

ХИМИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКА ФИЗИКА

1. Спектроскопия магнитного резонанса и эффекты магнитного поля

Структурные изменения при синтезе нано электрида C12A7 по данным ЯМР в твердом теле

Яковлев И. В.

Институт катализа СО РАН

Новосибирский государственный университет

Додекакальций гептаалюминат $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) – соединение, обладающее уникальными химическими и физическими свойствами. Его кристаллическая решетка состоит из стабильного катионного каркаса и мобильной анионной подрешетки, состав которой можно менять для получения требуемых свойств. Например, когда подрешетка состоит из электронов, C12A7 является электридом – соединением, в котором роль анионов выполняют электроны. С точки зрения катализа электрид C12A7 представляет большой интерес в качестве катализатора и носителя в реакции синтеза аммиака, так как он является активным донором электронов. Для предотвращения спекания частиц в процессе синтеза C12A7 используется технология стабилизации размеров наночастиц путем покрытия их поверхности несколькими слоями графена.

Целями данной работы являлись определение структурных изменений C12A7 на разных стадиях синтеза, а также исследование влияния углеродной оболочки на формирование электрида методом твердотельной ^1H и ^{27}Al ЯМР спектроскопии.

В рамках данных задач были получены и проанализированы спектры образцов с графеновым покрытием и без него на разных этапах синтеза (от 550 до 1400°C). В обеих сериях ^{27}Al ЯМР спектров наблюдалось увеличение числа центров с тетраэдрической координацией ($\text{Al}^{[4]}$) с увеличением температуры (C12A7 содержит преимущественно центры $\text{Al}^{[4]}$). В серии образцов с углеродным покрытием, начиная с исходной фазы наблюдалось нехарактерное для оксидов алюминия соотношение числа центров $\text{Al}^{[4]}/\text{Al}^{[6]}$, что означало формирование зародышей фазы C12A7 на первой стадии синтеза. На ^1H ЯМР спектрах исходной фазы наблюдалась широкая линия воды, а в случае графенового покрытия – нет из-за гидрофобности последнего. Для более высокотемпературных стадий наблюдались линии анионов подрешетки H и OH.

По полученным данным был охарактеризован постепенный переход от исходной смеси к конечной кристаллической структуре, было найдено, что углеродная оболочка, помимо стабилизации размеров частиц, позволяет эффективно снизить температуру синтеза электрида C12A7, что подтверждается рентгенофазовым анализом.

Научные руководители – канд физ.-мат. наук Андреев А. С., д-р хим. наук Лапина О. Б.

Исследование медленной динамики терефталевого фрагмента каркаса в металл-органическом каркасе MIL-53 (Al) в присутствии изомеров ксилола методом ЯМР спектроскопии твердого тела на ядрах дейтерия

Художитков А. Э.

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН

Металл-органические каркасы (МОК) – это новый класс гибких, пористых материалов, которые состоят из металлических центров, связанных между собой органическими мостиками. Эти каркасы имеют широкий диапазон потенциальных применений, например катализ, адсорбция и разделение веществ.

Одним из важных технологических процессов, являющимся важным для потенциального применения МОК, является разделение изомеров ксилола. Причиной этого является широкое использование отдельных изомеров ксилола. При этом, в ходе каталитического процесса синтеза, ксилолы получаются в виде равновесной смеси изомеров. Разделение изомеров стандартными методами требует применения крайне энергозатратных методов.

Перспективным решением этой задачи является использование способности микропористых материалов к селективной адсорбции и разделению изомеров ксилола. В частности, в 2008 году группа Алаерца обнаружила, что МОК MIL-53 (Al) эффективно отделяет орто-ксилол от другой C8 алкилароматики. Исследования механизма селективности с помощью молекулярного моделирования показали, что ключевым параметром является различие в расположении изомеров ксилола относительно органических фрагментов каркаса. Однако экспериментально это остается не до конца изученным вопросом.

Для решения этой задачи нами было изучено динамическое поведение терефталевого фрагмента каркаса в MIL-53 (Al) при насыщении каркаса пара- или орто-ксилолом. В силу того, что в необходимом интервале температур (30 - 110°C) скорость вращения линкеров мала (< 10 кГц), применение стандартного 2H ЯМР метода твердотельного эха не дает необходимой информации. Поэтому исследование проводилось с помощью метода стимулированного эха, который позволяет исследовать движения со скоростями вплоть до 0,1 Гц.

В результате работы была обнаружена нетипичная зависимость скорости вращения терефталевого фрагмента от температуры, и были сделаны выводы о расположении каждого из абсорбированных изомеров внутри каркаса.

Научный руководитель – канд. физ.-мат. наук Д. И. Колоколов

Наноструктурирование гостевых молекул в неупорядоченной органической матрице по данным импульсного ЭПР спиновых зондов

Леонов Д. В.

Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН
Новосибирский государственный университет

Для прикладных и фундаментальных исследований неупорядоченных сред необходимо описывать взаимное расположение молекул. На данный момент существует 4 метода для изучения наноструктуры в неупорядоченных средах: фёрстеровский резонансный перенос энергии, малоугловое рассеяние нейтронов, малоугловое рентгеновское рассеяние и импульсный ЭПР спиновых зондов.

Данная работа посвящена изучению наноструктуры в неупорядоченных молекулярных средах на основе эффекта мгновенной диффузии в электронном спиновом эхо. В качестве исследуемого вещества использовался аморфный орто-терфенил с растворенными спиновыми зондами (нитроксильными радикалами) различных геометрических размеров. Концентрация зондов изменялась в пределах от $0,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ до $4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Для объяснения наблюдаемых экспериментальных зависимостей были проведены теоретические расчёты для различных моделей распределения зондов. Из сопоставления расчётных и экспериментальных данных было получено, что в данной системе реализуется три различных ситуации, в зависимости от растворённого зонда: равномерное распределение зондов в образце (См. Рис.1А), образование нанокластеров из молекул матрицы и молекул зонда (См. Рис.1Б) и расталкивание молекул зонда с образованием регулярной структуры с нанометровом диапазоне (См. Рис.1В), с характерными размерами образований около 5 нм.

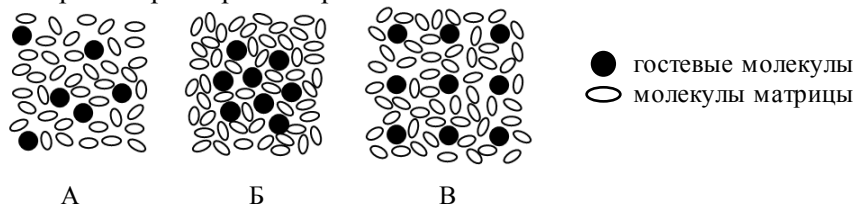


Рис. 1. Схематическое изображение различных распределений гостевых молекул.

Научный руководитель – д-р физ.-мат. наук, проф. Дзюба С. А.

Влияние поляризации света на интенсивность спиновой поляризации NV--центра в алмазе

Жуков И. В.

Новосибирский государственный университет
Институт химической кинетики и горения им. Воеводского СО РАН

NV-центр в алмазе является одной из многообещающих систем для построения на его основе кубита - базисного элемента квантового компьютера. Это обуславливается его уникальными свойствами – хорошей фотостабильностью, относительно долгими временами электронной и ядерной релаксации, возможности эффективно манипулировать состоянием отдельных центров при помощи внешних полей и электромагнитного излучения¹. Хотя данный дефект алмазной решётки интенсивно исследуется в течении продолжительного времени, на наш взгляд, некоторые его свойства изучены недостаточно полно. Цель работы – изучить зависимость эффективности спиновой поляризации NV-центров от направления вектора поляризации возбуждающего света относительно кристаллической решётки алмаза.

