокий уровень готовности клеток к апоптозу и ускорению старения.

В параллельно проводимых цитогенетических исследованиях было установлено увеличение частоты спонтанных аббераций хромосом и подтверждено, что мишенью радиационного поражения является хромосомная ДНК, а возможный мутагенный эффект связан с изменением соотношений концентрации отдельных нуклеотидов.

Обследование облучённых детей и ликвидаторов аварии убеждает в том, что под воздействием различных экопатогенных факторов, включая, безусловно, радиационный, в организме происходит активация мутагенеза. Длительное хроническое ИИ низкой интенсивности в малых дозах увеличивает риск развития молекулярно-геномных повреждений. В результате недостаточно эффективного репарационного синтеза, прежде всего в мтДНК, и возникают: состояние дезадаптации, увеличение чувствительности детского организма к последующему действию экопатогенных факторов, активация мутагенеза и возможное формирование радиационно-индуцированных заболеваний. Отметим, что мутационное возникновение злокачественного перерождения клеток и иные последствия активации онкогенных мутаций окончательно не доказано, но к такому

результату может приводить влияние на организм, связанное не с дозой излучения, а ещё и с комплексом нерадиационных факторов. Предполагается, что при невысоком уровне повреждений ДНК непостоянство (нестабильность) генома и индивидуальная чувствительность организма осуществляют весь спектр и диапазон метаболических изменений в повреждённых клетках, связанный с модификацией генной экспрессии, обуславливающей как потенциально обратимые изменения, так и развитие эопатологии.

Установлена адаптивная реакция организма к изменившемуся фону, заключающаяся на начальном этапе в повышении уровня Fe^{3+} -трансферрина и Cu^{2+} -церулоплазмина в крови и плазме, функционально обеспечивающих как энергетические реакции, так и контроль за скоростью-лимитирующей стадией в синтезе ДНК – синтез дезоксирибонуклеотидов (dNTP) в кроветворных органах, катализируемый железосодержащей RNR.

У детей, проживающих до настоящего времени в регионах с более высоким уровнем загрязнения радионуклидами, *установлено* снижение интенсивности сигналов ЭПР Fe^{3+} -трансферрина и Cu^{2+} -церулоплазмина в крови и плазме. Это свидетельствует о снижении включения ионов железа в апотрансферрин, ухудшении антиоксидантных свойств крови, подавлении синтеза dNTP из-за снижения активности RNR – ключевого фермента в цепи репликативного и репаративного синтеза ДНК. Выявлено параллельное увеличение частоты спонтанных аббераций хромосом, показана возможность радиационной индукции нестабильности генома, активации мутагенеза в соматических клетках, что приводит к увеличению риска «митохондриальных болезней» и «запрограммированному» старению организма.

Краткий обзор эффектов и обсуждение закономерностей, обнаруженных в радиобиологических экспериментах, подтверждают, что в тканях и органах главной мишенью радиационного поражения служит система биосинтеза макромолекул ДНК, РНК и белков. Сложные взаимоотношения между центральными регулирующими системами (иммунная, эндокринная, репродуктивная и нервная) и субклеточными энзиматическими системами (антиоксидантная и ДНК-репарирующая) могут нарушаться и увеличивать радиационно-индуцированную нестабильность генома, повышать эндогенный мутагенный фон и перестраивать функциональное метаболическое состояние клеток, заметно изменяя их восприимчивость к стресс-фактору.

По-видимому, у части обследуемых нами детей, потомков облучённых ликвидаторов, проживающих в загрязнённых радионуклидами территориях, включаются дополнительные механизмы защиты. Речь идёт об изменении уровня экспрессии генов без изменения первичной последовательности ДНК. Эпигенетическая трансформация, не затрагивающая непосредственно сам геном, определяется вероятностным характером функционирования

молекулярных сигнальных структур, взаимодействующих с ДНК, РНК и белками. Это направление исследований необходимо для понимания адаптационных возможностей организма в экстремальных условиях и разработок превентивной медицины, направленных на защиту и обеспечение безопасности и здоровья человека.

Частоты разнообразных мутаций действительно могут сильно различаться в разных генах и в различных условиях среды обитания человека. Современный эпигенетический подход допускает даже существование механизма изменения уровня экспрессии генов без изменения первичной последовательности нуклеотидов в ДНК. Доказано, что обнаруженные эпигенетические механизмы могут реально обезвреживать мутировавшие гены в течение жизни фенотипа и во многом зависят от условий окружающей среды. Именно *уникальное непостоянство генома* существует во благо обеспечения глобальной жизнеспособности организма и его эволюции. Сохранение *эволюционного резерва клеток* в условиях разнообразных земных генотоксических стимулов, в том числе ионизирующих излучений, обеспечивает вероятностный характер совершенства природы и выживания живых форм. Многие из вопросов остаются открытыми и не доказанными наверняка.

Прошедшее 30-летие с момента катастрофы на ЧАЭС обусловило: накопление мирового опыта в фундаментальных исследованиях и, в том числе фактов, полученных методом ЭПР-спектроскопии; сделать интересные выводы относительно биодозиметрии с помощью ЭПР-биомаркёров, позволяющих судить о радиочувствительности / радиорезистентности организма человека. Очевидно, что пулы Fe^{3+} -ТФ и Cu^{2+} -ЦП в периферической крови могут быть использованы как высокочувствительные маркеры изменения резистентности организма. Эти белки плазмы крови контролируют гемопоэз и эритропоэз, железозависимую скорость-лимитирующую стадию в синтезе и репарации ДНК (синтез dNDP), синтез АТФ, железо- и медьсодержащих белков.

Подводя итог, можно сказать, что фермент RR активно участвует в клеточном *SOS*-ответе системы *de novo* синтеза dNTP и взаимодействует непосредственно в реакциях систем репликации и репарации ДНК, синтеза РНК и белков на действие γ -радиации. В настоящее время экспериментально подтверждено, что дисбаланс скоростей синтеза ДНК и белка, как и дисбаланс нуклеотидов, усугубляют ошибки репликации и репарации ДНК. Установлено, что именно последствиями дисбаланса пулов нуклеотидов являются факты возрастания частоты генных мутаций и мутаций хромосом в результате действия экопатогенных факторов. В условиях повышенной нестабильности генома, характеризующейся возрастанием частоты спонтанных мутаций в соматических клетках, возможно также возникновение отдалённых эффектов ионизирующих излучений в последующих поколениях облучённых клеток и организмов.

ВЗАИМОСВЯЗЬ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ПАРАМЕТРОВ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИХ БИОДЕСТРУКЦИЮ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МИКРОСКОПИЧЕСКОГО ГРИБА *ASPERGILLUS NIGER*

Калинина И. Г., Гумаргалиева К. З., Казарин В.В., Семенов С.А.

Установлена корреляция адгезионных характеристик микроскопического гриба *Asp. niger* и интенсивности его роста на различных полимерных материалах. Получены аналитические модели, связывающие эти характеристики и позволяющие оценить грибостойкость материалов по результатам экспериментального определения адгезии спор *Asp. niger*.

Стойкость полимерных материалов к воздействию микроскопических грибов (грибостойкость) определяется путем лабораторных испытаний, предусматривающих инкубирование зараженных спорами грибов образцов в течение 28...86 суток [1, 2]. Грибостойкость оценивается, как правило, по интенсивности роста грибов на образцах. Чаще всего, ее характеристикой служит величина балла (**М, балл**) условной бальной шкалы, соответствующей определяемым визуально признакам роста грибов. В отдельных случаях используют, получаемую инструментальными методами, например гравиметрическим, максимальную, достигаемую в эксперименте, величину сухой удельной биомассы микроорганизма на материале (далее – удельная биомасса, **м., мг/см²**) [3, 4]. Необходимым условием роста грибов является предшествующая адгезия к материалу спор этих микроорганизмов. Проведенными ранее исследованиями [5] установлено, что формирование такого адгезионного взаимодействия происходит в течение времени не превышающего 36 часов, а кинетика подчиняется экспоненциальному уравнению. Основными количественными характеристиками адгезионного процесса являются максимальная, достигаемая в эксперименте величина, так называемого, числа адгезии (число адгезии (γ) - отношение количества спор грибов, оставшихся на образце после воздействия силы отрыва к числу спор, первоначально находившихся на поверхности, выраженное в процентах) и константа скорости (**к, ч⁻¹**) достижения числом адгезии величины γ_0 (далее - константа скорости формирования адгезионных сил). Результаты проведенных исследований позволяют предположить, что адгезионное взаимодействие во многом определяет интенсивность дальнейшего роста грибов на материалах, а значит, позволяет прогнозировать процесс микробиологического роста, т.е. может служить индикатором грибостойкости. Работа посвящена определению характера связи между количественными параметрами процессов адгезии и роста спор микроскопического гриба на поверхности полимерных материалов. В таблице приведены экспериментально полученные нами ранее характеристики адгезии спор *Aspergillus niger* (штамм ВКМ F-2039) и роста гриба на полимерных материалах [4, 5].

Таблица. Количественные характеристики адгезии спор и роста колонии микроскопического гриба *Aspergillus niger* на полимерных материалах.

Материал	Адгезия м.о.		Рост м.о.	
	γ_* , %	k , ч ⁻¹	M , балл	m_* , мг/см ²
Полиэтилен	57,5	0,12	0	0,00027
Эпоксидная смола	65,7	0,19	1	0,00051
Полиметилметакрилат	74,8	0,43	2	0,0009
Ацетилцеллюлоза	83,0	0,26	4	0,0035
Целлофан	93,1	0,63	5	0,0102

Обработку приведенных данных проводили при помощи программы STATISTICA 6.1. Для оценки связи между указанными характеристиками проведен корреляционный анализ с использованием непараметрических критериев, что обусловлено малым количеством наблюдений, отсутствием информации о законе распределения и наличием порядковой переменной (M , балл). Анализ адгезионных и кинетических данных показал существование практически прямой связи максимального числа адгезии γ_* с характеристиками роста грибов M и m_* , так как коэффициенты ранговой корреляции Спирмена между этими величинами равны 1. Константа скорости формирования адгезионных сил k также достаточно сильно коррелирует с характеристиками M и m_* , о чем свидетельствуют коэффициенты Спирмена этих пар величин, составляющие 0,9.

Наличие такой тесной связи рассматриваемых характеристик позволяет прогнозировать рост грибов (т.е. грибостойкость материала) по экспериментально полученным значениям γ_* или k , используя математические модели, отражающие парные зависимости соответствующих переменных.

Представленные в таблице характеристики интенсивности роста грибов M охватывают весь возможный диапазон значений для материалов (изделий) техники - от 0 до 5 баллов [1]. Можно предположить, что области применения создаваемых моделей будут также охватывать все значения соответствующих характеристик большинства полимерных материалов, а в случае выхода из обозначенного в таблице диапазона, характер установленных зависимостей не будет существенно меняться.

На рисунках 1 и 2 представлены модели, отражающие зависимости m_* от характеристик адгезии, полученные методом наименьших квадратов, с использованием уравнения экспоненциального роста, наиболее подходящего для аппроксимации экспериментальных данных.

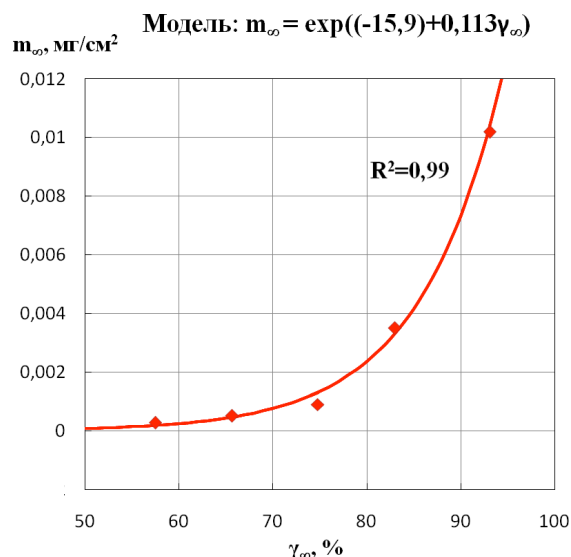


Рис. 1. Зависимость предсказанных и экспериментальных значений удельной биомассы m_{∞} микроскопического гриба *Aspergillus niger* для полимерных материалов от максимального числа адгезии γ_{∞} .

Полученные значения коэффициентов детерминации R^2 и размеры остатков (разниц между предсказанными и экспериментальными значениями) свидетельствуют о том, что модель $m_{\infty}(\gamma_{\infty})$ (рис. 1) точнее, чем модель $m_{\infty}(k)$ (рис. 2) описывает экспериментальные данные и, следовательно, может иметь большее практическое значение, тем более, что задача экспериментального определения максимального числа адгезии γ_{∞} , менее трудоёмка, чем получение величины константы скорости формирования адгезионных сил k .

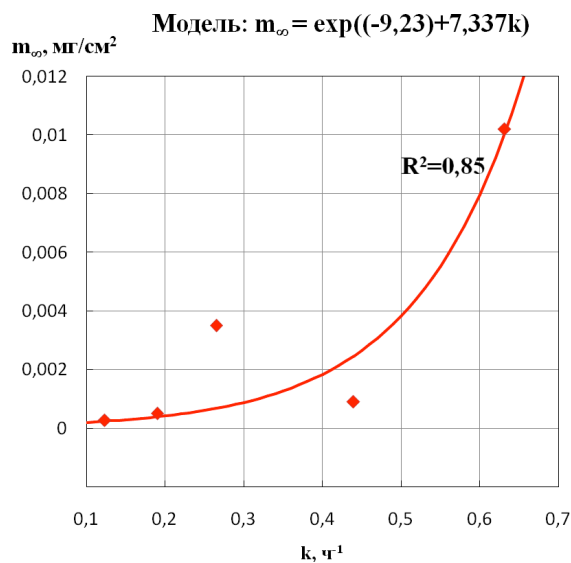


Рис. 2. Зависимость предсказанных и экспериментальных значений удельной биомассы m_{∞} микроскопического гриба *Aspergillus niger* от эффективной константы скорости адгезии (k) его спор к полимерным материалам.

В связи с недостаточным количеством экспериментальных данных для моделирования связи порядковой переменной **М** с характеристиками адгезии, была введена бинарная переменная, принимающая значение 0 при $M \leq 3$ или 1 при $M > 3$. Зависимость бинарной переменной от одного или нескольких предикторов можно оценить при помощи модели логистической регрессии, которая выражается уравнением или графиком непрерывной функции со значениями на отрезке [0,1] и применяется для предсказания вероятности возникновения некоторого события. В данном случае, этим событием является то, что введенная переменная примет значение 1, при этом интенсивность роста грибов **М** на материале превысит 3 балла.

Располагаемые экспериментальные данные позволяют построить модель логистической регрессии только с одной независимой переменной (рис.3), отвечающую требуемым критериям значимости и правдоподобия.

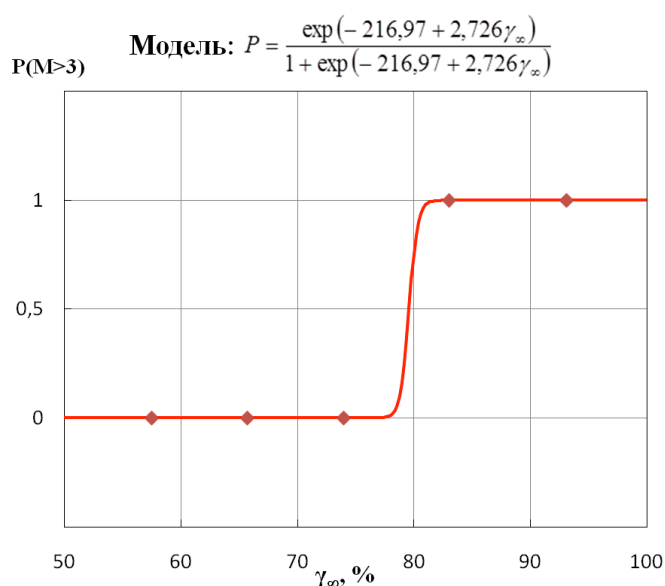


Рис. 3. Зависимость экспериментальных данных и предсказанной вероятности превышения грибостойкости полимерных материалов балла 3 от максимального числа адгезии γ_{∞} .

Такая модель наиболее пригодна для оценки грибостойкости материалов, так как в настоящее время интенсивность роста грибов, соответствующая баллу 3 установлена Государственными стандартами, как максимально допустимая [1]. Если рост грибов не превышает этот балл, то материал считают грибостойким. В свете представленного подхода к экспресс – оценке грибостойкости полимерных материалов, следующие полимеры: полиэтилен, эпоксидная смола и полиметилметакрилат являются грибостойкими материалами, в то время как ацетилцеллюлоза и целлофан - не грибостойки.

ВЫВОДЫ

Показано, что способность спор грибов к адгезионному взаимодействию с полимерными поверхностями в значительной степени определяет

интенсивность дальнейшего роста этих микроорганизмов. Установлена корреляция характеристик адгезии спор и интенсивности роста грибов на полимерных материалах. Получены аналитические модели, связывающие эти характеристики и позволяющие оценить грибостойкость материалов на основании экспериментального определения адгезии к ним спор грибов. Предложенный подход может быть использован для разработки ускоренных, в том числе и количественных, методов оценки стойкости материалов к воздействию микроскопических грибов.

Литература

1. ГОСТ 9.048-89. ЕСЗКС. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов.
2. ГОСТ 9.049-91. ЕСЗКС. Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов.
3. Кряжев Д. Б., Смирнов В. Ф. //Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2013. № 2 (1). С. 118.
4. Семенов С. А., Гумаргалиева К. З., Заиков Г. Е. // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. №2. С. 12.
5. Gumargalieva K. Z., Sevenov S. A., Kalinina I. G., Zaikov G. E., Zimina L. A., Artsis M.I. Bio-damages to materials-adhesion of microorganisms on material surfaces. // Rubber, Fibres, Plastics, international. 2011. V. 6 . №2. P. 114.

КОЛОРИРОВАНИЕ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ПИГМЕНТНОЙ ПЕЧАТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЯ

И.Д. Капаева, О.А. Берснева*, Е.В. Солина*, В.Б. Иванов***

**ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН*

***ФГБОУ ВО Московский государственный университет дизайна и технологий,
ivb@chph.ras.ru*

Введение

Интерес к СВЧ-излучению в настоящее время определяется широкими возможностями использования для интенсификации самых разных процессов, а также экономическими преимуществами, обусловленными повышением производительности оборудования и энергосбережением. Практическая реализация внедрения СВЧ, включая и использование в бытовых приборах, обеспечивается наличием доступных и относительно недорогих устройств и аппаратов.

Задача энергосбережения является одной из ключевых проблем текстильной промышленности, что служит основным стимулом исследования особенностей и преимуществ СВЧ-обработки на стадиях

предварительной подготовки, крашения и заключительной отделки текстильных материалов. Преимущества СВЧ при печати наиболее детально рассмотрено на примере процессов с использованием активных красителей. Показано, что этот технологический подход позволит повысить содержание красителя на ткани и интенсивность окраски при сохранении высокой устойчивости к физико-химическим воздействиям. Актуальным поэтому является анализ особенностей колорирования текстильных материалов методом пигментной печати с использованием СВЧ-излучения.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали печатные составы на основе полиуретановой загустки Tubicoat PU 80 (СНТ/Bezema, Швейцария) и органических пигментов (Irgalite Super Yellow SBA (Clariant Co, США), Printofix Blau H-RM (Clariant Co, Швейцария) и Print Green 6 FB (Индия). Содержание пигмента в составе варьировалось от 0.5 до 1 мас.%. Смешение компонентов осуществляли с помощью ультразвукового диспергатора МЭФ 374/3 (МЭЛФИЗ, Россия) в течение 1-1.5 мин.

