



Институт общей физики им. А.М. Прохорова
Российской Академии Наук

Сборник трудов
второй всероссийской конференции

Физика водных растворов

Президиум Российской Академии Наук

17-18 октября 2019 г

г. Москва
2019

УДК 538.951; 538.956; 538.958

Тезисы докладов конференции «Физика водных растворов». – 2019. – 100 с.
ISBN 978-5-9907156-9-1

В сборнике представлены тезисы докладов конференции, посвященной проблемам спонтанного и вызванного внешними воздействиями формирования в жидкости контролируемых неоднородностей микро- и наномасштаба.

Организатор конференции

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН
«Центр лазерной технологии и материаловедения»

Председатель конференции

академик РАН И.А. Щербаков

Председатель программного комитета конференции

Г.А. Ляхов, ИОФ РАН

Программный комитет:

Н.Ф. Бункин, МГТУ

С.В. Гудков, ИОФ РАН

Ю.В. Гуляев ИРЭ РАН

С.М. Першин, ИОФ РАН

Г.А. Шафеев, ИОФ РАН

Д.Л. Тытик, ИФХЭ РАН

В.Н. Очкин, ФИАН

Л.Л. Чайков, ФИАН

В.И. Лобышев, МГУ

Оргкомитет

В.И. Пустовой, ИОФ РАН – председатель

Н.П. Хакамова, ИОФ РАН

Тезисы конференции размещены на сайте ИОФ РАН

<http://physwatsol.ru/proceedings>

ISBN 978-5-9907156-9-1

© Коллектив авторов, 2019

© Институт общей физики им. А.М. Прохорова
Российской академии наук, 2019

Программа

17 октября

9:00 – 9:50 Регистрация

9:50 -10:30 Открытие. Приглашенный доклад:

И.А. Щербаков (Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН), «**Особенности концентрационных зависимостей примесей в конденсированных средах**»

Сессия 1.1. Председатель – С.В. Гудков (Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН)

10:30-10:50

Ю.В. Новаковская (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет), «**Сетка водородных связей как фактор, определяющий фотоэлектрические свойства воды и водных растворов**»

10:50-11:10

И.С. Рыжкина (ФИЦ Казанский НЦ РАН, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова), «**Физико-химическое обоснование свойств разбавленных водных систем биологически активных веществ**»

11:10-11:30

Н.В. Пеньков (Институт биофизики клетки РАН), «**Особенности динамики рассеяния в деионизированной воде**»

11:30-12:00 Кофе

Сессия 1.2. Председатель – Д.Л. Тытик (Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина)

12:00-12:20

Г.Г. Маленков (Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН), «**Структура, динамика и некоторые свойства воды**»

12:20-12:40

Е.Г. Тараканова (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН), «**Структура и закономерности образования комплексов с Н-связями в водных и неводных бинарных растворах**»

12:40-13:00

Г.А. Мартынов (Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН), «**Флуктуационная теория жидкости**»

13:00-14:00 Обед

**Сессия 1.3. Председатель – Н.Ф. Бункин
(Московский государственный технический университет
им. Н.Э. Баумана)**

14:00-14:20

В.И. Брусов (Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН),
«**Образование биологически активных форм кислорода, азота и углекислого газа
в водных растворах под воздействием физических факторов среды**»

14:20-14:40

В.Л. Воейков (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
биологический факультет), «**Черты детерминированного хаоса в развитии
сопровождающихся люминесценцией процессов в активированных перекисью
водорода бикарбонатных водных растворах**»

14:40-15:00

С.В. Гудков (Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН), «**Генерация активных
форм кислорода при оптическом пробое водных растворов в присутствии
наночастиц**»

15:00-15:20

П.А. Стунжас (Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН), «**Механохимическая
нестабильность воды**»

15:20-15:50 Кофе

**Сессия 1.4. Председатель – Л.Л. Чайков
(Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН)**

15:50-16:10

А.В. Уваров (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
физический факультет), «**Применение ИК-термографии высокого разрешения для
исследования поверхности водных растворов**»

16:10-16:30

А. К. Лященко (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН),
«**Диэлектрические и радиояркие свойства водных растворов электролитов
в СВЧ и КВЧ областях спектра**»

16:30-16:50

А.В. Орлова (Институт Органической химии им Н. Д. Зелинского РАН), «**Поляриметрия
как метод изучения структуры растворов**»

16:50-17:10

Д.О. Кулешов (Институт аналитического приборостроения РАН), «**Исследование
водных растворов унитиола методами масс-спектрометрии и динамического
светорассеяния**»

17:10-18:00 Постерная Сессия

18 октября

9:00 – 10:00 Регистрация

10:00 -10:30 Приглашенный доклад:

А.А. Красновский (ФИЦ Биотехнологии РАН),
«**Фотоника молекулярного кислорода в водных растворах**»

Сессия 2.1. Председатель – С.М. Першин (Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН)

10:30-10:50

Т.А. Яхно (Институт прикладной физики РАН),
«**Микроструктура и фазовые переходы воды по данным оптической микроскопии**»

10:50-11:10

О.В. Левицкая (Российский университет дружбы народов),
«**Изотопные эффекты в водных растворах, обедненных по дейтерию**»

11:10-11:30

А.В. Крайский (Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН), «**Свойства спектров комбинационного рассеяния межмолекулярных колебаний в слабых водных растворах пероксида водорода и хлорида натрия**»

11:30-12:00 Кофе

Сессия 2.2. Председатель – В.И. Пустовой (Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН)

12:00-12:20

Н.Р. Галль (Институт аналитического приборостроения РАН), «**Структурирование воды в разбавленных растворах электролитов**»

12:20-12:40

Л.В. Беловолова (Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН), «**Особенности флуктуаций светорассеяния сильно разбавленных водных систем**»

12:40-13:00

А.В. Шкирин (Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН), «**Особенности агрегации и флотации белков в воде и водно-спиртовой смеси**»

13:00-14:00 Обед

14:00 -14:30 Приглашенный доклад:

Ю.В. Гуляев (Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН)
«**Безреагентно модифицированная вода и ее биологическая активность**»

Сессия 2.3. Председатель – В.Н. Очкин (Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН)

14:30-14:50

Н.Ф. Бункин (Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана),
«**Изотопические эффекты при набухании протонообменной мембраны в смесях $H_2O - D_2O$** »

14:50-15:10

В.В. Новиков (Институт биофизики клетки РАН),
«**Регуляция интенсивности респираторного взрыва в нейтрофилах слабым магнитным полем. Экспериментальные подходы к анализу роли воды и водно-солевых растворов**»

15:10-15:30

А.А. Ревина (Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина),
«**Вода в обратных мицеллах**»

15:30-15:50

Л.Л. Чайков (Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН), «**Универсальность распределений частиц по размерам в водных наносuspensionях**»

15:50-16:20 Кофе

Сессия 2.4. Председатель – Г.А. Ляхов (Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН)

16:20-16:40

В.А. Твердислов (Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, физический факультет), «**О комплексах хиральных структур биомакромолекул и воды**»

16:40-17:00

Е.Н. Офицеров (Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева),
«**Роль вращательных степеней свободы в описании структуры растворов**»

17:00-17:20

Ю.М. Горовой (Ярославский государственный технический университет),
«**Термодинамическое описание метастабильных состояний и взаимодействий супрамолекулярных структур водных растворов**»

17:20-17:40

В.И. Лобышев (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет), «**Длительная эволюция физических характеристик разбавленных водных растворов**»

17:50-18:00 Круглый Стол

Стендовые доклады

- 1) **С.В. Белов** (Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН),
«Активация водного раствора сильного электролита с помощью
низкотемпературной плазмы тлеющего разряда при атмосферном давлении»
- 2) **Е.Ю. Кайгородова** (Институт химии растворов РАН),
«Кинетика реакции комплексообразования 5,10,15, 20-тетрафенилпорфиринов
олова в буферных средах в присутствии аминокислот»
- 3) **Е.Ю. Кайгородова** (Институт химии растворов РАН),
«Особенности кинетики реакции образования гидрофильных
тетрафенилпорфиринов кобальта»
- 4) **И.С. Кислин** (ФИЦ химической физики РАН им. Н.Н. Семенова), «Конкуренция между
молекулами метанола и воды при образовании и сольватации ионов в системе
 $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$ »
- 5) **А.В. Крайский** (Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН),
«Исследования межмолекулярных колебаний в водных растворах высоких
разбавлений с помощью спектров низкочастотного комбинационного
рассеяния»
- 6) **С.В. Савельев** (Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им.
В.А. Котельникова РАН), «Свойства электромагнитных полей в биологических
и водных средах»
- 7) **А.В. Шаповалов** (Томский государственный университет),
«Слабые водные растворы активных веществ: реакционно-диффузионная
модель Фишера-Колмогорова-Петровского-Пискунова»
- 8) **В.И. Шостка** (Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского),
«Формирование кластерных структур в приповерхностных слоях воды»
- 9) **О.И. Яблонская** (Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН),
«Особенности физико-химических свойств растворов гидратированного
фуллерена C_{60} в широком диапазоне разведений»

Особенности концентрационных зависимостей примесей в конденсированных средах

И.А. Щербаков

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН
ivan@kapella.gpi.ru

Обращается внимание на то, что в конденсированных средах локальные концентрации примесей могут существенно превышать среднестатистические, так же как образование кластеров происходит при значительно меньших концентрациях, чем определяет статистика. В водных растворах вплоть до многократных разбавлений динамическое рассеяние обнаруживает наличие частиц наномасштабных размеров неустановленной природы.

Показано, что при достижении некоторого числа разбавлений водного раствора корреляция между концентрацией примесей в водном растворе и числом разбавлений утрачивается. Этот эффект должен иметь место всегда, так как идеальных растворителей не существует, а концентрация примеси в конечном продукте не может быть меньше, чем в растворителе. Возможность его обнаружения определяется чувствительностью метода измерений.

Установлено, что в водных растворах в условиях механического воздействия может происходить изменение их состава, наблюдается увеличение концентрации таких молекул, как кислород и его активных форм. Механизмы накопления различны. Так, например, турбулентное перемешивание стимулирует захват молекулярного кислорода из атмосферы, а за генерацию пероксида водорода отвечает механический аналог светогидравлического эффекта.

Сетка водородных связей как фактор, определяющий фотоэлектрические свойства воды и водных растворов

Ю.В. Новаковская

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова,
jvnovskovskaya@gmail.com

Современный эксперимент дает обширную, но не исчерпывающую информацию о процессах, связанных с возникновением и переносом локально некомпенсированных зарядов в объемной фазе воды и водных растворов, т.е. подавляющем большинстве биологических, значительной части технологических и многих атмосферных процессах. Надежная интерпретация энергетических оценок невозможна в отсутствие корректной теоретической модели, представляющей механизм разделения и стабилизации зарядов. В этом плане образец воды, будучи чрезвычайно сложным динамическим объектом, особенности которого определены наличием пространственной сетки водородных связей, объединяющей практически все составляющие его частицы, оказывается очень удобным для теоретического рассмотрения. Причин тому несколько: (1) именно благодаря сетке водородных связей в воде существует ближний порядок в расположении молекул, который закономерно и в большинстве случаев предсказуемо изменяется в присутствии инородных частиц; (2) появление дополнительных молекул воды на периферии ансамбля не приводит к качественным изменениям в структурной организации его центральной части; и (3) многие процессы, включая колебательное возбуждение и ионизацию, реализуются при временах, не превосходящих время жизни локальных водородно-связанных фрагментов структуры.

Корреляция в состоянии молекул проявляется в том, что отдельные межмолекулярные связи разрушаются существенно быстрее, чем кластеры объединенных ими молекул. Так, среднее время жизни отдельных водородных связей, согласно измерениям гетеродином фотонного эха воды, составляет 130 фс. Характеристическое время реорганизации сетки водородных связей (время, в течение которого пара связанных молекул существует как единый фрагмент структуры), по данным фемтосекундной спектроскопии накачки–зондирования в средней инфракрасной области, колеблется в пределах от 700 до 900 фс. Разрушение же таких локальных образований, требующее заметного изменения взаимной ориентации молекул, происходит лишь через 2–13 пс. При этом, судя по дифракционным экспериментам, порядок в жидкости распространяется на расстояния до 5–10 Å, что отвечает кластерам, образованным двадцатью–тридцатью молекулами.

Согласно нашим модельным неэмпирическим расчетам, первичные процессы структурной реорганизации, вызванные изменением заряда системы, в основном завершаются за время, не превосходящее время жизни отдельных фрагментов сетки водородных связей. Поэтому рассмотрение кластеров воды, объединяющих до 20–30 молекул, и анализ тенденций, сопровождающих увеличение числа молекул воды в этих кластерах, оказываются достаточными для выявления энергетических характеристик искомым процессом ионизации в воде.

Теоретический анализ энергетических характеристик в зависимости от пространственного размера системы с учетом локального характера процессов ионизации основан на аппроксимации взаимодействия отдельных молекул с той областью, где локализован избыток или дефицит электронной плотности, с использованием одноцентровых разложе-

ний плотности отдельных молекул (по сферическим функциям), что позволяет корректно воспроизвести угловую зависимость распределения в тех случаях, когда большинство молекул образует по четыре водородные связи, а остальные являются трехкоординированными. Ключевыми при построении зависимостей являются неэмпирически оцененные энергии ионизации кластерных систем, отвечающие формированию таких структур, которые согласно неэмпирическим динамическим расчетам могут возникнуть за время жизни локальных водородно-связанных фрагментов при наличии ограничений, отвечающих физическим условиям эксперимента. Экстраполяция построенных зависимостей дает энергетические оценки для микро- и даже макрообъектов. При этом свободный член зависимостей фактически отвечает кинетической энергии электрона и может быть использован для апостериорной оценки размеров той области, в которой в основном локализована разностная электронная плотность.

С применением описанного подхода нами были теоретически определены фотоэлектрические пороги аморфного льда и жидкой воды, а также пороги фотоионизации льда и воды в очень хорошем согласии с доступными экспериментальными данными, а также предложена более корректная оценка энергии гидратации электрона. Выявлено влияние озона и диоксида азота на порог фотоионизации воды. Разработанная методика была успешно применена и для получения теоретических оценок потенциалов ряда электродных полуреакций.

Физико-химическое обоснование свойств разбавленных водных систем биологически активных веществ

А.И. Коновалов, И.С. Рыжкина, Л.И. Муртазина

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
ФИЦ «Казанский научный центр Российской академии наук»
ryzhkina@iopc.ru

Феномен возникновения новых физико-химических, спектральных свойств и биоэффектов растворов биологически активных веществ (БАВ) в области низких линейно экстраполируемых концентраций ($1.0 \cdot 10^{-20}$ - $1.0 \cdot 10^{-6}$ М) вызывает большой интерес, но общая оценка этих явлений и возможность их использования сдерживается отсутствием научного объяснения. Нами впервые экспериментально установлено, что высокоразбавленные водные растворы многих БАВ представляют собой наногетерогенные дисперсные системы. Образующаяся в системах водно-молекулярная нанопсевдофаза (наноассоциаты) по мере разбавления претерпевает перестройку, сопровождающуюся изменением её параметров (d в интервале 100-400 нм, ζ -потенциал от -1 до -20 мВ) и немонотонным изменением физико-химических и биологических свойств системы [1-8]. Установлено, что наноассоциаты образуются только при определенной структуре БАВ, наличии слабых электромагнитных полей, соблюдении процедуры приготовления растворов. Согласно гипотезе, предложенной нами на основании анализа большого числа экспериментальных данных по параметрам наноассоциатов и свойствам систем в области низких расчетных концентраций, наноассоциаты обуславливают появление не только физико-химических свойств, но и биоэффектов [1-3].

В докладе на примере водных систем биогенных БАВ [1,2,6], лекарственных средств (мебикар и др.) [1,8], потенциальных фармпрепаратов [1,3,7] (4-аминопиридин и др.), пестицидов (метафос и др.) [1,5] и широкого круга задействованных биотестов (лабораторные животные, растения, гидробионты, нейрон улитки, микроорганизмы) будет показано, что разработанный подход обладает интерпретационными и прогностическими [9] возможностями в отношении биоэффектов в интервале низких расчетных концентраций, а также указывает на способность наноассоциатов оказывать модифицирующее действие на биоэффект исходной системы. Все это делает разработанный подход полезным не только для научного обоснования механизма воздействия высокоразбавленных систем БАВ на биологические тест-объекты, но и открывает пути их использования в практических целях (оценка химического следа в водных экосистемах, рациональное использование лекарственных средств и др.).

- [1] A. Konovalov and I. Ryzhkina, Highly Diluted Aqueous Solutions: Formation of Nano-Sized Molecular Assemblies (Nanoassociates), *Geochem. Int.*, V. 52, no.13, p. 1192-1210, (2014).
- [2] И.С. Рыжкина, Л.И. Муртазина, Ю.В. Киселева, А.И. Коновалов, Свойства супрамолекулярных наноассоциатов, образующихся в водных растворах низких и сверхнизких концентраций биологически активных веществ, *ДАН*, Т. 428, № 4, с. 487–491, (2009).
- [3] A. Konovalov, I. Ryzhkina and et al., Nanoassociate formation in highly diluted water solutions of potassium phenosan with and without permalloy shielding, *Electromagn. Biol. Med.*, V. 34, no.34, p. 141-146, (2015).
- [4] Д.А. Коновалов, Л.И. Муртазина, И.С. Рыжкина, А.И. Коновалов, Влияние слабых электромагнитных полей на самоорганизацию высокоразбавленных растворов алкилированного п-сульфонатокаликс[6]арена, *ДАН*, Т. 463, № 2, с. 179–182, (2015).
- [5] И.С. Рыжкина, С.Ю. Сергеева, Л.И. Муртазина, Л.Р. Сабирзянова, Т.В. Кузнецова, Э.Р. Зайнулгабидинов, И.В. Князев, А.М. Петров, А.И. Коновалов, Водные системы на основе метафоса в низких концентрациях: взаимосвязь самоорганизации, физико-химических и биологических свойств, *Журнал общей химии*, Т. 87, № 12, с. 2022-2030, (2017).
- [6] И.С. Рыжкина, С.Ю. Сергеева, Л.И. Муртазина, Л.Р. Ахметзянова, Т.В. Кузнецова, И.В. Князев, А.М. Петров, И.С. Докучаева, А.И. Коновалова, Особенности самоорганизации и биологических свойств растворов лимонной и янтарной кислот низких концентраций// *Известия Академии наук. Сер. хим.*, № 2, с. 334-339, (2019).
- [7] I.S. Ryzhkina, L.I. Murtazina, M.D. Shevelev, L.R. Akhmetzyanova, I.V. Galkina, T.V., Kuznetsova, et al., Aqueous systems based on organophosphorous compounds in low concentrations: Interconnection of self-organization and biological properties, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, V. 194, p. 497-501, (2019).
- [8] I.S. Ryzhkina, Y.V. Kiseleva, O.A. Mishina, A.P. Timosheva, S.Y. Sergeeva, A.I. Konovalov, A.N. Kravchenko, Correlations between the self-organization, physicochemical properties and biological activity of mebicar in dilute aqueous solutions, *Mendeleev Communications*, V. 23, № 5, p. 262-264, (2013).
- [9] А. И. Коновалов, И. С. Рыжкина, Л. И. Муртазина, *Бюлл. изобрет.*, Полезные модели, №24, (2010).

Особенности динамики рассеяния в деионизированной воде

Н.В. Пеньков^{1,2}

1 – Институт биофизики клетки РАН – обособленное подразделение
ФИЦ ПНЦБИ РАН,

2 – Сектор оптической микроскопии и спектрофотометрии
Центра коллективного пользования ФИЦ ПНЦБИ РАН
nvpenkov@rambler.ru

В настоящее время не вызывает сомнений, что вода является гетерогенной жидкостью [1-3], а внешние физические воздействия, оказанные на воду, приводят к изменению ее физико-химических свойств [4-6]. В настоящей работе проведено исследование свойств гетерогенности воды при ее интенсивном встряхивании в виде многократной ударной нагрузки с разрывом жидкости (динамизация). Изучены свойства деионизированной воды MilliQ (Millipore, США) (далее – вода исходная) и свойства деионизированной воды MilliQ, сразу после получения подвергнутой предварительной динамизации (исследуемые образцы). Исследуемыми образцами заполняли наполовину стеклянные пробирки объёмом 10 мл, где они, закрытые крышками, хранились до измерений в течение 3-8 суток после их получения при комнатной температуре при отсутствии прямого освещения. Методом динамического светорассеяния (ДСР) были измерены характеристики рассеяния обоих образцов (в том числе, размерные характеристики оптических неоднородностей), после чего оба образца подвергали динамизации и оценивали динамику их характеристик в течение 2 часов (всего 6 экспериментальных дней).