В рамках исследования было проведено две серии ЭПР и одна серия ОД ЭПР экспериментов. Результаты обработки и интерпретации спектров хорошо согласуются с литературными данными. Кроме того, наблюдалось падение интенсивности линии электронного резонанса при уменьшении угла β между вектором поляризации света и соответствующей линии кристаллографической осью C_3 . Была предпринята попытка феноменологического описания зависимости интенсивности линий в спектре от угла β , показана несостоятельность двух гипотез об аналитическом виде данной зависимости. Также, в процессе работы была разработана оригинальная методика определения ориентации образца с NV-центрами относительно магнитного поля (поле предполагалось аксиально симметричным) по частоте СВЧ излучения и положениям линий в спектре ЭПР (ОД ЭПР).

1. M. V. Doherty et al. The nitrogen-vacancy color center in diamond. // Physics Reports. - 2013. - V.528. - pp. 1-45.

Научный руководитель: канд. физ.-мат. наук Анищик С. В.

Проявление вырожденного электронного обмена во время разрешенного магнитного эффекта

Бессмертных А. О.

Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН
Новосибирский государственный университет

Методом время разрешенного магнитного эффекта (ВМЭ) изучаются спин-коррелированные ион-радикальные пары (ИРП), образованные в результате действия ионизирующего излучения. При рекомбинации ИРП в синглетном спиновом состоянии наблюдается рекомбинационная флуоресценция. Вследствие магнитных взаимодействий в ИРП происходят синглет-триплетные переходы, которые проявляются в кинетике флуоресценции в виде осцилляций. Кривая ВМЭ определяется как отношение кинетик рекомбинационной флуоресценции в ненулевом и нулевом внешнем магнитном поле, $I_B(t)/I_0(t)$. Анализ таких кривых позволяет получать информацию о структуре ион-радикалов и их реакциях в наносекундном диапазоне времен.

При изучении химических процессов методом ВМЭ необходимо учитывать возможность вырожденного электронного обмена (ВЭО) исследуемых ион-радикалов в растворе. ВЭО приводит к многократной смене проекций магнитных ядер, что проявляется в замазывании осцилляций и сдвигу положений особенностей на кривой ВМЭ. В данной работе исследованы два случая, где оказалось важным проявление ВЭО.

1. В ходе изучения реакции переноса электрона с молекулы сквалана (SQ) на катион-радикал (КР) изооктана обнаружена необходимость учета последующего ВЭО между КР и молекулой SQ. Константа скорости ВЭО в данном случае $k \approx 1 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, что приблизительно на порядок меньше константы при диффузионном контроле реакции. Это может быть связано с присутствием в растворе конформеров SQ с большей энергией ионизации.

2. Впервые установлено, что добавление метанола в ацетон увеличивает амплитуду биений, вызванных сверхтонкими взаимодействиями электрона с 6 эквивалентными протонами в анион-радикале (АР) ацетона за счет замедления ВЭО. Моделирование эксперимента позволяет оценить время оседлой жизни неспаренного электрона на молекуле ацетона, которое при комнатной температуре и концентрации метанола 10 мМ составляет $\sim 15 \text{ нс}$. Механизм стабилизации АР ацетона менее полярными молекулами метанола остается неустановленным.

Научный руководитель – д-р физ.-мат. наук, проф. В. И. Боровков

Развитие метода МРТ для визуализации газовой фазы

Романов А. С.

Новосибирский Государственный Университет
Международный Томографический Центр СО РАН, г. Новосибирск

Магнитно-резонансная томография – это современный метод визуализации, основанный на явлении ядерного магнитного резонанса, который широко и активно применяется в медицине для исследования патологии тканей и органов человека. Однако в случае газовой фазы существуют серьезные проблемы, такие как низкая плотность среды и высокий коэффициент диффузии, не позволяющие получать приемлемые изображения. Успешное развитие метода МРТ позволит его использовать для получения изображения легких высокого качества, что позволит диагностировать на ранней стадии такие болезни, как хроническая обструктивная болезнь легких, астма и многие другие.

Существуют различные методы усиления ЯМР сигнала, основанные, как правило, на гиперполяризации: оптическая накачка благородных газов, динамическая поляризация ядер и метод индуцированной параводородом поляризации ядер (ИППЯ). Другой подход к развитию метода МРТ газов – это разработка новых, а также оптимизация уже существующих импульсных последовательностей. Исследования, проведенные в данной работе, показали, что оптимальной последовательностью для МРТ газов является последовательность UTE (Ultrashort Echo Time). Ее особенностью является чрезвычайно короткое время эхо, порядка 200 мкс, что существенно подавляет негативное влияние высокой диффузии на получаемый ЯМР сигнал и позволяет быстро получать МРТ изображения с высоким разрешением.

Были получены изображения пропана в 15 мм ЯМР ампуле как в случае гиперполяризации, так и в случае термической поляризации. Для изображений с пространственным разрешением $0.9 \times 0.9 \text{ мм}^2$ время эксперимента составило 2 секунды. Показано, что использование гиперполяризации дает усиление сигнала всего в 2 раза по сравнению с равновесной заселенностью спинов. Также была разработана и продемонстрирована возможность селективного подавления сигнала от определенного газа, что существенно расширяет области применения МРТ в газовой фазе [1].

1. K. V. Kovtunov, A. S. Romanov et al, Tomography, accepted (2016).

Научный руководитель – канд. хим. наук, Ковтунов К. В.

2. Спектроскопия магнитного резонанса и эффекты магнитного поля

Исследование высокоспиновых комплексов кобальта(I,II) с большим значением расщепления в нулевом магнитном поле методом терагерцовой ЭПР спектроскопии с разверткой по частоте

Жукас Л.А.

Международный Томографический Центр СО РАН
Новосибирский государственный университет

Парамагнитные системы, характеризующиеся полным спином $S > 1/2$ и большим значением энергии расщепления в нулевом магнитном поле (РМП) активно синтезируются и исследуются во всем мире, поскольку потенциально могут являться молекулярными ячейками хранения данных для создания более емких носителей информации.

Наиболее популярным методом определения характерных энергий РМП данных объектов является ЭПР спектроскопия в виду простоты проведения эксперимента и высокой точности измерения параметров РМП. Однако в случае больших значений РМП (например, РМП $> 10 \text{ см}^{-1}$) эта методика неприменима, т.к. энергия кванта СВЧ недостаточна для детектирования резонансных спиновых переходов.

С целью преодоления возникающих ограничений, в данной работе использован метод измерения параметра РМП с использованием ЭПР спектрометра, собранного в синхротронном центре BESSY2 (Берлин, Германия). Установка позволяет использовать альфа-моду синхротронного излучения вкуче с внутренним источником ИК-Фурье спектрометра, позволяя покрыть частотный диапазон от 200 см^{-1} вплоть до 5 см^{-1} , что соответствует характерным энергиям резонансных спиновых переходов при наличии РМП. С помощью данного метода, а также стандартной X-band ЭПР спектроскопии было исследовано шесть типов комплексов кобальта(II) ($S = 3/2$) и комплекс кобальта(I) ($S = 1$) с предполагаемыми большими значениями РМП: от 10 до 200 см^{-1} . В ходе исследований для некоторых комплексов удалось определить значение РМП, а также g-тензор. Полученные данные важны для экспериментов по изучению спиновой динамики путем лазерной накачки спиновых уровней с одновременным регистрированием ЭПР-сигнала в X-диапазоне (новосибирский лазер на свободных электронах (НЛСЭ), Институт Ядерной Физики СО РАН). Результаты, полученные на НЛСЭ, также обсуждаются в данной работе.

Благодарности

Данная работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (15-03-07640).

Научный руководитель - канд. физ.-мат. наук Вебер С.Л.

Исследование внутри- и межмолекулярных обменных взаимодействий в комплексах меди с нитроксильными радикалами методом ЭПР-спектроскопии

Туманов С. В.