Печатание на хлопчатобумажной ткани (бязь, арт. 262, поверхностная плотность 120 г/м²) осуществляли трафаретным методом с использованием сетчатых шаблонов.

Фиксацию печатной краски на материале осуществляли двумя способами:

- (1) стандартным, посредством нагревания при 100 °С в течение 1-5 мин;
- (2) в СВЧ-установке марки SAMSUNG MW71ER с частотой 2450 МГц при мощности 100 или 600 Вт в течение 3-180 с.

При печати пигментами наиболее критичными показателями являются устойчивость к стирке и трению, поэтому именно они выбраны в качестве основных при оценке качества материала, получаемого по новой технологии.

Устойчивость к стирке определяли по ГОСТ 9733.4 (метод № 4), дистиллированной воде - по ГОСТ 9733.5, сухому трению – по ГОСТ 9733.27.

Измерения цветиметрических характеристик в режиме 45°/0°, угол наблюдения 10°, источник света D65, осуществляли с помощью спектрофотометра ColorFlex (Hunter Lab, США).

Результаты и их обсуждение

Под действием повышенных температур используемая загустка, представляющая собой дисперсию полиуретана в воде в присутствии стабилизирующих добавок, быстро «высыхает» и на поверхности материала образуется окрашенная пленка, устойчивость которой зависит от условий и времени обработки материала (табл. 1). При использовании СВ-излучения большой мощности (600 Вт) высокая устойчивость окраски достигается уже через несколько секунд и достигает предельного значения через 15-20 с.

Таблица 1. Устойчивость окраски к стирке (баллы) при термической или СВЧ-фиксации печатного состава на основе желтого пигмента Irgalite Super Yellow SBA.

Термическое воздействие при 100 °С					
Время обработки, с	60	120	180	300	
Устойчивость окраски	2/3/3	2/3/3	3/4/4	3/4/4	
СВЧ-воздействие мощностью 600 Вт					
Время обработки, с	3	10	15	20	30
Устойчивость окраски	3/4/4	3/4/4	4/4/5	4/4-5/5	4/4-5/5

При термической обработке удовлетворительной устойчивости удается достигнуть лишь через 3 минуты, причем дальнейший прогрев не приводит к улучшениям.

Таблица 2. Устойчивость окраски к физико-химическим воздействиям при пигментной печати синим (Printofix Blau), зеленым (Print green 6 FB) или желтым (Irgalite Super Yellow SBA) пигментом с использованием СВЧ-излучения мощностью 100 Вт.

Пигмент	Время обработки, с	Физико-химическое воздействие		
		Стирка № 4	Дист. вода	Сухое трение
Printofix Blau H-RM	15	2/4-5/3	4/4-5/4-5	-/3
	20	3/4-5/4	4-5/5/5	-/4
	30	4/4-5/5	5/5/5	-/4
Print Green 6 FB	15	3/4/3	4-5/4-5/4	-/3
	20	3/4/4	5/5/5	-/4
	30	4/4/5	5/5/5	-/4
Irgalite Super Yellow SBA.	15	3/4/4	4-5/5/5	-/3
	20	4/4-5/5	5/5/5	-/4-5
	30	4/5/5	5/5/5	-/4-5

Недостатком материала, получающегося при действии СВЧ-излучения большой мощности (600 Вт), является образование вздутий на его поверхности. Это связано, по-видимому, с быстрым сильным разогревом загустки, приводящим к ее вспениванию. Данный негативный фактор легко устраняется при использовании СВЧ-излучения меньшей мощности (табл. 2). Существенно, что и в этом случае высокая устойчивость достигается очень

быстро, через 20-30 с. При фиксации печатного состава в этом режиме обработки СВЧ-излучением обеспечивается также высокая устойчивость к трению (табл. 2).

Таблица 3. Цветометрические характеристики материалов, напечатанных синим или зеленым пигментом, после фиксации с использованием СВЧ-излучения мощностью 100 Вт.

Пигмент	Время обработки, с	Цветометрические характеристики		
		L*	a*	b*
Printofix Blau H-RM	15	52.79	-1.47	-34.86
	20	52.92	-1.65	-35.19
	30	52.32	-1.65	-34.51
Print Green 6 FB	15	61.59	-46.54	3.42
	20	60.91	-46.93	3.50
	30	62.25	-45.80	3.23

Окрашенные с использованием СВЧ-излучения образцы имеют характерные для соответствующих пигментов цветометрические характеристики (табл. 3). Увеличение времени обработки, вызывающее повышение устойчивости окраски (табл. 2) не приводит к изменению цветометрических характеристик, что свидетельствует об отсутствии влияния СВЧ-излучения на пигменты.

Заключение

СВЧ-обработка позволяет обеспечить высокую устойчивость окраски к физико-химическим воздействиям (дистиллированной воде, стирке, «поту» и трению). Окрашенные ткани характеризуются повышенными физико-механическими показателями и интенсивностью окраски.

Основным преимуществом нового технологического подхода с использованием СВЧ-излучения является резкое, более чем на порядок, снижение времени процесса по сравнению обычным термическим нагревом, и, следовательно, повышение производительности и снижение энергетических затрат при печати.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НОВЫХ ГИДРОКСИТЕТРААРИЛАМИДАЗОЛОВ В РАСТВОРАХ И ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ

Мардалейшвили И. Р., Любимов А.В.
Кольцова Л.С., Шиенок А.И., Зайченко Н.Л.

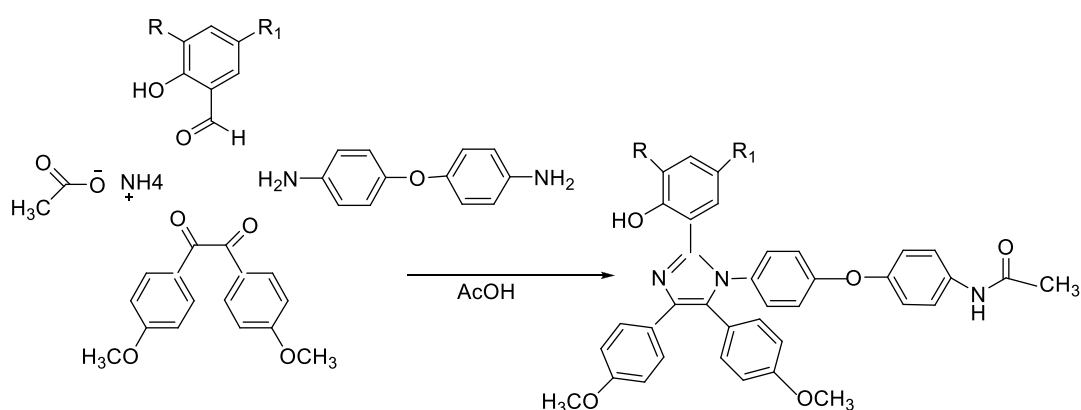
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва

Целью настоящей работы является синтез и исследование молекул, обеспечивающих множественную люминесценцию. На базе молекул с множественной люминесценцией в дальнейшем планируется создание материалов, обеспечивающих переключение люминесценции в зависимости от длины волны возбуждения и (или) систем, являющихся источником белого света.

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства новых гидрокситетрафенилимидазолов с различными заместителями в фенольном кольце в кристаллическом состоянии, в растворителях - CH_2Cl_2 , ACN , этаноле и полимерных пленках полиметилметакрилата (ПММА), поливинилбутираля (ПВБ) и этилцеллюлозы.

Синтез имидазолов проводили в уксусной кислоте и присутствие ацетата аммония по схеме 1. Очистку полученных имидазолов вели на колонке с силикагелем, используя в качестве элюента систему хлороформ : ацетон = 5:1. Структура соединений подтверждена спектрами ПМР, масс-спектрами.

Схема 1.



R	R1
1 H	H
2 OMe	H
3 H	NO ₂
4 OMe	NO ₂

Введение заместителя Оме в о-положение к ОН-группе в фенольном кольце гидрокситетрафенилимидазола 2 не сказывается существенно на спектрах поглощения. Наличие нитрогруппы в фенольном кольце в пара-положении к ОН группе в соединении 3 и 4 приводит к смещению длинноволновой границы спектра поглощения до 450-500 нм. Кроме того, в спиртовых средах для соединений 3 и 4 появляется широкая полоса с максимумом 412 и 450 нм, соответственно (рис.1).

Соединение 1 в метиленхлориде характеризуется синей люминесценцией с максимумом полосы эмиссии 472 нм и максимумом полосы возбуждения около 330 нм. В растворах 1 в АСN и спиртовой среде

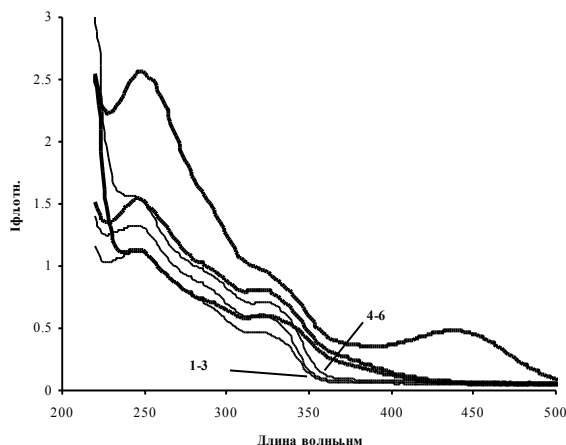


Рис.1 Спектры поглощения соединений 1 (1-3) и 4 (4-6) в метиленхлориде, этаноле и ацетонитриле.

полоса смещается в короткую область (456 и 456 нм) и ее интенсивность немного слабее. Введение заместителя -Оме существенно не меняет люминесцентных свойств соединения 2.

Присутствие нитрогруппы в пара - положении к ОН фенольного кольца в 3 приводит к появлению множественной люминесценции, при этом значительно (более чем на порядок) снижается интенсивность люминесценции по сравнению с 1. В растворах 3 в CH_2Cl_2 в широком диапазоне длин волн возбуждения наблюдаются перекрывающиеся полосы эмиссии с преобладанием коротковолновой люминесценции 400-425. В АСN и спиртовых средах наблюдаемые полосы эмиссии сравнимы по интенсивности. При изменении длины волны возбуждения в растворе 3 в этаноле можно регистрировать полосы с макс 395, 495 и 550 нм. Близкие по положению полосы эмиссии 400 нм, 490 нм, 550 нм, обусловленные возбуждением светом с $\lambda = 305$ нм, 400 нм и 490 нм, наблюдаются в спиртовом растворе 4 (рис.2). Таким образом, спиртовые растворы 3 и 4 являются системами с переключаемой люминесценцией.

В кристаллических порошках 1 и 2 независимо от длины волны возбуждения регистрируется одна полоса люминесценция 450 и 458 нм, соответственно. В случае соединения 3 наблюдается широкая полоса с максимум при 528 нм и перегибом в области 450-470 нм, в то время как для 4 при коротковолновом возбуждении (до 400 нм) основной полосой является полоса с максимум 464 нм с перегибом на длинноволновом крае полосы, при более длинноволновом возбуждении (> 400 нм) наблюдается

люминесценцию с максимумом 550 нм. Хотя наличие группы -ОМе в соединении 2 не меняло характера люминесценции в сравнении с 1, совместное присутствие -ОМе и нитрогруппы меняет соотношение полос люминесценции, наблюдаемых в 3 и 4.

В полимерных матрицах, как и в растворах, существенных различий в характере люминесценции 3 и 4 не наблюдается – регистрируется лишь небольшое смещение полосы эмиссии. В пленках ПММА/ПВБ с имидазолом 3 наблюдается длинноволновая люминесценция с максимумом 512 нм /530 нм, фиксируемая во всем исследуемом диапазоне возбуждения. Совместное присутствие нитро- и Оме группы в 4 приводит к смещению полосы люминесценции в красную область – до 540 нм /540 нм.

В то время как для соединений 3 и 4 в ПММА и ПВБ характерна одна полоса

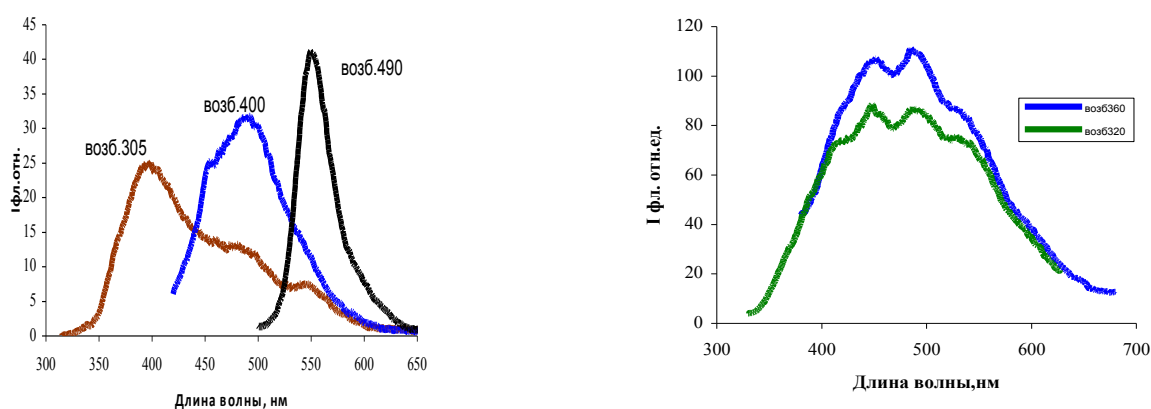


Рис.2 Спектры эмиссии люминесценции соединения 4 в этаноле при возбуждении светом с длиной волны $\lambda = 305$ нм, 400 нм и 490 нм.

Рис.3 Спектры эмиссии люминесценции соединения 4, в пленке этилцеллюлозы с добавкой соединения 4, толщина пленки 50 мкм, концентрация добавки - 0.5%

эмиссии с максимумом 510 - 540нм, в этилцеллюлозе - полимере с большим содержанием гидроксильных групп - сохраняется коротковолновая полоса эмиссии с максимумом около 400 нм, характерная для растворов. При возбуждении УФ - светом регистрируется широкий спектр испускания люминесценции с перекрыванием полностью всей области видимого света от 400 до 700 нм, обусловленный наличием полос эмиссии от нескольких люминесцирующих форм (рис.3). При возбуждении такой пленки УФ - светом наблюдается свечение белым светом. Приборная оценка белизны свечения свидетельствует о небольшом преобладании в спектре эмиссии голубой составляющей над красной.

Работа по идентификации природы люминесцирующих форм, влияния заместителей и природы полимерной матрицы на люминесценцию исследуемых систем продолжается.

Работа выполняется при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-00959).

ЭФФЕКТЫ АНТИОКСИДАНТОВ *in vivo* И *in vitro* НА МЕТГЕМОГЛОБИНООБРАЗОВАНИЕ В КРОВИ ПАЦИЕНТОВ С БОЛЕЗНЬЮ ПАРКИНСОНА

Г.Т. Рихирева*, К.В. Грякалов*, М.Г. Маклецова**, Т.Н. Федорова**

*ФГБУН Институт химической физики им.Н.Н.Семенова Российской
академии наук grikhireva@bk.ru

**ФГБНУ «Научный центр неврологии»

Болезнь Паркинсона (БП) – одно из наиболее распространенных хронических системных и мультифакторных заболеваний, в патогенезе которого важную роль играет окислительный стресс (ОС) [1-3]. Актуальность поиска эффективных средств, подавляющих прогрессирование нейродегенеративных процессов, не вызывает сомнений. Для пациентов с БП характерно значительное нарушение антиоксидантного статуса организма и снижение его устойчивости к ОС, что связано как с генетической предрасположенностью, так и с дофамин (ДОФА)-индуцированным ОС. К генетическим факторам риска развития БП относятся гены, ответственные за образование АФК и NO [4-6]. В то же время рост АФК и NO связан с индукцией образования метгемоглобина в крови [7]. Для болезни Паркинсона характерно увеличение содержания железа в дофаминергических нейронах субстанции nigra, приводящее к их необратимой гибели. Ионы железа характеризуются высокой редокс-активностью в отношении образования АФК, что значительно усиливает окислительные процессы и способствует агрегации патологического белка БП – альфа-синуклеина [3]. Источники железа в структурах мозга до сих пор не выяснены. Mohovic L. с соавторами в 2013 году [8] высказывают предположение о важной патогенетической роли метгемоглобина в развитии нейродегенеративного процесса. В последнее время в литературе обсуждается вопрос о метгемоглобине как биомаркере и индукторе ОС при различных патологиях [9]. Резкое увеличение содержания метгемоглобина, гемолиз эритроцитов и выход свободного железа вызывает такой индуктор ОС как акролеин, который образуется из продуктов окисления полиаминов и липидов [10]. Акролеин – высоко реакционноспособный альдегид, значительное увеличение содержания которого в определенных структурах мозга показано при всех нейродегенеративных заболеваниях, в том числе и БП [11].

Целью данной работы явилось изучение влияния антиоксидантов на индукцию образования метгемоглобина в эритроцитах крови пациентов с БП как в клинико-биохимических исследованиях, так и в экспериментах *in vitro*.

Материалы и методы

Было обследовано 16 больных с БП, в возрасте 50-73 лет с 3-4 стадией болезни по функциональной шкале Hoehn-Yahr (М/Ж=7/9).. В качестве лечения больные получали базисную леводопа-содержащую терапию (наком,

мадопар) не более 800 мг ДОФА в сутки, а также дополнительно синтетический антиоксидант мексидол (2-этил-6-метил-3-гидроксипиридина сукцинат) [12] по 50 мг 2 раза в сутки (в/м) в течение 14 дней. Контрольную группу составили 12 практически здоровых людей соответствующего возраста. Забор крови осуществляли утром в 1-й день натошак при поступлении и на 14-15-й день пребывания в стационаре.

Определение содержания метгемоглобина в эритроцитах крови проводили с помощью метода ЭПР по интенсивности сигнала с g-фактором в области 6.0 [13]. Спектр ЭПР измеряли при 77 К на радиоспектрометре ER-220 D фирмы Bruker (Германия) с использованием стандартной методики накопления и анализа спектров ЭПР на мини ЭВМ Аспект-2000. Эритроцитарную массу выделяли из крови больных общепринятым методом. После 2-х кратного отмывания физиологическим раствором эритроциты от 3-х больных объединяли (V=30 мл), затем разбавляли физиологическим раствором (1:1) и инкубировали с исследуемыми соединениями по описанной ниже схеме. Для изучения влияния ОС на образование метгемоглобина в модельных опытах *in vitro* был использован индуктор - акролеин [10], а также природный антиоксидант – карнозин (β -аланил-L-гистидин) [14]. Схема эксперимента в модельных опытах *in vitro*: 1 «контроль» - инкубация эритроцитов в течение 1 часа при комнатной температуре; 2 «акролеин» - инкубация эритроцитов с 100 мкМ акролеина в течение 1 час; 3 «акролеин+карнозин» - инкубация эритроцитов с 100 мкМ акролеина (1 час) с последующим добавлением 5 мМ карнозина (1 ч); 4 «карнозин+акролеин» - инкубация эритроцитов с 5 мМ карнозина (1 час) и с последующим добавлением 100 мкМ акролеина (1 час); 5 «карнозин» - инкубация эритроцитов с 5 мМ карнозина (1 час). После окончания инкубации эритроциты замораживали в жидком азоте (77 К) для измерения спектров ЭПР. Содержание метгемоглобина, оцениваемое по ЭПР-сигналу в эритроцитах, выражали в условных единицах на 1 мл эритроцитарной массы (усл. ед./ мл).