В обоих исследуемых образцах (как вода исходная, так и вода, подвергнутая предварительной динамизации) показано наличие оптических неоднородностей, при этом установлено, что динамизация приводит к повышению интенсивности рассеяния в обоих образцах, обусловленной, по всей видимости, формированием воздушных пузырьков в объеме проб.

При этом установлено, что в образце исходной воды изменение интенсивности рассеяния на пузырьках, индуцированное динамизацией, полностью исчезает по истечении 100 минут. Однако было замечено, что размерные распределения пузырьков, регистрируемые после динамизации, изменяются в течение 5 дней после получения воды. Так, в образцах исходной воды в первый день измерений процесс динамизации индуцирует образование пузырьков, характеризующихся размерным пиком около 800 нм, причём размер образующихся пузырьков после аналогичной процедуры динамизации в последующие 3 суток снижается до 500 нм и выходит на плато. Этот размерный пик интерпретируется как пик пузырьковой фракции, включающий в себя как одиночные пузырьки (100-200 нм), так и кластеры пузырьков [7, 8]. Предположительно, смещение пика в сторону меньших размеров со временем обусловлено ростом числа образующихся одиночных пузырьков в процессе динамизации. Хотя метод ДСР и позволяет определять размерные распределения, не удалось надёжно зарегистрировать обе фракции (мономеры и кластеры пузырьков) ввиду того, что концентрация образующихся пузырьков сильно зависит от содержания газов и ионов, которое в деионизированной воде мало. Увеличение числа образующихся одиночных пузырьков со временем может быть обусловлено насыщением воды газами. По-видимому, основным газом, от которого зависит концентрация образующихся одиночных пузырьков, является углекислый газ (CO_2). Как известно, CO_2 , раство-

ряясь в воде, образует молекулы угольной кислоты, которая диссоциирует на ионы согласно следующей реакции: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$. Рост концентрации ионов способствует увеличению стабильности пузырьков и, соответственно, росту концентрации одиночных пузырьков субмикронного масштаба.

Также было обнаружено, что предварительная процедура динамизации сразу после получения образца деионизованной воды приводит к изменению состояния воды, а именно к длительному отличию регистрируемых свойств пузырьков, которое сохраняется на протяжении всего времени исследования (6 суток). Размерные распределения пузырьковой фазы таких образцов воды после повторной динамизации приводят к появлению двух отчётливо регистрируемых фракций: одиночных пузырьков 100-200 нм и их кластеров 500-1000 нм, сохраняющихся в течение примерно 100 минут, после чего фракция одиночных пузырьков перестаёт регистрироваться.

Полученные результаты позволяют утверждать, что стандартная деионизованная вода, находящаяся в контакте с атмосферой, сохраняет неравновесное состояние по содержанию в ней растворённых газов в течение времени не менее пяти суток после ее получения. Данный факт необходимо учитывать при проведении экспериментов, для которых особую важность имеет стандартизация используемой воды. Также показано длительное стабильное состояние воды, прошедшей процедуру динамизации сразу после ее получения, сохраняющееся в течение времени исследования не менее 6 суток, по свойствам рассеяния и, в частности, по свойствам размерных распределений образующейся пузырьковой фазы; причём это состояние не уравнивается с состоянием воды без предварительной динамизации. Таким образом, в настоящей работе показано, что процесс динамизации приводит к изменению свойств воды и является сложным физическим процессом.

- [1] Tikhonov, V. I., & Volkov, A. A. Separation of water into its ortho and para isomers. *Science*, 296(5577), pp.2363-2363 (2002).
- [2] ten Cate, M. G., Huskens, J., Crego-Calama, M., & Reinhoudt, D. N. Thermodynamic Stability of Hydrogen-Bonded Nanostructures: A Calorimetric Study. *Chemistry—A European Journal*, 10(15), pp.3632-3639 (2004).
- [3] Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. Изд. Мир, 2002.
- [4] Аскарьян, Г. А., Прохоров, А. М., Чантурия, Г. Ф., & Шипуло, Г. П. Луч оптического квантового генератора в жидкости. *ЖЭТФ*, 44(6), pp.2180-2182 (1963).
- [5] Scheeler, M. W., van Rees, W. M., Kedia, H., Kleckner, D., & Irvine, W. T. Complete measurement of helicity and its dynamics in vortex tubes. *Science*, 357(6350), pp.487-491 (2017).
- [6] Gudkov, S. V., Lyakhov, G. A., Pustovoy, V. I., & Shcherbakov, I. A. Influence of Mechanical Effects on the Hydrogen Peroxide Concentration in Aqueous Solutions. *Physics of Wave Phenomena*, 27(2), pp.141-144 (2019).
- [7] Bunkin, N. F.; Bunkin, F. V. Bubbstons: Stable Microscopic Gas Bubbles in Very Dilute Electrolytic Solutions. *Sov. Phys. JETP*, 74, pp.271–278 (1992).
- [8] Bunkin, N. F.; Shkirin, A. V. Nanobubble Clusters of Dissolved Gas in Aqueous Solutions of Electrolyte. II. Theoretical Interpretation. *J. Chem. Phys.* 137, p.054707 (2012).

Структура, динамика и некоторые свойства воды

Г.Г. Маленков

Институт Физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

egor38@mail.ru

В докладе будут изложены мои субъективные взгляды на структуру и динамику жидкой воды. В воде существует непрерывная трехмерная сетка из молекул воды, соединенных водородными связями. Такой взгляд на воду был впервые высказан в известной статье Бернала и Фаулера [1]. Он был развит в работах Попла, Райса и Райса Ситса. Окончательно он утвердился в работах Юджина Стенли и его соавторов Жозе Тейшейры, Альфонса Гайгера и других, применивших к этой сетке теорию перколяции. Ссылки см. в моих обзорах [2,3]. Из результатов компьютерного моделирования методом молекулярной динамики следует, что эта сетка неоднородна. Молекулы, обладающие близкими значениями параметров, характеризующих их ближайшее окружение (объем многогранников Вороного, степень тетраэдричности) группируются друг с другом, образуя ветвящиеся кластеры [4,5,6]. Распределение времен жизни водородных связей очень широкое. Долгоживущие водородные связи также объединяются друг с другом, образуя кластеры [7]. Такая динамическая неоднородность является одним из проявлений коллективного движения молекул. Если связи, времена жизни которых больше времени t_p , образуют бесконечный кластер, то t_p является порогом перколяции. Величины t_p при разных температурах близки к среднему времени жизни водородной связи [8] (с учетом динамического критерия водородной связи [9, 10]). Структурная неоднородность проявляющаяся в неоднородности локальной плотности свойственна не только воде, но и простым жидкостям типа благородных газов [11]. Проявлением динамической неоднородности воды и жидкого аргона и коллективных движений в них является обнаружение в их компьютерных моделях мезоскопических областей, в которых большинство частиц движется приблизительно в одном направлении [12]. В компьютерных моделях воды при комнатной температуре примерно половина молекул образует четыре водородных связи – две донорные и две акцепторные. Около 10% молекул участвуют в бифуркатных связях [2,3].

[1] Bernal J D and Fowler R H 1933 J. Chem. Phys. 1 515

[2] Г.Г.Маленков. Структура и динамика жидкой воды. Журн. структ. химии. 2006, т.47, Приложение, с.55-535.

[3] G. Malenkov. Liquid water and ices: understanding the structure and physical properties. Topical Review. Journal of Physics. Condensed Matter 2009, V.21, No 28, 283101

[4] G. G. Malenkov. Structural and dynamical heterogeneity of stable and metastable water. Physica A, 2002, v.14, No 1-4, pp.477-484.

[5] G.G.Malenkov, D.L.Tytik, E.A.Zheligovskaya. Structural and dynamic heterogeneity of computer simulated water: ordinary, supercooled, stretched and compressed. J.Molec.Liquids, 2003, v.106, N2-3, pp.179-198.

- [6] Г.Г.Маленков. Количественные характеристики неоднородности структуры воды. Журн. структ. химии. 2007, т.48, № 4, с.772-777.
- [7] В.П.Волошин, Г.Г.Маленков, Ю.И.Наберухин. Выявление коллективных эффектов в компьютерных моделях воды. Журн. структ. химии. 2007, т.48, № 6, стр. 1133-1138
- [8] Г.Г.Маленков, Ю.И.Наберухин, В.П.Волошин. Коллективные эффекты в движении молекул в жидкостях. Журнал физической химии, 2012, том 86, № 9, стр. 1485-1492.
- [9] Г.Г.Маленков, М.М.Франк-Каменецкий, А.Г.Гривцов. Динамический критерий водородной связи в моделируемой на ЭВМ воде. Журнал структурной химии., т. 28, No2, стр.81-85, 1987.
- [10] Г.Г.Маленков, Д.Л.Тытик. Динамический критерий водородной связи для анализа структуры водных кластеров. Известия АН, серия физическая, 2000, т.64, N8, стр. 1469-1474
- [11] Г.Г.Маленков. Аргон и вода. Журнал структурной химии, 2013, том 54, Приложение 2, стр. S258-S266.
- [12] A.V.Anikeenko, G.G. Malenkov, Yu.I.Naberukhin. Visualization of the collective vortex-like motions in liquid argon and water: Molecular dynamics simulation. The Journal of Chemical Physics 2018, Vol. 148, 094508-094518.

Структура и закономерности образования комплексов с Н- связями в водных и неводных бинарных растворах

Е. Г. Тараканова¹, Г. В. Юхневич¹, И. С. Кислина², В. Д. Майоров²

1 – Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН

2 – Федеральный исследовательский центр химической физики

им. Н.Н. Семенова РАН

egtar@igic.ras.ru

Традиционно считается, что с помощью методов квантовой химии невозможно определить структуру Н-связанных комплексов в жидкой фазе, в частности, получить сведения о строении молекулярных гетероассоциатов (ГА), присутствующих в водных и неводных бинарных растворах. Поэтому таких сведений в литературе крайне мало, и часто они ошибочны.

Объединенные общей логикой экспериментально-расчетные исследования, в которых установлены состав, строение и энергетические параметры комплексов с водородными связями, образующихся в жидких бинарных системах, появились относительно недавно [1–9]. В их основу положены нахождение стехиометрического состава рассматриваемых ГА и использование развитой применительно к растворам методики изучения молекулярных объектов в газовой фазе и матрицах. К настоящему времени получены данные о структуре и свойствах ГА в растворах карбоновых кислот [1–4] и диметилацетамида в воде, HF в органических растворителях [5–8] и серной кислоты в 2-пирролидоне [9]. Все исследованные комплексы обнаружены методом колебательной спектроскопии, то есть имеют время жизни не менее 10^{-12} сек. Квантовохимические расчеты, позволившие установить строение, энергии образования, ИК спектры различных ГА и оценить их относительную устойчивость, проведены методом теории функционала плотности (B3LYP/6-31++G(d,p)). Выводы о структуре Н- связанных комплексов в растворах сделаны на основании сопоставления ИК спектров растворов с рассчитанными спектрами ГА разной топологии и согласуются с данными известных экспериментов, выполненных другими методами.

В настоящей работе на основании результатов исследований [1–9] были установлены закономерности образования комплексов с Н-связями, оказавшиеся общими для всех перечисленных выше водных и неводных бинарных растворов. Основными из этих закономерностей являются следующие. Все обнаруженные методом колебательной спектроскопии устойчивые молекулярные ГА в растворе имеют циклическое или полициклическое, в том числе объемное, строение. Каждый из них является самым стабильным в ряду изомеров, содержит ненапряженные водородные связи и имеет наибольшую плотность «упаковки» молекул среди ГА с близким числом молекул в сольватной оболочке. При изменении концентрации растворителя структура следующего образующегося в растворе комплекса естественным образом вытекает из структуры предыдущего. В некоторых интервалах концентраций в растворе одновременно присутствуют два–три ГА.

- [1] В.Д. Майоров, Г.И. Волошенко и И.С. Кислина. Состав и структура комплексов, образующихся в водных растворах трифторуксусной кислоты, по данным ИК-спектроскопии. Хим. физика, т. 37, № 4, с. 3-10, (2018).
- [2] Е.Г. Тараканова и Г.В. Юхневич. Строение молекулярных комплексов, образующихся в водных растворах трифторуксусной кислоты. Журн. структур. химии, т. 55, с. S237-S246, (2014).
- [3] Е.Г. Тараканова и Г.В. Юхневич. Состав и строение гидратов молекул CH_3COOH и гидратов анионов CH_3CO_2^- в водных растворах. Журн. структур. химии, т. 58, с. 1395-1405, (2017).
- [4] Е.Г. Тараканова, Г.И. Волошенко, И.С. Кислина, В.Д. Майоров, Г.В. Юхневич и А.К. Лященко. Состав и структура гидратов, образующихся в водных растворах муравьиной кислоты. Журн. структур. химии, т. 60, с. 266-278, (2019).
- [5] Е.Г. Тараканова и Г.В. Юхневич. Состав и строение гетероассоциатов, образующихся в двойной жидкой системе $\text{HF}-\text{CH}_3\text{CN}$. Журн. структур. химии, т. 49, с. 707-716, (2008).
- [6] Е.Г. Тараканова и Г.В. Юхневич. Состав и строение гетероассоциатов, образующихся в двойной жидкой системе $\text{HF}-\text{N,N}$ -диметилформамид. Изв. АН, Сер. хим., № 1, с. 79-86, (2011).
- [7] Е.Г. Тараканова и Г.В. Юхневич. Строение гетероассоциатов, образующихся в двойной жидкой системе $\text{HF}-(\text{CH}_3)_2\text{CO}$. Журн. структур. химии, т. 53, с. 501-507, (2012).
- [8] Е.Г. Тараканова и Г.В. Юхневич. Равновесный состав раствора HF в N,N -диметилформамиде. Журн. неорг. химии, т. 63, с. 512-518, (2018).
- [9] В.Д. Майоров, И.С. Кислина и Е.Г. Тараканова. Строение комплексов в системе H_2SO_4 – 2-пирролидон по данным ИК-спектроскопии и квантовохимических расчетов. Хим. физика, т. 36, с. 3-15, (2017).

Флуктуационная теория жидкости

Г.А. Мартынов

Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН
g230227@gmail.com

Поскольку все атомы и молекулы, образующие жидкости, являются квантовыми частицами, то в основе статистической механики жидкостей должны лежать уравнения квантовой механики. Показано, что если за основу взять квантовое уравнение Лиувилля и разложить его в ряд по степеням постоянной Планка, то из первого неисчезающего члена этого ряда следуют температура Максвелла θ , энтропия Больцмана S и каноническое распределение Гиббса $\omega \sim \exp(-H/\theta)$, из которого, в свою очередь, следуют все законы термодинамики. Но при этом оказалось, что в теории Гиббса энтропия системы всегда равна энтропии идеального газа термодинамики $S = 3/2$, что явно противоречит всем представлениям.

Возникшее противоречие устраняется, если в гамильтониане системы H учесть энергию флуктуаций. В этом случае энтропия системы становится равной $\theta S = \delta K + \delta U - \delta F$, где δK – энергия флуктуаций кинетической энергии, δU – энергия флуктуаций потенциальной энергии, δF – энергия флуктуаций свободной энергии. Но при этом во всех формулах, определяющих термодинамические параметры жидкости, появляются дополнительные члены. В частности фактор сжимаемости жидкости $Z = P/\rho\theta$ (здесь P – давление, ρ – плотность) становится равным $Z = Z_0 + \delta Z$, где Z_0 – стандартное выражение для фактора сжимаемости и δZ – вклад флуктуаций. Возникает вопрос: какую роль играет флуктуационный член? Чтобы ответить на него, надо обратиться к эксперименту.

Сейчас установлен универсальный закон подобия Бачинского, согласно которому изолинии фактора сжимаемости $Z(\rho, \theta) = 1$ всех жидкостей (исключение – 3 квантовые жидкости, вода и метанол) в соответствующих координатах являются идеальными прямыми. Показано, что в рамках теории Гиббса объяснить этот факт невозможно. В то же время он легко объясняется в рамках флуктуационной теории. Поэтому $\delta Z \gg Z_0$ и, следовательно, в подавляющем большинстве случаев флуктуации играют решающую роль в формировании свойств жидкостей.

Образование биологически активных форм кислорода, азота и углекислого газа в водных растворах под воздействием физических факторов среды

В.И. Брусков¹, А.В. Черников¹, В.Е. Иванов¹, Е.Е. Карманова¹,
С.В. Гудков²

1 – Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН

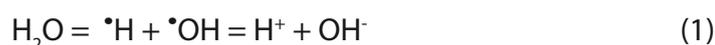
2 – Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН

bruskov_vi@rambler.ru

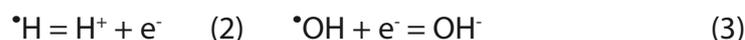
Ранее в наших работах было показано, что вода насыщенная атмосферным воздухом, является основным сенсором при таких различных физических воздействиях как ионизирующее излучение, тепловое электромагнитное излучение и влияние видимого света. В результате этих воздействий возникает комплекс сопряженных цепных электрон-радикальных реакций [1- 4]. Было установлено, что в результате этих воздействий, отличающихся по энергии воздействующих квантов на несколько порядков величин, в водных растворах происходит образование биологически значимых активных форм кислорода, азота, углекислого газа. Чтобы объяснить эти парадоксальные результаты нами была сформулирована концепция, согласно которой система вода-воздух является открытой неравновесной системой и активной средой, способной накапливать дополнительно свободную энергию, которая под влиянием определенных резонансных слабых воздействий может высвобождаться в виде стандартных высокоэнергетических процессов, приводящих к разрыву химических связей и образованию многочисленных радикальных продуктов.

Дополнительная свободная энергия может накапливаться в виде поверхностного натяжения в нанопузырьках воздуха – бабстонах (bubble stabilized by ions) [5, 6]. Она может высвобождаться в виде стандартных высокоэнергетических процессов в результате коллапса бабстонов под влиянием видимого света, ряда лазерных излучений и при воздействии теплового электромагнитного излучения аналогично тому, как это происходит при сонолюминесценции [7]. Пусковым механизмом коллапса (кавитационного схлопывания) бабстонов по-видимому является резонансное возбуждение молекулярного кислорода в полосах его перехода в синглетное состояние, приводящее к локальному электромагнитному возмущению [8-10].

В результате кавитационного схлопывания (коллапса) нанопузырьков растворенного воздуха сперва происходит разрыв химической связи в молекуле воды (1),



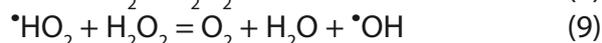
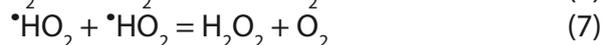
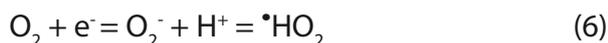
а затем, в результате переноса электрона от атома водорода к гидроксильному радикалу (2,3) происходит образование ионов водорода и гидроксила, ответственных за pH в воде (1).



При рекомбинации гидроксильных радикалов образуется пероксид водорода (4), а атомов водорода - молекула водорода (5).



Эффективным акцептором гидратированного электрона в воде является растворенный кислород с образованием супероксид анион радикала, а при его протонировании – гидроперекисного радикала (6).



В результате реакций (4,7,8) возможны три пути образования H_2O_2 в воде в результате рекомбинации гидроксильных радикалов (4), дисмутации гидроперекисных радикалов (7) и реакции радикала атома водорода с гидроперекисным радикалом (8). А при реакции гидроперекисного радикала с пероксидом водорода образуется молекула кислорода и гидроксильный радикал (9).

Принято считать, что донорами электронов в биологических системах являются преимущественно катионы металлов переменной валентности, такие как железо, медь и др. В настоящее время установлено, что в воде, насыщенной атмосферными газами, донорами электронов могут выступать некоторые биологически значимые анионы в результате образования электрон-радикальных пар при определенных воздействиях.

Пероксид водорода в клетках выполняет сигнально-регуляторную роль, связанную с нарушением окислительно-восстановительного гомеостаза, приводящим к активации защитных и репарационных систем клеток путем экспрессии соответствующих генов. К биологически значимым анионам в воде относятся также нитрит- и нитрат-анионы, которые образуются из растворенных молекул азота воздуха при различных физических воздействиях – ионизирующее и ультрафиолетовое излучение, видимый свет, тепло и др. [4]. Сильную модулирующую роль на протекание сопряженных цепных электрон-радикальных реакций в водной среде могут оказывать различные ионы присутствующие в растворе [4] в частности гидрокарбонат анионы образующиеся при растворении углекислого газа [9,10]. Биологическая значимость этих процессов требует дальнейших исследований.