Международный томографический центр СО РАН
Новосибирский государственный университет

Синтез и изучение магнитоактивных соединений актуальны ввиду направленности такого рода исследований на создание перспективных молекулярных спиновых устройств. Важной задачей исследования подобного класса объектов является анализ внутри- и межмолекулярных обменных взаимодействий в магнитно концентрированных соединениях ввиду их влияния на магнитные свойства материала. Использование ЭПР-спектроскопии применительно к магнитоактивным комплексам меди с нитроксильными радикалами позволяет идентифицировать и характеризовать каналы внутри- и межмолекулярных обменных взаимодействий с возможной последующей верификацией данных моделей теоретическими расчетами. Цель данной работы состояла в поиске обменного канала в молекулярном комплексе меди с нитроксильным радикалом, который приводит к значительному изменению магнитного момента соединения при температурах 30-50 К.

ЭПР спектры были получены на спектрометре Bruker Elexsys E580 в Q-диапазоне в интервале температур 5-300 К. Моделирование производилось в среде Matlab при помощи пакета Easyspin. Температурная зависимость ЭПР спектров продемонстрировала значительное изменение формы и резонансных параметров сигнала комплекса, обусловленное наличием обменного взаимодействия. При комнатной температуре спектр комплекса представляет собой слабо разрешенную обменно-суженную линию, при охлаждении образца спектр частично разрешается и при 5 К имеет резонансные параметры близкие параметрам иона меди(II) в октаэдрическом окружении. Анализ полученных ЭПР- и рентгеноструктурных данных позволил установить межмолекулярный характер наблюдаемого обменного взаимодействия, реализующегося между N-O группами радикалов соседних молекул. Предложена модель на основе модифицированных уравнений Блоха хорошо описывающая наблюдаемые температурные изменения ЭПР спектров.

Данная работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-03-07640.

Научный руководитель – канд. физ.-мат. наук С. Л. Вебер.

Изучение пространственного строения рекомбинантного аналога лактапина RL2 методами ЯМР-спектроскопии

Свиридов Е. А., Шернюков А. В.

Новосибирский государственный университет

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова

Генно-инженерный аналог одного из белковых факторов человеческого молока - лактапин RL2 (14кДа) показал высокую эффективность против различных видов карцином [1]. При исследовании механизма цитотоксического действия RL2 было показано, что данный белок проникает в цитоплазму клеток, взаимодействует с белками цитоскелета тубулином и альфа-актенином и индуцирует апоптотическую гибель раковых клеток человека [2]. Для выяснения механизма взаимодействия лактапина с клеточной мембраной и внутриклеточными мишенями необходимо информация о пространственной структуре RL2 в нативной форме. С этой целью образцы RL2 и изотопно меченого RL2-[U-99% ^{15}N] и [U-99% ^{15}N , ^{13}C] были исследованы методами многомерной ЯМР спектроскопии.

Произведено отнесение большинства сигналов основной цепи, определены химические сдвиги атомов H^{N} , H^{α} , H^{β} , C' , C^{α} , C^{β} , N , величины констант спин-спинового взаимодействия $^3\text{J}(\text{H}^{\text{N}}-\text{H}^{\alpha})$ и значения CSI. Установлено, что в нативном состоянии лактапин, в основном, является не структурированным белком с включением элементов β -складчатостей.

1. Koval O.A., Fomin A.S., Kaledin V.I., Semenov D.V., Potapenko M.O., Kuligina E.V., Nikolin V.P., Nikitenko E.V., Richter V.A. A novel pro-apoptotic effector lactaptin inhibits tumor growth in mice models // *Biochimie*, - 2012, - V., 94 (12), - P. 2467-2474.

2. Фомин А. С., Коваль О. А., Семенов Д. В., Потапенко М. О., Кулигина Е. В., Кит Ю. Я., Рихтер В. А. Анализ биохимических маркеров апоптоза клеток MCF-7, индуцируемого рекомбинантным аналогом противоопухолевого пептида лактапина // *Биоорганическая химия*, 2012, Т., 38., С., 92-98

Научный руководитель – канд. хим. наук Шернюков А. В.

Спектроскопия ЯМР *in vitro* метаболитов тканей лабораторных животных в норме и патологии

Крестина М. С.

Новосибирский государственный университет,

Международный томографический центр СО РАН, г. Новосибирск

Отклонение от нормы в обмене веществ является одним из самых ранних откликов организма на физиологические изменения. Следовательно, это может служить маркером для определения болезней или показателем эффективности терапии. Целью работы является изучение изменений в составе метаболитов в тканях мозга и печени при алкогольном повреждении печени крыс и метаболомного состава опухолевых клеточных культур методом спектроскопии ЯМР.

В качестве экспериментальной модели использовано воздействие на крыс этанола (4-6 г/кг) и препарата (0,1г/кг), направленного на восстановление исследуемых тканей после воздействия этанола. Животные были разбиты на 3 группы, которые получали воду, этанол, этанол и препарат соответственно. Были получены спектры ЯМР и произведена их расшифровка. Концентрации метаболитов, принадлежащих различным группам, были сопоставлены между собой. Было обнаружено снижение уровня аминокислот (валин, глицин, изолейцин, лейцин) под действием алкоголя, что может быть связано с увеличенным синтезом белков. Для подтверждения полученных результатов и исследования более глубоких стадий патологии было проведено повторное повреждение печени крыс с увеличенной дозой алкоголя (10-12 г/кг).

Также были получены спектры здоровой ткани головного мозга, клеток человеческой опухоли, которая была привита иммунодефицитной мыши, и клеточной линии той же самой опухоли, культивированной на специальной питательной среде. Спектры отличаются друг от друга, таким образом, спектроскопия ЯМР является чувствительным методом для сравнения клеточных линий, культивированных при различных условиях.

Была проведена функциональная оценка состояния опухолевой клетки в процессе ее гибели. Клетки были сняты с подложки и залиты буфером на основе D_2O . После этого был получен и проинтегрирован набор спектров ЯМР. Уровень аминокислот (аланин, валин, изолейцин, лейцин, глюкоза) с течением времени увеличивается, это может быть связано с разрушением белков и освобождением аминокислот из связанного состояния.

Научный руководитель – д-р. хим. наук, проф. Коптюг И. В.

Исследование мембраномодифицирующей активности глицирризиновой кислоты

Апанасенко И. Е., Селютина О. Ю.

Новосибирский государственный университет

Институт химической кинетики и горения, г. Новосибирск

Глицирризиновая кислота (ГК) – природное вещество, благодаря своим амфифильным свойствам, может образовывать супрамолекулярные комплексы с гидрофобными лекарствами, значительно усиливая при этом их терапевтическую активность. Была выдвинута гипотеза, что данный эффект может быть связан не только с увеличением растворимости лекарственных соединений, но и с влиянием ГК на проницаемость клеточных мембран для молекул лекарств. Для выяснения этого вопроса было изучено влияние ГК на различные функциональные характеристики мембран, в том числе на проницаемость и подвижность молекул липидов на модели липосом и раковых клеток.

Подвижность липидов исследовалась в бислое липосом в присутствии и отсутствии ГК методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Для выяснения вопроса о встраивании молекул ГК в мембрану и ее прохождения сквозь липидный бислой мы использовали подход, связанный с использованием шифт-реагентов. Это позволило разделить сигналы от внешнего и внутреннего слоев мембраны и отдельно пронаблюдать за ними. В результате было обнаружено, что ГК способна встраиваться во внешний полуслой мембраны, изменяя при этом подвижность липидов. Результаты эксперимента были подтверждены с помощью метода молекулярной динамики. Влияние ГК, а также других средств доставки лекарств (полисахарид арабиногалактан и циклодекстрин) на проницаемость клеточных мембран было изучено методом ЯМР релаксации в присутствии парамагнитных ионов на модели раковых клеток. Наибольшее усиление проницаемости мембран было обнаружено для ГК. Полученные данные позволили сделать вывод о механизме взаимодействия ГК с мембраной.