Результаты и обсуждение

Содержание метгемоглобина в эритроцитах крови доноров и больных с БП. Исходное содержание метгемоглобина в эритроцитах больных с БП в 5 раз ($p \leq 0,001$) превышало его значение по сравнению с донорами. Образование метгемоглобина может быть связано с развитием ОС с образованием АФК и азота, а также с нарушением обмена дофамин при БП и длительным приемом ДОФА-содержащих препаратов. Известно, что при БП наблюдается значительное нарушение антиоксидантного статуса организма и снижение его устойчивости к окислительному стрессу [3], что связано как с генетической предрасположенностью, так и так и с ДОФА-индуцированным ОС [1].

Влияние мексидола на образование метгемоглобина в эритроцитах крови пациентов с БП. Введение в базовую терапию антиоксидантного препарата мексидола способствовало нормализации содержания метгемоглобина в эритроцитах крови пациентов с БП. Можно полагать, что

механизм защитного действия мексидола в условиях повышенного содержания метгемоглобина при БП связан с его антиоксидантным действием [15, 16]. Мексидол предотвращает активацию индуцибельной iNOS при БП [17], тем самым предотвращает накопление NO, а следовательно повышение содержания метгемоглобина. Другим механизмом защитного действия мексидола является его способность стабилизировать мембранные структуры клеток крови, включая эритроциты [16], что может препятствовать проникновению окислителей внутрь клетки.

Влияние акролеина на содержание метгемоглобина в эритроцитах крови пациентов с БП на фоне базовой терапии с включением мексидола in vitro. В модельных опытах in vitro мы оценили влияние акролеина на образование метгемоглобина в эритроцитах пациентов с БП, а также потенциальную способность антиоксидантов препятствовать росту метгемоглобина в данных экспериментальных условиях. Инкубация эритроцитов больных с БП в течение 1 час с акролеином как на фоне базовой терапии, так и в условиях включения мексидола в схему лечения, индуцировала дальнейший значительный рост содержания метгемоглобина. Увеличение содержания метгемоглобина в 3 раза наблюдалось в обеих группах, что указывает на общность механизмов запуска образования метгемоглобина. Благодаря низкому исходному содержанию метгемоглобина (19 усл.ед./мл) в крови у пациентов, получавших дополнительно к базовой терапии мексидол, индуцированный акролеином метгемоглобин (65 усл.ед./мл) был ниже его уровня в крови больных с БП на фоне базовой терапии (95 усл.ед./мл). Таким образом, комплексная терапия, включающая мексидол, оказывала положительный регулирующий эффект на содержание метгемоглобина, образование которого индуцировалось акролеином.

Влияние карнозина на акролеин-индуцированное образование метгемоглобина в эритроцитах крови пациентов с БП in vitro. В следующей серии экспериментов in vitro было изучено влияние природного антиоксиданта карнозина на индукцию образования метгемоглобина, вызванную акролеином в эритроцитах крови больных с БП, находившихся на базовой терапии. Инкубация эритроцитов больных с БП с 5 мМ карнозина резко снижала (в 5 раз) содержание метгемоглобина до уровня здоровых доноров. Как показано выше инкубация эритроцитов больных с БП с акролеином (100 мкМ) вызывала 3-х кратное увеличение содержания метгемоглобина по сравнению с его исходным уровнем. Как предварительное, так и последующее введение карнозина в инкубационную среду эритроцитов больных с БП с акролеином способствовало снижению содержания метгемоглобина до его исходного уровня.

Таким образом, показана способность карнозина как препятствовать росту метгемоглобина, так и снижать его уровень в условиях индукции ОС акролеином. Учитывая нарушения обмена эндогенного карнозина в организме больных с БП [18], можно полагать, что введение карнозина в комплексную терапию БП позволит восполнить его дефицит в организме,

тем самым предотвратить развитие нейротоксических процессов, обусловленных акролеином.

В экспериментальных и клинических исследованиях показано, что природный антиоксидант карнозин препятствует развитию нейродегенеративных процессов, вызванных акролеином [19, 20]. Введение карнозина в культуру клеток РС-12, дифференцированных по нейрональному типу, предотвращало развитие ОС и рост АФК, а также снижало долю погибших клеток в присутствии акролеина [20]. Механизм защитного антиоксидантного действия карнозина и родственных гистидин-содержащих дипептидов в условиях развития ОС при БП заключается в снижении избыточного образования АФК, активации СОД, в регуляции каскада реакций, запускающих ПОЛ, и др. [14]. Отличительной чертой защитного действия карнозина от многочисленных антиоксидантов является его способность связывать более 80 % акролеина за счет прямого взаимодействия с ним [21]. В опытах *in vitro* и *in vivo* показано, что карнозин способен регулировать не только уровень акролеина, но и содержание акролеин-индуцированных модифицированных белков (включая такие белки как альфа-синуклеин, нейрофеламент-L, амилоид и др.) и их патологический процесс белкового взаимодействия [20, 22]. Все вышеперечисленные эффекты карнозина позволяют предположить высокую эффективность его включения в лечение БП, что было показано в пилотном исследовании [23]. Введение карнозина в комплексную терапию БП приводило к снижению неврологической симптоматики на фоне значительного улучшения антиоксидантного статуса организма [23], а введение мексидола способствовало снижению частоты выявляемых побочных эффектов леводопа-терапии [15].

Очевидно, что высокое содержание метгемоглобина в крови больных с БП является фактором, который оказывает провокационное влияние на развитие ОС в организме больного. Следствием увеличения метгемоглобина является рост АФК, а также модификация молекулы ДОФА за счет ее декарбоксилирования при взаимодействии с метгемоглобином [24]. Учитывая тот факт, что периферический гемоглобин и его модификации могут влиять на содержание железа в мозге больных с БП, можно предполагать участие метгемоглобина в процессах нейродегенерации [25]. Полученные результаты указывают на целесообразность применения антиоксидантов для контроля уровня метгемоглобина в крови пациентов с болезнью Паркинсона.

Литература

1. *Hwang O.* Exp. Neurobiol. 2013, **22**(1), 11-17.
2. *Danielson S.R., Andersen J.K.* (2008) Free Radic. Biol. Med. **44**, 1787-1794.
3. *Jomova K., Vondrakova D., Lawson M., Valko M.* (2010) Mol. Cell Biochem., **345**, 91–104.
4. *Иллариошкин С.Н., Загоровская И.А., Иванова-Смоленская И.А., Маркова Е.Д.* (2002) Неврол. журн., 5, 47–51.

5. Загоровская Т.Б., Иванова-Смоленская И.А., Маркова Е.Д., Иллариошкин С.Н., Брис А. (2001) Неврол. журн., 2001, 4, 13-18.
6. Иллариошкин С.Н., Шадрина М.И., Багыева Г.Х., Загоровская Т.Б., Маркова Е.Д., Карабанов А.В., Полецук В.В., Полевая Е.В., Федорова Н.В., Лимборская С.А., Иванова-Смоленская И.А. (2007) Анналы клинической и экспериментальной неврологии, **1**, 23-31.
7. Реутов В.П., Сорокина Е.Г., Охотин В.Е., Косицын Н.С. (1998) Циклические превращения оксида азота в организме млекопитающих, Наука, М., 156 с.
8. Mohorovic L., Lavezzi A. M., Stifter S., Perry G., Malatestinic D., Micovic V., Materijan E., Haller H., Petrovic O. (2014) Advances in Bioscience and Biotechnology. DOI:10.4236/abb.2014.51003.
9. Hare G.M.T., Tsui A.K.Y., Crawford J. H., Patel R.P. (2013) Redox Biology, **1**(10), 65-69.
10. Ferrali M., Signorini C., Caciotti B., Sugherini L., Ciccoli L., Giachetti D., Comporti M. (1997) FEBS letters, **416**(2), 123-129.
11. Dang T.N., Arseneault M., Murthy V., Ramassamy C. (2010) Curr. Mol. Pharmacol., **3**, 66-78.
12. Воронина Т.А. (2012) Журн. неврол и психиат. им. С.С. Корсакова, **12**, 86-90.
13. Пулатова М.К., Рухирева Г.Т., Куроптева З.В. (1989) Электронный парамагнитный резонанс в молекулярной радиобиологии, Энергоатомиздат, М., 232 с.
14. Болдырев А.А. (2012) Биохимия, **77**(4), 405-420.
15. Федорова Т.Н., Багыева Г.Х., Добротворская И.С., Степанова М.С., Полевая Е.В., Иванова-Смоленская И.А., Иллариошкин С.Н. (2012) Эксп. клин. фармакол., **Е.75**(6), 23-26.
16. Катунина Е. А., Малыхина Н. В., Кузнецов Г. Н., Авакян Е. И., Гусев Л.Н., Воронина Т.А., И. В. Барсков И.В. (2006) Журн неврол и психиат им. С.С. Корсакова, **9**, 22-28.
17. Шульгин А.В. (2012). Журн. неврол и психиат. им. С.С. Корсакова, **2**, 35-39.
18. Licker V., Cote M., Lobrinus J.A., Rodrigo N., Kovari E., Hochstrasser D.F., Turck N., Sanchez J.C., Burkhard P.R. (2012) J. Proteomics, **75**, 4656–4667.
19. Kang J. H. (2008) Bull. Korean Chem. Soc., **29**(9), 1732-1736.
20. Коновалова Е.В., Федорова Т.Н., Маклецова М.Г., Березов Т.Т. (2013). Вопр. биол., мед. и фарм. химии, **6**, 43-48.
21. Carini M., Aldini G., Beretta G., Arlandini E., Facino R.M. (2003) J. Mass Spectrom., **38** (9), 996-1006.
22. Aldini G., Facino R.M., Beretta G., Carini M. (2005) Biofactors, **24**, 77–87.
23. Boldyrev A., Fedorova T., Stepanova M., Dobrotvorskaya I., Kozlova E., Boldanova N., Bagyeva G., Ivanova-Smolenskaya I., Illarioshkin S. (2008). Rejuvenation Res., **11**(4), 821-827.
24. Tate S. S., Orlando J., Meister A. (1972). PNAS, **69**(9), 2505.

Mariani S, Ventriglia M, Simonelli I, Spalletta G, Bucossi S, Siotto M, Assogna F, Melgari JM, Vernieri F, Squitti R. (2013) Front Aging Neurosci., 5(37), 1-7.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЯМР ИНТЕРМЕДИАТОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 2- ГИДРОКСИЭТИЛМЕТАКРИЛАТА (ГЭМА)

С.Н. Холуйская*, Л.Н. Курковская**

**ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН*

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

(Мет)акрилаты с подвижными атомами водорода – важный класс мономеров: химическая модификация функциональных групп дает возможность получать на базе этих соединений уникальные современные материалы такие, как сверхразветвленные, стереогradientные и другие «умные» полимеры, а гидрофильность, нетоксичность и биосовместимость некоторых высокомолекулярных представителей этого класса, например, ПГЭМА, делает их объектом первостепенного значения в медицинском материаловедении. Для получения полигидроксиалкил(мет)акрилатов интенсивно разрабатываются и применяются методы контролируемой радикальной полимеризации. Однако, несмотря на большое число работ, появившихся в этой области за последнее десятилетие применительно к ГЭМА и ГЭА (2-гидроксиэтилакрилат), основные недостатки данных способов полимеризации, а именно - низкая скорость процесса, значительные концентрации металлсодержащих инициаторов, наличие атомов галогена в концевых группах макромолекул, не преодолены. Таким образом, налицо очевидный недостаток удобных и недорогих методов синтеза гидроксилсодержащих поли(мет)акрилатов с заданными характеристиками.

Ранее нами предложен способ синтеза ПГЭМА в присутствии катализаторов – комплексных соединений оксованадия (IV) с общей формулой $VO(L)_nA_m$, где L – лиганд, нейтральная органическая молекула; A – противоион (ClO_4^- , Cl^- , SO_4^{2-}), $n = 4-5$, $m = 1-2$. Разработанная методика синтеза ПГЭМА обладает рядом технологических преимуществ и характеризуется простотой, практически 100%-ной полнотой полимеризации мономера, возможностью проведения реакции в аэробных условиях, как в блоке, так и в растворителях (вода, спирты) при невысокой температуре (295-323°K) и низких концентрациях катализатора (<0,01 вес%). Тем не менее, механизм действия и многие детали применения катализаторов оксованадия (IV) в полимеризации ГЭМА до сих пор не изучены.

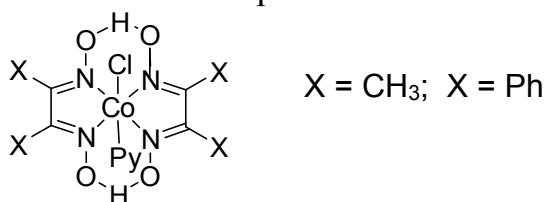
Исследование структуры продукта полимеризации может пролить свет на механизм реакции, поскольку известно [1], что при анионной полимеризации ГЭМА образуется существенное (до 30%) количество

полиэфиров, в то время как радикально-цепной процесс приводит к карбоцепному полимеру. Примеров катионной полимеризации метакрилатов не обнаружено.

Структура ПГЭМА, полученного в присутствии катализатора $\text{VO}(\text{DMSO})_5(\text{ClO}_4)$ (I) установлена по спектрам ЯМР на ядрах ^{13}C и ^1H и подтверждена данными ИК-спектроскопии и термохимического анализа (энтальпия полимеризации $\Delta H = -52,8$ кДж/моль). Оказалось, что содержание полиэфирных фрагментов в ПГЭМА пренебрежимо мало (<2%) и полимерный скелет сформирован исключительно углерод-углеродными связями, что могло бы свидетельствовать о радикально-цепном характере полимеризации. Следует отметить, что соединения ванадия в процессах полимеризации (мет)акрилатов практически не использовались. В единственной работе содержатся сведения об иницировании молекулярным O_2 и Cr_2VCl_2 эмульсионной сополимеризации метилметакрилата (ММА) и стирола [2]. Имея в виду способность I генерировать радикальные частицы в спиртовой среде в присутствии O_2 [3], мы изучили возможность применения системы I – этанол в аэробной среде и в аргоне для полимеризации винильных мономеров ММА и N-винилпирролидона и обнаружили полное отсутствие каталитической активности.

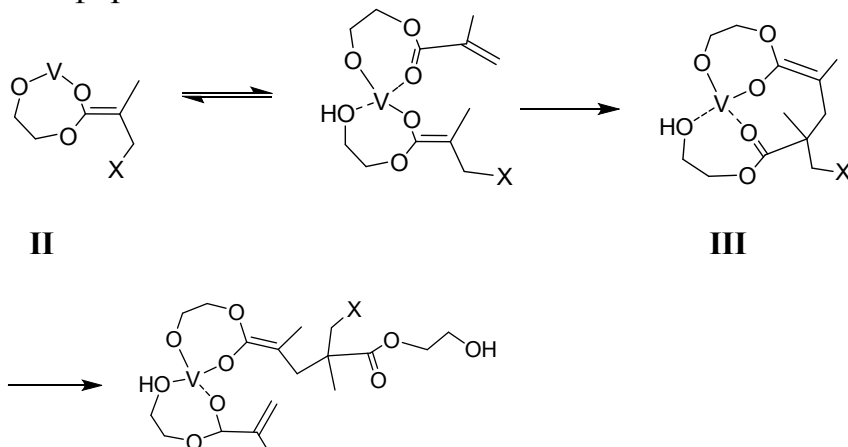
Наиболее убедительный способ определения радикальной природы центров роста цепи состоит в определении скорости их гибели по реакции взаимодействия с ингибиторами и радикальными ловушками. Попытка применения для этих целей гидрохинона, DMPO, Tiron, 1,2-бис-(4,4'-диметиламинофенил)-1,2-дифталоилэтана и других оказалась безуспешной вследствие химической модификации либо ингибиторов, либо I, что было зафиксировано спектральными методами. Поэтому для проверки предположения о радикально-цепном характере полимеризации ГЭМА мы осуществили подход, включающий применение агентов переноса цепи.

В качестве агентов переноса были использованы следующие кобалоксимы,



о которых известно, что они не способны самостоятельно генерировать радикальные частицы, однако при радикально-цепной полимеризации способствуют исключительно образованию олигомеров с длиной цепи 2-4 [4], и, следовательно, могут применяться для индикации радикально-цепного процесса. Оказалось, что соединения кобальта практически не влияют на скорость, структуру и механические свойства продукта полимеризации ГЭМА, катализированной I, что свидетельствует против радикального иницирования. Кроме того, мы выяснили, что полученная методом динамической ДСК кинетическая картина полимеризации ГЭМА также

противоречит радикально-цепному процессу и может быть объяснена только в рамках координационного механизма. Отсюда становится понятным отсутствие активности **I** в системе MMA – этанол и следует вывод об определяющей роли гидроксильной группы при координации мономера катализатором. Нами выдвинуто предположение о механизме полимеризации ГЭМА по аналогии с впервые описанной О. Вебстером полимеризацией с переносом групп [5]. Ключевой стадией предлагаемого механизма является активация молекулы ГЭМА посредством образования ее координированной енольной формы **III** по схеме:



Первичная стадия, предположительно, представляет собой образование комплекса **II** при участии гидроксильной группы ГЭМА, сопровождающееся замещением атома О ванадильного фрагмента V=O без изменения окислительного числа ванадия. Действительно, методом ЭПР не обнаружено изменения степени окисления ванадия в системе **I** – ГЭМА-этанол (смешение растворов ГЭМА и **I** в двурогой ампуле в Ar, точность измерения 5%).

Доказательства координации мономера катализатором получены методом ЯМР на ядрах ^{13}C , ^1H , ^{17}O . При взаимодействии с комплексом оксованадия **I** в спектре ^1H мономера наблюдается уширение всех сигналов при неизменных химических сдвигах вплоть до исчезновения КССВ $J_{\text{CH}_2\text{CH}_2}$, что свидетельствует об увеличении подвижности гидроксильного протона. При соотношении мономера и катализатора близком к эквимолярному в спектре ^{13}C наблюдается увеличение интенсивности сигнала атома углерода карбонильной группы, то есть образование сильной координационной связи $\text{C}=\text{O} \dots \text{V}$ приводит к изменению времени его релаксации (рис. 1).

В спектре ^{17}O ГЭМА при добавлении эквимолярного количества комплекса **I** происходит сильное уширение сигналов мономера и некоторое слабopольное смещению сигнала $\text{C}=\text{O}$ (335,2 м.д.) при практически неизменных остальных сдвигах: мультиплет $\text{V}=\text{O}$ (спин $V=8/2$; $J = 88$ Гц) также меняется незначительно (295 → 296,3 м.д.).