- [1] S.Gudkov, V.Bruskov, M.Astashev, A.Chernikov, L.Yaguzhinsky, S.Zakharov. Oxygen-Dependent Auto-Oscillations of Water Luminescence Triggered by the 1264 nm Radiation. J. Phys. Chem. B V.115, 7693-7698, (2011).
- [2] С.В.Гудков, О.Э.Карп, С.А.Гармаш, В.Е.Иванов, А.В.Черников. Образование активных форм кислорода в воде под воздействием видимого и инфракрасного излучений в полосах поглощения молекулярного кислорода. Биофизика Т.57. С. 5-13. (2012).
- [3] A.V. Chernikov, V.I. Bruskov, S.V. Gudkov. Heat-induced formation of nitrogen oxides in water. J.Biol.Phys. V.39, P.687-699, (2013).
- [4] С.В. Гудков, В.Е. Иванов, О.Э. Карп, А.В. Черников, К.Н. Белослудцев, А.Г. Бобылёв, М.Е. Асташев, А.Б. Гапеев, В.И. Брусков. Влияние биологически значимых анионов на

- образование активных форм кислорода в воде под действием неионизирующих физических факторов. Биофизика Т.59. С.862-870. (2014).
- [5] Bunkin N. F., Shkirin A. V., Ignatiev P. S., Chaikov L. L., Burkhanov I. S., Starosvetskij A. V., Nanobubble clusters of dissolve gas in aqueous solutions of electrolyte. I. Experimental proof. J. Chem. Phys. V. 137, 054706 10.1063/1.4739528 (2012).
- [6] N.F.Bunkin, N.V.Suyazov, A.V.Shkirin, P.S.Ignatiev, K.V.Indukaev. Nanoscale structure of dissolved air bubbles in water as studied by measuring the elements of the scattering matrix. J. Chem. Phys. 130, 134308- (2009).
- [7] H. Arakeri. Sonoluminescence and bubble fusion. Current Sci. V. 85, 911-916. (2003).
- [8] A.V. Chernikov, V.I. Bruskov, S.V. Gudkov. Heat-induced formation of nitrogen oxides in water. J. Biol. Phys. V.39, P.687-699, (2013).
- [9] В.Л.Воейков, Н.Д.Виленская, Ха До Минь, С.И.Малышенко, Е.В.Буравлева, О.И.Яблонская, К.Н.Тимофеев. Устойчиво неравновесное состояние бикарбонатных водных систем, Журн. физ. химии, 86, 1518–1527. (2012).
- [10] Коган А.Х., Грачев С.В., Елисеева С.В. Модулирующая роль CO_2 в действии активных форм кислорода, «ГЭОТАР-Медиа», Москва 222 с. (2006).

Черты детерминированного хаоса в развитии сопровождающихся люминесценцией процессах в активированных перекисью водорода бикарбонатных водных растворах

В.Л. Воейков, Е.В. Буравлева

Биологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова
v109028v1@yandex.ru

Бикарбонатные водные растворы (БВР) находятся в устойчиво неравновесном (возбужденном) состоянии благодаря постоянному протеканию в них процессов с участием активных форм кислорода (АФК), в ходе которых генерируется энергия электронного возбуждения [1]. Перекись водорода в низких концентрациях активирует эти процессы. Помещенные в герметически закрытые сосуды активированные H_2O_2 БВР в присутствии флуоресцентного зонда люминола становятся не затухающими в течение многих месяцев источниками излучения фотонов (ИФ). Такие системы реагируют заметными изменением интенсивности излучения на внешние факторы низкой и сверхнизкой интенсивности, например, на затмения Солнца и Луны, лунные фазы, геомагнитные возмущения.

Характер развития процессов в активированных H_2O_2 БВР нетривиален. После внесения H_2O_2 в БВР наблюдается вспышка ИФ, которая вскоре угасает, что и следует ожидать при исчерпании реагентов (перекиси и люминола). Однако через несколько часов ИФ начинает возрастать, многократно превышая исходные значения. Система движется в направлении неравновесного состояния благодаря развитию в активированных БВР цепных реакций с вырожденными разветвлениями с участием АФК (реакции «горения»), в ходе которых генерируется энергия высокой плотности. «Топливо», которое может обеспечить горение, не исчезая – это вода со свойствами восстановителя, входящая в состав «воды зоны исключения» (G.H. Pollack) [2] или «когерентных доменов» (E. del Giudice) [3]. Мы предполагаем, что бикарбонат выступает в роли катализатора окисления воды активным кислородом.

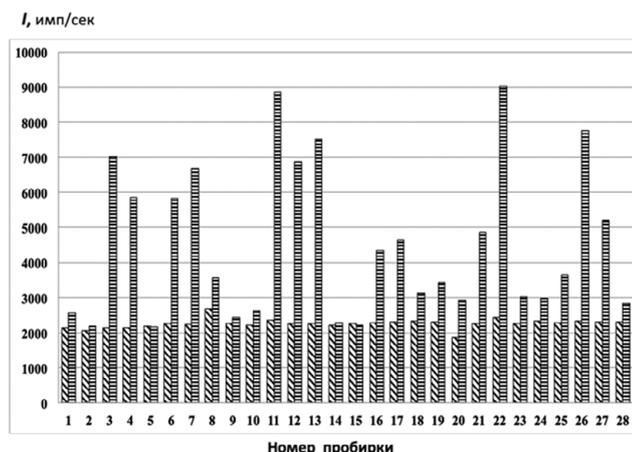


Рисунок 1. Излучение из пробирок, заполненных растворами из одного сосуда через 20 мин (столбики с косой штриховкой) и из тех же пробирок через 24 часа (столбики с горизонтальной штриховкой).

Динамика изменения «разброса результатов» в наборе образцов, полученных из одного раствора, также необычна. Сразу после распределения аликвот исходного БВР по отдельным пробиркам относительное стандартное отклонение от среднего значения интенсивности ИФ составляет 5-10%. Уже на следующий день различия между «параллельными пробами» резко возрастают (Рис.1). Через несколько дней стандартное отклонение достигает 50-80%, но затем различия начинают сглаживаться, и стандартное отклонение снижается до 10-20% от среднего.

Максимальная вариабельность интенсивности ИФ из разных пробирок наблюдается на стадии максимальной скорости роста интенсивности ИФ. «Разброс данных» представлен не гладким, а дискретным характером распределения результатов, наличием «разрешенных» и «запрещенных» неравновесных состояний нелинейных процессов, протекающих в БВР (Рис. 2)

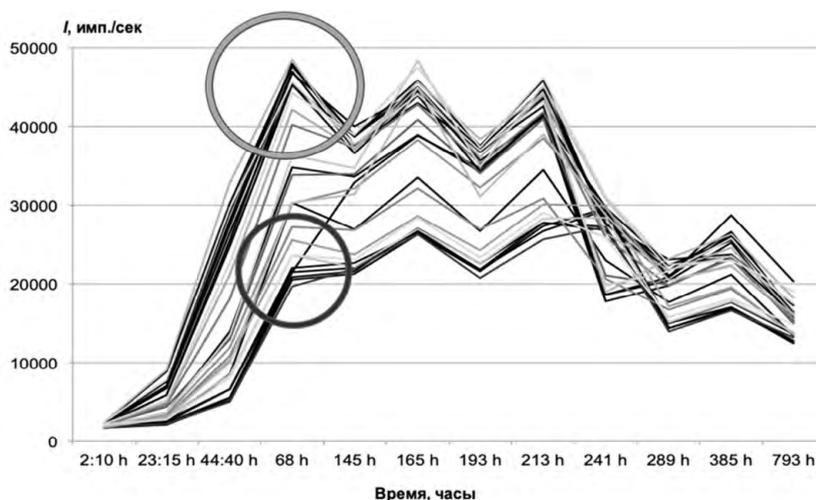


Рисунок 2. «Расщепление» на группы значений интенсивности излучения из серии пробирок. Кругами обведены 2 основные группы образцов с близкими значениями интенсивностей излучения.

Экспериментальная система проявляет многие черты «детерминированного хаоса», стремящегося к некоему аттрактору. Значительный «разброс результатов» между параллельными пробами и дискретный характер распределения экспериментальных результатов подобны открытым С.Э. Шнолем «макроскопическим флуктуациям» в разнообразных физических, химических и биохимических системах [4]. Однако в отличие от исследованных С.Э. Шнолем систем, в нашей экспериментальной модели «разброс результатов» является не постоянной, а закономерно меняющейся величиной для каждого набора одинаково приготовленных образцов (сначала – рост, затем снижение «разброса»).

Сравнительный анализ динамики изменения свойств в дискретном наборе индивидуальных образцов показывает, что подобным образом ведут себя многие развивающиеся, т.е. самоорганизующиеся биологические системы. Это явление именуется в биологии эквифинальностью, т.е. «стремлению» сходных биосистем, развивающихся изначально по разным траекториям, постепенно конвергировать, приближаясь к одинаковому состоянию [5]. Выясняется, что это явление характерно и для «простейшей» динамической водной системы – бикарбонатной водной системы, которая в известном смысле является прототипом живых систем.

- [1] В. Воейков и др. Устойчиво неравновесное состояние бикарбонатных водных систем, Журнал физической химии, 86, стр. 1518– 1527, (2012).
- [2] G. Pollack, *The Fourth Phase of Water* (Seattle, WA, Ebner & Sons Publishers),(2013)
- [3] N. Marchettini, E. DelGiudice, V. Voeikov, and E. Tiezzi, Water: A medium where dissipative structures reproduce by incoherent dynamics, *J. Theor Biol.* 265, p. 511-516,(2010).
- [4] С. Шноль, *Космофизические факторы в случайных процессах.* (Stockholm. Swedish physics archive), 388 pp. (2009).
- [5] К. Бэр, *Избранные работы.* Перевод с предисловием и примечаниями Ю.А. Филипченко, (Л.:Государственное издательство), 144 с. (1924).

Генерация активных форм кислорода при оптическом пробое водных растворов в присутствии наночастиц

С.В. Гудков¹, А.В. Симакин¹, М.Е. Асташев², И.В. Баймлер¹,
Е.В. Бармина¹, В.В. Воронов¹, О.В. Уваров¹, Г.А. Шафеев¹

1 – Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН

2 – Институт биофизики клетки РАН

S_makariy@rambler.ru

Интенсивные лазерные излучения активно используются в практической деятельности человека. Установлено, что при высоких интенсивностях лазерного излучения в среде может возникать оптический пробой. Оптический пробой – это быстропротекающий необратимый процесс превращения среды из прозрачной в сильнопоглощающую. Оптический пробой сопровождается генерацией плазмы и разрушением среды. Показано, что незначительная добавка наночастиц может существенно повысить эффективность применения лазерного излучения, снизив порог образования пробоя. В докладе будет представлено влияние наночастиц различных металлов на скорости образования различных активных форм кислорода в воде, органических растворителях и биологических жидкостях. Будут рассмотрены изменения скоростей образования активных форм кислорода от концентрации наночастиц, размера, материала и степени окисления.

Наночастицы металлов (Au, Sc, Ti, V, Mn, Fe, Ni, Tb, Eu, Tm) получены с помощью лазерной абляции. Принципиальные схемы и экспериментальные подходы получения наночастиц описаны ранее [1]. Средний диаметр полученных наночастиц 10-20 нм. Оптический пробой в коллоидных растворах таких наночастиц осуществляли с помощью лазера Nd:YAG (1064 нм, длительность импульса 4 нс, частот следования импульсов 8 кГц, плотностью потока $4,5 \times 10^9$ Вт/см²). Лазерное излучение фокусировалось внутри коллоидного раствора через оптическое окно и перемещалось по линейной траектории 20 мм в длину со скоростью 3000 мм/с. Расчетный диаметр лазерного луча в фокусе составлял 30 мкм, что соответствует флюенсу лазерного излучения в жидкости 140 Вт/см². При таком максимальном флюенсе яркая линия из плазмы появилась в экспериментальной кювете на 2-3 мм выше поверхности оптического окна. В экспериментальную кювету интегрированы амперометрические сенсоры на молекулярный кислород и молекулярный водород, для регистрации акустических колебаний индуцированных лазерным излучением использовали высокочувствительный пленочный датчик, фотосъемка свечения плазмы образующейся при оптическом пробое происходила с помощью CCD камеры. Полученные с CCD камеры изображения обрабатывали с помощью разработанной нами программы LaserImage [2]. Измеряли концентрации нескольких видов активных форм кислорода, в наибольшем количестве экспериментов регистрировали концентрацию пероксида водорода (метод усиленной хемилюминесценции [3]) и гидроксильного радикала (с помощью специфического сенсора кумарин-3 карбоновой кислоты [4]).

Показано, что эффективность оптического пробоя водного коллоида зависит от концентрации наночастиц. Зависимость является колоколообразной, с ярко выраженным оптимумом при концентрации 10^{10} наночастиц в мл. Установлено, что в зависимости от концентрации наночастиц в водных коллоидах может наблюдаться два режима «лазерной химии», генерация стабильных продуктов с молекулярным кислородом ($6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{H}_2 +$

$2\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$) и генерация стабильных продуктов без молекулярного кислорода ($2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$). Показано, что материал наночастиц оказывает существенное влияние на основные физико-химические параметры оптического пробоя. Интенсивность генерации активных форм кислорода коррелирует с положением элемента в ряду электроотрицательности. Установлено, что степень окисления наночастиц оказывает существенное влияние на основные физико-химические параметры оптического пробоя, в том числе и на генерацию активных форм кислорода. Также на вышеописанные процессы влияет средний размер наночастиц. За генерацию активных форм кислорода при оптическом пробое ответственна плазма, ультрафиолетовое излучение, ультразвук и расфокусированное инфракрасное излучение лазера. Используемые при разбавлении наночастиц механические воздействия, также приводят к образованию пероксида водорода. Скорость генерации пероксида водорода при механическом воздействии (частота 30 Гц, амплитуда 1 см, форма сосуда цилиндрическая) составляет около 10^{-9} моль/л/мин (при временах воздействия несколько минут) [5]. Наиболее интересные данные, связанные с пробоподготовкой наночастиц, также будут представлены в докладе. При оптическом пробое органических жидкостей почти не происходит образование активных форм кислорода, однако происходит образование различных химических продуктов распада и полимеризации растворителя. Интенсивное лазерное излучение приводит к образованию долгоживущих активных форм белка в биологических жидкостях.

Работа поддержана грантом РФФИ 19-02-00061_а и грантом Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (МД-3811.2018.11).

- [1] K.O. Ayyyzhy, V.V. Voronov., S.V. Gudkov., I.I. Rakov, A.V. Simakin, G.A. Shafeev, Laser Fabrication and Fragmentation of Selenium Nanoparticles in Aqueous Media, Phys. Wave Phenom., Vol. 27, 113–118 (2019).
- [2] A.V. Simakin, M.E. Astashev, I.V. Baimler, O.V. Uvarov, V.V. Voronov, M.V. Vedunova, M.A. Sevost'yanov, K.N. Belosludtsev, S.V. Gudkov, The Effect of Gold Nanoparticles Concentration and Laser Fluence on the Laser-Induced Water Decomposition, J. Phys. Chem. B., Vol. 123, 1869-1880(2019).
- [3] A.S. Chernov, D.A. Reshetnikov, G.K. Ristsov, Yu.A. Kovalitskaya, A.M. Ermakov, A.A. Manokhin, A.V. Simakin, R.G. Vasilov, S.V. Gudkov, Influence of electromagnetic waves, with maxima in the green or red range, on the morphofunctional properties of multipotent stem cells, J. Biol. Phys. <https://doi.org/10.1007/s10867-019-09531-7>(2019).
- [4] S.V. Gudkov, E.L. Guryev, A.B. Gapeyev, M.G. Sharapov, N.F. Bunkin, A.V. Shkirin, T.S. Zabelina, A.P. Glinushkin, M.A. Sevost'yanov, K.N. Belosludtsev, A.V. Chernikov, V.I. Bruskov, A.V. Zvyagin, Unmodified hydrated C60 fullerene molecules exhibit antioxidant properties, prevent damage to DNA and proteins induced by reactive oxygen species and protect mice against injuries caused by radiation-induced oxidative stress, Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, Vol. 15, 37–46 (2019).
- [5] S.V. Gudkov, G.A. Lyakhov, V.I. Pustovoy, I.A. Shcherbakov, Influence of Mechanical Effects on the Hydrogen Peroxide Concentration in Aqueous Solutions, Phys. Wave Phenom., Vol. 27, 141-144(2019).

Механохимическая нестабильность воды

П.А. Стунжас

Институт Океанологии им. П.П. Ширшова РАН

pastunzhas@mail.ru

Ученые Стэнфордского университета (J.K. Lee с 7 соавторами) 26.08.19 опубликовали статью:

«Спонтанная генерация перекиси водорода из водных микрокапель» [1], которая тут же попала на новостные ленты Интернета. Авторы показали, что при продавливании воды через капилляр без других воздействий и реактивов в каплях размером 1 мкм образуется 30 мкМ H_2O_2 , а в 20 мкм – меньше. Выход H_2O_2 зависит от содержания в воде газов: воздух – 100%, N_2 и дегазация – 90%, O_2 – с ростом концентрации понижает до 50%, т.е. поступает в перекись из воды. Авторы полагают, что на поверхности микрокапель возникает сильное электрическое поле, которое превращает ион OH^- в радикал $OH^\bullet + e_{salv}$. Автор доклада считает, что более простое и полное объяснение эффекта дает гипотеза механохимической нестабильности воды (МНВ), а сам эффект – ее независимое убедительное подтверждение.

Гипотезу (МНВ) выдвинули в 1990 г. Г.А. Домрачев и Д.А. Селивановский [2] для объяснения сонолиза. Они предположили, что сонолиз идет не в газовой фазе кавитирующего пузырька, как это тогда было принято считать, а в окружающей его жидкости, так как при высокой температуре (Т) перекись будет разлагаться гораздо быстрее воды. Причиной же реакции они считали свойства самой воды: ее 2-х структурность, т.е. наличие в ней сравнительно крупных ассоциатов, в которых может происходить разрыв валентной связи Н-ОН. Авторы исходили из аналогии с поведением растворов полимеров, где также происходят процессы разрыва молекулярной связи при фильтрации, сонолизе и др., и аномалии свойств воды (экстремумы сжимаемости и др.) похожи на таковые для 2-х структурных жидкостей. Из гипотезы МНВ следовало, что при некоторых воздействиях на воду рвется связь Н-ОН, и образуются радикалы OH^\bullet и H^\bullet , в количестве пропорциональном подведенной энергии и эффективности (К) ее преобразования в диссоциацию молекул воды (К – доля «полезной» энергии). К в свою очередь зависит от вида энергии и крепости структуры воды, а она может ослабляться (при росте Т и растворении соли KCl) и укрепляться (при растворении соли $MgSO_4$ и некоторых инертных газов). Надо учитывать, что большая часть рождающихся радикалов OH^\bullet и H^\bullet рекомбинирует обратно до воды, а образует перекись и водород меньшая часть, которая экспоненциально растет с Т, так как при этом растет коэффициент диффузии радикалов, позволяющий им удалиться от места образования. Все эти эффекты были подтверждены экспериментально Селивановским и др., включая автора доклада.

На рис. показана эффективность (К) появления в воде радикалов H^\bullet и OH^\bullet (Т=20 и 40°C) при разных механических воздействиях: мешалка, продавливание через капилляры и фильтр 0,2 мк [3]. Из рис. видно К растет при уменьшении диаметра, а также влияние Т и $MgSO_4$ на укрепление структуры воды. При сонолизе чистой воды при Т=20°C $K \approx 10^{-6}$.

Селивановским и др. также найдено, что перекись появляется и при других воздействиях на воду: испарение/конденсация ($K \approx 10^{-6}$), замерзание/таяние ($K \approx 2 \cdot 10^{-5}$), облучение СВЧ. Обработка Селивановским литературных данных показала сильное и нелинейное влияние инертных газов Ar, Kr, Xe на эффективность К при сонолизе. Так при давлении

1 атм Ar сонолиз увеличивается в 15, Kr – 100, Xe – 300 раз. Но при сравнительно слабом повышении давления (до 3-5 атм) сонолиз прекращается. Во всех этих эффектах важна структура воды.

Автору представляется, что с позиций МНВ нужно интерпретировать и результаты ученых Стэнфорда [1]. 1) Зависимость от размера капли – это изменение эффективности K , как на рис.

2) Выход H_2O_2 на воздухе 100%, в N_2 90% – это влияние нахождения в воздухе $\approx 1\%$ Ar, он как раз и должен увеличивать выход на 10%, согласно вышесказанному.

Таким образом, МНВ объясняет все результаты [1], и тем самым дает независимое подтверждение этой гипотезы.