Актуальность данной работы связана с перспективой использования ГК в качестве средства доставки лекарственных препаратов, обладающих низкой растворимостью и биодоступностью.

Научный руководитель - д-р хим. наук Поляков Н. Э.

Исследование ингибирования образования гидроксильных радикалов в реакциях индуцированных ионами меди с участием деферипрона

Тимошников В. А., Кобзева Т. В.

Новосибирский государственный университет,

Институт химической кинетики и горения, г. Новосибирск

Деферипрон (L1) является эффективным хелатором ионов металлов и используется для лечения заболеваний, связанных с избытком железа в организме, таких как талассемия. Известно, что в водных растворах ионы железа и меди могут продуцировать образование высокотоксичных гидроксильных радикалов через реакцию Фентона, приводя таким образом к повреждению клеток и развитию различных заболеваний, включая рак. В предыдущих наших работах был исследован и установлен механизм ингибирования реакции Фентона с участием ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в водных растворах. Целью настоящей работы было установление механизма ингибирования реакции Фентона с участием ионов Cu^{1+} и Cu^{2+} в присутствии L1 методом ЭПР со спиновыми ловушками, а также оптическими методами. Дополнительно было исследовано влияние аскорбиновой кислоты на ингибирование реакции Фентона с помощью L1, поскольку из литературы известно, что в присутствии ионов металлов аскорбиновая кислота может проявлять проокислительную активность.

В результате было показано, что Cu^{1+} в водных растворах быстро превращается в Cu^{2+} . Установлено, что L1 образует прочный комплекс с ионами Cu^{2+} и полностью ингибирует образование гидроксильных радикалов в присутствии перекиси водорода (реакция Фентона). Механизм формирования спинового аддукта с ОН радикалом был подтвержден обнаружением метильных радикалов в присутствии диметилсульфоксида. Показано, что присутствие аскорбиновой кислоты не влияет на антиокислительные свойства L1 в этой реакции. В тоже время, L1 существенно замедляет расход самой аскорбиновой кислоты в реакции с ионами Cu^{2+} .

Научный руководитель - д-р хим. наук Поляков Н. Э.

Эффекты гомогенизации структуры модельной биологической мембраны под воздействием пептида-антибиотика аламетицина

Афанасьева Е. Ф.

Институт химической кинетики и горения СО РАН
Новосибирский государственный университет

Из-за привыкания болезнетворных бактерий к существующим антибиотикам сейчас проводится активный поиск лекарственных препаратов новых типов. Антимикробные пептиды являются важной частью врожденной иммунной системы. Считается, что они нарушают целостность клеточных мембран, что приводит к гибели бактериальных клеток. Благодаря этому пептиды-антибиотики могут использоваться в качестве лекарственных препаратов. Поэтому актуальным является исследование молекулярных механизмов действия пептидов на биологические мембраны.

Целью данной работы является изучение действия на модельную биологическую мембрану пептида-антибиотика аламетицина F50/5:

Ac-Aib-Pro-Aib-Ala-Aib-Ala-Glu-Aib-Val-Aib-Gly-Leu-Aib-Pro-Val-Aib-Aib-Glu-Glu-OMe.

Исследование проводилось методами импульсного электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) спиновых зондов и меток. Эти методы позволяют изучать магнитные диполь-дипольные взаимодействия неспаренных электронов спиновых меток с магнитными ядрами окружения и спиновых меток между собой в нанометровом диапазоне расстояний между ними.

Для использованных в исследованиях спин-меченых стеариновых кислот обнаружена их самоассоциация в мембране. В то же время установлено, что под действием аламетицина эта самоассоциация разрушается, стеариновые кислоты становятся равномерно распределенными по мембране. Причем этот эффект наблюдается даже при очень малой концентрации пептида в мембране 0.1 мол. %. Также наблюдается выравнивание профиля проникновения воды в мембрану. Эффекты гомогенизации структуры биологической мембраны под воздействием пептида-антибиотика аламетицина могут обуславливать механизм его антимикробного действия.

Научные руководители – аспирант Сырямина В. Н., д-р. физ.-мат. наук, проф. Дзюба С. А.

3. Наночастицы, горение и моделирование

Исследование водных растворов ТМАО и мочевины методом молекулярной динамики

Кадцын Е. Д.

Институт химической кинетики и горения СО РАН
Новосибирский государственный университет

Большой интерес к триметиламиноксида (ТМАО) вызван тем, что он стабилизирует нативное состояние белка и уменьшает денатурирующее влияние повышения давления, температуры и химических денатуратов, таких как мочевины. ТМАО является природным осмолитом, обладает выраженными амфифильными чертами, содержит большую гидрофобную часть, гидрофильный кислород и обладает большим дипольным моментом. Экспериментальные и теоретические исследования показывают, что взаимодействие ТМАО с белком происходит не прямо, а опосредованно, через воду. Однако детальный механизм явления остается не ясным. Для выяснения этого вопроса необходимы специальные исследования влияния ТМАО на воду, изучение особенностей его гидратной оболочки и структуры раствора в целом.

Для решения этой задачи мы начали систематическое изучение водных растворов ТМАО при разных концентрациях и давлениях, а также совместных растворов ТМАО и мочевины. Используемый метод - полноатомное молекулярно-динамическое моделирование, проводившееся с помощью пакета Gromacs. Для воды использовалась модель tip4p-2005, поле сил для ТМАО взято из работы [1], для мочевины в [2].

Мы показали, что несмотря на наличие в молекулах ТМАО и мочевины химических групп, позволяющих им образовывать ассоциаты, в воде при биологически значимых концентрациях (в пределах нескольких моль/литр) они не образуются. Напротив, молекулы ТМАО демонстрируют стремление отойти друг от друга, что приводит к «неслучайному» расположению молекул в растворе. Обнаружены интересные свойства гидратных оболочек ТМАО и мочевины: при добавлении второго компонента в раствор оболочка ТМАО практически не меняется, в то время как в оболочке мочевины заметны изменения.

1. Rational Design of High-Pressure Force Fields: Aqueous TMAO Solutions from Ambient to Kilobar Pressures, Christoph Holzl et al. 2016, in press

2. A Kirkwood-Buff Derived Force Field for Mixtures of Urea and Water. Weerasinghe S., Smith P. E. J. Phys. Chem. B 107, 3891–3898 (2003).

Научный руководитель – д-р физ.-мат. наук Медведев Н. Н.

Исследование поведения молекул глицирризиновой кислоты и нифедипина в чистой воде и вблизи липидных мембран методом MD

Шелепова Е. А.

Институт химической кинетики и горения СО РАН
Новосибирский государственный университет

Согласно экспериментальным данным, глицирризиновая кислота (ГК) способствует усилению биодоступности лекарственных препаратов, молекулы которых малорастворимы в воде, например, нифедипина. Это может быть связано с влиянием ГК на проницаемость мембран или на транспорт гидрофобных молекул в водной среде. Возможно также, что ГК участвует в обоих этих процессах. Механизм такого влияния до конца не понят. Метод молекулярной динамики может помочь в изучении роли ГК в данном процессе.

Проведено моделирование молекул ГК и нифедипина в воде вблизи липидного бислоя из молекул диолеилфосфатидилхолина (ДОФХ) при температурах 310К и 323К. Показано, что молекула ГК осаждается на поверхность мембраны и затем, за времена порядка 50 нс, успевает погрузиться в неё, локализуясь в приповерхностной области липидного бислоя. При этом заметного влияния ГК на плотность мембраны и латеральную подвижность липидов не обнаружено. Молекула нифедипина ведёт себя похожим образом: быстро достигает мембраны, некоторое время перемещается по её поверхности, и затем проникает внутрь бислоя за времена порядка 10 нс.