Все эти факты свидетельствуют о первоначальном акте взаимодействия **I** с мономером посредством координации его карбонильной группы атомом ванадия. Результатом данного взаимодействия является повышение положительного заряда всей молекулы мономера, и, как следствие,

увеличение подвижности гидроксильного протона вплоть до полного отрыва, что служит определяющим фактором для элементарного акта реакции и формирования интермедиата II.

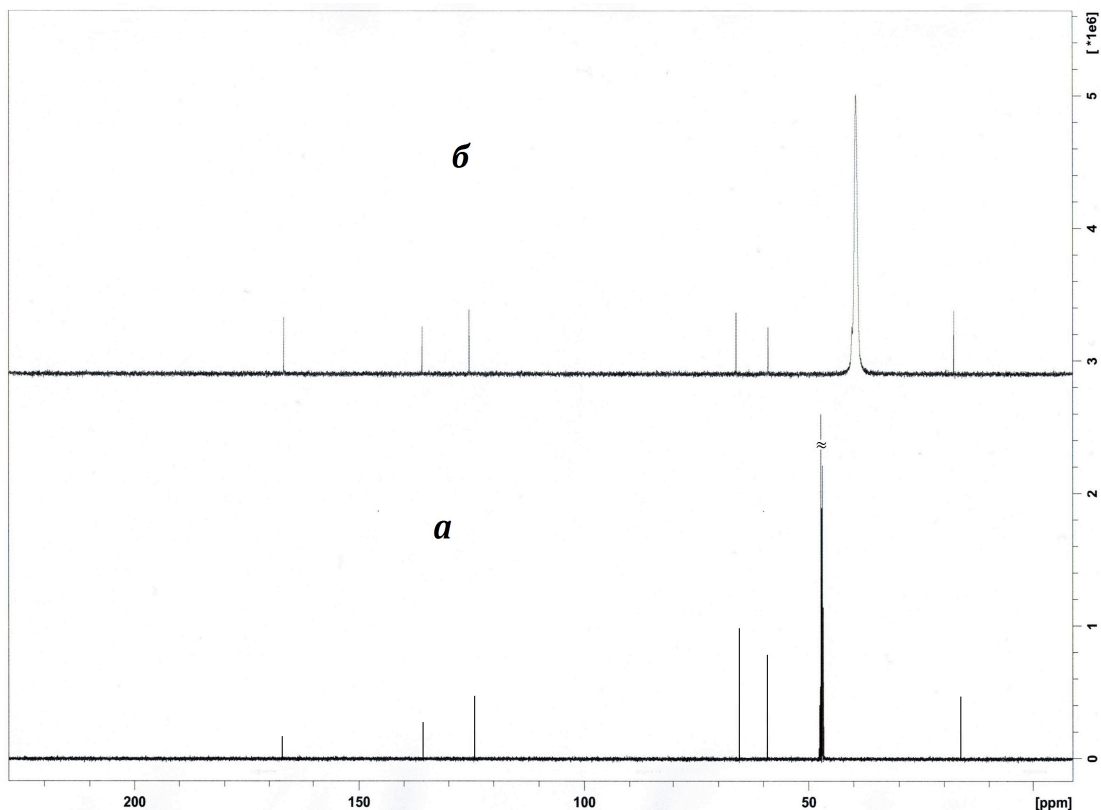


Рис.1 - Спектр ^{13}C мономера ГЭМА (а) и его трансформация (б) при добавлении эквимольного количества комплекса I (D_2O).

Литература

1. Розенберг Б.А. // *Высокомолек. соед. А*. 2007. Т. 49, №7. С. 1389-1425.
2. Patra B.N., Bhattacharjee M. // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2006. V. 44. P. 2749-2753.
3. Холуйская С.Н., Рубайло В.Л.// *Кинетика и катализ*. 1991. Т. 32. № 5. С. 1146-1151.
4. Gridnev A. A., Ittel S. D. // *Chem. Rev.* 2001 V. 101. P. 3611-3659.
5. Webster O. W. // *Adv. Polymer Sci.* 2004.V. 167. P. 1-34.

СКОРОСТЬ ПРОТОННОГО ОБМЕНА В ГЕЛЯХ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРАХМАЛОВ

А.И. Сергеев^{1*}, Н.Г. Шилкина¹, Л.А. Вассерман², С.И. Шилов¹,
Н. Staroszczyk³

¹Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук
[*nismpa@mail.ru](mailto:nismpa@mail.ru)

²Институт биохимической физики им. Н.М.Эмануэля Российской академии наук, Москва

³Гданьский Технологический Университет, Гданьск, Польша

Проведенные нами ранее [1] исследования химически модифицированных крахмалов показали пониженное содержание незамерзающей воды (НВ) по сравнению с нативным крахмалом. Возникающая в следствии желатинизации дополнительная незамерзающая вода (ДНВ) для этих крахмалов имеет так же пониженное (в отдельном случае и отрицательное) значение. Снижение содержания незамерзающей воды, полученное для нежелатинизированных химически модифицированных крахмалов при одновременном увеличении содержания фракции внутриклеточной воды, может объясняться снижением интенсивности взаимодействия воды с биополимерами крахмала.

Исследованные образцы химически модифицированных крахмалов были любезно предоставлены Гданьским Технологическим Университетом:

1. Нативный картофельный крахмал (PS) (производства Lomza, Польша)
2. картофельный крахмал, подвергнутый конвекционной тепловой обработке при $t=100^{\circ}\text{C}$ в течение 120 минут (PSC)
3. картофельный крахмал, подвергнутый микроволновому облучению при мощности $w=450$ Вт в течении 30 минут (PSW)
4. Смесь картофельного крахмала и кремневой кислоты (весовое соотношение 1:1), подвергнутая конвекционной тепловой обработке при $t=100^{\circ}\text{C}$ в течении 120 мин (PSCSi)
5. Смесь картофельного крахмала и кремневой кислоты (весовое соотношение 1:1), подвергнутая микроволновому облучению при мощности $w=450$ Вт в течении 30 мин. (PSWSi).
6. Смесь картофельного крахмала и Na_2ZnO_2 (весовое соотношение 1:1), подвергнутая микроволновому облучению при мощности $w=450$ Вт в течении 30 мин. (PSWZn).

Образцы 7% гелей (в/в) получали нагреванием крахмала в дистиллированной воде до $t=90^{\circ}\text{C}$. Образец выдерживался при этой температуре 20 минут, охлаждался до комнатной температуры, герметически закрывался в измерительной ампуле и перед измерением выдерживался 24 часа при $t=5^{\circ}\text{C}$.

Исследования 7% (в/в) гелей крахмалов проводились на ЯМР- релаксметре Minispec PC 120 с диффузионной приставкой импульсного градиента, работающего на частоте 20МГц при $t=40^{\circ}\text{C}$. Коэффициент диффузии D протонов воды определялся методом импульсного градиента с двухимпульсной последовательностью [2].

Для оценки скорости химического обмена протонов воды в гелях изучаемых крахмалов с протонами гидроксильных групп было исследовано изменение скорости спин-спиновой релаксации ($1/T_2$) в зависимости от длительности времени между импульсами (τ) в последовательности КПМГ. Согласно модели химического обмена [3] эта зависимость, называемая дисперсией, определяет константу химического обмена ядер $k_{\text{обм}}$ (в нашем случае протонов) как величину обратную времени жизни ядра в данном состоянии.

Характерные дисперсионные зависимости скорости релаксации ($1/T_2$) от обратного времени между импульсами (τ^{-1}) в последовательности КПМГ представлены на рис. 1.

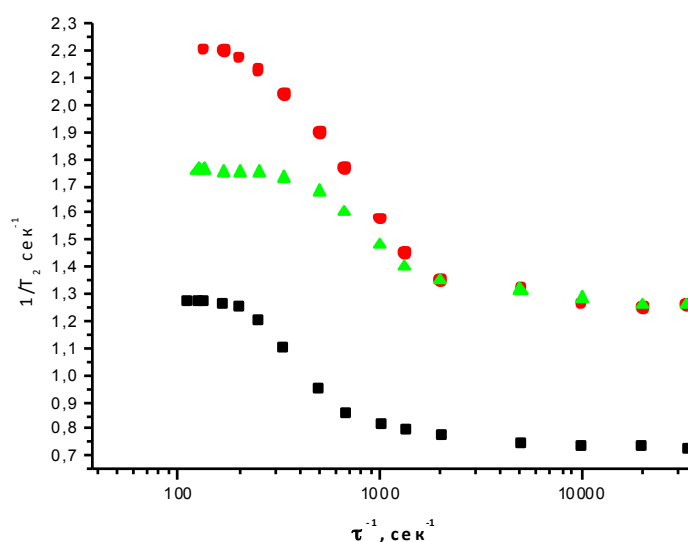


Рис. 1. Дисперсионные зависимости скорости релаксации $1/T_2$ от обратного времени τ между 90° и 180° импульсами для 7% гелей нативного крахмала: ■ –PS, ● - PSC, ▲ - PSW.

Константа химического обмена $k_{\text{обм}}$ равняется значению τ^{-1} для средней точки кривой дисперсии. Следует отметить, что спад спин-спиновой релаксации для всех исследуемых образцов 7% (в/в) гелей крахмалов описывается одноэкспоненциальной зависимостью, указывающей на быстрый диффузионный обмен. Как видно из табл. 1 скорость химического обмена $k_{\text{обм}}$ для образцов гелей возрастает в ряду PS, PSC, PSW, характеризуя тем самым ослабление взаимодействия вода-полисахарид.

Для образцов гелей PSCSi, PSWSi и PSWZn зависимости скорости релаксации протонов воды от обратного времени между радиочастотными импульсами τ^{-1} не обнаружено. Этот факт, возможно, объясняется низкой рабочей частотой измерительного прибора (20МГц). Дисперсионные

зависимости имеют тенденцию к сглаживанию с уменьшением рабочей частоты, что подтверждается литературными данными для измерений на приборах с частотой 20МГц, 100МГц и 300МГц [4]. В таблице 1 обращает на себя внимание изменение времени спин-спиновой релаксации T_2 в 7% (в/в) гелях химически модифицированных крахмалов по сравнению с нативным крахмалом. Такого рода уменьшение, как и увеличение T_1 в этом же ряду, по-видимому, отражает процесс деструкции структуры зерен крахмала при действии МО [5], что приводит к ослаблению водородных связей и увеличению водосвязывающей способности крахмала.

Таблица 1. Параметры 7% гелей химически модифицированных крахмалов.

Образец ($C_{\text{геля}}=7.0\%$ (в/в))	PS	PSC	PSW	PSCSi	PSWSi	PSWZn
T_1 , мсек	1312±29	1174±61	1292±48	1618±56	1581±74	1594±51
T_2 , мсек	1169±31	793±24	784±36	126±6.0	110±7.0	115±5
$D \cdot 10^9$, $\text{м}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$	2.0±0.2	1.57±0,31	1,51±0.15	1.66±0.21	1,61±0.12	1.59±0.18
$k_{\text{обмена}}$, сек^{-1}	417±33	678±48	885±54	-	-	-

В рамках модели химического обмена для коротких τ и малого относительного содержания протонов гидроксильных групп релаксация описывается упрощенным выражением

$$T_2^{-1} = T_{2a}^{-1} + P_b / (T_{2b} + k^{-1}),$$

где T_2^{-1} –измеряемое время спин-спиновой релаксации, T_{2a}^{-1} –время спин-спиновой релаксации протонов воды вдали от полисахаридных цепей, T_{2b} - время спин-спиновой релаксации протонов обмениваемых групп полисахаридов, P_b – относительное содержание обмениваемых протонов полисахаридов, k - скорость химического обмена [4].

Относительное содержание обмениваемых протонов полисахаридов для 7% геля нативного крахмала, исходя из известного соотношения амилозы и амилопектина и относительного содержания гидроксильных протонов в них (3/162 для амилозы и 8/ 485 для амилопектина) оценивалось как $P_b \approx 0,012$. Для гелей химически модифицированных крахмалов это соотношение еще меньше в силу уменьшения количества гидроксильных групп. Полагая также, что релаксация воды вдали от полисахаридных цепей близка к релаксации в чистой воде ($T_{2a} \sim 2$ сек) получаем значение $T_{2b} \approx 5$ мсек для всех исследуемых образцов. В первом приближении время спин-спиновой релаксации протонов гидроксильных групп крахмала равно времени релаксации не обмениваемых СН протонов и значения T_{2b} можно оценить из данных для системы крахмал-

D₂O. В работе [6] для протонов амилопектина в аморфных областях полукристаллических ламелей в крахмальном геле с D₂O, T₂≈1мсек, что сопоставимо по порядку величины с нашими данными, учитывая их оценочный характер и подтверждает справедливость применения модели химического обмена.

Представленные в табл. 1 значения коэффициента диффузии протонов воды в 7% (в/в) гелях крахмала имеют пониженные значения по сравнению со значением коэффициента диффузии для чистой воды (D_{H₂O}=2.3*10⁻⁹м²сек⁻¹). При изучении диффузии методом импульсного градиента однородность диффузии определяется линейностью зависимости ln(A_n/A₀)=F(g²) при определенном времени между импульсными градиентами (Δ). Отклонение от линейности говорит о неоднородности диффузионного процесса. Для всех исследованных образцов линейная зависимость ln(A_n/A₀) от g² наблюдалась для Δ в интервале от 4 мсек до 65-70 мсек. Нижний предел определялся аппаратными возможностями, верхний – влиянием структуры геля на диффузионный процесс. Используя известные значения D и Δ можно оценить размеры области однородной диффузии. Согласно уравнению Эйнштейна $\langle a \rangle^2 = 6D\Delta$, где $\langle a \rangle$ - среднеквадратичное диффузионное смещение. Полученные значения a для всех образцов 8-9мкм. В работе [23] при исследовании крахмального геля размеры пор в нем оценивались в 10-20 мкм, авторы [11] определили размеры областей с однородной диффузией в системе крахмал-вода в 21 и 13 мкм в зависимости от релаксационных свойств областей диффузии. Пониженные значения размеров $\langle a \rangle$ в нашем опыте могут являться отражением зависимости коэффициента диффузии от концентрации геля.

Выводы

Значительное уменьшение времени спин-спиновой релаксации в образцах 7% гелей ХМК, увеличение для смеси этих крахмалов с водой константы скорости диффузионного обмена являются отражением деструктивных перестроек в крахмале, при воздействии физических и химических факторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Sergeev A.I., Shilkina N.G., Wasserman L.A., and Staroszczyk H.* // Quantitative Chemistry, Biochemistry and Biology. (2013) Nova Science Publishers, Inc. New York. P. 165.
2. *Stejskal E.O. and Tanner J.E.* // The Journal of Chemical Physics. 1965. V. 42. №1. P. 288
3. *Carver J.P. and Richards R.E.* // J. Magn. Res. 1972. V. 6. P. 89.
4. *Hills B.P., Wright K.M and Belton P.S.* // Mol. Phys. 1989. V.67. № 6. P. 1309.
5. *Staroszczyk H, Janas P.* // Carbohydrate Polymers. 2010. V. 81. P. 599.
6. *Tang H.R., Godward J., Hills B.* // Carbohydrate Polymers. 2000. V. 43. P. 375.
7. *Ohtsuka A., Watanabe T., & Suzuki T.* // Carbohydrate Polymers. 1994. V. 25. P.95

«БИОГЕОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПАКЕТЫ» И СТАБИЛИЗАЦИЯ ГОМЕОСТАЗА БИОСФЕРЫ НА ПРИМЕРЕ РАСТЕНИЕВОДСТВА В АРИДНЫХ РЕГИОНАХ

Душков В.Ю.

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
e-mail: vdushkov@yandex.ru*

В 70-х годах прошлого столетия, лауреат Нобелевской премии Н.Н. Семенов рассматривая важнейшую для человечества проблему – энергетику будущего и обосновал необходимость перехода человечества на новые виды энергии, не связанные с горением топлива. Анализируя первые данные (1972 г.) в то время еще незначительного роста CO₂ в атмосфере, он спрогнозировал влияние «парникового» эффекта на климат Земли и дал заключение: «Таким образом, быстрое исчерпание в будущем ресурсов обычного топлива и опасность увеличения углекислого газа в атмосфере настоятельно ставит перед человечеством проблему создания принципиально новой базы мировой энергетики. Времени на создание этой базы у нас мало, по-видимому, около 100 лет» [11]. Выделив среди всех типов энергий перспективность термоядерных реакторов, он предсказал возможный перегрев ими с определенного уровня, атмосферы Земли и обосновал исключительную перспективность использования бесплатной экологически чистой световой энергии Солнца посредством фиксации ее в растительной биомассе (особенно растениями с высоким КПД фотосинтеза), улавливания ее коллекторами и фотоэлементами.

В целях развития этих идей в 1986 г., Г.Г. Комиссаров организовал в ИХФ РАН им. Н.Н. Семенова лабораторию фотобионики. Работая в которой (с 1998 г.), автор данной работы стал развивать биогеоценологическую идею В.Н. Сукачева (биогеоценология – наука об общей жизни на Земле [12]) с использованием фундаментальных наработок в области физики и химии, а затем приступил к формированию нового научного направления биогеотехнологии. В основу которого, положил Закон биогеотехнологического моделирования [10].

Биогеотехнология (БГТ) – это наука нового поколения. Она целенаправленно объединяет фундаментальные эволюционные познания (знания) с технологическими разработками и предусматривает внедрение их в практику в виде «биогеотехнологических пакетов» направленных в базовой основе на поддержание гомеостаза биосферы и устойчивой - упорядоченной жизни на Земле. В базовой основе БГТ предусматривает использование всех знаний и технологий, наработанных человечеством с

одним обязательным требованием – они не должны приносить человеку и биосфере вред, они должны быть коэволюционными [10].

Создание «биогеотехнологических пакетов» базируется на поэтапной разработке отдельных технологий и последующей комплектовании их в «пакеты», поэтому рассмотрим этот процесс поэтапно.

В период с 1995 по 1998 гг. совместно с С.Г. Чекалиным мы разработали технологию возделывания новой, не традиционной для России масличной культуры – сафлора красильного, которая позволяла получать рентабельные урожаи (в степи и полупустыни) даже в катастрофически сухие годы [2, 4]. Учитывая перспективность культуры, к 2005 г, с участием группы А.С. Кушнера создали новый сорт – сафлор Заволжский 1 [5].

В 2003–2005 гг., с аспирантом С.Т. Гвинджилия мы провели изучение зернового, сахарного сорго и суданской травы, и выявили возможность получения на солонцовом комплексе: при использовании известных сортов сахарного сорго – 14–15 т/га зеленой биомассы. По новой селекционной линии (в последствии – сахарное сорго Джаныбекское) – 18–18,8 т/га зеленой массы и соответственно 8–9 т/га сухой массы [8, 10]. Биопродуктивность надземной массы у сахарного сорго оказалась в 4–6 раз выше, чем у естественной растительности на целине (1,5–2,0 т/га). Выход сена (кормов на силос) был выше в 20–35 раз (соответственно 6–7,5 т/га и 0,2 – 0,3 т/га). Качество корма, по сочности и сахаристости сорго (Джаныбекское 15–18%, созданного нами зернового сорго Эльтонское 4–6% [7]), существенно превосходило естественное сено, что способствовало росту привеса скота и устойчивости к заболеваниям.