Надо сказать, что в 90-е годы гипотеза МНВ была встречена с интересом, вышло ~ 10 статей, но позже отношение к ней стало очень критическим. Возможные причины: отсутствие для нее строгой теории, нежелание других ученых проверять выводы Селивановского, включая

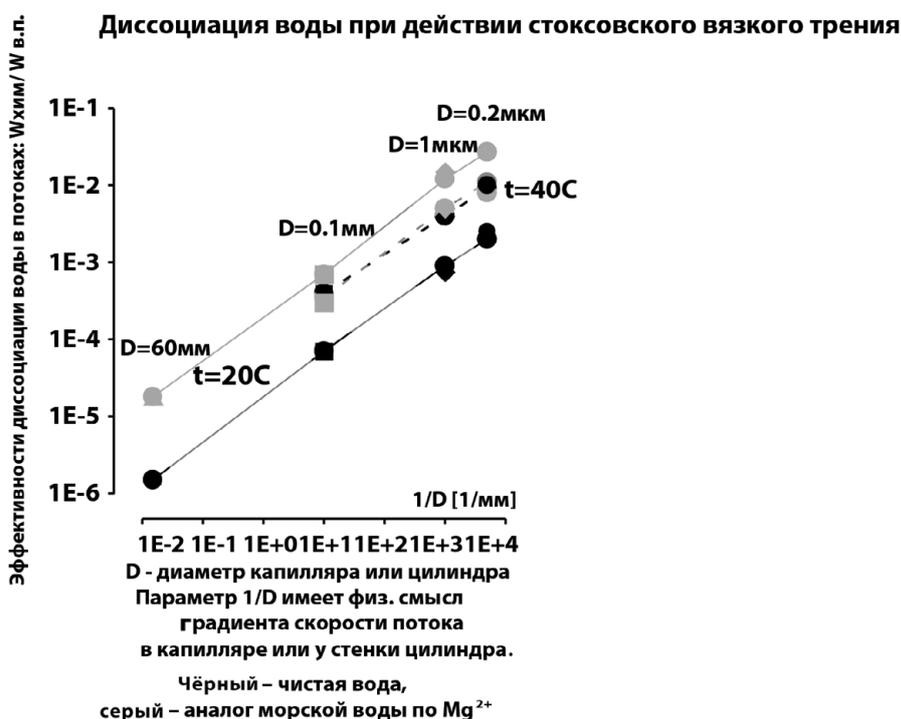


Рис. Эффективность (K) появления в воде радикалов H^\bullet и OH^\bullet при $T=20$ и 40°C и механических воздействиях: мешалка, продавливание через капилляры и нуклео-фильтр 0.2 мк .

игнорирование статьи [3] 1991 г. Правда, в ней отмечался только факт образования порядка 1 мкМ перекиси при опреснении морской воды методом обратного осмоса.

Если теперь после работы [1], считать гипотезу МНВ доказанной, то какие должны быть следствия? Селивановский считал, следствия глобальными уже в первой публикации [2] для зарождения и развития жизни на Земле. Им сделаны оценки годовой поставки перекиси на Земле, включая не только механические воздействия, но и замерзание/таяние, испарение/конденсацию в атмосфере. Главным получается последний процесс, дающий H_2O_2 10^{13} - 10^{14} моль/год, что примерно на порядок больше, чем фотолиз жестким ультрафиолетом. Хотя, конечно, эти оценки надо проверять.

Что ученые Стэнфорда пока пишут о возможном применении своего открытия [1]? Это «зеленое» производство перекиси и обеззараживание продуктов, а также о возможно-

сти ее образования в атмосфере ночью, так как днем там преобладает фотолиз. И, естественно, не ссылаются на российские статьи. Нет надежды, что они будут ссылаться на нас и после того, как проведут дополнительные исследования и найдут все эффекты, о которых говорилось выше. Тогда встает вопрос о российском приоритете, его надо как-то защищать. Один из путей – наше собственное повторение опытов с микрокаплями, но с учетом выводов МНВ: влиянием температуры, $MgSO_4$, инертных газов, и с публикацией за рубежом. Если процесс МНВ имеет глобальное значение для Земли, то он заслуживает международного признания.

Обзор работ посвящен памяти авторов МНВ: Г.А. Домрачеву и Д.А. Селивановскому.

- [1] Jae K. Lee, Katherine L. Walker, Hyun S. Han, et al. Spontaneous generation of hydrogen peroxide from aqueous microdroplets // *Proceeding of the National Academy of Science*, August 26, 2019, <https://doi.org/10.1073/pnas.1911883116>
- [2] Домрачев Г.А., Селивановский Д.А. Роль звука и жидкой воды как динамически нестабильной полимерной системы в небиогенном происхождении кислорода и возникновении жизни на Земле // *Препринт Ин-та металлоорганической химии АН СССР*. 1990. № 1. 17с.
- [3] Веселов Ю.С. Эффект накопления перекиси водорода при обратнo-осмотическом опреснении морской воды // *Химия и технология воды*. 1991. Т. 13. № 8. С.741-745.

Применение ИК-термографии высокого разрешения для исследования поверхности водных растворов

А.В. Уваров, Н.А. Винниченко, Ю.Ю. Плаксина, А.В. Пуштаев

Московский Государственный университет им. М.В. Ломоносова,
физический факультет
uvarov@phys.msu.ru

Несмотря на большое количество исследований свойств воды, как экспериментальных, так и теоретических, в настоящее время нельзя говорить о каких-либо крупных успехах в области создания универсальных моделей, хорошо описывающих физико-химические параметры воды и водных растворов. В этой связи разработка новых экспериментальных методов представляет значительный интерес. Испарение с поверхности жидкости приводит к охлаждению поверхностного слоя, и, в итоге, к формированию конвективных вихрей и неоднородному распределению температуры на поверхности. Существенные отличия поля температур на поверхности воды по сравнению с другими жидкостями (например, спермацетом, использованным в известных экспериментах Бенара, или силиконовым маслом, которое активно используется в современных исследованиях) были отмечены довольно давно [1]. В настоящее время тепловизоры высокого разрешения позволяют достаточно просто получать поля температур на поверхности жидкостей. Сравнительный анализ различных жидкостей позволяет сделать вывод о наличии двух вариантов поля температур. В «классическом» варианте (силиконовое масло, спирты, ацетон и др.) на поверхности возникают мелкие ячейки, которые соответствуют конвекции Марангони, наблюдаемой на фоне более крупных рэлеевских вихрей. В других случаях (дистиллированная вода, глицерин и др.) на поверхности возникает пленка, поверхность не обновляется, что приводит не к формированию мелких гексагональных ячеек, а к появлению крупной, так называемой мозаичной структуры [2]. Отсутствие гидродинамического обмена между объемом и поверхностью жидкости резко меняет условия теплообмена на границе раздела «жидкость-газ» и приводит к появлению вблизи поверхности зоны молекулярного переноса, именуемого в геофизике и теплофизике холодной пленкой [3].

Проблема описания границы раздела «вода-воздух» возникла в начале 20-го века в связи с задачей подъема воздушного пузыря в воде. Скорость поднятия пузырька соответствовала условиям прилипания. Для объяснения этого явления Фрумкин и Левичем была предложена теория загрязнений, которые формируют пленку [4]. В настоящее время эта теория является основной. В деионизированной воде первого класса наблюдается стандартная конвекция Марангони [3]. Таким образом, основной проблемой оказывается малый уровень примесей, содержащихся в воде, который приводит к появлению пленки. Влияние конденсированных пленок (LC по современной классификации) хорошо изучено, но примесей, которые могут содержаться в дистиллированной воде, явно недостаточно для образования таких пленок. Наблюдения тепловой структуры поверхности с помощью ИК-термографии оказались очень чувствительны к присутствию различных веществ в малых концентрациях, что позволяет использовать данный метод для анализа сверхнизких концентраций примесей в исследуемых образцах. Важной особенностью данного метода оказывается его простота и наглядность. Для примера на рис.1. приведено поле температур при добавлении миристиновой кислоты в деионизированную воду первого класса. Хорошо видно существование двух типов конвекции. В области пленки площадь на одну молекулу миристиновой кислоты

составляет 300 кв.А (удельные площади для конденсированных пленок в 10 раз меньше), что соответствует так называемой двухфазной области LE/G, впервые исследованной в работах Адама с помощью трудоемкой методики, основанной на использовании модернизированных весов Ленгмюра [5].

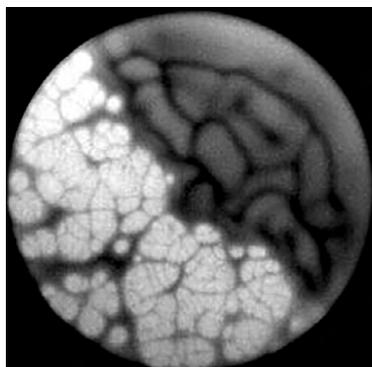


Рис.1. Поле температур в чашке Петри диаметром 90 мм с глубиной слоя 1 см. Деионизированная вода с добавлением миристиновой кислоты. В пленке удельная площадь на молекулу миристиновой кислоты составляет порядка 300 кв.А. В зоне пленки (темная область) прослеживается мозаичная структура рэлеевских вихрей под неподвижной поверхностью, а на свободной поверхности (светлая область) – рэлеевские вихри с марангониевской структурой. Разность температур «пленка-свободная поверхность» порядка 1 градуса.

В отличие от конденсированной пленки, растянутая пленка практически не влияет на скорость испарения, но блокирует движение поверхности. В растянутой пленке молекулы миристиновой кислоты находятся в горизонтальном положении и определяющую роль играет тангенциальная когезия, но основную площадь занимают молекулы воды и именно молекулы воды, образуя структуры вокруг молекул примеси, создают поверхностную сетку. Для моделирования поверхности в простейшем варианте можно использовать приближение двумерного газа Ван-дер-Ваальса, хотя в реальности существует небольшой градиент давлений в двухфазной области.

Приведенные на рис.1. структуры интересны тем, что для двухфазных режимов растянутых пленок с помощью ИК-термографии может быть получена величина поверхностного давления (то есть разность в коэффициентах поверхностных натяжений (КПН)). Эта величина для миристиновой кислоты составляет порядка 0,2 мН/м. При пересчете на объемное давление это значение соответствует нескольким атмосферам и, безусловно, оказывает огромное влияние на приповерхностное поле скоростей. Но с точки зрения современных расчетов методом молекулярной динамики такая точность в настоящее время недостижима, а, значит, и такие структуры описаны быть не могут. К сожалению, точность современных моделей воды как в простейших вариантах (TIP, SPC), так и с учетом более реальных квантово-механических расчетов, не позволяет в настоящее время рассматривать не только подобные структуры, но даже простейшие физико-химические параметры с достаточной точностью (см., например, [6]). Однако при возникновении более реалистичных моделей данная задача образования двухфазной растянутой пленки на поверхности может служить хорошим примером для валидации моделей на примере описания поверхности воды при наличии малых примесей. В настоящее время, когда коэффициент поверхностного натяжения, получаемый в расчетах, верен только по порядку величины, построение точных моделей тепло- и массообмена на границе раздела «жидкость-газ» весьма затруднено.

В целом, рассматриваемый метод очень удобен для анализа сверхнизких концентраций примесей, возникающих, например, при любых действиях с деионизированной водой. Интересный пример – хранение в пластиковой таре, когда удельное сопротивление воды остается постоянным в течение длительного времени. Метод оказывается очень чувствительным именно к нейтральным примесям, то есть в тех случаях, когда стандартные кондуктометрические измерения не эффективны.

- [1] Spagenberg W.G., Rowland W.R.// Phys. Fluids 4,743 (1961).
- [2] Плаксина Ю.Ю. и др. // Вестник Московского университета. Серия 3: Физика, астрономия. № 5. 56 (2018).
- [3] Vinnichenko N.A. et al.// International Journal of Heat and Mass Transfer 126.400 (2018)
- [4] Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.:ГИФМЛ.1959.
- [5] Адам Н.К. Физика и химия поверхностей. М.:Гостехиздат, 1941.
- [6] Cisneros G.A. etal//Chem.Rev.116,13,7501(2016)

Диэлектрические и радиояркостные свойства водных растворов электролитов в СВЧ и КВЧ областях спектра

А.К. Лященко, В.С. Дуняшев

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
aklyas@mail.ru

Структура водных растворов электролитов в широкой области концентраций рассмотрена на основе модели образования структур замещения и внедрения ионов и долгоживущих гидратных комплексов в исходной структуре воды. На ее основе объясняются и рассчитываются объемные и другие свойства растворов [1]. Метод диэлектрической спектроскопии в сантиметровой (см) и миллиметровой (мм) областях спектра ставится во главу угла. Проведено экспериментальное исследование более 40 водно-электролитных систем на частотах в области основного максимума дисперсии воды и растворов [2 и др.]. Спектры комплексной диэлектрической проницаемости разных растворов и коллективная ориентационная динамика воды анализируются в нескольких аспектах. Данные высокочастотного предела основного максимума дисперсии служат для установления высокочастотной границы суммарных коллективных процессов в сетке Н-связей (> 150 ГГц). Низкочастотный предел задают статические диэлектрические константы, пониженные в растворах солей. При отсутствии ассоциации ионов они используются для описания и расчетов термодинамических коэффициентов активности растворов [3, 4] (без подгоночных параметров в достаточно широкой области концентраций).

По данным диэлектрической релаксации в температурном интервале определены изменения ориентационной подвижности молекул воды в измененной сетке Н-связей в начальной области концентраций. Несмотря на высокие значения энергий гидратации ионов при гидрофильной гидратации ионов сетка оказывается более подвижной и менее структурированной по сравнению с чистой водой [2]. При гидрофобной гидратации ионов наблюдаются обратные эффекты.

На примере растворов хлоридов и сульфатов щелочных металлов и ряда других систем определены квазиоптические коэффициенты и радиояркостные характеристики растворов в мм области спектра [5-8]. С помощью формул Френеля и разработанных компьютерных программ они рассчитаны из диэлектрических данных см области. В ряде случаев они также найдены экспериментально. Измерены коэффициенты отражения растворов на частотах 80-120 ГГц (специальная методика [7,9]) и (или) коэффициента излучения на частоте 61.2 ГГц [8] спомощью радиометра (методика ИРЭРАН, НПО «Исток», Фрязино [10,11]). Они согласуются с расчетными данными. Из диэлектрических параметров спектров дается обоснование экспериментально наблюдаемым различиям собственного излучения разных растворов солей в мм области. Показано, что оно отражает вклады как дипольных, так и ионных потерь, которые все еще остаются значимыми на мм области. Они могут даже определять наличие разнознаковых эффектов излучения растворов с разными катионами по сравнению с водой. Предложен метод дистанционного анализа концентрации и свойств растворов для его использования в лабораторной практике. Наличие разнознаковых изменений излучения и поглощения при переходе от воды к растворам хлоридов натрия и калия, соляной кислоты и ряда других электролитов может

быть значимым для биологических объектов, характеризуя отличия излучения и радиояркости внутриклеточной (ионы K^+) и внеклеточной (ионы Na^+) жидкостей. Это может служить для объяснения медицинских эффектов медицинских волн.

Работа выполнена в рамках программ фундаментальных исследований ИОНХ РАН и при поддержке РФФИ № 19-03-00033.

- [1] A.K.Lyashchenko. Structure and structure-sensitive properties of aqueous solutions of electrolytes and nonelectrolytes. In: *Adv. Chem. Phys. Series*, V. LXXXVII, p. 379-425 (1994)
- [2] A.K.Lyashchenko, A.S. Lileev. Dielectric relaxation of water in hydration shells of ions. *J. Chem. Eng. Data*, V. 55, p. 2008-2016 (2010).
- [3] I.Yu.Shilov, A.K.Lyashchenko. Modeling activity coefficients in alkali iodide aqueous solutions using the extended Debye-Hückel theory. *J. Mol. Liq.*, V. 240, p. 172-178,(2017).
- [4] И.Ю.Шилов, А.К.Лященко. Моделирование коэффициентов активности в водных растворах солей алюминия с помощью обобщенной теории Дебая-Хюккеля. *Журн. неорганической химии*, Т.62, с. 1006-1010,(2019).
- [5] А.К. Лященко, А.С. Лилеев, А.Ю. Засецкий. Физико-химические аспекты дистанционного радиофизического зондирования водных поверхностей в СВЧ-диапазоне. Тезисы докладов XV Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Минск. 266 с. (1993).
- [6] А.К.Лященко. Структуроводы, миллиметровые волны и их первичная мишень в биологических объектах. *Биомедицинская радиоэлектроника*. № 8-9. с. 62-70.(2007).
- [7] A.K.Lyashchenko, A.Yu.Zasetsky. *J.Mol.Liquids*. V. 77. p. 61-64.(1998).
- [8] А.К.Лященко, И.М.Каратаева, В.С.Дуняшев. Связь радиоярких и диэлектрических свойств водных растворов солей в миллиметровой области спектра. *Журн. физич. химии*, Т.93, с. 552-557.(2019).
- [9] А.Ю. Засецкий, А.К. Лященко. Квазиоптический метод измерения комплексной диэлектрической проницаемости водных растворов электролитов в миллиметровом диапазоне длин волн релаксационные характеристики растворов. Деп. ВИНТИ 06.07.99. №2181-В99, 62 с.(1999).
- [10] В.И.Криворучко. *Известия вузов. Радиофизика*. Т. XLVI. №8-9. с. 782-784,(2003).
- [11] А.С.Козьмин. Низко интенсивное электромагнитное излучение миллиметрового диапазона воды и водных растворов. Дисс. канд. физ.- мат.наук. Волгоград. 180 с.(2011).

Поляриметрия как метод изучения структуры растворов

А.В. Орлова, Л.О. Кононов

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

zzzoka@gmail.com

Как известно, удельное оптическое вращение не является атрибутом молекулярной структуры [1]. Даже малые конформационные изменения могут приводить к огромным изменениям величины удельного вращения [2]. Если эти изменения зависят от концентрации, то их обычно связывают с агрегацией молекул растворенного вещества [3]. Известно, что растворы низкомолекулярных веществ могут содержать области сгущения (домены растворов, супрамеры), включающие в себя как молекулы растворенного вещества, так и растворителя [4]. Можно ожидать, что супрамеры, состоящие из молекул в иной конформации или отличающиеся способом их упаковки [5], будут различаться и величинами удельного вращения.

Подробное исследование возможности применения поляриметрии для изучения структуры растворов мы проводили на водных растворах D-левоглюкозана (1,6-ангидро-D-глюкозы, см. рис. 1а), молекулы которого обладают жесткой структурой, в которой конформационные изменения возможны только за счёт изменения положения гидроксильных групп, что упрощает квантово-химические расчеты, с помощью которых удалось показать [6], что значительные изменения величины оптического вращения могут быть вызваны изменениями микроокружения молекулы левоглюкозана (см. рис. 1б), что связано с небольшими искажениями конформации молекулы левоглюкозана при сольватации.

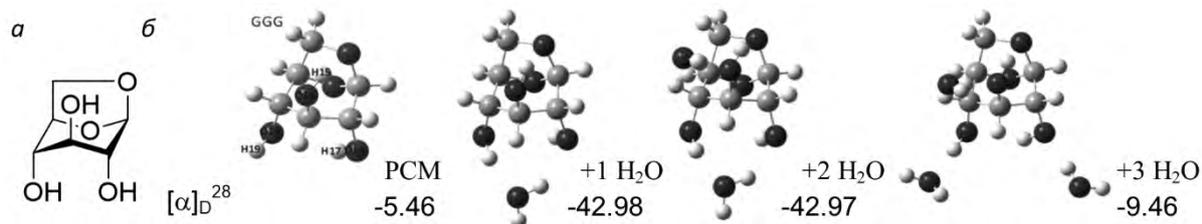


Рис. 1. а – Структура D-левоглюкозана; б – изменение вычисленного (PCM/B3LYP/6-311++G(2d,2p)//B3LYP/6-31+G(d,p)) удельного вращения одного из конформеров левоглюкозана при последовательном добавлении молекул воды.

Изучение структуры водных растворов левоглюкозана с помощью поляриметрии показало [6], что в этих растворах существуют «критические» концентрации [4, 6-10] (см. рис. 2а, б), при которых происходит перестройка «супрамеров».

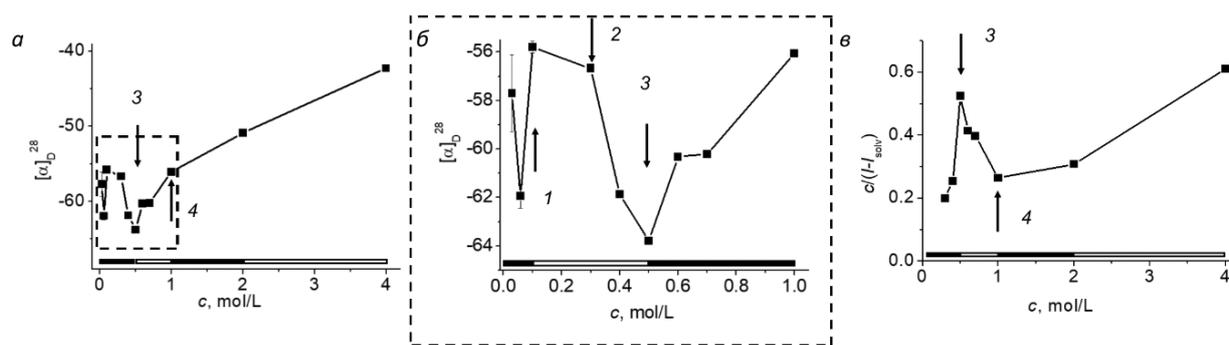


Рис. 2. Концентрационные зависимости для водных растворов левоглюкозана [6]: а,б – удельного вращения; в – «качества» растворителя. Горизонтальные черные и белые полосы около концентрационной оси показывают различные интервалы концентраций свежеприготовленных растворов между критическими концентрациями (0.1 (1), 0.3 (2), 0.5 (3) и 1.0 моль·л⁻¹ (4)); отмечены вертикальными стрелками, где могут существовать супрамеры различного строения.