Проведено моделирование молекул ГК и нифедипина в чистой воде. Известно, что в воде возникают устойчивые димеры ГК, а гидрофобная молекула (холестерин), как было показано, «прилипает» к этому димеру [1]. В нашем случае с нифедипином оказалось, что молекулы нифедипина располагаются в бороздках димера ГК, кроме того, пара молекул ГК может «охватывать» молекулу нифедипина. В обоих случаях образуется достаточно устойчивый комплекс по типу гость-хозяин. Это означает, что ГК может способствовать транспорту нифедипина в водном растворе.

1. Zelikman, M. V. et. al. Structure of dimers of glycyrrhizic acid in water and their complexes with cholesterol: Molecular dynamics simulation J. Struct. Chem., 2015, 56 (1), 67-76

Научные руководители – д-р физ.-мат. наук Медведев Н. Н., Ким А. В.

Исследование процесса образования наночастиц хлорида цезия из пара и определение их поверхностного натяжения.

Трубачев С. А.

Новосибирский государственный университет

В последние десятилетия было показано, что свойства вещества в наносостоянии могут существенно отличаться от свойств этого же вещества в виде макрообъекта. Во многом свойства наночастиц определяются их высокоразвитой поверхностью. Свойства межфазной поверхности могут быть полностью определены с помощью функции состояния, называемой свободной удельной поверхностной энергией. В термодинамической теории Гиббса эта величина называется поверхностным натяжением σ и зависит от радиуса кривизны поверхности. Прямое измерение σ наночастиц представляется невозможным. Однако, можно воспользоваться уравнением (Vosel S.V. et al. Aerosols Handbook., New York, 2012.), связывающим σ и параметры нуклеации: скорость нуклеации J , температуру T и пересыщение S .

Таким образом, настоящая работа посвящена определению поверхностного натяжения образующихся при гомогенной нуклеации критических зародышей (наночастиц) хлорида цезия.

В работе было выполнено экспериментальное изучение процесса гомогенной нуклеации пересыщенного пара хлорида цезия и определены: скорость нуклеации, температура нуклеации и пересыщение. На основе экспериментально измеренных данных было рассчитано поверхностное натяжение образующихся при нуклеации критических зародышей. Оно оказалось примерно на 30-35% выше поверхностного натяжения плоской поверхности хлорида цезия при той же температуре 600 К. Важно отметить, что, как было показано ранее, для веществ с металлическим типом связи отличие σ и σ плоской поверхности может достигать 20-100%, а для веществ с неметаллическим типом связи, отличие слабое и составляет всего 5%.

Проведено моделирование процесса образования наночастиц хлорида цезия в проточной камере, которое учитывает: массоперенос, осаждение образующихся частиц на стенку камеры, конденсационный рост частиц и коагуляцию. Показано хорошее согласие между результатами моделирования и экспериментальными параметрами (концентрация и размер частиц на выходе из камеры, положение зоны нуклеации внутри камеры)

Научный руководитель – канд. хим. наук С.В. Валиулин

Исследование химической и тепловой структуры предварительно перемешанных пламен сложных этиловых эфиров

Осипова К. Н.

Новосибирский государственный университет
Институт химической кинетики и горения СО РАН

Сложные этиловые эфиры жирных кислот (ЭЭЖК) являются представителями биодизельных топлив нового поколения. Исследование горения ЭЭЖК является актуальной задачей ввиду перспективы истощения запасов нефти. Кроме того, использование ЭЭЖК (как индивидуально, так и в смеси с традиционным дизельным топливом) позволяет уменьшить выбросы сажи, NO_x , CO_2 и др. Большинство известных на сегодняшний день исследований посвящено изучению горения метиловых эфиров, в то время как горение ЭЭЖК изучено слабо.

Цель работы состоит в изучении механизма горения ЭЭЖК, таких как этилацетат ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, EA), этилбутират ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$, EB) и сравнение их горения с метилпропаноатом ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, MP), являющегося изомером EA, путем экспериментального и численного исследования тепловой и химической структуры пламен этих эфиров.

В данной работе изучалась структура пламен EA/ O_2 /Ar ($\varphi=1$ и 1,5), MP/ O_2 /Ar ($\varphi=1$ и 1,5) и EB/ O_2 /Ar ($\varphi=1$ и 1,5), стабилизированных на плоской горелке при 1 атм. Профили концентрации веществ и температуры измерялись методами зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии и микротермопар.

В работе измерены профили концентраций исходных реагентов (топлива и O_2), основных продуктов горения (H_2O , CO_2 , CO, H_2), а также промежуточных соединений (CH_3 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 и других). Полученные данные сопоставлены с данными численного моделирования структуры пламени с использованием двух химико-кинетических механизмов для окисления EA и MP, и одного механизма для EB.

Установлено, что в случае пламени EA и MP моделирование по двум механизмам удовлетворительно описывает профили основных стабильных соединений. Для стехиометрического пламени EB моделирование также хорошо согласуется с экспериментом, однако для богатого пламени EB наблюдается заметное расхождение, в частности для CO, что требует дальнейшего анализа причин этих расхождений.

Работа выполнена при поддержке РФФИ по гранту №15-08-05553

Научные руководители – канд. хим. наук Шмаков А. Г., д-р физ.-мат. наук Коробейничев О. П..

Высокоточные расчеты кинетики и механизма реакций разложения богатых азотом высокоэнергетических гетероциклических соединений

Шахова М. В.

Новосибирский государственный университет
Институт химической кинетики и горения СО РАН

Богатые азотом соединения представляют значительный интерес как компоненты перспективных энергетических материалов, поскольку в процессе их разложения выделяется безвредный для окружающей среды азот. Чувствительность к внешним воздействиям является одной из практически важных характеристик таких материалов. В свою очередь, для определения чувствительности веществ, критически необходима информация о кинетике и механизме первичных реакций их разложения. Активационные барьеры и константы скорости данных реакций с точностью, сравнимой с экспериментальной (~ 1 ккал/моль), можно рассчитать современными квантовохимическими методами.

Основной задачей в этой работе является изучение первичных реакций разложения некоторых гетероциклических азобис-соединений и пиразолов (См. Рис. 1). Актуальность исследования этих веществ обусловлена их новизной и сочетанием ряда свойств (энергетики и параметров детонации), представляющих интерес для прикладных задач.

В рамках поставленной задачи были предложены механизмы реакций распада и проведены расчеты ряда предполагаемых переходных состояний реакций разложения данных соединений и их изомеров. Расчеты проводились с помощью высокоточного метода CCSD(T)-F12, а также методов теории функционала плотности.

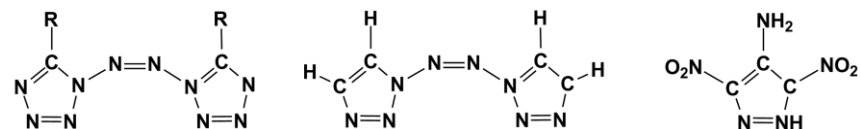


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых соединений, R=H, CH_3 , NO_2

В результате было установлено, что для всех азобис-соединений доминирует канал распада с раскрытием тетразольного/триазольного цикла и последующим образованием молекулярного азота, причем активационный барьер составляет ~ 30 ккал/моль. Для пиразолов были изучены реакции радикального распада с выделением радикала NO_2^\cdot ; установлены наиболее выгодные каналы реакции.

Научный руководитель – канд. физ.-мат. наук Киселев В. Г.

Квантовохимическое исследование поверхностей потенциальной энергии и мономолекулярного распада анион-радикалов фторзамещенных бензоат-ионов

Машканцев Д. Е.