Рассмотренные технологии оказались перспективными и на современном этапе внедрены более чем в ста хозяйствах. Суммарно, в 5 областях и Башкирии они используются на площади свыше 300 тыс. га. В 2016 году площади занятые только сафлором достигли: 150 тыс. га - в Волгоградской области; и 93 тыс. га - в Саратовской. Сорго Эльтонское оказалось уникальной по хозяйственным характеристикам, высокорентабельной, экологически чистой культурой, обеспечивающей построение устойчивого природопользования. За счет высокой биопродуктивности (в 3–6 раз выше естественной растительности) отмеченный сорт обеспечивал интенсивный «сток» CO₂. Оставление стерни высотой 15–20 см, способствовало эффективному снегозадержанию и накоплению значительного количества органики (корневая мочка + стерня = 15–20 ц/га - поддерживала плодородие почвы без внесения удобрений).

Эксперименты, проведенные в лаборатории фотобионики, под руководством Г.Г. Комиссарова показали, что пероксид водорода (ПВ) является весьма перспективным и экологически безупречным препаратом (способом) повышения устойчивости растений к стрессам: низким температурам, засухе и засолению. Чтобы представить глубину технологической проработки и совершенствования

«биогеотехнологических пакетов» в последний 10-летний период, для выведенных нами сортов (сорго, сафлор) были разработанные технологии, позволяющие посредством обработки семян (предпосевное замачивание) получать значимый эффект [1, 6, 9].

Объединение перспективных разработок химиков, с удачными наработками, сделанными в области селекции, агрономии, агролесомелиорации, почвоведения и т.д. при использовании биогеотехнологических представлений обеспечивает формирование очень эффективных региональных «пакетов биогеотехнологического природопользования».

Сформированный БГТ подход и целенаправленно созданные технологии [1, 2, 3, 5, 6, 7, 8] позволили нами провести обширное внедрение отдельных технологий и приступить к созданию, и постепенному внедрению «пакетов биогеотехнологического природопользования», на основе которых, в аридных регионах России можно организовывать устойчивое, в нашем определении биосфероподдерживающее природопользование. Суть последнего существенно отличается от ранее известных подходов, так как оно предусматривает осознанное, грамотное участие человека в биосферном строительстве (эволюции) с контролем гомеостаза биосистем [10].

Результаты 20-летнего (1997 – 2016 гг.) использования наших технологий в производстве показало, что в аридных регионах, занимающих третью часть суши, можно создавать устойчивые высокопродуктивные биогеоценозы и комплексы, обеспечивающие более эффективное использование солнечной энергии за счет стандартного 2–6 кратного (по отношению к естественным биогеоценозам) повышения биологической продуктивности. Данный подход может обеспечить компенсацию антропогенно сокращенного на 25% фитоценотического покрова Земли. Усилить сток углерода и параллельно заметно поднять выход необходимой для человека ценной продукции: биоэтанола и крахмала (зерновое сорго Эльтонское, Ишинское) сахаристых кормов (указанные сорговые, сорго Джаныбекское, суданка Вишневская), пищевого белка (животноводство, растениеводство - сафлор), и растительных жиров (сафлоровое масло).

Литература

1. *Анашева Л.М., Лобанов А.В., Душков В.Ю., Комиссаров Г.Г.* Повышение устойчивости растений с помощью препаратов на основе пероксида водорода // Актуальные проблемы экологии: материала VIII междунар. науч.- практ. конф. Гродно. 2012. С. 9–10.

2. *Душков В.Ю., Чекалин С.Г.* Способ возделывания сафлора. Патент на изобретение № 2141185. Бюл. № 32. 1999а. 8 с.

3. *Душков В.Ю., Чекалин С.Г.* Способ повышения устойчивости и продуктивности севооборотов в аридных регионах. Патент на изобретение № 2141186. Бюл. № 32. 1999б, 12 с.

4. Душков В.Ю., Чекалин С.Г. Сафлор красильный – нетрадиционная культура полупустынного Заволжья // Труды IV международного симпозиума: Новые и нетрадиционные растения и перспективы их использования. Т. III. - М.: Изд-во РУДН, 2001. С. 123–125.

5. Душков В.Ю., Глинянов В.С., Кушнир А.С., Кудинова Т.Д., Соколова Е.В., Шатрыкин А.А. Сафлор Заволжский 1. Авторское свидетельство № 44706, 2005.

6. Душков В. Ю., Комиссаров Г.Г., Апашева Л.М., Глинянов В.С. Средство для повышения морозоустойчивости растений. Патент на изобретение № 2264070. Бюл. № 32. 2005. 5 с.

7. Душков В. Ю., Глинянов В.С., Душков Б.Ю. Сорго зерновое Эльтонское. Авторское свидетельство № 47918, 2008.

8. Душков В. Ю., Глинянов В.С., Душков Б.Ю. Сорго сахарное Джаныбекское. Авторское Свидетельство № 47920, 2008

9. Душков В.Ю., Лобанов А.В., Апашева Л.М., Комиссаров Г.Г. Новые экологически безопасные подходы повышения продуктивности естественных и искусственных биоценозов, усиливающих сток CO₂ // «Степи Северной Евразии». Материалы VI международного симпозиума УрО РАН. Оренбург. 2012. С. 242–245.

10. Душков В.Ю. Закон биогеотехнологического моделирования. М.: Тов-во научн. изд. КМК. 2016. 196 с.

11. Семенов Н.Н. Избранные труды. М.: Наука. 2006. Т. 4. 2006. 611 с.

12. Сукачев В.Н. Избранные труды. Т. 1, 2, 3. Л.: Наука. 1972–1975.

ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ЭКСТРАКООРДИНИРОВАННЫХ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ СВЯЗЬ С КВАНТОВОХИМИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ МОЛЕКУЛ

Илатовский В.А., Птицын Г.А., Лобанов А.В.

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
e-mail: avlobanov@mail.ru*

Исследованы фотоэлектрохимические свойства тонких пленок 45 тетрапиррольных соединений с экстралигандами (ЕТРС), нанесенных на платиновые подложки термической возгонкой в вакууме 10^{-6} торр. Пленки имеют кластерную структуру, то есть поликристаллическая пленка (α -форма) толщиной 50 нанометров состоит из различно ориентированных кластеров (размерность 10-20 нм) с монокристаллической структурой [1-4]. Проведены квантовохимические расчеты распределения электронной плотности в молекулах ЕТРС, результаты которых стали основой для интерпретации экспериментальных данных. Показано, что по сравнению с комплексами двухвалентных металлов фотоактивность ЕТРС значительно выше. Это связано с изменением места координации акцепторов электронов при заполнении координационной сферы металлов и усилением межмолекулярного взаимодействия благодаря перекрыванию электронных облаков выходящих из плоскости молекул пигментов экстралигандов. Эффект уменьшается при образовании димеров со связью по экстралигандам и фотоактивность падает до нуля у дифталоцианинов лантаноидов, которые можно рассматривать как предельную форму экстраординации с экстралигандом в виде второго макрокольца фталоцианина. Наибольшая фотоактивность наблюдается у ЭТРС с высокой степенью ионности связи металла с лигандом и одним экстралигандом, обладающим большим сродством к электрону. Полученные экспериментальные данные (среднеквадратичное отклонение $\sigma = 3,2\%$) приведены в таблице 1. Поскольку все измерения параметров пигментированных электродов проведены в 1 М КСl азрированном электролите без каких - либо донорно - акцепторных добавок, основной катодной реакцией является восстановление кислорода, а анодной- окисление Ag. При адсорбции кислорода на пленке ЕТРС возможна его координация как по центральному атому, так и на пиррольных кольцах молекул пигмента [2, 6]. В случае полного или частичного перекрывания орбиталей кислорода с орбиталями атома металла координированного с фталоцианином (Me-Phc) (например, при координации на Fe- комплексах) и переходе электрона на разрыхляющую π - орбиталь O_2 , энергия связи уменьшается с 5,0 до 3,4 эВ, что приводит к диссоциации O_2

→ $O^- + O$ и образованию значительной доли заряженной формы адсорбции уже в темноте.

Таблица 1. Максимальные значения фотопотенциалов (U_{ph}) и фототоков (I_{ph}) экстраординированных тетрапиррольных соединений (ЕТРС). Phc-фталоцианины, EP- этиопорфирины, TPhP-тетрафенилпорфирины. pH- значения pH электролита при котором достигаются максимальные значения параметров. *-Медленное напыление пигментов с образованием димеров.

№	ТПС	U_{ph} мВ	I_{ph} мкА	I_{ph} / I_d
1	InCl-Phc	560	62,0	80
2	InBr-Phc	575	67,0	92
3	InI-Phc	590	72,0	103
4	GaCl-Phc	450	38,0	76
5	GaBr-Phc	485	48,0	81
6	GaI-Phc	530	65,0	93
7	GeCl ₂ -Phc	210	9,0	52
8	GeBr ₂ -Phc	245	9,8	54
9	GeI ₂ -Phc	254	10,2	57
10	AlCl-Phc	450	40,0	70
11	AlBr-Phc	475	58,0	78
12	AlI-Phc	505	76,0	89
13	AlOH-Phc	200	2,8	30
14	Mn-Phc	230	6,5	28
15	MnCl-Phc	340	28,0	76
16	MnCl ₂ -Phc	290	8,8	40
17	SiCl ₂ -Phc	380	20,0	50
18	Si(OH) ₂ -Phc	160	3,2	20
19	SnCl ₂ -Phc	350	9,0	60
20	Sn(OH) ₂ -Phc	210	1,8	38
21	Fe-Phc	180	1,4	18
22	FeCl-Phc	250	5,4	26

№	ТПС	U_{ph} мВ	I_{ph} мкА	I_{ph} / I_d
23	VO-Phc	350	28,0	75
24	SnCl ₂ -EP	300	5,0	42
25	VO-EP	400	6,0	40
26	AlCl-EP	400	10,0	50
27	AlBr-EP	410	12,0	54
28	AlOH-EP	180	1,5	43
29	SnCl ₂ -TPhP	350	7,0	60
30	SiCl ₂ -TPhP	360	7,5	65
31	Fe-TPhP	170	1,0	12
32	FeCl-TPhP	210	2,0	30
33	VO-TPhP	410	14,0	46
34	AlCl-TPhP	480	26,0	65
35	AlBr-TPhP	510	34,0	73
36	GaCl-TPhP	490	32,0	68
37	GaBr-TPhP	535	45,0	78
38	InCl-TPhP	590	65,0	81
39	InBr-TPhP	620	78	98
40	Yb-[Phc] ₂	0	0	0
41	Lu-[Phc] ₂	0	0	0
42	AlOH-Phc*	140	0,8	10
43	Si(OH) ₂ Phc*	35	0,4	8
44	Sn(OH) ₂ Phc*	160	1,0	16
45	AlOH-ЭП*	45	0,3	11

Вследствие этого резко возрастают темновые токи и понижается фотоактивность пигментной пленки. Введение экстралиганда в эти соединения заполняет координационную сферу центрального атома и приводит к изменению механизма восстановления кислорода - координации O_2 на макрокольце. При этом сравнительно слабое поляризационное взаимодействие сохраняет высокий уровень незаряженной формы адсорбции, что значительно повышает фотоактивность FeCl-Phc и отношение фототока к темновому (I_{ph} / I_d). Этому способствует так же понижение потенциала ионизации, что, однако, приводит и к уменьшению устойчивости пигмента и смещению максимума активности по шкале pH. Этот эффект одинаково

хорошо проявляется как в порфиринах, так и во фталоцианинах, и по всей видимости не зависит от структуры макролиганда.

Аналогичные выводы можно сделать и по увеличению фотосигнала при повышении степени ионности связи центрального атома с макролигандом в ряду исследованных комплексов. Для многих комплексов прямое наблюдение влияния экстралиганда невозможно, но сопоставляя их U_{ph} , I_{ph} с аналогичными параметрами комплексов двухвалентных металлов, можно отметить, что по совокупности фотоактивность ЕТРС значительно выше.

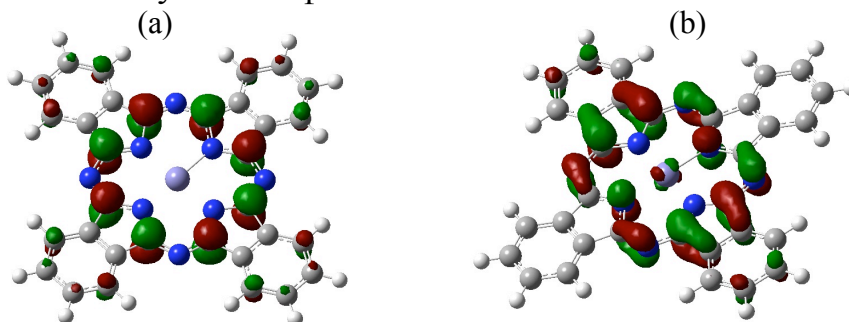


Рисунок 1. Пространственное распределение электрона со спином "вверх" в одночастичных состояниях НОМО (а) и LUMO (b) для основного состояния молекулы Fe-фталоцианина. Спин основного состояния $S=1$.



Рисунок 2. Пространственное распределение электрона со спином "вверх" в одночастичных состояниях НОМО (а) и LUMO (b) для основного состояния молекулы FeCl-фталоцианина. Спин основного состояния $S=3/2$.

Квантовохимические расчеты перераспределения электронной плотности для некоторых наиболее показательных случаев хорошо иллюстрируют связь интрамолекулярных характеристик и фотоэлектрохимические свойства ансамбля связанных межмолекулярным взаимодействием молекул (пигментной пленки).

Следует отметить, что аксиальносимметричные ЕТРС 4-х валентных Me менее фотоактивны, возможно из-за сильно выраженной анизотропии проводимости, подобно комплексам металлов с большими атомами (Pb-Phc). Однако, расчеты показывают, что возможная компоновка экстраординированных молекул в молекулярный кристалл имеет весьма своеобразные варианты и наглядно показывают почему ситуация складывается не в пользу соединений с двумя аксиальносимметричными экстралигандами.

Конформационное состояние димера с встречным расположением экстралигандов усложняет упаковку молекул в молекулярном кристалле и

значительно ослабляет межмолекулярное взаимодействие. В молекулах с двумя аксиальными лигандами подобная ситуация неизбежна.

Влияние структуры ЕТРС на фотопараметры особенно заметно при сравнении соединений с Cl- и OH- экстралигандами. Сравнительно низкую фотоактивность ЕТРС с -ОН группой можно объяснить образованием мостиковых связей по экстралиганду: при термической возгонке такие соединения образуют некоторую долю димеров типа Phc-Me-O-Me-Phc, а в некоторых случаях и короткие цепи Phc-Me-O-(Me-Phc)-O-Me-Phc, слабо связанные с соседними молекулами. Однако, благодаря неполному переходу в химически связанную димерную форму фотоактивность все же проявляется достаточно заметно. Интересно, что при длительном напылении при минимальной разности температур подложки и испарителя пигмента фотоактивность соединений с OH-экстралигандами значительно уменьшается, что подтверждает возможность влияния химической димеризации пигментов. Для дифталоцианинов лантаноидов, которые можно рассматривать как предельную форму экстраординации с экстралигандом в виде макрокольца Pc, система приобретает полностью замкнутую форму и U_{ph} , I_{ph} убывают до нуля.

В целом, рассмотренные результаты показывают, что структурная сенсбилизация пленок ТРС путем отбора наиболее фотоактивных пигментов может значительно повысить эффективность преобразования световой энергии в электрическую или химическую, причем наибольшая фотоактивность должна быть у ТРС со следующими характеристиками:

- высокая степень ионности связи атома металла с лигандом,
- пониженная электронная плотность на центральном атоме,
- возможность присоединения одного экстралиганда;
- в качестве экстралигандов пригодны элементы и соединения исключающие образование аксиальных димеров, образующие компактную группировку с небольшим выходом из плоскости макрокольца (4-3 Å) и большим сродством к электрону;
- высокая плотность π -электронного заряда на периферии молекул и пиррольных колец.
- молекулы тетрапиррольных соединений со спином отличным от нуля обладают магнитным и дипольным моментами, что позволяет управлять процессом образования пленок на проводящих подложках с помощью магнитных и электрических полей.

Литература

1. *Ilatovsky V.A., Sinko G.V., Ptitsyn G.A., Komissarov G.G.* // Predication of Photoelectrochemical Properties of Selected Molecules by Their Structure, in Research Methodology in Physics and Chemistry of Surfaces and Interfaces, ISBN: 9781771880114, Editor: Nekane Guarrotxena PhD, Editorial Advisory Board: A. Pourhashemi, PhD, A. K. Haghi, PhD, and Gennady E. Zaikov, DSc, 2014, Chapter 2, 255p.
2. The porphyrins // Ed. D. Dolphin, N.Y.: Acad. Press, 1978.

3. *Илатовский В.А., Птицын Г.А., Комиссаров Г.Г.* // Влияние молекулярной структуры пленок тетрапиррольных соединений на их фотоэлектрохимические характеристики при различных видах сенсбилизации. *Химическая физика*, 2008, том 27, № 12, С. 66–70.
4. *Илатовский В.А., Синько Г., Птицын Г.А., Комиссаров Г.Г.* Структурная сенсбилизация пигментных пленок при образовании наноразмерных монокристаллических кластеров. Сб. *Динамика химических и биологических процессов, XXI век. ИХФ РАН, Москва, 2012. Стр.173.*
5. *Илатовский В.А., Дмитриев И.Б., Кокорин А.И., Птицын Г.А., Комиссаров Г.Г.* // Влияние природы координированного металла на фотоэлектрохимическую активность тонких пленок тетрапиррольных соединений. *Химическая физика*, 2009, том 28, № 1, С. 89–96.
6. *Moser F.H., Thomas A.L.* Phthalocyanines // *A.C.S/ Monograph. (157), N.Y.:Reinhold Pbbi.Corp.,1963.*

ДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ НА РАСТЕНИЯ НА РАННИХ СТАДИЯХ РАЗВИТИЯ

**Апашева Л.М., Лобанов А.В., Овчаренко Е.Н., Рубцова Н.А.,
Сергеев А.И., Цаплев Ю.Б.**

Институт Химической физики РАН им Н.Н. Семенова

В настоящей работе показана эффективность крайне высокочастотного электромагнитного излучения (КВЧ ЭМИ) воздействия на ранних стадиях развития растений, а именно на ускорение либо замедление прохождения растениями соответствующих последующих стадий роста. К преимуществам источника КВЧ относится возможность широкого применения при достаточном наличии электроснабжения.

В опытах использовали установку «Явь 1- 7,1» с рабочей длиной волны 7, 105 мм (частота 42194 ± 10 МГц), плотность мощности облучения не менее 10 мВт/см^2 . Тест-объектами были выбраны следующие растения: редис (сорт «18 дней»), огурец (сорта «Нежинский» и «Конкурент»), горох (сорта «Ранний» и «Оскар»), клубневые черенки картофеля (сорт «Удача»).