Наличие «критических» концентраций подтверждается также данными статического и динамического светорассеяния [6] (см. рис. 2в) и ВЭЖХ [8]. Кроме того, данные поляриметрии указывают на то, что растворы левоглюкозана претерпевают эволюцию во времени, при этом эти «критические концентрации» не меняются [7]. Это динамика водных растворов левоглюкозана проявляется и при изменении температуры. Для изучения влияния изменений температуры на структуру раствора левоглюкозана была выбрана одна из «критических» концентраций (0.1 моль·л⁻¹), обнаруженная ранее [6-8]. Предварительный эксперимент показал значительное изменение величины удельного вращения между 28 и 44°C (см. рис. 3а). Однако, дальнейшие эксперименты показали, что разница между величинами удельного оптического вращения для одного и того же раствора, измеренными даже при одной и той же температуре в разные дни, очень велика (см. рис. 3б).

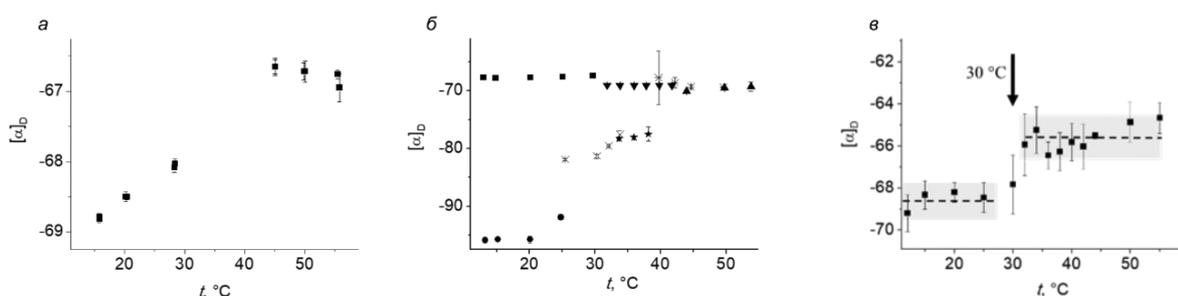


Рис.3. Удельное оптическое вращение 0.1 М водного раствора левоглюкозана: а - нагретого до разных температур, в течение одного дня; б - нагретого до разных температур, в течение 8 дней: нагрев в день 1 (квадраты), день 2 (обратные треугольники) и день 3 (снежинки); охлаждение в день 3 (треугольники), день 4 (звезды), день 7 (крестики), день 8 (круги); в – свежеприготовленных при различных температурах [11]. Каждая точка представляет собой среднее значение удельного вращения для трех различных растворов. Ошибка рассчитывалась как стандартное отклонение от среднего. Серыми прямоугольниками выделены области: от 12 до 25°C ($[\alpha]_D = 68.6 \pm 0.8$) и от 32 до 55°C ($[\alpha]_D = 65.6 \pm 1.1$); размер области по вертикали соответствует ошибке, рассчитанной как стандартное отклонение от среднего, пунктиром обозначены средние значения для каждой выборки. Стрелка указывает на «критическую» температуру 30°C.

Проблемы воспроизводимости были решены, когда исследование оптического вращения при различных температурах проводилось исключительно на свежеприготовленных

растворах [11]. На графике зависимости удельного вращения от температуры можно выделить два различных температурных диапазона (см. серые прямоугольники на рис. 3в; эти различия статистически значимы ($t = 2,21$, $p < 0,05$)), разделенные «критической» температурой при 30°C. Эта температура совпадает с «критической» температурой, которую мы обнаружили ранее [12] при исследовании 0,2 М водного раствора аллиллактозида, хотя в случае раствора левоглюкозана эффект гораздо более заметен.

Это, по-видимому, указывает на общую причину данного явления. Не исключено, что скачкообразные изменения величины удельного вращения водных растворов углеводов при изменении температуры отражают существенные изменения в структуре воды [13], а молекулы хиральных растворенных веществ (углеводов) выполняют функцию зондов, «чувствующих» малейшие изменения своей конформации или перестройки окружения (в «клетке» растворителя), что на макроскопическом уровне проявляется как изменение величины удельного вращения (см. [9, 10] и указанные там ссылки).

Таким образом, на примере водных растворов левоглюкозана показано, что поляриметрия является чувствительным инструментом для изучения структуры растворов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-13-10244-П).

- [1] R.E. Gawley, Do the terms «% ee» and «% de» make sense as expressions of stereoisomer composition or stereoselectivity?, *J. Org. Chem.*, 71, 2411-2416 (2006).
- [2] S.M. Wilson, K.B. Wiberg, M.J. Murphy, and P.H. Vaccaro, The effects of conformation and solvation on optical rotation: Substituted epoxides, 20, 357-369 (2008).
- [3] M.R. Goldsmith, N. Jayasuriya, D.N. Beratan, and P. Wipf, Optical rotation of noncovalent aggregates, 125, 15696-15697 (2003).
- [4] L.O. Kononov, Chemical Reactivity and Solution Structure: On the Way to a Paradigm Shift?, *RSC Adv.*, 5, 46718-46734 (2015).
- [5] M. Suarez, N. Branda, J.M. Lehn, A. Decian, and J. Fischer, Supramolecular chirality: Chiral hydrogen-bonded supermolecules from achiral molecular components, 81, 1-13 (1998).
- [6] A.V. Orlova, R.R. Andrade, C.O. da Silva, A.I. Zinin, and L.O. Kononov, Polarimetry as a Tool for the Study of Solutions of Chiral Solutes, *ChemPhysChem*, 15, 195-207 (2014).
- [7] A.V. Orlova, A.I. Zinin, and L.O. Kononov, Mutarotation in aqueous solutions of D-levoglucosan: a supramer approach, *Russ. Chem. Bull.*, 63, 295-297 (2014).
- [8] A.V. Orlova, D.E. Tsvetkov, and L.O. Kononov, Separation of levoglucosan supramers by high performance liquid chromatography, *Russ. Chem. Bull.*, 66, 1712-1715 (2017).
- [9] L.O. Kononov, K.G. Fedina, A.V. Orlova, N.N. Kondakov, P.I. Abronina, N.M. Podvalnyy, and A.O. Chizhov, Bimodal Concentration-Dependent Reactivity Pattern of a Glycosyl Donor: Is the Solution Structure Involved?, *Carbohydr. Res.*, 437, 28-35 (2017).
- [10] M.O. Nagornaya, A.V. Orlova, E.V. Stepanova, A.I. Zinin, T.V. Laptinskaya, and L.O. Kononov, The use of the novel glycosyl acceptor and supramer analysis in the synthesis of sialyl- α (2-3)-galactose building block, *Carbohydr. Res.*, 470, 27-35 (2018).
- [11] A.V. Orlova, N.N. Kondakov, Y.F. Zuev, and L.O. Kononov, Temperature dependence of specific optical rotation of an aqueous levoglucosan solution, *Russ. Chem. Bull.*, 67, 2155-2156 (2018).

- [12] L.O. Kononov, D.E. Tsvetkov, and A.V. Orlova, Conceivably the first example of a phase transition in aqueous solutions of oligosaccharide glycosides. Evidence from variable-temperature H-1 NMR and optical rotation measurements for a solution of allyl lactoside, *Russ. Chem. Bull.*, 51, 1337-1338 (2002).
- [13] B. Bagchi, *Water in biological and chemical processes: from structure and dynamics to function*. Cambridge University Press: Cambridge, 2013.

Исследование водных растворов унитиола методами масс-спектрометрии и динамического светорассеяния

Д.О. Кулешов¹, Л.И. Муртазина², Л.Р. Ахметзянова², И.С. Рыжкина²,
Л.Н. Галль¹

1 – Институт аналитического приборостроения РАН

2 – Институт органической и физической химии
им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН
hellchemist@yandex.ru

“Унитиоловый тест” представляет собой реакцию окисления унитиола (2,3-димеркаптопропансульфоната-1 натрия) нитритом натрия, причем за количественный критерий принято время полуокисления тиоловых групп унитиола (ВПОУ). Данная реакция была предложена В.В. Соколовским в качестве модельной химической системы для изучения влияния внешних химических, физических и биологических факторов на тиол-дисульфидную систему (ТДС) живых организмов [1], представляющую собой совокупность реакционноспособных тиоловых соединений, находящихся в организме в данный момент в восстановленном и окисленном состояниях, и сохраняющих способность к их изменению – окислению или восстановлению. Также В.В.Соколовским было показано [2], что состояние ТДС может быть количественно охарактеризовано отношением концентраций сульфгидрильных групп к дисульфидным, т.е. величиной тиол-дисульфидного отношения (ТДО), являющегося интегральным показателем реакции организма на действие окружающей среды. Полная корреляция между величинами ТДО *in vivo* и ВПОУ подтверждена в многолетних экспериментах группы В.В.Соколовского [1].

С целью детального понимания протекания реакции окисления унитиола нитритом натрия, в рамках исследования физико-химических механизмов биологического действия сверхслабых естественных и искусственных факторов, нами были проведены масс-спектрометрические исследования водных и водно-ацетонитрильных растворов унитиола. Было обнаружено, что унитиол присутствует в водных и водно-ацетонитрильных растворах в виде ассоциатов общей формулы $(C_3H_7O_3S_3Na)_nNa^+$, где наблюдаемое значение n достигало 8; так же было обнаружено, что продукты окисления унитиола способны к образованию ассоциатов с мономерами унитиола [3].

Полученные масс-спектрометрические данные позволили сделать предположение о наличии у унитиола поверхностно-активных свойств, а также о возможности существования в водных растворах унитиола мицелл и ассоциатов с большими числами агрегации. Это предположение было проверено методами динамического светорассеяния (Zetasizer Nano ZSP, Malvern Instruments) и тензиометрии (Sigma 720 ET, KSV Instruments). Установлено, что унитиол является поверхностно-активным веществом и его критическая концентрация мицеллообразования имеет значение 0,3 моль/л. Показано, что в диапазоне концентраций 0,1 М – 1 М в водных растворах унитиола присутствуют частицы размером 0,5 – 2 нм, представляющие собой мицеллы, образованные молекулами унитиола. В диапазоне концентраций 10^{-6} - 10^{-2} М водные растворы унитиола имеют бимодальное распределение рассеивающих частиц по интенсивности и по объему с преобладанием частиц размером 50-500 нм, представляющих собой супрамолекулярные домены, образованные молекулами унитиола и молекулами воды.

Из полученных данных следует, что при концентрациях, отвечающих проведению унитиолового теста, в водных системах унитиола образуются супрамолекулярные домены, от структуры которых зависит реакционная способность тиоловых групп. Таким образом, можно предположить, что супрамолекулярные домены являются "мишенями" действия сверхслабых физических факторов.

- [1] В.В. Соколовский, Тиолдисульфидная система в реакции организма на факторы окружающей среды (Наука), глава 3,(2008).
- [2] В.В. Соколовский, Тиоловые антиоксиданты в молекулярных механизмах неспецифической реакции организма на экстремальное воздействие, Вопросы медицинской химии, Т.34, с. 200-210,(1988).
- [3] Д.О. Кулешов, Т.Э. Кулешова, Д.Е. Бобков, А.А. Дьяченко, Н.Р. Галль, Л.Н. Галль, Масс-спектрометрическое изучение водно- ацетонитрильных растворов унитиола, Научное приборостроение, Т. 28, с. 72-83,(2018).

Фотоника молекулярного кислорода в водных растворах

А.А. Красновский

ФИЦ Биотехнологии РАН
phoal@mail.ru

Предлагается обзорный доклад по многолетним исследованиям лаборатории автора, касающихся фотофизических механизмов и эффективности образования синглетного кислорода при фотосенсибилизированном и прямом возбуждении молекулярного кислорода, растворенного в водных системах и техническим приемам его регистрации по собственной ИК люминесценции при 1270 нм и методом химических ловушек. Предполагается рассмотреть кинетику дезактивации синглетного кислорода в водных системах, природу процессов ее определяющих, а также результаты измерения радиационного времени жизни синглетного кислорода в воде и зависимость этих параметров от ее структуры. Предполагается кратко суммировать последние данные по прямому возбуждению молекул кислорода в воде и расчету по этим данным коэффициентов поглощения растворенного кислорода. В заключении предполагается обсудить значение этих данных для развития методов фотодинамической терапии, лазерной терапии и лазерной биостимуляции и перспективах их развития. Детали исследования представлены в экспериментальных и обзорных статьях лаборатории. Ниже приводится список наиболее важных работ обзорного характера.

- [1] Красновский А.А. Люминесценция при фотосенсибилизированном образовании синглетного кислорода в растворах. В монографии.: Возбужденные молекулы: кинетика превращений. Л.: Наука, 1982, с. 32-50.
- [2] Красновский А.А. Синглетный молекулярный кислород и первичные механизмы фотодинамического действия оптического излучения. Итоги Науки и Техники. Современные проблемы лазерной физики. (ред. С.А. Ахманов, В.Б. Черняева) т. 3, с. 63-135, 1990. ВИНТИ, Москва.
- [3] Krasnovsky A.A. Photosensitized luminescence of singlet molecular oxygen: mechanisms and application for photobiology and photomedicine. In: Light in Biology and Medicine, ed. by R.H. Douglas, J. Moan, G. Ronto, Plenum Press, New York and London, 2, 437-452, 1991.
- [4] Krasnovsky A.A. Singlet molecular oxygen in photobiochemical systems: IR phosphorescence studies. Membr. Cell Biol. 12, No 5, 665-660, 1998.
- [5] Krasnovsky A.A. Photodynamic action and singlet oxygen. Biofizika, 49, No 2, 289-306. 2004 (Engl. Version).
- [6] Krasnovsky A.A. Singlet oxygen and primary mechanisms of photodynamic therapy and photodynamic diseases. In: Photodynamic therapy at the cellular level. Research Signpost, Trivandrum-695 023, Kerala, India, A.B. Uzdensky, editor, p. 17-62, 2007,
- [7] Krasnovsky A.A. Luminescence and photochemical studies of singlet oxygen photonics. J. Photochem. Photobiol.: A: Chem. 196, No 2-3, 210-218, 2008.
- [8] Красновский А.А. Синглетный кислород и первичные механизмы фотодинамической и лазерной медицины. Коллективная монография: Фундаментальные науки – медицине.

Биофизические медицинские технологии. Под редакцией А.И. Григорьева и Ю.А. Владимирова, т. 1, Глава 2; раздел 1; Стр. 173-217, МГУ им. М.В. Ломоносова, ООО "Макс Пресс", Москва, 2015.

- [9] Krasnovsky A. A., Kozlov A. S., Laser photochemistry of oxygen. Application to studies of the absorption spectra of dissolved oxygen molecules, *Journal of Biomedical Photonics & Engineering*, 3 (1), 1 - 10, 2017
- [10] Krasnovsky A. A., Kozlov A. S., Benditkis A. S. Comparison of Photodynamic Activities of Molecular Oxygen and Porphyrins. *Macroheterocycles*. 12 (2) 171-180, 2019

Микроструктура и фазовые переходы воды по данным оптической микроскопии

Т.А. Яхно^{1,2}, В.Г. Яхно^{1,2}

1- Институт прикладной физики РАН

2 – Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
ykhta13@gmail.com

Определение понятия «вода» обычно ограничивается ее молекулярной структурой [1], а под «раствором» принято понимать «однородную смесь двух или большего числа компонентов, равномерно распределенных в виде атомов, ионов или молекул в жидкости или твердом веществе» [2]. Однако за последние 20 лет с помощью разных инструментальных методов получены убедительные доказательства того, что вода структурирована и на более высоком уровне иерархии – от единиц до сотен микрометров [3-6]. Относительно природы обнаруженных микроструктур у исследователей нет единого мнения.

Микроскопия капли дистиллированной воды, «подвешенной» в отверстии пластиковой пластины, действительно убеждает в том, что это – микродисперсная система (Рис. 1а). Однако такая техника не дает возможности рассмотреть детальную структуру дисперсной фазы. Микроскопия воды и водных солевых растворов в тонком (~ 8 мкм) слое между предметным и покровным стеклами позволяет рассмотреть эту структуру «напросвет» (Рис. 1б).

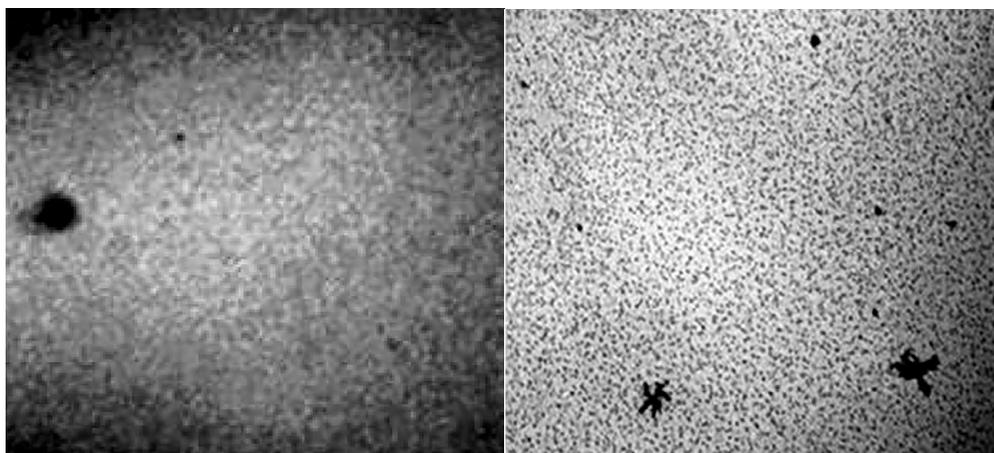


Рисунок 1. Микроструктура дистиллированной воды: а – в «подвешенной» капле (ширина кадра – 2 мм); б – в тонком слое (~ 8 мкм) между стеклами (ширина кадра – 3 мм).

Дисперсная фаза представлена светлыми пластичными микросферами размером ~ 10 мкм с темной частицей в центре. Микросферы могут образовывать агрегаты размером в сотни микрометров. Текстура тонкого слоя воды изменяется при добавлении хлорида натрия в разных концентрациях (Рис. 2). Кристаллографический анализ показал, что основной структурообразующей единицей дисперсной фазы является микрокристалл хлорида натрия. Окружающая его светлая сфера – жидкокристаллическая гидратная оболочка [7,8].

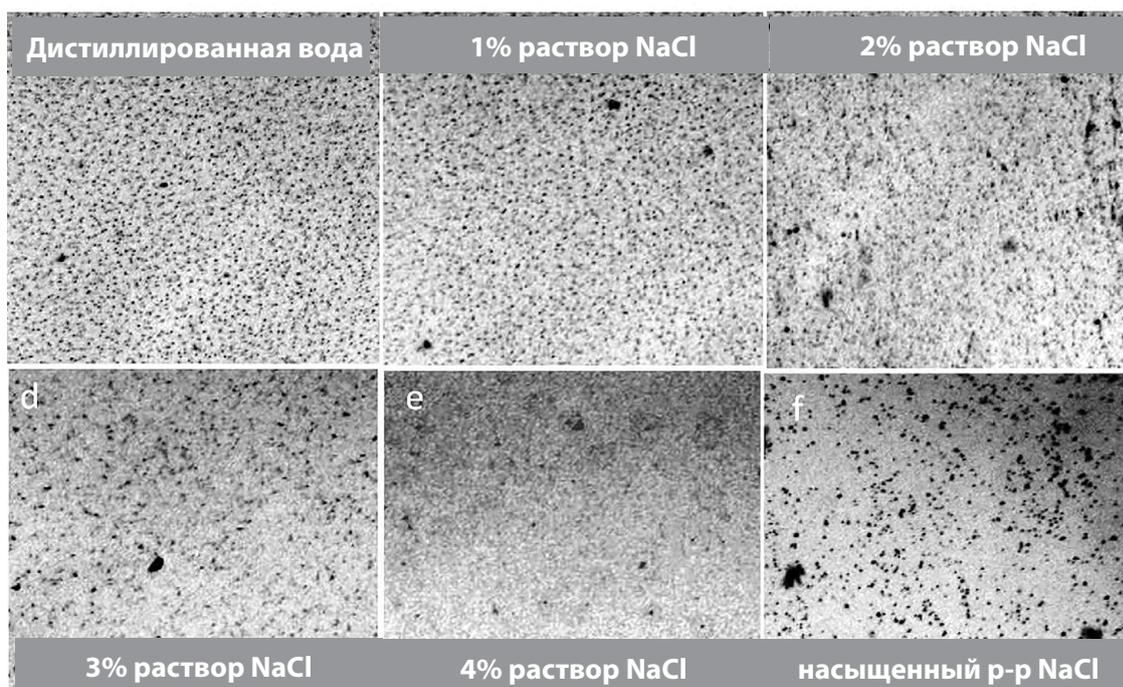


Рис. 2. Изменение текстуры воды при увеличении концентрации соли. Ширина каждого кадра – 1 мм.