Новосибирский государственный университет

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

Интерес к особенностям электронного и пространственного строения анион-радикалов (АР) фторароматических соединений обусловлен их ролью в протекании синтетически значимых органических реакций. Так мономолекулярный распад этих АР с отщеплением фторид-иона является ключевой стадией восстановительного дегалогенирования их предшественников.

Настоящая работа посвящена теоретической интерпретации закономерностей мономолекулярного распада АР фторированных бензоат-ионов в полярных средах:



включая анализ региоселективности процесса в случае поли-фторированных АР этого ряда с неэквивалентными атомами фтора.

Методом CAM-B3LYP/6-31+G* + PCM (H₂O) с учетом специфических взаимодействий в рамках модели микросольватации группы CO₂⁻ двумя молекулами воды, связанными водородной связью, проведены расчеты поверхностей потенциальной энергии АР полного ряда фторированных бензоат-ионов. Рассмотрены возможные пути мономолекулярного распада АР, найдены соответствующие переходные состояния и оценены величины барьеров, *E_a*.

Показано, что при отщеплении фторид-иона из *орто*- и *мета*- положений по отношению к группе CO₂⁻, перенос электронной плотности на разрывающуюся связь осуществляется путем движения по координате псевдовращения.

Полученные результаты корректно описывают экспериментальные данные [1].

1. Valery V. Konovalov et. al.: J. Phys. Chem. A, **2000**, 104, pp 352–366.

Научный руководитель – канд. физ.-мат. наук Береговая И. В.

Теоретический анализ электронной структуры и магнитных свойств комплексов 3d-металлов с парамагнитными лигандами.

Д. Е. Горбунов

Институт химической кинетики и горения им. Воеводского СО РАН,
Новосибирский государственный университет

Одной из наиболее актуальных задач современной химии является создание и исследование молекулярных магнитных материалов (ММ), которые обладают принципиально новыми по сравнению с классическими материалами свойствами, что открывает широкие возможности для их применения в микроэлектронике и спинтронике.

Комплексы переходных металлов с радикалами и бирадикалами являются наиболее перспективными ММ. Особый интерес представляют бирадикалы с основным триплетным состоянием. Группой д.х.н. Третьякова (ИОХ СО РАН) были синтезированы новые стабильные бирадикалы, а также их комплексы с 3d-металлами (Cu, Ni, Mn). В данной работе теоретически исследованы электронные и магнитные свойства этих новых бирадикалов и их комплексов, что позволило детально понять и промоделировать экспериментальные данные.

На рисунке 1 приведены структуры изученных бирадикалов. Проведенные нами расчёты синглет-триплетного расщепления (ΔE_{ST}) методами теории функционала плотности, а также более точными пост-хартри-фоковскими методами (CASSCF, DDCI) показали, что все эти бирадикалы обладают очень малым ΔE_{ST} порядка нескольких см⁻¹.

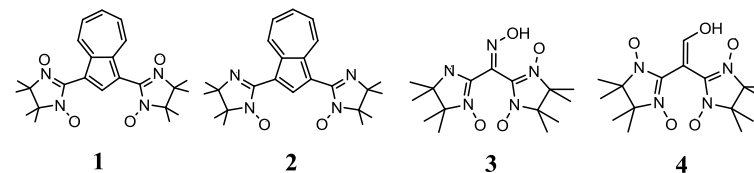


Рисунок 1. Структурные формулы исследованных бирадикалов.

Исследованы также свойства комплексов гексафторацетилацетоната меди (Cu(hfac)₂) с бирадикалами **1** и **2** и бирадикалов **3** и **4** с Mn(hfac)(tfa) и Ni(hfac)(tfa). Проведены расчеты электронной структуры парамагнитных центров Cu(hfac)₂ и M(hfac)(tfa) (M = Mn, Ni) и обменных взаимодействий этих центров с бирадикалами (**1** – **4**) методами теории функционала плотности в приближении разделения бирадикала на два радикальных фрагмента. Полученные расчетные данные использованы для моделирования температурной зависимости магнитной восприимчивости поликристаллических образцов исследованных комплексов.

Научный руководитель – д-р. хим. наук, проф. Н. П. Грицан

Экспериментальное и компьютерное исследование морфолиновых производных нуклеиновых кислот

В. М. Голышев

Институт химической биологии и фундаментальной медицины
Новосибирский государственный университет

В настоящее время существует несколько подходов к поиску новых производных нуклеиновых кислот (НК) и характеристике их свойств. С одной стороны – экспериментальные подходы, для которых необходимо синтезировать эти соединения и проверить требуемые свойства. С другой стороны – можно создать компьютерную модель и изучать их свойства *in silico*. Недостатком первого способа является то, что новые соединения не всегда обладают закладываемыми при дизайне свойствами. Во втором случае – не установленная достоверность проводимых расчётов, что приводит к экспериментальной проверке получаемых данных. Морфолиновые производные нуклеиновых кислот являются незаряженными аналогами природных соединений, которые выступают перспективным агентом для фундаментальных и прикладных молекулярно-биологических и биомедицинских исследований.

Целью данной работы является создание подхода для достоверного компьютерного расчета свойств новых производных нуклеиновых кислот на примере морфолиновых аналогов НК.

В рамках решения поставленной задачи разработана модель образования тандемных комплексов олигонуклеотидов, содержащих от 2 до 5 последовательных нуклеотидов на НК матрице. Разработанная модель хорошо описывает экспериментальные кривые термической денатурации. Используя данную модель, были определены термодинамические параметры формирования отдельных комплексов и кооперативного взаимодействия на стыке дуплексных структур. Методом кругового дихроизма охарактеризованы вторичные структуры олигонуклеотидов и их комплексов с ДНК и РНК. Проведено моделирование методом молекулярной динамики комплексов нативных и морфолиновых олигомеров с ДНК и РНК. На основании анализа молекулярных траекторий (1 мкс) для каждого из комплексов охарактеризованы структура и определены термодинамические параметры комплексообразования. Проведено сопоставление данных, полученных экспериментально и *in silico*.

Научный руководитель – канд. физ.-мат. наук А. А. Ломзов

4. Оптическая спектроскопия и фотохимия

Изучение образования комплексов анионов с 1,2,5-халькогенади-азолами методами электронной спектроскопии и квантовой химии

Горбунов Д. Е., Шахова М. В.

Новосибирский государственный университет
Институт химической кинетики и горения СО РАН

Недавно в лаборатории д.х.н. А.В. Зибарева (НИОХ СО РАН) совместно с нашей лабораторией [1,2] обнаружен новый тип реакции – донорно-акцепторная координация анионов (A^-) атомами халькогенов (Te, Se, S) 1,2,5-халькогенадиазолов. В качестве анионов выступали тиофенолят-ион [1] и галогенид-ионы [2].

В данной работе методами теории функционала плотности (ТФП) с учетом дисперсионных взаимодействий (B97-D3/def2-TZVP с ECP для теллура) изучена электронная структура и термодинамика образования аддуктов 3,4-дициано-1,2,5-теллурадиазола (**1**) с анионами SCN⁻ и SeCN⁻. В кристалле анионы координированы атомами серы или селена (Рис. 1А). В растворе согласно расчетам предпочтительна ($\Delta G \approx 2-3$ ккал/моль) координация атомом халькогена. Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными по термодинамике комплексообразования, изученной спектрофотометрически (Рис. 1В, С). Для определения природы аддукта использованы спектры электронного поглощения в растворе и поликристалле и их сравнение с расчетом методом зависящей от времени ТФП.