Увлажнение семян проводили в дистиллированной воде, доращивание проростков до определенной стадии роста вели в люминостате (ритм освещения свет: темнота =12:12 час)

Семена редиса после предварительного увлажнения контрольных и опытных семян в течение 3 час в опыте облучали КВЧ (10 мин, расстояние от облучателя 3 см). Через 40 часов определено, что жизнеспособных проростков в опыте было больше, чем без КВЧ облучения в контроле на 38%,

количество проростков с длиной корня $\geq 0,5$ см в опыте было 50%, в контроле- 20%.

От проросших клубней картофеля отделяли с малой частью клубня ростки и облучали в опыте КВЧ. Вариант 1- облучение в течение 15 минут, расстояние 3 см, вариант 2- облучение в течение 5 мин на расстоянии 5 см.

На 5 суток опытные и контрольные черенки помещали в люминоостат. Опытные черенки отличались от контрольных в варианте 2 более развитыми зачатками корней и были более зелеными. В варианте 1 наблюдали торможение развития клубневых черенков.

Семена гороха (сорт Ранний) разделяли на две группы, а именно: воздушно- сухие и обводненные в течение 2 час. При облучении КВЧ воздушно-сухих семян не обнаружено различия между опытом и контролем., т е эффекта воздействия КВЧ не было. В тех же условиях опыта у обводненных семян наблюдали следующий эффект: проросших семян в опыте было в опыте , чем в контроле на 40 и более процентов.

Семена гороха (сорт Ранний) после предварительного обводнения в течение 3-х часов разделяли на 3 части: I-контроль; II- облучение семян в течение 10 мин; III- облучение в течение 20 мин. Расстояние от облучателя до объекта 3 см. На вторые сутки опыта определяли доли проростков с длиной корня $\geq 0,5$ см. Таких проростков в контроле было 15%, в группе II- 50%, в группе III- 20 %.

Семена гороха (сорт Оскар) после 3 часов обводнения облучали КВЧ только в опыте в течение 10 минут. Далее опытные и контрольные семена заливали новой дистиллированной водой. Инкубацию вели в течение 3 часов в термостате (+25°C). В течение 3 часов отбирали пробы культуральной среды для анализа методом спектрофотометрии (спектрофотометр Shimazu UV-160) на длине волны 250 нм. Обнаружено отличие в значениях оптической плотности растворов: опытные значения в случае стимулирующего действия КВЧ превышали контрольные в 2 раза. Это свидетельствует о разной скорости выхода метаболитов в среду культивирования, об ускорении ростовых процессов в опыте по сравнению с контролем.

Семена огурца (сорт Конкурент) после обводнения в течение 3х часов облучали КВЧ в опыте I- в течение 5 мин, в опыте II- в течение 10 мин, всюду расстояние 5 см. Определено, что доза КВЧ 10 мин тормозила прорастание семян, доза 5 мин стимулировала развитие. Эти данные подтверждены спектрофотометрическим анализом.

Семена гороха (сорт Оскар) после предварительного обводнения в течение 3 часов только в опыте облучали КВЧ (10 мин, расстояние 3 см). Далее контрольные и опытные образцы подращивали в люминоостате в течение 4 суток. Затем от проростков отделяли зеленый гипокотиль и определяли время T_2 методом протонной син-спиновой релаксации (прибор МИНИСПЕК РС 120) с рабочей частотой по протонам 20 МГц. Определяли соотношение свободной и связанной с клеточными структурами воды. Получено, что опыте связанной воды было больше, чем контроле. Ранее было

отмечено, что увеличение в растительных клетках количества связанной воды способствует большей устойчивости растений в стрессовых ситуациях.

Таким образом, показано, что при КВЧ облучении растительных объектов наблюдается, в зависимости от дозы облучения, эффект стимуляции либо ингибирования ростовых процессов.

Эффективность КВЧ обработки на ранних стадиях развития растений тестировали:

1) по изменению скорости выхода метаболитов из семян в среду культивирования методом спектрофотометрии.

2) по изменению соотношения количества свободной и связанной с клеточными структурами воды методом ПМР.

3) по тестам морфологических изменений

4) по отличиям скорости вхождения в соответствующие стадии роста контрольных и обработанных КВЧ опытных проростков.

Полученные результаты позволяют считать, что вода является основной мишенью действия КВЧ ЭМИ, где, видимо, происходит образование пероксида водорода, который выступает как непосредственный регулятор роста растений.

Авторы приносят благодарность сотрудникам ИБХФ РАН Горшеневу В.Н. за предоставление КВЧ источника, Смитиенко О.А., и Яковлевой М.А. за помощь в получении спектров поглощения.

ЗНАЧЕНИЕ ЭКСТРАЛИГАНДОВ В ПРОЦЕССЕ АССОЦИИИ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Градова М.А., Лобанов А.В., Иванов В.Б.

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва

E-mail: m.a.gradova@gmail.com

Основной проблемой при использовании тетрапиррольных соединений в качестве фотосенсибилизаторов является их склонность к самоассоциации в полярных средах с образованием агрегатов различного типа. Наиболее распространенными способами предотвращения межхроморофорного взаимодействия являются сольubilизация мономеров в мицеллярных системах, адсорбция их на поверхности твердых носителей, а также иммобилизация в полимерных матрицах [1]. Альтернативным путем регуляции агрегационного поведения хромофоров является непосредственная химическая модификация молекул порфиринов и фталоцианинов путем введения в периферийные положения макроцикла объемных заместителей, препятствующих ассоциации. В случае металлокомплексов с октаэдрической геометрией координационной

сферы аналогичную роль способны выполнять и аксиальные лиганды, экранирующие центральный атом металла.

В данном докладе рассматривается участие аксиальных ацидолигандов в процессе ассоциации иммобилизованных металлокомплексов фталоцианина (Pc) и тетрафенилпорфирина (TPP) с d^0-d^{10} металлами. Сопоставляются данные об агрегационном поведении и фотофизических свойствах ряда указанных соединений, адсорбированных на поверхности нанодисперсных частиц монтмориллонита, модифицированного катионным ПАВ состава $(HT)_2N^+(CH_3)_2Cl^-$, где HT – алкильные фрагменты ($C_{18} \sim 65\%$, $C_{16} \sim 30\%$, и $C_{14} \sim 5\%$), или иммобилизованных в полимерной сегнетоэлектрической матрице на базе фторопласта Ф-62 (сополимер дифторэтилена с гексафторпропиленом состава 93/7).

Иммобилизация тетрапиррольных соединений на поверхности частиц нанодисперсного монтмориллонита производилась путем адсорбционной модификации последнего в смешанных водно-спиртовых суспензиях при постепенном добавлении раствора красителя в ДМФА и постоянном перемешивании. При этом резкое снижение сольватирующей способности растворителей по отношению к фталоцианинам в ряду ДМФА-спирт-вода приводило к усилению их взаимодействия с поверхностью адсорбента и, как следствие, повышению процента адсорбции, который достигал величины 95%. Дальнейшее фильтрование полученных суспензий и ультразвуковое диспергирование порошков нанопигментов в толуоле (или любом другом растворителе ароматического ряда) приводило к образованию устойчивых прозрачных суспензий, доступных для исследования спектральными методами [2].



Рисунок 1. Структурные формулы металлокомплексов ZnPc (а) и AlClPc (б); образцы порошков нанопигментов, полученных на их основе (в).

В результате исследований было показано, что для ZnPc, лишённого аксиальных лигандов, характерна адсорбция в мономолекулярной форме, обладающей интенсивной флуоресценцией в области 680 нм, в то время как для AlPc благодаря присутствию экстралиганда Cl^- наблюдается тенденция к самоассоциации на поверхности адсорбента за счет образования мостиковых связей $>Al-Cl-Al<$ и, как следствие, тушение флуоресценции (Рис. 2а). При этом экситонное расщепление в спектрах поглощения агрегированной формы хромофора приводит к появлению двух дополнительных полос в спектре

поглощения, соответствующих агрегатам *J*- и *H*-типа (590 нм и 810 нм, соответственно), различающихся взаимным расположением макроциклов.

При совместном нанесении ZnPc и AlPc из смеси наблюдается резкое снижение вклада агрегированной формы AlPc. Аналогичный эффект был обнаружен и при замене ZnPc на безметалльный тетрасульфофенилпорфирин (Рис. 2б). Совместное нанесение порфирина и фталоцианина при адсорбции из смеси приводит к повышению степени адсорбции более гидрофобного и менее сольватированного фталоцианинового компонента, а также к значительному тушению флуоресценции порфирина, предположительно связанному с переносом энергии между тетрапиррольными соединениями в адсорбционном слое (Рис. 3а,б).

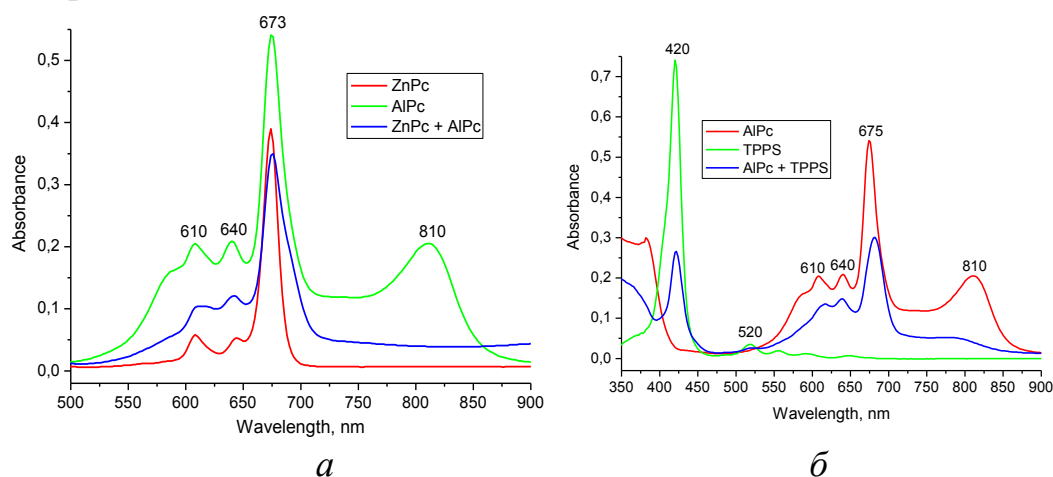


Рисунок 2. Электронные спектры поглощения суспензий нанопигментов.

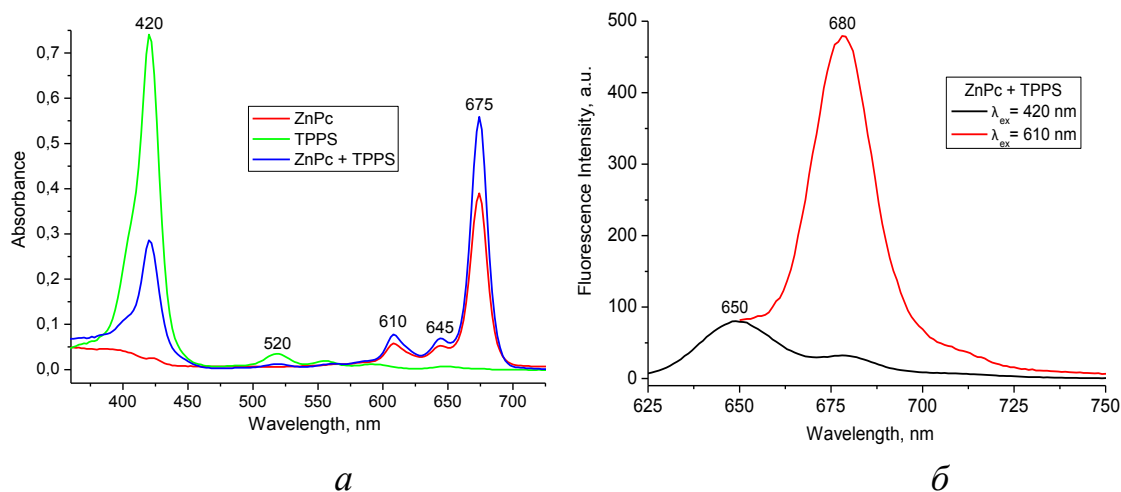


Рисунок 3. Электронные спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) суспензий нанопигментов в толуоле.

Таким образом, металлокомплексы с ненасыщенной координационной сферой проявляют повышенную склонность к самоассоциации в условиях иммобилизации на поверхности твердого носителя, однако, присутствие в адсорбционном слое мономолекулярной формы хромофора, лишенной аксиальных лигандов, при совместной адсорбции из раствора препятствует формированию димеров и более крупных агрегатов. Полученные дисперсии монтмориллонита с адсорбированной мономолекулярной формой ZnPc

обладают максимальной каталитической активностью в модельной реакции фотосенсиблизованного окисления 9,10-дифенилантрацена кислородом воздуха, в связи с чем могут быть использованы при создании гетерогенных фотокатализаторов для окисления углеводов в органических средах.

Помимо адсорбированных форм металлокомплексов тетрапиррольных соединений, исследование влияния состава и геометрии координационной сферы на агрегационное поведение и фотофизические свойства комплексов производилось также в условиях их иммобилизации в матрице фторопласта Ф-62. Данный сополимер отличается высокой термической и химической стойкостью и обладает сегнетоэлектрическими свойствами, в связи с чем является перспективной основой композиционных материалов, используемых при создании различных сенсоров и преобразователей энергии [3]. Введение в структуру полимерной матрицы молекул фотосенсибилизатора позволяет существенно повысить функциональность полученных гибридных материалов за счет дополнения электрического отклика полимера фоточувствительностью и/или каталитической активностью молекул иммобилизованного хромофора.

Введение тетрапиррольных соединений в полимерную матрицу Ф-62 производилось из общего растворителя при формировании пленки путем медленного удаления последнего. Толщина пленок составляла порядка 30 мкм, содержание красителя в них варьировалось в пределах 10^{-3} – 10^{-2} %. На Рис. 4 приведена микрофотография полимерной пленки, содержащей ZnTPP.

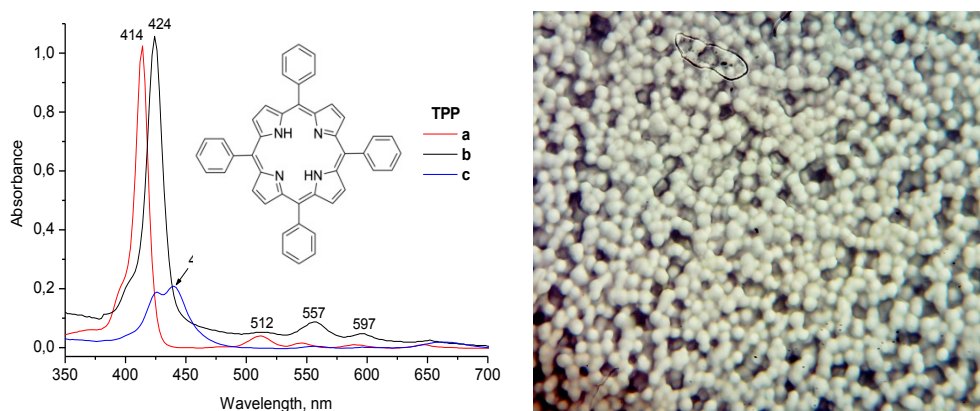


Рисунок 4. Электронные спектры поглощения TPP: *a* – в растворе, *b* – в свежей пленке Ф-62, *c* – в пленке после хранения; справа - микрофотография полимерной пленки Ф-62 с иммобилизованным ZnTPP (увеличение x500).

В результате исследования электрических и спектральных характеристик полученных пленок было показано, что молекулы хромофоров локализованы в пределах аморфной фазы, преимущественно на заряженных поверхностях полярных кристаллов частично кристаллического сополимера. При этом для иммобилизованных форм всех исследованных порфиринов характерно батохромное смещение основного максимума поглощения (полоса Soret) на 10 нм, связанное с изменением полярности в локальной области среды вокруг макроцикла при удалении растворителя. Помимо этого, для свободного

лиганда TPP, как и для его цинкового комплекса в полимерной пленке характерно формирование неспецифических агрегатов с низкой величиной коэффициента экстинкции и слабой остаточной флуоресценцией, в то время как для оловянного комплекса с двумя аксиальными ацидолигандами мономерная флуоресцентно-активная форма хромофора сохраняла свою устойчивость и после удаления растворителя из полимерной пленки (Рис. 5).

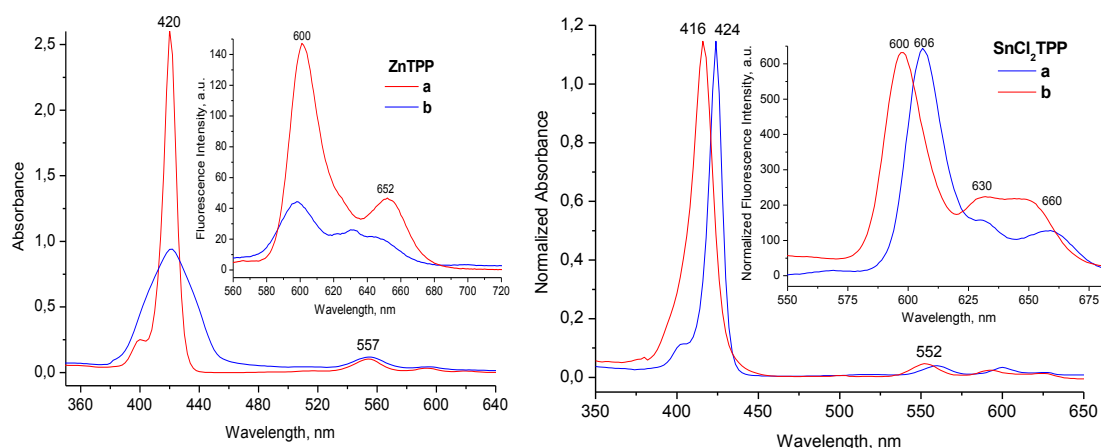


Рисунок 5. Электронные спектры поглощения и флуоресценции ZnTPP (слева) и SnCl₂TPP (справа), *a* – в растворе, *b* – в полимерной пленке Ф-62.

В случае безметального тетрафенилпорфирина при хранении пленок со временем наблюдалось появление нового максимума в спектрах поглощения и флуоресценции, смещенного на 20 нм в низкочастотную область спектра относительно исходной формы и соответствующего протонированной форме макроцикла (Рис. 4). Данное явление может быть следствием локального выделения фтористого водорода в результате (фото)деструкции полимерной матрицы. В остальных случаях полимерные пленки с иммобилизованными металлокомплексами TPP при длительном хранении в темноте сохраняли свои морфологические и спектральные свойства неизменными.

Таким образом, присутствие сразу двух экстралигандов в составе металлокомплекса обеспечивает максимальную агрегационную устойчивость мономерной формы хромофора в условиях иммобилизации и сохранение ее ценных фотофизических свойств. Это дает возможность использовать SnCl₂TPP в качестве фотосенсибилизатора в составе мембранных систем для фотокаталитического окисления модельных субстратов в различных средах, а также в составе твердотельных элементов для солнечных батарей и других фотовольтаических устройств. Помимо этого, сегнетоэлектрические свойства полимерной матрицы существенно расширяют области применения данных фоточувствительных полимерных композиционных материалов. Установление влияния иммобилизованных молекул и надмолекулярных ансамблей ряда тетрапиррольных соединений на пьезоэлектрические свойства полимерной матрицы является предметом дальнейших исследований авторов.