Свободная вода и жидкокристаллическая вода гидратных оболочек находятся в динамическом равновесии, которое координируется во всем объеме жидкости осмотическим давлением [9]. Обсуждаются пути проникновения хлорида натрия в дистиллированную воду и образования микрокристаллов.

- [1] Н.А. Мельниченко. Структура и динамические свойства жидкой воды. Вестник ДВО РАН, 1, 65-74, 2010.
- [2] В.В. Тарасов. Материаловедение. Технология конструкционных материалов: учебное пособие для вузов. Владивосток: Мор. гос. ун-т, 140 с., 2009.
- [3] Е.Е. Фесенко, Е.Л. Терпугов. О необычных спектральных свойствах воды в тонком слое. Биофизика, 44(1), 5-9, 1999.
- [4] В.В. Гончарук, В.Н. Смирнов, А.В. Сыроешкин, В.В. Маляренко. Кластеры и гигантские гетерофазные кластеры воды. Химия и технология воды, 29(1), 3-17, 2007.
- [5] Б.И. Лаптев, Г.Н. Сидоренко, Н.П. Горленко, А.К. Кульченко, Ю.С. Саркисов, Л.В. Антошкин. Оценка структуры воды и водных растворов хлорида натрия с использованием диэлектromетрии и резонансного метода. Вестник ТГАСУ, 2, 235-244, 2013
- [6] Н.Ф. Бункин, Ф.В. Бункин. Бабстонная структура воды в водных растворах электролитов. УФН, 186, 933-952, 2016.
- [7] T. Yakhno, V. Yakhno. A study of structural organization of water and aqueous solutions by means of optical microscopy. Crystals, 9(1), 52, 2019. DOI:10.3390/cryst9010052. <http://www.mdpi.com/2073-4352/9/1/52>
- [8] T. Yakhno, M. Drozdov, V. Yakhno. Giant Water Clusters: Where Are They From? Int. J. Mol. Sci. 20, 1582, 2019. doi:10.3390/ijms20071582. <https://www.mdpi.com/1422-0067/20/7/1582>
- [9] T. Yakhno, V. Yakhno. Water-induced self-oscillatory processes in colloidal systems by the example of instant coffee. Journal of Basic and Applied Research International, 20(2): 70-83, 2017.

Изотопные эффекты в водных растворах, обедненных по дейтерию

А.В. Сыроешкин¹, Т.В. Плетенева¹, О.В. Левицкая¹, Е.В. Успенская¹,
И.А. Злацкий^{1,2}, Н.В. Антипова^{1,3}, А.Ю. Скрипников³

1 – Российский университет дружбы народов

2 – Институт генетики и регенеративной медицины НАМН Украины

3 – Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина

и Ю.А. Овчинникова РАН

levitskayavolha@gmail.com

Исследованы кинетические изотопные эффекты (КИЭ) растворов активных фармацевтических ингредиентов (АФИ) в водах с различным содержанием дейтерия – воде природного изотопного состава (16 мМ HDO, D/H=140 ppm), с пониженным содержанием дейтерия (0,5 мМ HDO, D/H=5 ppm) и тяжелой воде (99,9% D₂O). Как показано ранее [1], физико-химические свойства воды находятся в непосредственной зависимости от её изотопного состава. Формирование гигантских гетерофазных кластеров воды (ГГКВ), структура и свойства которых зависят от соотношения D/H, определяет значительные различия скоростей процессов. Кинетические изотопные эффекты продемонстрированы на различных уровнях организации систем – молекулярном (мутаротация галактозы), супрамолекулярном (активность дестабилазы-лизоцима) клеточном (продолжительность жизни одноклеточного биосенсора *S. ambigua*), а также в двухфазной гетерогенной системе (суспензия малорастворимых в воде АФИ). Установлены значения кинетического изотопного эффекта (КИЭ), которые можно использовать для количественного описания различий ГГКВ с модифицированным соотношением D/H.

На молекулярном уровне организации обнаружена изотопная зависимость процесса мутаротации L- и D-галактозы. Константы скорости процесса для L-изомера в 2 раза меньше, чем для D-изомера во всем температурном интервале. Значения кинетического изотопного эффекта составили для D-галактозы $k(0,5 \text{ мМ HDO})/k(D_2O)=2,3$, а для L-галактозы $k(0,5 \text{ мМ HDO})/k(D_2O)=2,1$. Принимая во внимание участие молекулы воды в процессе мутаротации, полученные значения могут быть объяснены различиями в длине и энергии O-H и O-D связей. Рассматривая влияние воды на оптические свойства изомеров, следует принимать во внимание комплементарность геометрии расположения OH-групп и структурной матрицы растворителя.

Выявлены существенные различия скорости растворения в воде обедненной по дейтерию (0,5 мМ HDO) по сравнению с деионизированной водой природного изотопного состава (16 мМ HDO) 80-м порошка лактозы и бендазола гидрохлорида. Продemonстрировано увеличение констант скорости при снижении концентрации HDO с 16 мМ до 0,5 мМ для 80-м порошка лактозы в 1,6–1,7 раза, бендазола гидрохлорида – в 1,8–2,1 раза, КИЭ (16 мМ HDO/D₂O) составил 1,6. Формирование дейтерозависимых ГГКВ, вокруг молекул АФИ создает энергетические и пространственные различия при растворении.

Наиболее значительный КИЭ наблюдался на клеточном уровне организации. Кинетику квазихимического клеточного перехода биосенсора инфузории *Spirostomum ambigua* оценивали в водах с различной концентрацией дейтерия. Скорость гибели инфузории

в воде находится в значительной зависимости от соотношения D/H. Наблюдается увеличение констант скорости гибели клеток до 10 раз при уменьшении содержания дейтерия с 16 мМ HDO до 0,5 мМ HDO. На кривой «life – D/H» для клеточного биосенсора обнаружена зона безопасности в интервале D/H от 90 ppm до 150 ppm, но как недостаток (D/H = 5 ppm), так и избыток (99% D₂O) дейтерия приводит к гибели живого организма.

Таким образом, установленные различия скоростей рассмотренных процессов в водных растворах могут быть связаны с формированием долгоживущих неоднородностей – дискретных кластерных структур воды [2]. Влияние содержания дейтерия в воде на биологические объекты различного иерархического уровня имеет не только теоретическое, но и важное практическое применение, прежде всего в медицине. Изменение отношения D/H может отражаться, например, на скорости всасывания, распределения, биотрансформации и выведения лекарственных средств, как это следует из данных по дейтерированным лекарствам [3]. Более того, разработка методических подходов к контролю качества лекарственных средств на основе изотопологов воды позволит улучшить фармацевтический анализ, оптимизировать дозы и частоту приема лекарственных средств, что снизит токсическую нагрузку на организм.

- [1] V.V. Goncharuk, V.B. Lapshin, T.N. Burdeinaya, T.V. Pleteneva, A.S. Chernopyatko, I.D. Atamanenko, A.S. Ul'yantsev, E.V. Uspenskaya, A.O. SamsoniTodorov, V.V. Taranov, G.M. Nikolaev, A.A. Kavitskaya, I.Yu. Romanyukina, R.V. Prikhod'ko, E.A. Orekhova, V.A. Yaremenko, A.S. Kotel'chuk, A.V. Syroeshkin. Physicochemical Properties and Biological Activity of the Water Depleted of Heavy Isotopes. *Journal of Water Chemistry and Technology*, Vol. 33, No. 1, pp. 8–13, (2011).
- [2] А.Н. Смирнов, А.В. Сыроешкин, В.Б. Лапшин, А.В. Балышев, П.И. Попов, И.М. Лебедев, В.В. Гончарук, В.Б. Лапшин Структура воды: гигантские гетерофазные кластеры воды. *Химия и технология воды*. Т. 27, № 2, с. 111-137, (2005).
- [3] T. Pirali, M. Serafini, S. Cargnin, A.A. Genazzani. Applications of Deuterium in Medicinal Chemistry. *Journal of Medicinal Chemistry*. Vol. 62, No. 11, pp. 5276-5297, (2019).

Свойства спектров комбинационного рассеяния межмолекулярных колебаний в слабых водных растворах пероксида водорода и хлорида натрия

А.В. Крайский¹, Н.Н. Мельник¹, А.А. Крайский²

1 – Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН

2 – Независимый исследователь

kraiskiav@lebedev.ru

Низкочастотные (НЧ) спектры комбинационного рассеяния света (4 см^{-1} – 350 см^{-1}) вызываются межмолекулярными колебаниями воды. В них проявляется динамика сетки водородных связей. Связи постоянно рвутся и возникают. Лишь часть молекул имеет 4 связи [1]. В растворах посторонние частицы изменяют динамику сетки, что может использоваться для понимания строения сетки и аналитических целей. При исследовании НЧ спектров принято делать редукцию полученного спектра, получая спектр динамической восприимчивости отражающей лишь динамические свойства среды [2]. В спектре имеются 2 горба: около 50 см^{-1} (НЧ) и 180 см^{-1} (ВЧ). Они аппроксимируются лоренцианами (для каждого 3 параметра). Мы включали еще в аппроксимирующую функцию релаксационный член с 2 параметрами и постоянный фон (1 параметр) [3]. Эта функция хорошо аппроксимирует реальный спектр в области 4 – 320 см^{-1} . По концентрационным зависимостям этих параметров для растворов перекиси водорода в диапазоне 3% – $0,04\%$ оценен радиус искажений структуры связей, составивший около $0,9\text{ нм}$ [3]. Было обнаружено, что все спектральные параметры от спектра к спектру сильно флуктуируют, при этом существует линейная корреляция между квадратом ширины для каждой полосы и квадратом положения ее максимума (двумерные спектральные координаты) [3]. Это объясняется с точки зрения свободных затухающих колебаний классического осциллятора [4]. Из параметров этой связи следует, что обе колебательные полосы неоднородно уширены. Получены коэффициенты неоднородного уширения, однородные ширины линий, времена затухания колебания и значения собственных частот колебаний, совпавшие с длиной волны ИК поглощения. Времена затухания для перекиси водорода и воды для ВЧ колебания практически совпали, а для НЧ колебания для перекиси почти в 1,5 раза меньше. В серии с большим количеством спектров (51) точки в спектральных плоскостях распределились для обоих колебаний в протяженных областях и по частотам, и по ширинам. При этом для каждого колебания они делятся на 2 участка, которые разделены полосой с очень малой плотностью точек [5]. Одна область, более высокочастотная, другая – низкочастотная. Для каждого определяются свои коэффициенты неоднородности, которые для ВЧ колебания равны, и собственные частоты, которые для этого колебания разнятся примерно на 2 см^{-1} . При этом верхняя совокупность точек образует три почти параллельные прямые, образуя группы с постоянной для каждой линии собственной частотой. Т.о. можно утверждать, что плотности состояний в этой части спектральной плоскости существенно неоднородны [5]. Одновременно была проведена запись спектров $0,9\%$ раствора хлорида натрия в ампуле для инъекций (41 точка). Общий характер поведения точек в спектральных областях аналогичен воде. Однако эллипсы рассеяния для хлорида натрия и для воды различаются.

- [1] Г.Г. Маленков. Структура и динамика жидкой воды. Журнал структурной химии, 2006, т.47, Приложение, S5-S35.
- [2] M.H. Brooker, O.F. Nielsen, and E. Praestgaard, Assessment of Correction Procedures for Reduction of Raman Spectra, J.Raman Spectrosc. 19, 71-78 (1988).
- [3] А.В. Крайский, Н.Н. Мельник, Низкочастотные спектры комбинационного рассеяния света в воде и слабых водных растворах. Пространственная неоднородность в растворе перекиси водорода, Биофизика, 57, (6), с. 965 -972 (2012).
- [4] А.В. Крайский, Н.Н. Мельник. Определение собственных частот и однородных ширинок линий межмолекулярных колебаний в воде и в водных растворах перекиси водорода с помощью КРС, Оптика и спектроскопия, 124, (5), с.628634 (2018)
- [5] А.В. Крайский, Н.Н. Мельник, А.А. Крайский. Особенности распределения спектральных параметров межмолекулярных колебаний в воде, полученных с помощью КРС. Оптика и спектроскопия. (послано в печать).

Структурирование воды в разбавленных растворах электролитов

И.Р. Галль¹, С.И. Максимов¹, Л.Н. Галль¹

1 – Институт аналитического приборостроения РАН
Ingall@yandex.ru

Эффективным методом исследования растворов в существенно более низкочастотной области, чем традиционно применяемые ИК-методы, является диэлектрическая спектроскопия, и диэлектрические методы исследования свойств жидкостей, включая воду и водные растворы, в последнее время начали интенсивно развиваться [1]. В данной работе структурирование воды в растворах электролитов исследовалось методом низкочастотной индуктивной диэлькометрии высокого разрешения, в которой влияние проводимости раствора является существенно более низким, чем в диэлькометрии с емкостной ячейкой [2]. Показано, что при разбавлении растворов электролитов в диапазоне концентраций 10^{-2} - 10^{-6} М в них наблюдаются структурные изменения, которые можно трактовать как переход раствора от общей напряженной структуры к его разделению на изолированные домены, что четко проявляется в диапазоне концентраций 10^{-4} - 10^{-5} М. При проведении измерений стеклянная пробирка с раствором помещалась в соленоид, являющийся элементом последовательного колебательного LC-контура, где С – образцовый конденсатор переменной ёмкости для настройки контура в резонанс.

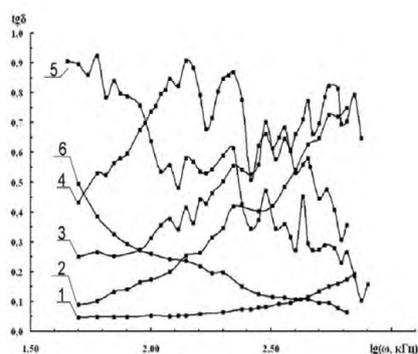


Рисунок 1. Зависимости $\text{tg}\delta$ от логарифма частоты для водных растворов NaCl разных молярных концентраций: 1 – 10^{-2} М; 2 – 10^{-3} М; 3 – $5 \cdot 10^{-4}$ М; 4 – 10^{-4} М; 5 – 10^{-5} М; 6 – 10^{-6} М

Введение пробирки с раствором в контур приводит к изменению параметров резонанса и к снижению его добротности. Получаемая информация представлялась в виде зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta = \epsilon''/\epsilon'$, где ϵ'' и ϵ' , соответственно, реактивная и активная части диэлектрической константы, вычисляемого в данных измерениях только из параметров резонансов контура до и после введения в него пробирки с раствором [2]. Изменение $\text{tg}\delta$ в регистрируемых кривых, имеющего вид спектра, свидетельствует о появлении в растворе реактивных структурных составляющих, резонансно поглощающих энергию на определенных частотах [3]. На рисунке 1 представлены зависимости $\text{tg}\delta$ от логарифма частоты для водных растворов NaCl разных молярных концентраций: 1 – 10^{-2} М; 2 – 10^{-3} М; 3 – $5 \cdot 10^{-4}$ М; 4 – 10^{-4} М; 5 – 10^{-5} М; 6 – 10^{-6} М. Аналогичное поведение растворов наблюдалось для солей всех электролитов, причем положения пиков в спектрах достоверно воспроизводятся и характеризуют катионный и анионный состав раствора. Для растворов электролитов данные измерения впервые позволили наблюдать в эксперименте несомненную специфичность структурирования воды ионами Li^+ , Na^+ , K^+ и Cs^+ , т.е. ионами электролитов с различными координационными числами, а также различия в структурировании воды катионами и анионами. Концентрационные изменения

наблюдаемых спектров демонстрируют уменьшение амплитуд всех, катионных и анионных, пиков при разбавлении растворов и переходе к гладким кривым, характерным для дистиллированной воды, что позволяют отнести водные растворы солей электролитов к классическим растворам.

- [1] Т.А. Бланк, Л.П. Экспериандова, О.П. Сидлецкий, Н.А. Касян, К.С. Острась, Диэлькометрия как один из методов практической акваметрии функциональных материалов, Методы и объекты химического анализа, Т. 2, №2, с.156-161, (2007).
- [2] Л.П. Семихина, Индуктивный метод определения диэлектрических свойств жидкостей, Научное приборостроение, Т. 15, №3, с. 83-87, (2005)
- [3] Л.Н. Галль, С.И. Максимов, Т.С. Скуридина, Н.Р. Галль, Низкочастотная индуктивная диэлькометрия – эффективный метод для изучения структурирования воды в водных растворах, Научное приборостроение, Т. 26, №1, с. 26-33, (2016).

Особенности флуктуаций светорассеяния сильно разбавленных водных систем

Л.В. Беловолова, М.В. Глушков

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН
lvbel@smp.gpi.ru

С целью выявления особенностей высоко разбавленных водных систем были исследованы флуоресценция ($\lambda_{\text{lex}} = 260$ нм), рэлеевское светорассеяние ($\lambda_{\text{lex}} = \lambda_{\text{obs.}} = 260$ нм), электропроводность, редокс-потенциал и отклик на ультрафиолетовое облучение (УФО) очищенной воды и одновременно приготовленных образцов 13, 14 и 15-го сотенного разведения исходно 0,2 М растворов NaCl, KCl и ацетона ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$). Методами фликкер-шумовой спектроскопии (ФШС) исследованы числовые ряды кинетических зависимостей светорассеяния этих систем и их изменение с течением времени. Проведен анализ как исходных кинетических кривых, так и их отображений по факторам нестационарности (ФН), показывающим моменты скачкообразных перестроек (всплесков интенсивности светорассеяния) рассматриваемых систем.

В водных системах, которые перед измерением рассеяния встряхивали в пробирке или неоднократно переливали из сосуда в сосуд, интенсивность флуктуаций светорассеяния была значительно выше, чем в необработанных образцах. Выдерживание обработанных образцов в кювете без движения в течение 1–3 часов обычно приводит к сильному уменьшению флуктуаций. Поэтому все исследуемые образцы перед измерением переливали из пробирки в пробирку 8 раз. Чистую воду, подвергнутую такой процедуре, назвали динамизированной. На рис.1 приведены исходные кинетические зависимости (а) и их отображения по ФН (b).

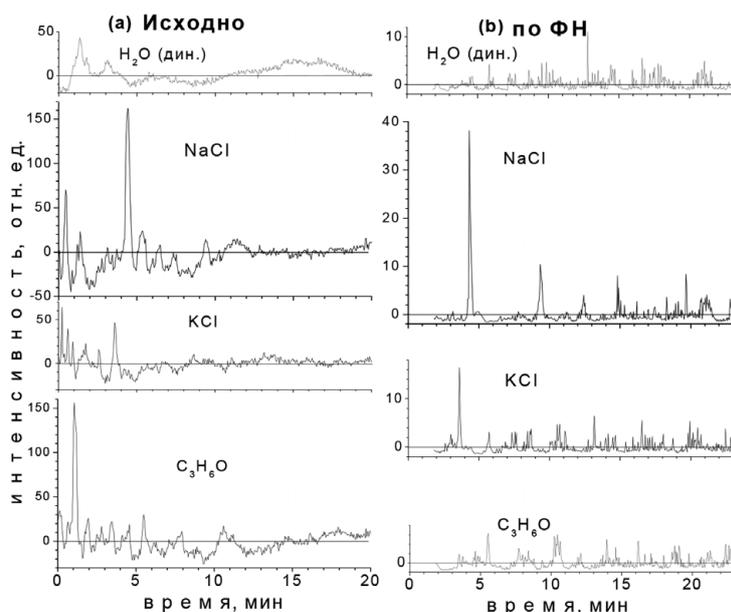


Рис.1 Исходные кинетические зависимости (а) и их отображения по ФН (b).

Обнаружено, что в системах NaCl-15C, KCl-15C, C₃H₆O-15C и так же обработанной исходной воде есть заметные различия по параметрам ФШС, интенсивностям и соотношению амплитуд проявленных частот в миллигерцовом диапазоне частот (рис. 2). Повторные записи светорассеяния образцов 15C-разведения, хранящихся после приготовления в закрытых сосудах, из которых отбирали пробы для анализа, выявили в каждом из них свои ритмы изменения интенсивности и относительного вклада проявленных частот. Например, для независимых образцов NaCl-15C, записанных с трехчасовым промежутком времени (рис. 3), наблюдается (рис. 4) один и тот же набор главных резонансных частот ФН (3,2; 6,2; 9,5; 12,7 мГц).