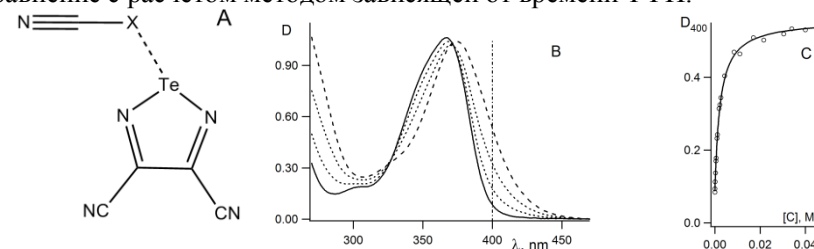


Рис. 1. Структурная формула аддуктов **1** с XCN (X=S, Se) в кристалле (А), изменения спектра **1** в MeCN при изменении концентрации SCN⁻ от нуля (сплошная кривая) до 3.4×10^{-2} М (пунктир) (В) и зависимость оптической плотности на 400 нм от концентрации добавки (С).

1. Е. А. Suturina, N. А. Semenov, А. V. Lonchakov et al., *J. Phys. Chem. A*, **2011**, *115*, 4851.
2. N. А. Semenov, А. V. Lonchakov, N. А. Pushkarevsky, Е. А. Suturina et al., *Organometallics*, **2014**, *33*, 4302.

Научный руководитель – доктор хим. наук, проф. Грицан Н. П.

Рентгеноспектральное исследование взаимодействия лития с углеродными материалами

Лаптева Л. Л.

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
Новосибирский государственный университет

Изучение взаимодействия лития с углеродными материалами является актуальной задачей на сегодняшний день, так как во всех литий-ионных аккумуляторах, доведенных до коммерциализации, отрицательный электрод изготавливается из таких материалов. Так как свойства вещества определяется его строением, в связи с этим необходимы фундаментальные исследования природы электронного взаимодействия лития с наноразмерными углеродными материалами. Для этого применяются методы рентгеновской спектроскопии, чувствительные к химической и электронной структуре элементов.

Основной задачей данной работы является исследование электронной структуры интеркалированных литием углеродных материалов различной морфологии.

В ходе решения данной задачи была проведена интеркаляция литием углеродных материалов методом термического вакуумного напыления металлического лития на образцы, а также электрохимическая интеркаляция лития в углеродные материалы. Получены характеристические рентгеновские эмиссионные SK_{α} -спектры Li/C соединений, обработаны и проинтерпретированы рентгеновские фотоэлектронные C1s-спектры и спектры поглощения для кристалла высоко ориентированного пиролитического графита до и после напыления лития методом термического испарения. Структурные, энергетические и электронные характеристики литий-интеркалированных соединений были исследованы с помощью квантово-химического моделирования.

Были установлены особенности строения и электронного взаимодействия атомов лития с углеродными материалами различной морфологии.

Научный руководитель – канд. физ.-мат. наук Ю. В. Федосеева

Модификации аминокислот и белка лизоцима, фотосенсибилизированные 4-гидроксихинолином

Дятлов М. Г.

Международный томографический центр СО РАН
Новосибирский государственный университет

Одним из наиболее распространенных УФ-фильтров хрусталика глаза человека является кинуренин. Он способен разлагаться и образовывать различные соединения, в том числе 4-гидроксихинолин (4HQN), который имеет существенно большую фотохимическую активность, чем исходный кинуренин. 4HQN не был обнаружен в хрусталике глаза, что может быть обусловлено его высокой фотохимической активностью. Было показано, что 4HQN обладает большим выходом триплетного состояния (35%), которое способно реагировать с аминокислотами триптофаном и тирозином по механизму переноса электрона. В настоящее время судьба радикалов, образующихся в результате этих реакций, остается неизвестной.

Целью данной работы являлось исследование характера модификаций аминокислот триптофана и тирозина, а также модельного белка лизоцима, образующихся в результате реакций с триплетным состоянием 14HQN в анаэробных условиях. Исследование было проведено методом стационарного фотолиза, анализ продуктов фотолиза был проведен с помощью жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии. Анализ облученных белков был проведен методом гель-электрофореза.

Было обнаружено, что под действием УФ света происходит разложение аминокислот и 4HQN, однако скорость разложения аминокислот существенно выше скорости разложения 4HQN. Это указывает на участие еще одного реагента, предположительно, остаточного кислорода. В ходе фотолиза наблюдалось образование ряда продуктов аминокислот: однократного окисления, димеров, продуктов с изменением массы -2 Да. Предположительно, окисление происходит в реакциях с кислородом, тогда как остальные продукты образуются в ходе прямых реакций 14HQN и аминокислот. В случае лизоцима наблюдалось образование димеров белка.

Полученные результаты показывают, что основным каналом гибели радикалов 4HQN и аминокислот является обратный перенос электрона с образованием исходных соединений. Таким образом, даже при низком содержании кислорода в среде, модификации аминокислот и белков в результате фотолиза сенсибилизированного 4HQN могут протекать по двум каналам: прямой реакции радикалов 4HQN и аминокислот и посредством образования реакционных форм кислорода.

Научный руководитель – канд. физ.-мат. наук Шерин П. С.

Исследование влияния конформации белка на его реакцию с фотовозбужденной кинуреновой кислотой в анаэробных условиях

Копыльцова Ю. В.

Международный томографический центр СО РАН, г. Новосибирск

Агрегация и потеря растворимости белков хрусталика (кристаллинов) может приводить к образованию светорассеивающих областей внутри хрусталика и, как следствие, к развитию катаракты. Предыдущие исследования показали, что при анаэробном фотолизе кристаллинов и белка лизоцима, сенсibilизированном хромофором хрусталика, кинуреновой кислотой (KNA), наблюдается агрегация белков с образованием светорассеивающих частиц. В зависимости от конформации белка агрегация, инициируемая фотовозбужденными красителями, может протекать по-разному.

Основной целью данной работы является изучение влияния конформации белка лизоцима, в нативном и денатурированном состояниях (6 М мочевины), на (1) элементарные реакции полипептида с фотовозбужденной триплетной KNA (1KNA) и (2) качественный характер агрегации белка. Исследование было проведено с помощью лазерного импульсного фотолиза (355 нм) и стационарного фотолиза (ртутная лампа). Анализ фотолизированных белков был осуществлен методом гель электрофореза.

Были получены константы скорости реакции 1KNA с лизоцимом. Уменьшение константы скорости реакции в денатурирующих условиях связано с увеличением вязкости раствора в присутствии 6М мочевины и уменьшением доступности аминокислот для реакции с 1KNA . Анализ спектров промежуточного поглощения показал, что в обоих случаях реакция 1KNA с лизоцимом проходит преимущественно через аминокислотные остатки триптофана, при этом вклад остатков тирозина увеличивается в денатурирующих условиях. Анализ облученного лизоцима показал, деградация мономерной формы сопровождается образованием димеров в случае нативных условий и агрегатов с молекулярными массами более 250 кДа в случае денатурирующих условий (6М мочевины).

Научный руководитель: канд. физ.-мат. наук Шерин П. С.

Оптические спектры поглощения 9,10-фенантренхинона, антрахинона и 1,4-дигидроксиантрахинона в растворителях разной полярности и твердой матрице

Закирова А. Ю., Старкова Ю. И.

«Кемеровский государственный университет»

Для возможного управления порогом фотоинцирования энергетических материалов под воздействием лазерного излучения могут быть использованы добавки в виде фотосенсибилизатора.

Из числа фотоиницирующих соединений следует отметить ароматические кетоны и хиноны. Карбонильная группа C=O с фотохимической точки зрения – один из важнейших хромофоров. Ее преимущество состоит в том, что она активна фотохимически, но вполне устойчива термически.

Поглощая квант света, карбонильная группа переходит в возбужденное состояние, которое может иметь различную природу. С точки зрения фотохимии наибольший интерес представляют $n-\pi^*$ и $\pi-\pi^*$ переходы, поскольку они наблюдаются в видимой области спектра, в области второй гармоники неодимового лазера и могут быть селективно возбуждены в присутствии большого числа других химических групп.