Благодарности

Авторы выражают свою признательность д.ф.м.н., проф. Кочервинскому В.В. (Филиал АО «НИФХИ им. Л.Я. Карпова») за предоставление образцов фторопласта Ф-62 и активное участие в исследовании электрофизических свойств композиционных материалов, полученных на его основе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 15-03-03591).

Литература

1. Соловьева А.Б., Тимашев С.Ф. Каталитические системы на основе иммобилизованных порфиринов и металлопорфиринов // *Успехи химии.* – 2003. – Т. 72(11). – С. 1081-1102.
2. Заводчикова А.А., Лобанов А.В., Иванов В.Б. Фотокатализаторы на основе фталоцианинов алюминия и цинка, нанесенных на модифицированный монтмориллонит // *Известия РАН. Серия химическая.* – 2013. – Т. 7. – С. 1604-1608.
3. Кочервинский В.В. Сегнетоэлектрические свойства сополимеров на основе винилиденфторида // *Успехи химии.* – 1999. – Т. 68(10). – С. 904 - 943.

ПОЛНЫЙ ОПЕРАТОР ЭНДОГЕННЫХ КВАНТОВЫХ ФЛУКТУАЦИЙ ОДНОЙ ЧАСТИЦЫ

Птицын Г.А.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
gap2003@ya.ru*

В основе существующей квантовой теории лежит уравнение Шредингера, которое описывает регулярную динамику микросистем. Но это детерминированное уравнение органически не способно описать динамику процесса измерения, при котором происходит спонтанная катастрофическая перестройка квантового состояния микросистемы. Это говорит о том, что существующая теория не замкнута. Чтобы устранить этот пробел, необходимо явно ввести в динамику собственные квантовые флуктуации физических систем. Эти эндогенные квантовые флуктуации (ЭКФ), очевидно, не подчиняются уравнению Шредингера и представляют собой особую форму движения, свойства которого надо установить [1-3].

В совокупности, требования к искомому алгоритму ЭКФ сводятся к трем принципам соответствия:

- В малочастичных системах флуктуационная динамика должна приближаться к стандартной квантовой динамике.

- В многочастичных макроскопических системах флуктуации должны обеспечивать поддержание макрооднозначности и стремление системы к классическому поведению.
- На больших временах флуктуационная динамика должна демонстрировать термодинамическое поведение.

Что известно на сегодня? Во-первых, это т.н. «аксиома измерения», согласно которой коллапс состояния ψ в состояние ϕ происходит с вероятностью $|\langle\phi|\psi\rangle|^2$. Из нее следует, что алгоритм ЭКФ не должен зависеть ни от состава, ни от конфигурации физической системы, поскольку «аксиома» их не содержит.

Далее, искомые флуктуации должны быть устроены так, чтобы поддерживать макрооднозначность состояния физических систем и стремиться к ее восстановлению в случае утраты, препятствуя образованию состояний типа «кота Шредингера». Из этого следует, что они должны идти в любой физической системе непрерывно с высокой частотой, поскольку регулярная квантовая динамика постоянно генерирует макронеоднозначность.

Амплитуда ЭКФ на уровне одной частицы должна быть мала, но конечна. При слишком больших амплитудах частицы не успевают бы проявлять волновые свойства. При бесконечно малых – не было бы декогеренции и коллапса квантовых состояний.

ЭКФ многих частиц должны обладать кумулятивным действием, многократно ускоряя восстановление макрооднозначности в больших системах взаимодействующих частиц. Только так можно получить практически мгновенный коллапс квантового состояния в детекторах частиц, являющихся макроскопическими объектами.

Разрушение квантовых состояний при измерении означает, что оператор ЭКФ должен быть нелинейным в гильбертовом пространстве состояний, и должен содержать элементы необратимости. Непредсказуемый результат коллапса означает, что оператор флуктуаций должен быть случайным оператором.

Неизменный характер макрооднозначности окружающего нас макромира означает, что у оператора ЭКФ есть собственное выделенное представление. Действуя на произвольную суперпозицию своих базисных векторов, оператор флуктуаций, по предположению, может либо сохранить каждый член, либо его уничтожить. Из этого следует, что базисные вектора этого представления и поодиночке, и в составе суперпозиций являются собственными векторами этого нелинейного оператора, однако отвечающие им собственные значения являются случайными числами, в числе которых есть нуль. Оператор ЭКФ не может уничтожить все квантовое состояние и не может генерировать состояния из пустоты. Если амплитуда базисного вектора равна единице, то собственные флуктуации не могут его изменить. Аналогично, нулевые амплитуды должны оставаться при флуктуациях нулевыми, иначе мы получим нестабильность вакуума. Таким образом, существует фиксированный базис, в котором мы определяем действие

оператора флуктуаций, и этот базис должен быть его собственным. Этот базис должен быть полным, чтобы по нему можно было разложить любое состояние системы

Независимость квантового коллапса от скорости и положения физической системы означает, что оператор ЭКФ и его базис должны быть галилеево инвариантными (в нерелятивистской теории).

Принцип причинности диктует локальный характер оператора ЭКФ. Волновая функция возмущается спонтанно и точно под действием точечной же причины. Кроме того, в наших моделях мы постулируем отсутствие у ЭКФ памяти.

Предъявленным требованиям удовлетворяет представление движущихся гауссовых волновых пакетов. Это т.н. когерентный или α -базис. В x -представлении его базисная функция для одного измерения имеет вид:

$$\langle x|\alpha \rangle = \frac{1}{\sqrt[4]{a^2\pi}} \cdot \exp\left[-\frac{(x-q)^2}{2a^2} + ikx\right]. \quad (1)$$

Здесь x – координата частицы, q , k , a – средняя координата, волновое число и ширина базисного пакета. Когерентный базис является полным и даже «переполненным», поскольку его базисные функции взаимно перекрываются. Если ввести безразмерную комплексную когерентную переменную α :

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{q}{a} + ika \right), \quad (2)$$

то скалярное произведение двух базисных функций будет иметь вид:

$$\langle \beta|\alpha \rangle = \exp\left\{-\frac{|\beta-\alpha|^2}{2} + i\frac{\text{Im}(\beta^*+\alpha)^2}{2}\right\}. \quad (3)$$

Принцип соответствия со стандартной квантовой теорией диктует к каждой единичной флуктуации требования, которые в собственном представлении оператора флуктуаций F выглядят так:

- Оператор флуктуаций жестко сохраняет полную норму квантового состояния:

$$\langle F\psi|F\psi \rangle = \langle \psi|\psi \rangle. \quad (4)$$

- Флуктуирующая волновая функция в среднем совпадает с обычной во всем пространстве, в соответствии со стандартной статистической интерпретацией последней:

$$\overline{\langle \alpha|F\psi \rangle} = \text{const} \cdot \langle \alpha|\psi \rangle; \quad (5)$$

$$|\overline{\langle \alpha|F\psi \rangle}|^2 = |\langle \alpha|\psi \rangle|^2. \quad (6)$$

Исходной моделью для ЭКФ мы выбрали алгоритм Винклера-Эйгена [4]. Этот алгоритм обеспечивает, правильную статистику коллапсов и обладает, сверх того, свойством иерархичности. Однако, для применения в квантовой теории, этот дискретный и конечный алгоритм надо было адаптировать к непрерывному пространству амплитуд и непрерывному α -пространству. Этого удалось добиться.

Полный оператор флуктуаций удобно разбить на произведение двух операторов. Первый оператор уменьшает амплитуду волновой функции в случайной точке на малую, но конечную величину. Второй оператор сразу

вслед за первым и увеличивает амплитуду в другой случайной точке, восстанавливая полную норму состояния. Таким образом, элементарный динамический цикл флуктуирующей физической системы состоит из последовательного действия трех операторов:

$$|\psi(t + \tau)\rangle = F_+ F_- U(\tau) |\psi(t)\rangle. \quad (7)$$

Сначала происходит сдвиг системы на малый фиксированный интервал времени τ под действием стандартного шредингеровского оператора эволюции $U(\tau)$. Затем последовательно и без затрат физического времени происходят две полуфлуктуации.

Действие оператора отрицательной полуфлуктуации имеет вид:

$$|F_- \psi\rangle \equiv |\psi'\rangle = |\psi\rangle + |\gamma\rangle n \langle \gamma | \psi \rangle, \\ n = -1 + \sqrt{1 - \frac{\varepsilon}{|\langle \gamma | \psi \rangle|^2}}. \quad (8)$$

Оно уменьшает норму состояния на малую фиксированную величину ε и происходит в случайной точке γ с вероятностью

$$w_-(\gamma) = |\langle \gamma | \psi \rangle|^2. \quad (9)$$

Оператор положительной полуфлуктуации действует на измененное состояние ψ' в случайной точке β :

$$|F_+ \psi'\rangle = |\psi'\rangle + |\beta\rangle p \langle \beta | \psi' \rangle, \\ p = -1 + \sqrt{1 + \frac{\varepsilon}{|\langle \beta | \psi' \rangle|^2}}. \quad (10)$$

с вероятностью

$$w_+(\beta) = \frac{|\langle \beta | \psi' \rangle|^2}{1 - \varepsilon}. \quad (11)$$

При этом норма состояния вновь возрастает до исходного значения.

Усреднение результата одной комбинированной флуктуации по статистическому ансамблю в произвольной точке α дает следующее:

$$\langle \alpha | F_+ F_- \psi \rangle \cong \\ \cong \left[1 + \frac{\varepsilon^2}{4} \left(1 - \frac{1}{2|\langle \alpha^{**} | \psi \rangle|^2} - \frac{1}{2|\langle \alpha^* | \psi \rangle|^2} \right) \right] \langle \alpha | \psi \rangle; \quad (12)$$

$$|\langle \alpha | F_+ F_- \psi \rangle|^2 \cong \\ \cong |\langle \alpha | \psi \rangle|^2 + \frac{\varepsilon^2}{2} \left(1 - \frac{|\langle \alpha | \psi \rangle|^2}{2|\langle \alpha^* | \psi \rangle|^2} - \frac{|\langle \alpha | \psi \rangle|^2}{2|\langle \alpha^{**} | \psi \rangle|^2} \right). \quad (13)$$

Таким образом, условия (5) и (6) выполняются с точностью до членов порядка ε^2 . Это значит, что наша простейшая модель собственных флуктуаций будет генерировать процессы весьма близкие к стандартной квантовой динамике, причем тем точнее, чем меньше шаг флуктуации ε . В то же время, во флуктуирующей системе будут накапливаться индивидуальные искажения, приводящие к декогеренции квантового ансамбля и, в конечном счете, к коллапсу каждого индивидуального состояния.

Важно, что изменения, приводящие к декогеренции и коллапсу линейны по малому параметру ε , тогда как статистические отклонения (12), (13) от

стандартной теории имеют следующий порядок малости, т.е. могут быть задавлены уменьшением параметра. Более сложна ситуация только с «хвостами» волновых функций, где квадрат ее модуля меньше фиксированного шага флуктуации. В этих областях будут более серьезно нарушаться либо условия (5), (6), либо выражения для вероятностей (9), (11), которые диктуются аксиомой измерения. С этими вопросами придется разбираться с опорой на эксперимент. Причем речь здесь идет об аномальных вероятностях редких прямых процессов. В этой работе мы приводим только результаты работы над самой моделью. Возможные способы ее экспериментальной проверки будут обсуждаться отдельно.

Скажем пару слов о соответствии данной модели классической физике и термодинамике.

Соответствие классической физике, в данном случае, сводится к поддержанию макрооднозначности решений. Но это свойство изначально заложено в схему флуктуаций одной частицы. В случае динамического разделения волновой функции на несколько не связанных между собой волновых пакетов (в представлении оператора флуктуаций), флуктуации будут постепенно, но методично уничтожать один пакет за другим, пока не останется единственный случайный пакет из числа исходных. В случае многочастичных систем этот процесс самоизреживания будет многократно ускоряться. Это и означает поддержание макрооднозначности.

Термодинамичность модели может быть проверена только в многочастичных системах, однако базовые элементы термодинамики заложены уже в модель флуктуаций одной частицы. Алгоритм флуктуаций частично необратим. Амплитуды флуктуируют и иногда обнуляются. В макронеоднозначных суперпозициях это приводит к постепенному вымиранию волновых пакетов. Тем самым они навсегда выводятся из игры. Это означает, что в гильбертовом пространстве состояний в общем случае отсутствует детальный баланс переходов между его элементами, а флуктуационная динамика в целом неэргодична.

Представленная модель является простейшей по числу используемых подгоночных параметров. Их тут всего три: временной интервал между флуктуациями τ , шаг флуктуации ε и ширина базисного волнового пакета a . Но эта модель не является единственной. Существуют масса способов ее возможной модификации путем увеличения числа параметров. Построенный оператор служит основой для обобщения на многочастичные системы.

Собственный базис оператора ЭКФ, будучи компактным и галилеево инвариантным, представляется весьма удобным для проведения численных расчетов динамики физических и химических процессов, в том числе с учетом флуктуаций, декогеренции и коллапса.

Небольшие отклонения предложенного алгоритма от аксиомы измерений на хвостах волновых функций означают увеличение вероятности протекания очень редких прямых процессов. Причем это увеличение будет тем больше, чем меньше вероятность, рассчитанная по стандартной схеме. Не исключено, в частности, что именно этот эффект лежит в основе таких

мистических процессов, как, например, холодный ядерный синтез, к изучению которого сейчас наблюдается всплеск интереса.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Птицын Г.А.* Простые модели эндогенного квантового шума / Динамика химических и биологических процессов, XXI век. М.: Книга по требованию, 2012, С. 248-251.
2. *Птицын Г.А.* Эндогенные квантовые флуктуации: непрерывность, универсальность, самоподобие. / Сб. трудов Ежегодной научной конференции ИХФ РАН, секция "Динамика химических и биологических процессов", 2014, с.48-49.
3. *Птицын Г.А.* О спектрах эндогенных флуктуаций двухуровневой туннельной системы / Тезисы докл. конкурса отдела Хим-Био ИХФ РАН, 2015, С. 70-73.
4. *М. Эйген, Р. Винклер.* Игра жизни. М.: "Наука", 1979, 96с.
5. *Птицын Г.А.* Спектры плотности эндогенных флуктуаций двухуровневой туннельной системы / Сб. трудов XXI ежегодной научной конференции ИХФ РАН, секция "Динамика химических и биологических процессов", 2016, С. 45-49.

КОМПЛЕКСНОЕ СОЕДИНЕНИЕ МЕДИ, СОДЕРЖАЩЕЕ ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ В ЛИГАНДЕ (МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ФЕРРОМАГНЕТИК): ОСОБЕННОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

Л.А. Смурова

Институт Химической физики РАН им Н.Н. Семенова

Разработка методов синтеза молекулярных магнетиков и магнитоактивных материалов на их основе – одно из направлений координационной химии. В настоящее время синтезировано большое количество химических объектов подобного типа, систематическое обобщение которых было предпринято в [1].

Все исследования в области молекулярных ферромагнетиков связаны в основном с синтезом органических, металлоорганических и, преимущественно, координационных соединений, твердые фазы которых образованы из первоначально существовавших в растворе отдельных молекул, содержащих парамагнитные центры.

На основе координационных соединений парамагнитных ионов переходных металлов с депротонированными производными 3-имидазолинового нитроксила получено семейство молекулярных магнетиков [2]. В комплексах с нитроксильными радикалами

внутримолекулярные обменные взаимодействия между неспаренными электронами парамагнитных центров носят ферромагнитный характер, который подтверждается как экспериментальными, так и квантово-химическими исследованиями.

Представляло интерес использовать такого типа соединение на примере комплексного соединения меди $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$ в качестве гомогенного катализатора и сравнить его каталитическую активность с хелатом CuL_2 , не имеющим парамагнитных центров в лиганде в модельной реакции распада различных пероксидов (бензоилпероксида – БП- и тетрагидропероксида – ТГП) в апротонном растворителе (хлорбензол) и растворителе, способном образовывать межмолекулярные водородные связи МВС (этиловый спирт).

Каталитическая активность $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$ и CuL_2 в реакции с ПБ и ТГП в хлорбензоле

На рис. 1 представлены кинетические кривые термического распада бензоилпероксида (светлые точки) и в присутствии $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$ (темные точки) – кривые 1,2. Из рисунка видно отсутствие каталитического действия $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$ на распад ПБ, однако реакционная смесь из светло-желтой, (окраска определяется концентрацией катализатора) в начале реакции превращается в интенсивно бордовую к моменту практически полного израсходования ПБ, Это свидетельствует об изменении хромофорного окружения иона меди. Можно предположить модификацию катализатора в процессе реакции термического распада ПБ за счет взаимодействия с продуктами распада. Бензоилпероксид термически не устойчив и распадается с заметными скоростями даже при не слишком высокой температуре с образованием бензоат- и фенильных радикалов [3].



Трансформируемый таким образом катализатор не потерял своей каталитической активности. Об этом свидетельствуют опыты с введением в реакционную смесь после практически полного расходования перекиси бензоила (рис.1,кр.3) - ТГП, который каталитически распадается в присутствии исходного $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$ исх. (рис.1,кр.4).

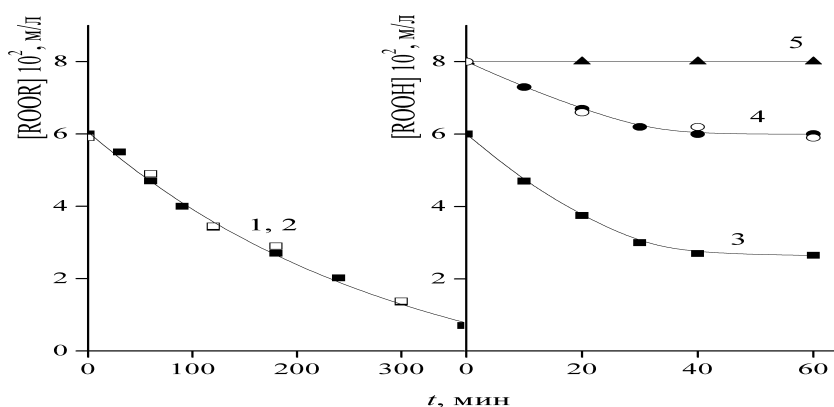


Рис.1. Кинетические кривые распада ПБ. Светлые точки – термический распад ПБ. Темные точки – в присутствии $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_{2\text{исх}}$ и $\text{CuL}_{2\text{исх}}$. Кинетические кривые распада ТГП – 3,4,5 в присутствии $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_{2\text{мод}}$ и

$\text{CuL}_{2\text{мод}}$ соответственно. $[\text{Cu}] = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Растворитель – хлорбензол. 80°C , азот.