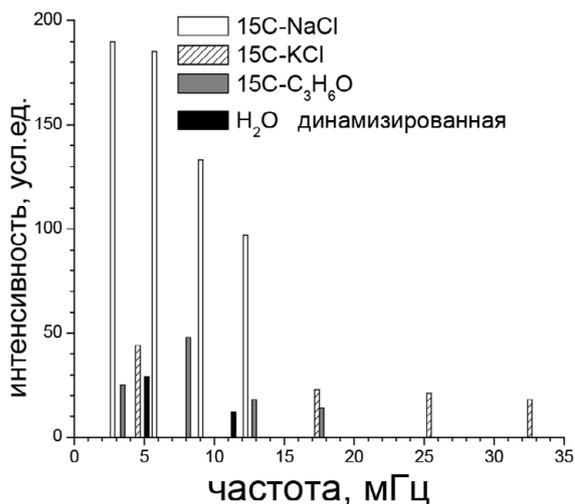


Рис.2 Частоты фликкер-шумов по ФН

Обнаружено, что сразу после приготовления и, по крайней мере, в течение последующих двух суток NaCl-15C, KCl-15C и C₃H₆O-15C достоверно отличаются друг от друга и от исходной воды по значениям электропроводности, pH и редокс-потенциала, а также по изменениям этих параметров под действием УФО, причем в каждой из этих систем выявляются свои ритмы изменения характеристик.

Эксперименты с NaCl-14C, получаемых из NaCl-13C непосредственно перед записью светорассеяния, выявили сохранение определенных резонансных частот для рядов ФН в течение нескольких месяцев после приготовления образца NaCl-13C.

Сопоставление полученных характеристик разбавленных водных систем с чистой водой, подвергнутой кратковременному электролизу в электролизере с отдельными объемами для электродов, показывает близость характеристик разбавленных водных систем с активированной электролизом чистой водой.

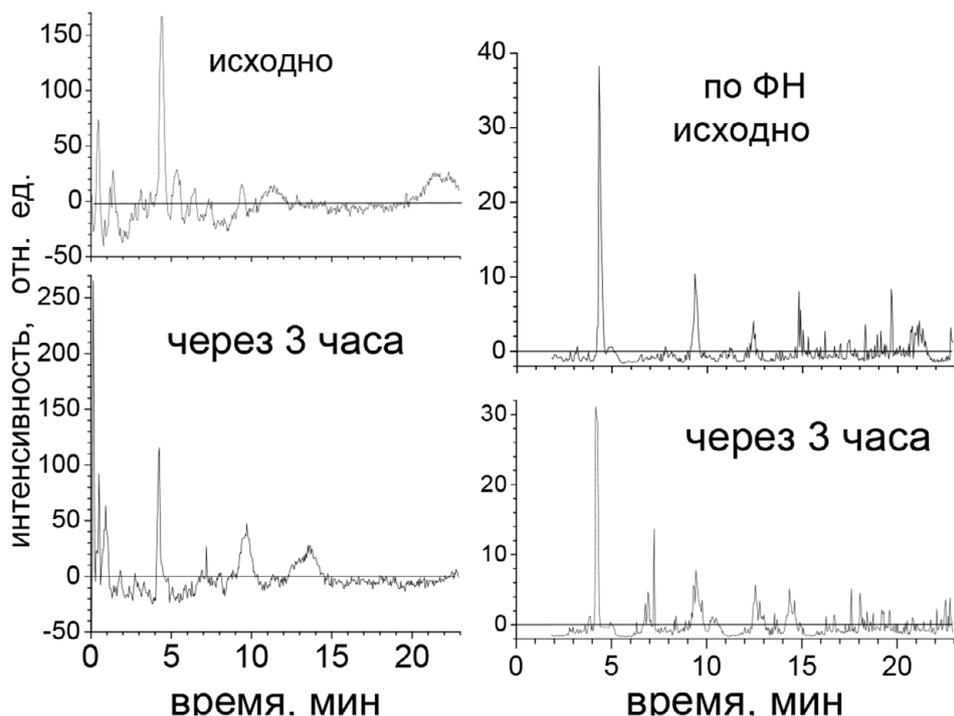


Рис.3 Кинетические зависимости для NaCl- 15С исходно и через 3 часа водных систем с активированной электролизом чистой водой.

Полученные данные свидетельствуют, что при встряхиваниях и переливаниях водных систем возникают долговременные изменения в системе активных форм кислорода (АФК), всегда присутствующей в водных средах. Последовательное разведение и встряхивание водных растворов ведет к росту содержания АФК (по сравнению с равновесными значениями) и усилению их реакций с примесями и растворенными атмосферными газами. В каждой из высоко разбавленных систем на основе различных химических растворов в каждый промежуток времени реализуется свой «аккорд» частот фликкер-шумов.

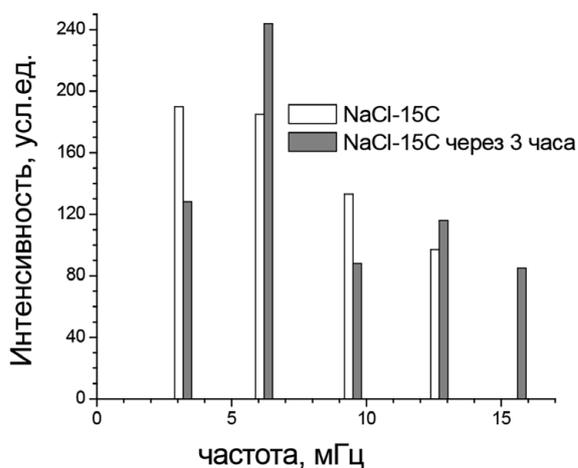


Рис.4 Частоты фликкер-шумов NaCl-15С по ФН исходно и через 3 часа.

Особенности агрегации и флотации белков в воде и водно-спиртовой смеси

**Н.Ф. Бункин^{1,2}, А.В. Шкирин^{1,3}, С.В. Гудков¹, Р.М. Саримов¹,
С.Н. Чириков³, Н.В. Пеньков⁴, В.А. Козлов², Л.Л. Чайков⁵**

1 Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН

2 МГТУ им. Н.Э. Баумана

3 Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

4 Институт биофизики клетки РАН

5 Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН

avshkirin@mephi.ru

Известно, что вибрационная обработка белковых растворов усиливает естественную агрегацию макромолекул белка. В работе [1] утверждается, что встряхивание может изменять морфологию агрегатов антител с пользой для терапевтических целей. При этом свойства агрегатов белков в воде и других растворителях, используемых в фармакологии, могут различаться, поскольку в воде белковые макромолекулы сохраняют свою нативную форму, а, например, в водно-этанольной смеси денатурируют. Исследование растворов иммуноглобулина (IgG) в воде и водно-этанольной смеси (36 об.%) с концентрациями 0,125 мг/мл, подвергнутых встряхиванию на виброплатформе, показало, что мономерные макромолекулы IgG, имеющие размер 12 нм, образуют агрегаты размером ~ 300 нм и 900 нм, соответственно. Вдобавок, возникновение микропузырьков в процессе интенсивной вибрации дает возможность флотации, как отдельных белковых макромолекул, так и агрегатов. Нами было выявлено существенное различие в эффективности флотации иммуноглобулина между водой и водно-этанольной смесью: в первом случае на поверхности жидкости образуется флотационная пена значительной толщины, содержащая частицы иммуноглобулина, тогда как, во втором случае она отсутствует. Это различие можно быть объяснено тем, что в водных растворах флотация реализуется за счет двух механизмов прикрепления частиц IgG к пузырькам: притяжение электрически поляризованных частиц IgG к отрицательно заряженной поверхности пузырька и существование ионно-стабилизированных нанопузырьков (бабстонов), способных образовывать составные частицы типа «нанопузырьки – макромолекулы IgG / агрегаты IgG», которые, в свою очередь, служат «пространственными агентами» для флотации частиц IgG на более крупных пузырьках. В водно-этанольной смеси прикрепление частиц IgG к всплывающим пузырькам не эффективно вследствие почти полной электронейтральности поверхности макро- и микропузырьков и отсутствия нанопузырьков. Отметим, что в такой смеси возможен альтернативный механизм адгезии IgG на пузырьках благодаря их гидрофобному притяжению на малых расстояниях, однако, результаты экспериментов показали, что его недостаточно для создания ощутимой флотации. Наличие электрического заряда на микропузырьках в воде подтверждается также измерениями проводимости. Встряхивание воды и водного раствора иммуноглобулина приводит к росту проводимости, приблизительно, в два раза, в то время как проводимость водно-этанольной смеси и раствора иммуноглобулина на её основе остается после встряхивания, практически, на исходном уровне. Исследованный нами эффект вибрационной флотации иммуноглобулина дает результаты схожие с электрофлотацией, применяемой, например, в пищевой технологии

для выделения белков из многокомпонентных водных смесей, где микропузырьки генерируются посредством электролиза [2].

- [1] M.K. Joubert, Q. Luo, Y. Nashed-Samuel, J. Wypusc, L.O. Narhi, Classification and Characterization of Therapeutic Antibody Aggregates, *J. Biol. Chem.*, 286, 25118–25133, (2011).
- [2] I.A. Evdokimov, S.A. Titov, K.K. Polyansky, D.S. Saiko, Ultrafiltration concentrating of curd whey after electroflotation treatment, *Foods and Raw Materials*, 5, 131–136, (2017).

Безреагентно модифицированная вода и ее биологическая активность

Ю.В. Гуляев, И.А. Марков, Ю.А. Тен

ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН
gulyaev@cplire.ru

Эмпирически установлено, что в сильных пространственно-неоднородных полях бидистиллированная вода приобретает аномальные физико-химические свойства, в частности, зависимости ОВП от pH и дипольного момента от температуры, не укладывающиеся в рамки классических описаний. Была предложена модель структурно-энергетической модификации воды, качественно объясняющая наблюдаемые свойства. В результате обработки физическими полями бидистиллированная вода приобретает аномальные свойства. Одним из свойств этой воды является ее метастабильный характер. При отсутствии в составе безреагентно модифицированной воды щелочных элементов, показатель pH может достигать значений 9 – 12. Электропроводность такой воды в 8 – 30 раз превышает электропроводность ее химического аналога. В этом случае кислотно-основные свойства воды определяются отношением концентраций сольватированных, не входящих в состав кластерных ионов протонов и гидроксидов, То есть, среда безреагентно модифицированной воды обладает щелочными свойствами в условиях отсутствия в ее составе щелочных элементов. При этом происходит дополнительная диссоциация молекул воды и образуются протонофильные $H^+(H_2O)_p$ и отрицательные $OH^-(H_2O)_n$ кластерные ионы.

БМВ является лучшим растворителем, чем дистиллированная вода, при этом обладает меньшей вязкостью, меньшим поверхностным натяжением и большим коэффициентом смачивания.

Показано, что такая модифицированная вода приобретает биологическую активность: увеличивает в 3-4 раза синтез фактора некроза опухолей иммунно-компетентными клетками как *in vivo*, так и *in vitro*, приводит к ингибированию обратной транскриптазы вируса иммунодефицита человека, а также к ускорению спонтанного гидролиза белков в растворах.

Изотопические эффекты при набухании протонообменной мембраны в смесях $\text{H}_2\text{O} - \text{D}_2\text{O}$

Н.Ф. Бункин^{1,2}, А.В. Шкирин^{1,3}, С.В. Гудков¹, А.А. Павленко²,
Д.Д. Сидоров², В.А. Козлов²

1 – Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН

2 – МГТУ им. Н.Э. Баумана

3 – Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
nbunkin@mail.ru

Целью настоящей работы являлось исследование полимерных протонообменных мембран на примере Нафiona. Интерес к таким исследованиям обусловлен высокой протонной проводимостью таких мембран, что используются в водородных топливных элементах и генераторах молекулярного водорода. Как было показано в работе [1], протонная проводимость Нафiona существенно меняется при добавках в исходный раствор содержащих серу комплексов уже на уровне единиц ppm. Таким образом, можно говорить, что Нафion является своего рода «лакмусовой бумажкой» для характеристики сверхмалых добавок в водные растворы. Несмотря на широкий интерес к исследованиям Нафiona, до настоящего момента не было проведено систематических исследований процесса набухания этой мембраны в смеси $\text{H}_2\text{O} - \text{D}_2\text{O}$ с содержанием дейтерия в диапазоне 1 – 10^6 ppm; этот диапазон соответствует всем возможным концентрациям дейтерия в воде; в обычной воде содержание дейтерия равно 157 ± 1 ppm (средний океанический стандарт). При набухании в мембране формируется сеть отрицательно заряженных каналов с диаметром 1 – 3 нм, внутрь которых проникают катионы, но отталкиваются анионы. Специфика набухания Нафiona в дейтерированной воде обусловлена размерными эффектами из-за близости размеров канала в мембране и первой координационной сферы в воде ($\sim 0,7 - 0,8$ нм). Таким образом, отличие размеров атомов водорода и дейтерия может оказаться критическим при прохождении дейтерированной и обычной воды через мембрану. В работе будут изложены результаты исследований набухания мембраны Нафiona по методике фотолюминесцентной [2] и Фурье ИК-спектроскопии [3].

- [1] F.H. Garzon, T. Rockward, I.G. Urdampilleta, E.L. Brosha, F.A. Uribe, The impact of hydrogen fuel contaminants on long-term PMFC performance, ECS Transactions, 3, 695-703, (2006).
- [2] N.F. Bunkin, A.V. Shkirin, V.A. Kozlov, B.W. Ninham, E.V. Uspenskaya, S.V. Gudkov, Near-surface structure of Nafion in deuterated water, The Journal of Chemical Physics, 149, 164901 (2018).
- [3] N.F. Bunkin, V.A. Kozlov, A.V. Shkirin, B.W. Ninham, A.A. Balashov, S.V. Gudkov, Dynamics of Nafion membrane swelling in $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ mixtures as studied using FTIR technique // The Journal of Chemical Physics, 148, 124901, (2018).

Регуляция интенсивности респираторного взрыва в нейтрофилах слабым магнитным полем. Экспериментальные подходы к анализу роли воды и водно-солевых растворов

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

Институт биофизики клетки РАН – обособленное подразделение ФИЦ
«Пущинский научный центр биологических исследований РАН»
docmag@mail.ru

Представляет интерес экспериментальное исследование молекулярных механизмов действия различных магнитных условий (комбинированные магнитные поля, гипомагнитные условия) на хорошо изученных экспериментальных объектах. Один из которых – респираторный взрыв в нейтрофилах, который оказался чувствителен к вариациям параметров магнитных условий, предшествующих этому процессу [1]. Множество потенциальных мишеней для действия магнитного поля (свободные радикалы, протоны, молекулярный кислород, ионы железа и кальция) участвуют в респираторном взрыве в нейтрофилах, что позволяет спланировать и провести дифференциальные эксперименты по выяснению механизмов влияния этого фактора. В наших работах был зарегистрирован праймирующий эффект (предактивация респираторного взрыва в нейтрофилах) слабых комбинированных постоянного (42 мкТл) и коллинеарного ему низкочастотного переменного (сумма частот 1; 4,4 и 16,5 Гц; амплитуда 0,86 мкТл) магнитных полей (КМП), который проявлялся как более выраженное усиление хемилюминесценции суспензии нейтрофилов, после их предварительной обработки КМП в течение часа, в ответ на введение бактериального пептида N-формил-Met-Leu-Phe или форболового эфира форбол-12-меристат-13-ацетата в присутствии люминола [1]. Было показано лишь небольшое усиление перекисного окисления липидов (ПОЛ) в нейтрофилах после действия КМП. Не было выявлено взаимосвязи этого увеличения интенсивности ПОЛ с процессом функциональной предактивации нейтрофилов в результате действия КМП, так как ингибитор ПОЛ – ионол, не снижал в этом случае индекс прайминга нейтрофилов. Также не снижала индекс прайминга предварительная добавка перехватчика синглетного кислорода – гистидина или перехватчика гидроксильных радикалов – диметилсульфоксида. Было показано, что низкие концентрации (~1 mM) хелатора внутриклеточного кальция ВАРТА АМ блокируют эффект слабых КМП. Одним из ключевых моментов механизма предактивации нейтрофилов в слабом КМП является выраженная зависимость величины этого эффекта от концентрации атмосферных газов [2]. Было показано, что предварительная мягкая частичная дегазация суспензии нейтрофилов при давлении атмосферных газов 640 мм.рт.ст. приводит к существенному (4x кратному) снижению клеточного ответа на КМП, и практически не отражается на способности клеток генерировать респираторный взрыв в ответ на активатор (пептид N-формил-Met-Leu-Phe) в контроле (частично дегазированная суспензия нейтрофилов). Это позволило нам предположить, что молекулярный кислород может являться одним из вероятных акцепторов слабого КМП в исследуемой тест-системе (водно-солевой суспензии нейтрофилов), и, что сам водный раствор способен в связи с этим изменять свои свойства в результате действия КМП. Для экспериментального анализа такой возможности были предприняты специальные серии опытов.

Эксперименты проводились с относительно слабыми магнитными полями с величинами, сопоставимыми и менее геомагнитного поля (<80 мкТл). В них была использована специальная, необходимая для корректного выполнения таких работ, исследовательская аппаратура – установка для формирования гипомагнитных условий, которая позволяла получить высокую степень ослабления геомагнитного поля – до 10000 раз (остаточное постоянное поле не превышает 10 нТл), и существенно ослабляла переменные техногенные помехи. Эта установка состояла из трех, вставленных соосно одна в другую, цилиндрических магнитных экранов из пермаллоя (толщиной 1 мм), закрытых крышками с отверстиями для подводки измерительной и термостабилизирующей аппаратуры. Определение остаточных полей в установке проводили прямым измерением с помощью феррозондового магнитометра Mag – 03 MS 100 (Bartington, UK). Для формирования экспериментальных слабых однородных комбинированных коллинеарных постоянного и переменного магнитных полей внутри этой системы был установлен специальный индуктор (соленоид), который может быть подключен к источнику постоянного тока – для формирования постоянного поля и к источнику переменных низкочастотных магнитных сигналов – для формирования переменной компоненты поля. Размеры установки (диаметр 36 см, длина 98 см) позволяли поместить одновременно в зону однородного слабого магнитного поля достаточное для опытов число экспериментальных образцов.

Образцы воды, до введения люминола и формилированного пептида, но предварительно проинкубированные в условиях КМП, проверяли на их способность осуществлять преактивацию (прайминг) или деактивацию нейтрофилов. На этом этапе для приготовления стандартной среды Хенкса для культивирования нейтрофилов смешивали 8 объемных частей экспериментальных образцов воды, предварительно обработанной КМП, с 1 объемной частью концентрированного раствора Хенкса. Нейтрофилы с добавками были инкубированы при $37 \pm 0,1^\circ\text{C}$ в течение 40 минут в концентрации 1 млн/мл по 0,225 мл. После инкубации нейтрофилов в среде, содержащей исследуемые экспериментальные образцы, была измерена интенсивность хемилюминесценции образцов после добавки в них раствора люминола (Enzo Life Sciences, США) в концентрации 0,35 мМ. В суспензию нейтрофилов помимо люминола был добавлен активатор генерации активных форм кислорода: хемотаксический формилированный пептид N-формил-Met-Leu-Phe (fMLF) (Sigma, США) в концентрации 1 мкМ. Для регистрации хемилюминесценции был использован хемилюминометр Lum-1200 (ООО ДИСофт, Россия). Для анализа и представления результатов применялась программа «PowerGraph». Такому же биологическому анализу подвергали образцы, полученные методом последовательных разведений и интенсивного встряхивания из исходных образцов воды. При этом интенсивное встряхивание проводили в двух вариантах: в обычных условиях и в гипомагнитном поле.

Результаты опытов показали, что вода, подвергнутая физическому воздействию в виде определенных режимов КМП, изменяет свои свойства (увеличивает на 20-40% интенсивность хемилюминесценции суспензии нейтрофилов относительно контрольных образцов), также изменяет ее свойства следующая затем процедура последовательного разведения и интенсивного встряхивания (увеличивает на 20-60% интенсивность хемилюминесценции суспензии нейтрофилов относительно контрольных образцов). Это в целом свидетельствует о применимости разрабатываемого нами экспериментального подхода к анализу роли водной среды в рецепции внешних физических воздействий, результат которых может сохраняться на протяжении длительного времени.

- [1] В.В. Новиков, Е.В. Яблокова, Е.Е. Фесенко. Праймирование респираторного взрыва у нейтрофилов *in vitro* при действии слабых комбинированных постоянного и низкочастотного переменного магнитных полей, *Биофизика*, 61(3), стр. 510–515, (2016).
- [2] В.В. Новиков, Е.В. Яблокова, Е.Е. Фесенко. Роль кислорода в прайминге нейтрофилов при действии слабого магнитного поля, *Биофизика*, 63(2), стр. 277-281, (2018).