Фотохимический метод может оказаться более эффективным для инициирования взрывного разложения энергетических веществ, если допустить, что он позволит создавать возбужденные неустойчивые, экзотермически распадающиеся состояния в матрице энергетического материала, за счет прямого поглощения падающего излучения лазера.

В данной работе проводится исследование оптических спектров поглощения **9,10-фенантренхинона и 1,4-дигидроксиантрахинона** при их растворении в растворителях разной полярности и в твердой матрице. Эти соединения могут быть использованы в качестве допантов к энергетически нестабильным материалам для уменьшения порога их лазерного инициирования. В качестве более изученной модельной системы рассматривается антрахинон.

Определены основные полосы поглощения, их полуширины. Измеренные спектры на примере 9,10-фенантренхинона, антрахинона сопоставлены с литературными данными (измеренные спектры и расчеты) об электронных переходах в данных органических соединениях [1]. Сделаны выводы о принадлежности основных полос поглощения определенным типам переходов.

Список литературы:

1. Цеплина С. Н. Диссертация, Уфа, 2014

Научный руководитель – канд. физ.-мат. наук, доцент Алукер Н. Л.

Кинетическая модель для УФ H₂O₂ деградации 5-метоксипсоралена

Краюхина В. С.

Томский государственный университет

Кумарины, в частности, псоралены (фурокумарины) находят широкое применение в различных областях науки и техники. Так, например, многие кумарины обладающие интенсивной флуоресценцией, используется для создания флуоресцентных меток, оптических отбеливателей, лазерно-активных сред и органических светодиодов. Распространено применение псораленов в качестве основы для приготовления лекарственных препаратов в медицине, как антикоагулянты и при фотохимиотерапии псориаза и микоза, при ПУВА-терапии дерматозов и фотодинамической терапии опухолей. Еще одно весьма интересное применение с экологической точки зрения: небольшое количество фотосенсибилизатора (кумарины) добавляют в воду: на свету вода с такой добавкой "сама" очистится от бактерий, грибов и личинок насекомых, а также от фенолов и пестицидов.

Исходя из результатов проведенного эксперимента, была написана кинетическая модель, которая описывается следующей формулой, для кумаринов в этанольном растворе:

$$X = 1 - \frac{1}{(1-at^b)} \quad (1)$$

И при добавлении воды:

$$X = 1 - e^{-kt} \quad (2)$$

Экспериментальные данные, полученные без добавок воды для 5-МОП при воздействии излучением 283 нм, хорошо согласуются с уравнением (1), с высоким коэффициентом корреляции. Параметр *a* – очень мал в большинстве экспериментов и *b* – находится в интервале от 0 до 1.

Было замечено, что для большинства экспериментов в присутствии воды конверсия подчиняется уравнению (2), что наблюдалось на построенных графиках. Также, уравнение (2) может быть использованы для обезвоженных растворов, но где наблюдается фотохимическое превращение 5-МОП.

Для ускорения распада по результатам проведенных расчетов в первоначальные растворы было добавлено соответствующее количество H₂O₂.

Присутствие H₂O₂ приводило к увеличению скорости распада 5-МОП по сравнению с контрольным вариантом (этанол) при воздействии излучением ХеВг эксилампы.

Научные руководители: канд. физ.-мат. наук Н.Г. Брянцева, д-р физ.-мат. наук проф. О.Н. Чайковская

Спектрально-люминесцентные свойства некоторых замещенных 2,7 - бивинилфенантрена и 1,6 - бивинилдифенила

Палатова А. В.

Томский государственный университет

Создание на основе органических соединений источников излучения и средств для отображения информации является перспективным направлением.

В настоящей работе исследованы спектральные свойства в растворах тетрагидрофурана (ТГФ), этанола, пленках с поливинилкарбазолом (PVC) и пленках, полученных путем термовакуумного осаждения (ТВО) четырех новых линейных органических люминофоров, структура которых представлена на рис.1. Исследована люминесценция при фото- и электровозбуждении.

Для исследования характеристик электролюминесценции были изготовлены тонкопленочные структуры двух типов: ITO/PEDOT:PSS/TPD/L1-L4/Ca/Al и ITO/PEDOT:PSS/PVC+(L1-L4)/Ca/Al.

Обнаружено, что соединения L1 и L2 склонны к сильным межмолекулярным взаимодействиям в твердофазном состоянии. Фотолюминесценция этих соединений в пленках ТВО принадлежит эксимерам, а электролюминесценция эксимерам и эксиплексам одновременно.

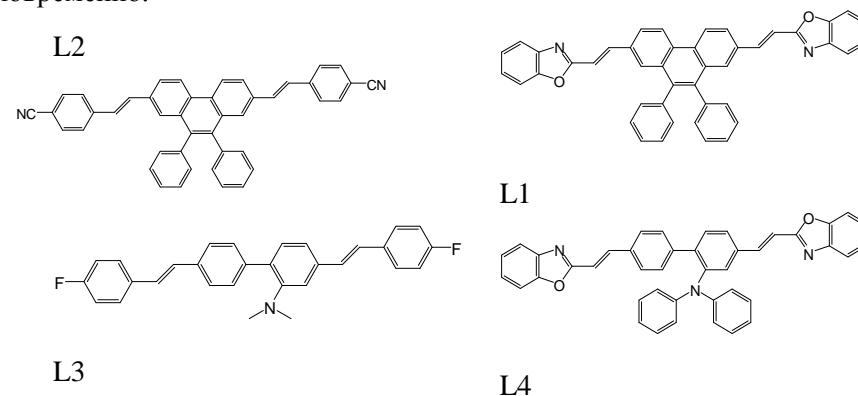


Рис.1 Структурные формулы исследованных люминофоров
Научный руководитель – канд. физ.-мат. наук Самсонова Л. Г.

Фото- и электролюминесценция новых комплексов Eu (III) на основе фторированных дикетонатов

Понарин Н. В.

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Люминесцентные лантанидные комплексы европия на основе фторированных β -дикетонатов с различными вторыми лигандами такими, как 1,10-фенантролин (Phen), 2,2'-бипиридин (Dipy), трифенил фосфин оксид (TPPO), H_2O , были изучены при фото- и электровозбуждении. Спектральные свойства были исследованы в растворах хлороформа, поливинилкарбозольных пленках (PVK). Изучено влияние на спектральные характеристики длины фторированной алкильной цепи. Измеренные времена затухания излучения в растворах и в PVK лежат в диапазоне 0,4–0,8 мс. В комплексе со вторым лигандом H_2O наблюдалось тушение излучения иона европия, вследствие этого время затухания излучения в растворе было относительно низко (0,45 мс). В комплексах со вторыми лигандами Phen и Dipy наблюдается участие обоих лигандов комплекса (первый лиганд – фторированный β -дикетонат, второй лиганд Phen или Dipy) в заселении 5D_0 уровня европия, с которого происходит излучение. Также для комплексов наблюдался эффект переноса энергии возбуждения от PVK. Механизм этого эффекта обсуждается. На основе изученных комплексов были созданы OLED ячейки (органический светоизлучающий диод) со структурой ITO/PEDOT:PSS (30 нм)/PVK:30 мас.% PBD:x комплекс европия (40 нм)/BCP (10 нм)/Ca (50 нм)/Al (110 нм). Электролюминесценция комплексов представляет собой набор узких полос, принадлежащих излучению ионов европия ($\lambda_{\text{макс}} = 613$ нм) и широкой полосы, которая принадлежит PVK ($\lambda_{\text{макс}} \approx 400$ нм). Соотношение интенсивности полос менялось при изменении концентрации комплекса европия в диапазоне (2-10 мас. %). Наибольшая яркость была получена на пике излучения на 613 нм.

Научный руководитель – канд. физ.-мат. наук Самсонова Л. Г.