Начальные скорости каталитического распада ТГП в присутствии исходного и модифицированного катализаторов равны соответственно $\dot{W}_{\text{Cu}(\text{NO})_2\text{исх.}} = 1,1 \cdot 10^{-4}$ моль.л⁻¹ сек⁻¹, $\dot{W}_{\text{Cu}(\text{NO})_2\text{мод.}} = 2,7 \cdot 10^{-4}$ моль.л⁻¹ сек⁻¹. Скорость реакции в присутствии $\text{Cu}(\text{NO})_2\text{мод.}$ практически в два раза выше чем в присутствии $\text{Cu}(\text{NO})_2\text{исх.}$

Критерием каталитической активности кроме начальных скоростей реакции можно рассматривать величину «фактора катализа» F. В данных экспериментах – это количество молекул гидропероксида, претерпевших распад в расчете на одну молекулу катализатора

$$F = ([\text{ROOH}]_0 - [\text{ROOH}]_{\text{дез}}) / [\text{Cu}^{2+}],$$

Где $[\text{ROOH}]_{\text{дез}}$ – концентрация пероксида к моменту остановки реакции. «Фактор катализа» для реакций 3 и 4 (рис.1) равен $F_3 = 320$ и $F_4 = 135$ молекул соответственно. Необходимо отметить, что величина F для оценки каталитической активности может использоваться только при условии наблюдаемого полного прекращения реакции в результате пассивации катализатора, как это имеет место в данном эксперименте.

Исходя из полученных оценок каталитической активности, можно сделать вывод о том, что модифицированный в процессе реакции $\text{Cu}(\text{NO})_2$, по каталитической активности превосходит исходный.

Известно, что процесс дезактивации гомогенных катализаторов является одним из важнейших факторов, делающих применение их недостаточно эффективным. Одной из многочисленных причин дезактивации является взаимодействие соединений металлов с продуктами и свободными радикалами, образующимися в реакционной смеси.

Таким образом, в данной работе получен необычный эффект активации $\text{Cu}(\text{NO})_2$ именно в процессе реакции. Этот факт может быть обусловлен как спецификой лигандного окружения иона Cu, имеющего парамагнитные центры, так и продуктами распада именно ПБ, поскольку в реакции катализированного распада тетралилгидропероксида наблюдается дезактивация $\text{Cu}(\text{NO})_2$ на определенной глубине превращения ROOH (рис.1, кр.4), что свидетельствует о пассивации катализатора при взаимодействии с продуктами распада именно ТГП. Влияние природы растворителя также имеет существенное значение на проявление каталитической активности соединений металлов переменной валентности.

$\text{Cu}(\text{NO})_2$ в реакции с бензоилпероксидом и тетралилгидропероксидом в этиловом спирте

На рис.2 представлены кинетические кривые термического распада ПБ (кр.1) и в присутствии $\text{Cu}(\text{NO})_2$ при разложении ТГП и ПБ - (кр.2,3) в этиловом спирте. Термический распад ПБ происходит с заметной скоростью, также, как это наблюдалось и в хлорбензоле (кр.1).

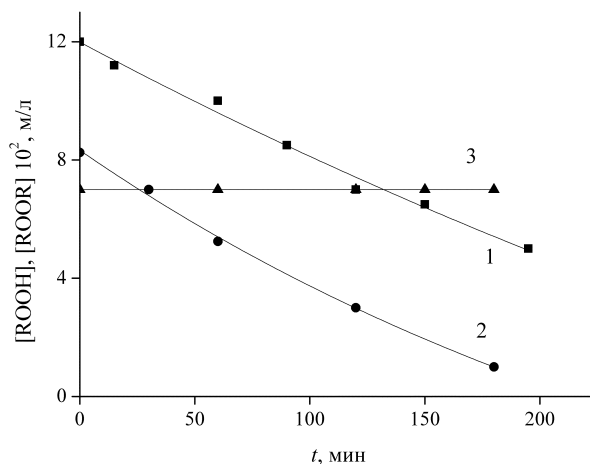


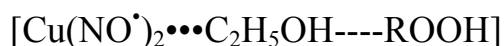
Рис.2. Кинетические кривые термического распада ПБ – кривая 1 и в присутствии $\text{Cu}(\text{NO}^{\bullet})_2$ исх – кривая 3. Кривая 2 – распад ТГП в присутствии $\text{Cu}(\text{NO}^{\bullet})_2$ исх $[\text{Cu}] = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Растворитель – этиловый спирт. 60°C . Азот.

Обращает на себя внимание факт полного отсутствия реакции распада ПБ в присутствии $\text{Cu}(\text{NO}^{\bullet})_2$ – (кр.3). Возможно это обусловлено особенностью термического гомолиза бензоилпероксида, которая заключается в большой доли индуцированного цепного разложения [3]. Хелат $\text{Cu}(\text{NO}^{\bullet})_2$, может присоединять свободные радикалы, образовавшиеся в результате реакции, и вносить свой вклад в уменьшение индуцированного цепного распада.

В то же время реакция распада ТГП в присутствии $\text{Cu}(\text{NO}^{\bullet})_2$ в этиловом спирте происходит с заметной скоростью без признаков дезактивации вплоть практически до полного разложения ТГП (рис.2, кр.2). Ранее при исследовании каталитической активности других комплексных соединений меди, а именно бис(ацетилацетоната)Cu и бис(2-фенилиминометил-3-оксибензо[b]тиофената)Cu на примере распада ТГП в этиловом спирте были получены более высокие начальные скорости реакции и отсутствие дезактивации по сравнению с аналогичной реакцией в хлорбензоле. Более высокие скорости и отсутствие дезактивации в спиртовой среде объяснялось образованием тройного комплекса $[\text{Cu}^{2+} \cdots \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdots \text{ROOH}]$ и специфической ролью спирта в этом комплексе.

В случае с $\text{Cu}(\text{NO}^{\bullet})_2$ можно также предположить образование аналогичного комплекса, которое подтверждается электронными спектрами поглощения исследуемого соединения. Комплекс $\text{Cu}(\text{NO}^{\bullet})_2$ поглощает в видимой части спектра с максимумом при 345 нм. При добавлении ТГП наблюдается медленное небольшое увеличение поглощения при той же длине волны вплоть до предельного положения полосы без дальнейших изменений. Коэффициенты экстинкции равны: $\epsilon_{\text{Cu}(\text{NO}^{\bullet})} = 2,44 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $\epsilon_{\text{Cu}(\text{NO}^{\bullet})+\text{ROOH}} = 2,88 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Такие же спектральные изменения наблюдались и в случае CuL_2 в этиловом спирте с добавками гидропероксидов. В реакционной среде молекула ROOH может занимать следующую сферу, образуя с координированной молекулой спирта комплекс за счет МВС. Такая частица обладает каталитической активностью без

признаков дезактивации, как это наблюдалось и с другими медными катализаторами.



Спектральные изменения $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$ в присутствии ПБ в среде этилового спирта характеризуются очень медленным спадом полосы поглощения при той же длине волны вплоть практически до полного исчезновения поглощения. Это является экспериментальным подтверждением изменения лигандного окружения иона меди и образованием нового хромофора в молекуле катализатора при взаимодействии с продуктами термического распада ПБ – радикальными интермедиатами.

Таким образом, исходя из полученных экспериментальных данных можно сделать следующий вывод: наличие парамагнитных центров – стабильных нитроксильных радикалов имидазолина в молекуле $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$ - не оказывает влияния на проявление каталитической активности по сравнению с другим соединением, не содержащим парамагнитных частиц. Такой вывод касается только реакции каталитического разложения именно гидропероксидов на примере ТГП. Однако в процессе реакции гомолиза бензоилпероксида хелат меди с парамагнитным лигандом становится более каталитически активным, в то время как CuL_2 полностью дезактивируется. Спектральные изменения $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$ в присутствии ПБ в среде этилового спирта характеризуется очень медленным спадом полосы поглощения практически до полного исчезновения. Это экспериментально подтверждает изменение лигандного окружения иона меди и образование новой хромофорной системы в молекуле хелата при взаимодействии с продуктами термического распада ПБ – радикальными интермедиатами.

Анализируя все экспериментальные данные, полученные в данной работе, можно отметить следующие особенности исследуемого соединения. Наличие парамагнитных центров в лиганде $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$ практически не оказывает влияния на каталитическую активность по сравнению с исходным CuL_2 в случае реакции каталитического распада ТГП в хлорбензоле и этиловом спирте. Отличительной особенностью является факт активации $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$ в результате модификации с продуктами гомолиза ПБ (в хлорбензоле) в отличие от CuL_2 который в этих же условиях полностью дезактивируется, а также экспериментальный факт полного ингибирования в присутствии $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$ реакции разложения ПБ в этиловом спирте.

Литература

- Овчаренко В.И., Сагдеев Р.З., // Успехи химии. 1999. Т.68. № 5. С. 5.*
Ларионов С.В., Овчаренко В.И., Кириченко В.Н., Мохосоева В.К., Володарский Л.Б. // Изв. АН СССР. сер. хим., 1982. № 1, С. 14.
E.N. Denisov, T. G. Denisova, T.S. Pokidova. Handbook of Free Radikal Initiators. Science. 2005.

ПОЛУЧЕНИЕ РАСТВОРОВ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА ФИЗИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ДЛЯ СТИМУЛЯЦИИ РАЗВИТИЯ РАСТЕНИЙ

Апашева Л.М.¹, Лобанов А.В.¹, Рубцова Н.А.¹, Овчаренко Е.Н.¹, Сергеев А.И.¹, Комиссаров Г.Г.¹, Евстафьев А.С.², Будник М.И.³

¹ ИХФ РАН. ² АО СКБ «Зенит». ³ НИИИИ

На территориях сверхрискованного земледелия с дефицитом тепла, света, в тепличных комплексах, а также в условиях, изолированных от естественных почвогрунтов (длительное плавание), для выращивания зеленых растений необходимо применение экологически чистых регуляторов роста и развития растений. Ранее нами было показано, что растворы пероксида (ПВ) являются не только стимуляторами развития растений, но антистрессовыми препаратами, защищающими растения от действия пониженных температур, засухи, засоления среды [Пат. РФ №№ 2264070; 2423813; 2445759]. Предлагается наиболее экономичный и простой способ получения и использования растворов ПВ. Существенно, что получение возможно непосредственно на месте применения.

Экологически чистый пероксид водорода получали путем комбинированного 30-минутного облучения воды объемом 3 л в стеклянном сосуде короткодуговой ксеноновой лампой «ДКсШ 150-2» со спектром излучения, соответствующему спектру солнечного света, и одновременно аппаратом крайне высокочастотной терапии «КВЧ МТА» на частоте поглощения молекулярного кислорода 61,2 ГГц (4,9 мм).

Электромагнитное воздействие с помощью аппарата «КВЧ МТА» проводили через стеклянную стенку сосуда толщиной 3 мм, плотность потока в непрерывном режиме составляла 4,0 мВт/см². Лампа «ДКсШ 150-2» работала в непрерывном режиме с потребляемой мощностью 180 Вт и токе 9,1 А. Она располагалась над стеклянным сосудом. Через 15 минут после воздействия концентрация ПВ в воде составила 8×10^{-6} моль/л, или 0,3 мг/л, что приближается к концентрации ПВ в грозовом дожде (1 мг/л).

Известно, что коммерческие растворы ПВ содержат ряд стабилизирующих добавок, часть которых токсичны. Получаемый нами раствор ПВ свободен от влияния добавок, поэтому эффективность его в качестве регулятора роста выше, чем у коммерческих растворов ПВ.

Концентрацию ПВ в растворах определяли с помощью спектрально-иодометрического метода. Сравнение эффективности растворов ПВ коммерческого и свободного ПВ, получаемого нами, вели на ряде тест-объектов. Использовали семена салата (сорт «Весенний»), редиса (сорт «18 дней»), огурцов (сорт «Водолей» и «Дальневосточный»).

Семена проращивали в опыте на растворах: «ПВ-коммерческий» и «ПВ-экологический». В контроле семена проращивали на воде. Далее растения доращивали в люминостате с ритмом свет/темнота = 12/12 час.

Опытные и контрольные пророщенные семена салата доращивали в течение пяти суток в люминостате. Определяли высоту растений (табл. 1).

Таблица 1. Влияние препарата «ПВ-экологический» рост салата.

Контрольная и опытные группы	Средняя высота растений, см	Высота растений по отношению к контролю, %
Контроль (вода без ПВ)	1,9	100
Опыт 1 (коммерческий ПВ)	2,0	105
Опыт 2 (экологический ПВ)	3,6	190

Пророщенные семена редиса доращивали в люминостате и после 14 суток определяли высоту растений и длину корней (табл. 2).

Таблица 2. Влияние препарата «ПВ-экологический» рост редиса.

Контрольная и опытные группы	Высота растений		Высота растений по отношению к контролю, %	
	Контроль (вода без ПВ)	< 1 см	50 %	< 1 см
	2-3 см	20 %	3-5 см	25 %
Опыт 1 (коммерческий ПВ)	< 1 см	45 %	< 1 см	20%
	2-3 см	30 %	3-5 см	35 %
Опыт 2 (экологический ПВ)	< 1 см	30 %	< 1 см	20 %
	2-3 см	55 %	2-5 см	60 %

Пророщенные опытные и контрольные семена огурцов (сорт «Дальневосточный») доращивали в люминостате, определяли долю растений со свободным семядольным листом на 4 сутки и длину растений на 8 сутки опыта (табл. 3).

Таблица 3. Влияние препарата «ПВ-экологический» рост огурцов.

Контрольная и опытные группы	Всхожесть на 4 сутки, %	Доля растений со свободным семядольным листом на 4 сутки, %	Доля растений, имеющих длину 10-15 см на 8 сутки, %
Контроль (вода без ПВ)	70	70	65
Опыт 1 (коммерческий ПВ)	75	75	70
Опыт 2 (экологический ПВ)	100	100	85

Пророщенные опытные и контрольные семена огурцов (сорт «Водолей») доращивали в люминостате 9 суток и определяли среднюю высоту и воздушно-сухую массу стебля (табл. 4).

Таблица 4. Влияние препарата «ПВ-экологический» рост салата.

Контрольная и опытные группы	Средняя высота растений, см	Высота растений по отношению к контролю, %	Масса стебля, %
Контроль (вода без ПВ)	3,4	100	100
Опыт 1 (коммерческий ПВ)	3,5	103	108
Опыт 2 (экологический ПВ)	4,6	135	129

Хлорофилл во многом определяет физиологический статус растений и по его показателю часто прогнозируют будущий урожай. Сравнительный анализ содержания хлорофилла был использован в работе.

Определение количества хлорофилла в зеленых проростках редиса, в их верхушечной части по стандартной методике (табл. 5).

Таблица 5. Влияние препарата «ПВ-экологический» содержание хлорофилла в проростка редиса.

Контрольная и опытные группы	Содержание хлорофилла по отношению к контролю, %
Контроль (вода без ПВ)	100
Опыт 1 (коммерческий ПВ)	105
Опыт 2 (экологический ПВ)	119

Определение времени T_2 спин-спиновой релаксации вели на приборе МИНИСПЕК РС 120 с рабочей частотой по протонам 20 МГц у 2-х суточных проростков огурцов, выращенных в условиях контрольной и опытной групп. Обнаружены две фракции протонов, условно отнесенные к внутриклеточной (связанной с внутриклеточными структурами) и межклеточной (более мобильной, свободной) воде. Наиболее значимые изменения получены при анализе значений T_2 воды, связанной с внутриклеточными структурами. Значения T_2 связанной воды в контроле 65,4 мс, в опыте – 46,5 мс.

Существенное уменьшение значений T_2 воды в опыте свидетельствует об уменьшении подвижности протонов воды в опытных образцах по отношению к контрольным. Это отражает усиление взаимодействия внутриклеточной воды с клеточными структурами.

Ранее нами было показано, что увеличение количества связанной внутриклеточной воды способствует большей устойчивости растений в стрессовых ситуациях (отрицательная температура, засуха, засоление и т.д.).

Таким образом, получаемые с помощью физических методов растворы ПВ содержат оптимальную концентрацию экологически чистого пероксида водорода, т.е., концентрацию ПВ, близкую к определяемой в природных водоемах. Растворы ПВ готовы к употреблению на месте получения с целью увеличения всхожести семян, стимуляции развития растений, увеличению содержащегося в клетках хлорофилла, улучшению качества растительной продукции.

Алфавитный указатель

Апашева Л.М.	54, 114, 131	Маклецова М.Г.	90
Белова Е.М.	59	Мардалейшвили И.Р.	90
Березин М.П.	15	Медведник Р.С.	68
Берснева О.А.	86	Незвинский А.А.	59
Будник М.И.	131	Некрасова Е.И.	48
Вассерман Л.А.	102	Овчаренко Е.Н.	114, 131
Величковский Б.М.	63	Ольхов А.А.	10
Виноградова Ю.В.	48	Осипов А.Н.	45
Гантман Ю.В.	41	Писаренко Л.М.	54
Градова М.А.	116	Потапова Н.В.	15
Грехова А.К.	45	Попов В.А.	63
Грякалов К.В.	93	Птицын Г.А.	110, 121
Гумаргалиева К.З.	32, 82	Пулатова Л.К.	71
Деветьяров Д.А.	63	Пустовалова М.В.	45
Душков В.Ю.	106	Рихирева Г.Т.	93
Естафьев А.С.	131	Рубцова Н.А.	37, 41, 54, 114, 131
Зайченко Н.Л.	90	Русина И.Ф.	54
Зворыкина С.В.	59	Седов А.С.	59, 63, 68
Зинатуллина К.М.	19	Семенов С.А.	82
Иванов В.Б.	27, 86, 116	Семенова Ю.Н.	59, 63, 68
Илатовский В.А.	110	Сергеев А.И.	102, 131
Иорданский А.Л.	10	Смурова Л.А.	126
Казарин В.В.	82	Солина Е.В.	27, 86
Калинина И.Г.	82	Староверова О.В.	10, 27
Капаева И.Д.	86	Томский А.А.	59
Карташева З.С.	54	Тронов В.А.	48
Касаикина О.Т.	15, 19, 54	Усачев С.В.	32
Коверзанова Е.В.	32	Ушаков В.Л.	63
Кольцова Е.С.	90	Федорова Т.Н.	93
Круговов Д.А.	15	Филатова А.Г.	32
Кузьмин В.А.	19	Филюшкина В.И.	63
Курковская Л.Н.	98	Холуйская С.Н.	93
Кучеренко Е.Л.	10	Храмеева Н.П.	19
Лобанов А.В.	6, 37, 41, 110, 114, 116, 131	Шарыгин В.Л.	71
Ломакин С.М.	32	Шиенок А.И.	90
Любимов А.В.	90	Шилкина Н.Г.	32, 102
		Шилов С.И.	102
Staroszczyk H.	102	Цаплев Ю.В.	114

Научное издание

**СБОРНИК ТРУДОВ
XXII ЕЖЕГОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
ИНСТИТУТА ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ
ИМ. Н.Н. СЕМЕНОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

СЕКЦИЯ

*«Динамика химических
и биологических процессов»*

Издание подготовлено в авторской редакции

Технический редактор *Е.Н. Собанина*
Дизайн обложки *Ю.Н. Ефремова*

Подписано в печать 14.03.2017 г. Формат 60×84/16.
Печать офсетная.
Усл. печ. л. 7,91. Тираж 100 экз. Заказ 321

Российский университет дружбы народов
115419, ГСП-1, г. Москва, ул. Орджоникидзе, д. 3

Типография РУДН
115419, ГСП-1, г. Москва, ул. Орджоникидзе, д. 3, тел. 952-04-41