Вода в обратных мицеллах

А. А. Ревина

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН
Alex_revina@mail.ru

Преимущество получения стабильных в жидкой фазе и в адсорбированном состоянии наноструктурных частиц металлов с заданными размерами и полифункциональной активностью (бактерицидной, каталитической, адсорбционной, антикоррозионной и др.) при использовании для синтеза наночастиц в качестве микрореактора обратномицеллярных растворов не вызывает сомнения. Для обратномицеллярных систем (ОМС) характерны высокая степень динамичности и самоорганизации. Для практического применения нанотехнологий, предусматривающих использование ОМС, необходимо глубокое изучение их физикохимических особенностей, структуры, электродинамических параметров и релаксационных свойств воды в ОМС.

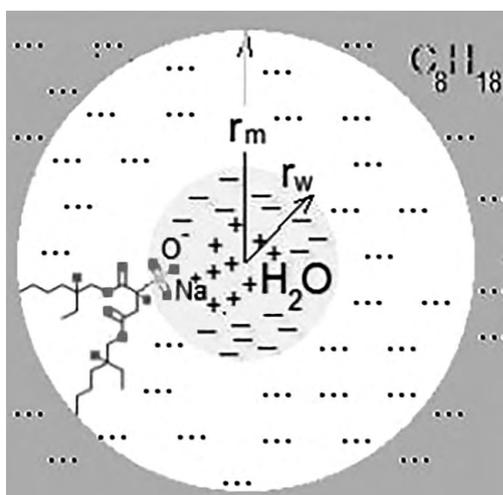


Схема обратной мицеллы: вода в растворе 0.15 М АОТ/изооктан

На примере обратных микроэмульсий «вода/масло» на основе АОТ-бис(2-этилгексил)сульфосукцинат Na, способных сольбилизовать довольно большое количество воды, рассмотрены механизмы реакций химического и радиационно-химического восстановления ионов металлов в ОМС. В докладе будут представлены результаты сравнения оптических характеристик НЧ Re, Fe, Au, Rh, Pd, полученных методом молекулярной сборки при использовании реакций Chem (восстановитель кверцетин) и RadChem (e^-_aq , радикалы H), а также данные по электропроводности и люминесценции ОМС, не содержащих ионов металлов.

Зафиксированное самопроизвольное («self-assembly» SA) образование наноструктур в ОМР без участия катализатора или воздействия радиации подтверждает присутствие в водном пуле ОМС восстановительных компонент, поляризованное состояние воды. Особые свойства воды в обратных мицеллах позволяют объяснить роль процессов самоорганизации наночастиц металлов в ОМС, моделировать сложные физиологические процессы, протекающие в биологических системах.

Исследования выполнены с использованием ускорителя УЛВ-10-10-С-70 и аналитического оборудования (АСМ) "Центра коллективного пользования физическими методами исследования ИФХЭ РАН".

Работа частично выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-03-00665).

Универсальность распределения частиц по размерам в водных наносuspensionях

М.Н. Кириченко¹, В.И. Красовский², Н.В. Булычев^{1,3}, М.А. Казарян¹,
С.В. Кривохижа¹, Л.Л. Чайков^{1,4}, А.В. Шкирин^{2,4}

1 – Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН

2 – Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН

3 – Московский авиационный институт

4 – Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ

haik@sci.lebedev.ru

Эмульсия смазочно-охлаждающей жидкости (СОЖ) ЭМУ-1, взвеси частиц оксидов вольфрама, железа и алюминия, карбида кремния, наноалмазов и белка фибриногена в бидистиллированной воде в концентрациях порядка сотых долей процента (по объёму) исследовались методами динамического рассеяния света (ДРС) [1, 2]. Методом самобиеений измерялись корреляционные функции интенсивности (КФИ) рассеянного света. Из полученных КФИ с помощью программы DynaLS определялись распределения частиц («капель» эмульсии) по размерам, точнее, распределение интенсивности рассеяния по размерам частиц. В ряде случаев по отношению интенсивности рассеянного света к интенсивности светорассеяния в толуоле I_T определялась концентрация частиц (в предположении, что их показатель преломления n_p равен показателю преломления n_1 диспергированного вещества). Рассматривались также полученные в [3] на основе измерений угловых зависимостей матрицы рассеяния света распределения по размерам частиц взвеси оксида свинца в воде. Размеры отдельных наночастиц оксидов вольфрама [4] и свинца [3], а также карбида кремния определялись методами электронной микроскопии или дифракции электронов и составляли от 3 до 10 нм. Ранее в работе [5] методом малоуглового рассеяния нейтронов было экспериментально показано, что «капли» обратной эмульсии представляют собой не сплошные капли, а также состоят из мелких (~5-10 нм) мицелл эмульгированной жидкости.

Установка для получения КФИ была построена по обычной схеме [6], на ней же измерялась интенсивность светорассеяния I_{sc} с учётом экстинкции. Измерения проводились в цилиндрических или плоских кюветах под углами $\theta = 30 \div 60^\circ$. Объёмная доля частиц в эмульсии C_v или отношение объёмных долей размерных фракций определялись в приближении Рэлея-Ганса-Дебая (РГД) [7,8].

Оказалось, что практически во всех случаях в водной взвеси или эмульсии перечисленных выше веществ присутствуют как отдельные наночастицы и/или их малые агрегаты (размерами до 50 нм), так и более крупные агрегаты, диаметром 100 – 300 нм и более, причём распределение их по размерам имеет, как правило, бимодальный характер (см. например рис. 1). Подобная особенность наблюдалась и в suspensionях полимеров [9].

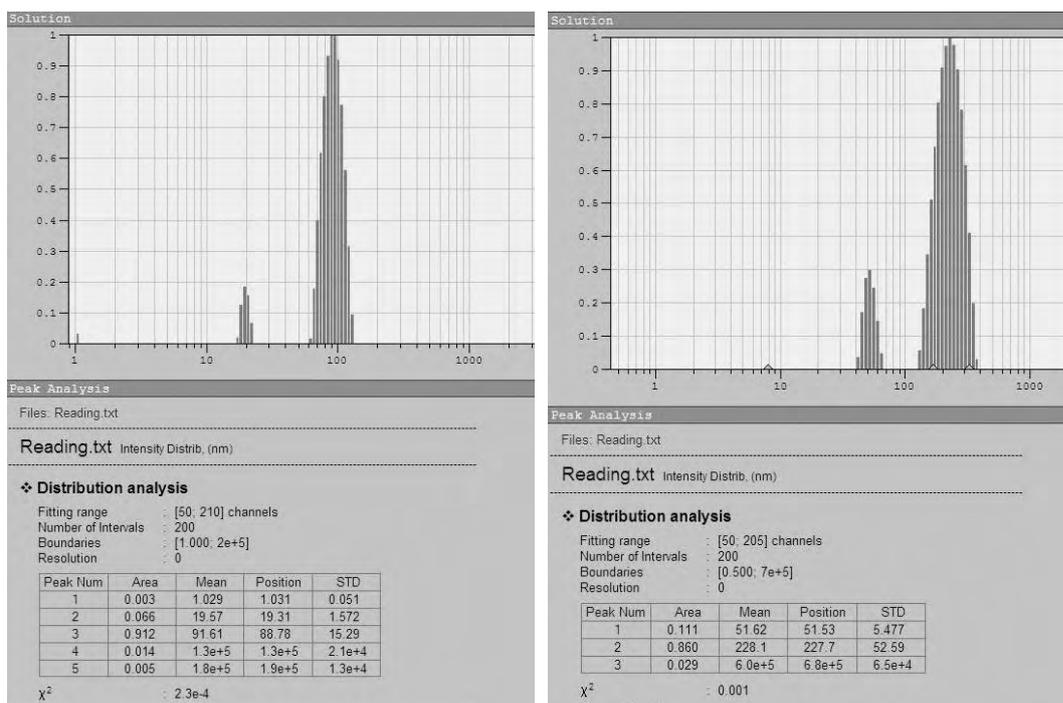


Рис. 1. Распределения частиц интенсивности рассеяния по размерам частиц, полученные из КФИ, измеренных под углом рассеяния $\theta = 45^\circ$, $\lambda = 633\text{nm}$; а – взвесь частиц карбида кремния, объемная доля частиц CV $\sim 0.01\%$, б – эмульсия СОЖ ЭМУ-1, CV = 0.025%.

В ряде случаев, однако, отдельных частиц мало и они не определяются разложением КФИ по экспонентам.

Эти полученные нами и в [3, 10] результаты указывают на то, что в водных растворах часто оказываются стабильными (метастабильными) не один размер агрегата, а два или даже более. И если появление одного характерного размера агрегатов наночастиц можно объяснить аналогично стабилизации нанопузырьков [10] за счет конкуренции эффективного поверхностного натяжения и отталкивания поверхностных электрических зарядов, то появление второго (третьего) требует детального рассмотрения.

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-00639.

- [1] B.J. Berne, R. Pecora Dynamic light scattering (Krieger, Malabar, Florida, 1990).
- [2] Dhont J. K. G., An introduction to the dynamics of colloids. Amsterdam: Elsevier, (1996).
- [3] С.Н. Чириков, А.В. Шкирин Определение методом лазерной поляриметрии дисперсного состава взвеси PbO, содержащей агрегаты частиц пластинчатой формы. Оптика и спектроскопия, 2018, том 124, вып. 4, 542-550.
- [4] И.С. Бурханов, Л.Л. Чайков, Н.А. Булычев, М.А. Казарян, В.И. Красовский. «Наноразмерные частицы оксидов металлов, полученные в плазменном разряде в жидкой фазе под действием ультразвуковой кавитации. 2. Размеры и устойчивость. Исследование методом ДРС» Краткие сообщения по физике ФИАН, том 41, № 10, стр. 38 -49. (2014).
I. S. Burkhanov, L. L. Chaikov, N. A. Bulychev, M. A. Kazaryan, and V. I. Krasovskii. Nanoscale metal oxide particles produced in the plasma discharge in the liquid phase upon exposure to ultrasonic cavitation. 2. Sizes and stability. Dynamic light scattering study. Bulletin of the Lebedev Physics Institute, 2014, Vol.41, No.10, pp. 297-304.

- [5] Larson-Smith K.L., Jackson A., Pozzo D.C. "Small angle scattering model for Pickering emulsions and raspberry particles." *Journal of Colloid and Interface Science.* – 2010.- V. 343. – No.1, p.36-41.
- [6] К. В. Коваленко, С.В. Кривохижа, А. В. Масалов, Л. Л. Чайков. «Измерение размеров частиц методом корреляционной спектроскопии с помощью световодного щупа». *Краткие сообщения по физике ФИАН*, 2009, №4, С. 3-17. (K.V.Kovalenko, S.V.Krivokhizha, A.V.Masalov, L.L.Chaikov "Correlation Spectroscopy Measurements of Particulate Size Using an Optical Fiber Probe" *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*, 2009, Vol.36, No.4, pp.95-103).
- [7] К. Борен, Д. Хафмен,. *Поглощение и рассеяние света малыми частицами* (М., Мир, 1986, 660 стр.). Перевод с: K. F. Boren and P.
- [8] R. Hafmen, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, (Wiley New York, 1983).
- [9] L. L. Chaikov, K. V. Kovalenko, S. V. Krivokhizha, A. D. Kudryavtseva, M. V. Tareeva, N. V. Tcherniega, and M. A. Shevchenko. Structure of Water Microemulsion Particles: Study by Optical Methods. *Physics of Wave Phenomena*, Vol. 27, No. 2, pp. 87 - 90(2019)
- [10] F. Zhang, A.J. Allen, L.E. Levine, De-Hao Tsai, J. Ilavsky. Structure and Dynamics of Bimodal Colloidal Dispersions in a Low- Molecular Weight Polymer Solution. *Langmuir*. 2017; 33(11):2817–2828.
- [11] S.O. Yurchenko, A.V. Shkirin, B.W. Ninham, A.A. Sychev, V.A. Babenko, N.V. Penkov, N.P. Kryuchkov, and N.F. Bunkin. Ion-Specific and Thermal Effects in the Stabilization of the Gas Nanobubble Phase in Bulk Aqueous Electrolyte Solutions. *Langmuir* 2016, 32, 11245–11255.

О комплексах хиральных структур биомакромолекул и воды

В.А. Твердислов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Физический факультет
tverdislov@mail.ru

В работе высказывается гипотеза относительно термодинамического и симметричного баланса в процессах формирования иерархических хиральных макромолекулярных структур [1, 2] с привлечением представлений о квазикристаллических водных хиральных структурах [3, 4].

Ранее автором было выдвинуто и совместно с коллегами обосновано положение относительно закономерной регулярности хиральных соответствий во внутри- и над молекулярных структурах, а также в сетях биосинтеза и метаболизма. Показано, что система хиральных соответствий молекулярных структур составляет своего рода периодическую таблицу молекулярной биологии. В макромолекулярных системах впервые были выделены как хиральные инварианты знакопеременные иерархии хиральных структур в последовательностях от «нижнего» ассиметричного атома углерода в sp^3 -гибридизации до суперспиралей и надмолекулярных структур. Отмечено чередование знака хиральности D-L-D-L при переходе на более высокий уровень структурно-функциональной организации ДНК для наиболее распространённой В- формы. Так, соединенные фосфодиэфирными связями молекулы дезоксирибозы, являются D- изомерами. Включающие их нуклеотиды находятся преимущественно в левой гош- конформации, позволяющей за счет их комплементарного соединения водородными связями образовывать правую двойную спираль ДНК, составляющую следующий уровень организации. Свойственная полугибким полимерным цепям ДНК последующая сверхспирализация проявляется в левой укладке правых двойных спиралей, что можно наблюдать у прокариот.

Последовательность смены знака хиральности в структурно-функциональной иерархии белковых структур подобна той, что мы наблюдаем для ДНК, но стартует с левого энантиомера: L-D-L-D. Белки, как известно, – линейные полимеры, сложенные из остатков L-аминокислот. Образую вторичную структуру, полипептидная цепь может укладываться вправую α -спираль или в складчатый β -слой. Встречаются и другие регулярные структуры, но значительно реже. Третичная структура белков представлена взаимодействующими α -спиралями. Практически во всех случаях, когда визуально наблюдается внутримолекулярное тесное перекрытие α -спиралей, выявлена однозначная тенденция их свивания в левую суперспираль. Четвертичная структура белков представлена над молекулярными структурами, сформированными преимущественно при правой укладке левых суперспиралей.

Эта общая закономерность, касающаяся спонтанного формирования L-D-знакопеременных иерархий хиральных структур, обусловлена исходной термодинамической неравновесностью за счет гомохиральности (минимум свободной энергии и максимум энтропии достигается в рацематах). При формировании пространственной упаковки молекул – фолдинге – происходит «вертикальная» рацемизация со сменой типа симметрии и понижением свободной энергии системы. По этой причине хиральность является физическим инструментом стратификации и фолдинга в биомакромолекулярных системах. А общая биологическая значимость включения гомохиральных структур в биосистемы состоит в необходимости формирования молекулярных машин, которые по своей физической сущности сами

являются хиральными и иерархическими конструкциями.

В работе [2] приведены термодинамические оценки хиральных переходов от первичной структуры белков к более высоким. При этом рассматривались исключительно сами белковые структуры без учета хиральных конфигурационных характеристик связанных с белковыми структурами водных структур. Они, по соображениям, высказанным Н.А. Бульёнковым и В.И. Лобышевым, могут иметь квазикристаллическую природу и формировать сопряженные с органическими молекулами хиральные структуры [3, 4]. Учет этих факторов может существенным образом приблизить к реальности модели фолдинга белков и нуклеиновых кислот. Известно, что белковая глобула в целом характеризуется наличием гидрофобного ядра и гидрофильной оболочки, содержание воды внутри нативной молекулы велико. Наша гипотеза состоит в том, что интегрально или встрафифицированном по L и D структурным уровням виде эти гипотетически возможные право- и лево- кооперативно формирующиеся хиральные квазикристаллические водные структуры могут реально участвовать в формировании устойчивого хирального баланса отдельных структурных уровней макромолекул или комплексов макромолекул. Локальные контактирующие зоны внутри- и надмолекулярных спиральных и суперспиральных структур молекул могут иметь одинаковые или разные знаки хиральности, согласовывая хиральную иерархическую самоорганизацию.

Кроме того, известно, что вода как таковая не существует в качестве гомогенной жидкости, в ней всегда (даже в свежеприготовленной воде I класса milli-Q) содержатся незначительные количества гидроксония (H_3O^+) и гидроксид-иона (OH^-), тяжелых изотопов водорода, свободнорадикальных соединений кислорода, перекиси водорода, растворенных газов и, возможно, других минорных компонентов. Установлено, что в воде формируются стабильные (долгоживущие) хиральные кластерные структуры воды [5], причем в зависимости от особенностей состава воды кластеры образуются с различными физическими свойствами. Если в водном растворе содержатся хиральные молекулы, то присутствуют и плотностные неоднородности воды, обладающие хиральными свойствами и способные к самокопированию. Известно [6], что незначительное нарушение ахиральности при введении в среду малого количества хирального аналога мономера приводит к заметной хиральной поляризации (т.е. избытку одного из энантиомеров по отношению к рацемату), что является известным в химии эффектом «затравки». Принцип самокопирования гетероструктур воды может лежать в основе эффектов высоко разбавленных водных растворов.

В медико-фармакологической сфере разрабатываемый подход может быть использован в разработке методов прогнозирования и оценки взаимодействия хиральных лекарственных веществ и хиральных мишеней клетки – нуклеиновых кислот, белков и (фосфо)липидов, включая участие индуцированных ими хиральных структур воды. Последние могут обладать элементами автономной структурной стабильности, что непосредственным образом может иметь отношение к проблемам слабых воздействий и сверхмалых концентраций эффекторов.

Принципиально важно, что мы имеем дело с термодинамической системой, существенно удаленной от состояния термодинамического равновесия, системой нелинейной и обладающей системными симметричными особенностями. Таким образом, высказывается соображение о том, что единый водно-макромолекулярный комплекс формируется не только за счет термодинамических факторов, но и за счет сопряженных с ним симметричных. К тому же, это реальный путь к решению проблемы воздействия сверхслабых доз и особенностей сверхмалых концентраций.

- [1] Твердислов В.А., Малышко Е.В., Ильченко С.А., Жулябина О.А. и Яковенко Л.В., Периодическая система хиральных структур в молекулярной биологии, Биофизика, том 62, стр. 421-434, (2017)
- [2] Tverdislov, V.A. and Malyshko, E.V., On regularities of spontaneous formation of structural hierarchies in chiral systems of non-living and living nature, Physics Uspekhi, vol.189, pages 375-385, (2019)
- [3] Lobyshev V.I., Solovey A.B. and Bulienkov N.A., Computer construction of modular structures of water. J.Mol. Liquids, vol. 106/2, pages.277-297, (2003)
- [4] Марченко А.О., Соловей А.Б. и Лобышев В.И, Компьютерное моделирование параметрических структур воды, Биофизика, том 58, стр. 27-35, (2013)
- [5] Гончарук В. В., Сыроешкин А. В., Плетенева Т. В., Успенская Е. В., Левицкая О. В. и Твердислов, В. А., О возможности существования в воде хиральных структурно-плотностных субмиллиметровых неоднородностей. Химия и технология воды, том 39, стр. 573-584 (2017)
- [6] Стовбун, С. В., Скоблин, А. А. и Твердислов, В. А., Экспериментальное наблюдение синергетической закономерности смены знака хиральности в иерархиях биомиметических структур. Биофизика, том 59, стр. 1079-1084 (2014)

Роль вращательных степеней свободы в описании структуры растворов

Е.Н. Офицеров, И.А. Даин, В.Г. Урядов, М.Н. Коверда

Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева
ofitser@mail.ru

В теории растворов, особенно воды, самое узкое место – природа растворителя как жидкости. Считается, что жидкое состояние промежуточное между газовой фазой и твердой, хотя после работ Я.И.Френкеля [1] стало ясно, что это не соответствует действительности, так как в жидкости не реализуется поступательная степень свободы, и молекулы перемещаются за счет вращательной диффузии при наличии дефектов структуры. Тем не менее, это направление развития не получило, так как была выкинута вращательная степень свободы (ВСС) как основная характеристика жидкого состояния по причине отсутствия общей теории волчка, а потому нельзя описать результаты столкновения двух вращающихся молекул.

Настоящий доклад посвящен роли ВСС жидкости и моменту инерции в реализации свойств растворенного вещества на примере исследования структуры растворов триэтанолamina (ТЭА) в воде и воды в ТЭА методом СВЧ или MW по величине производной dT/dt или скорости нагрева, где: T – температура, t – время, которая очень сильно зависит от структуры образующих раствор ассоциатов и агрегатов, а, следовательно, при немонотонном изменении производной можно судить об возникновении или разрушении тех или иных структурных образований, что затруднительно сделать, в частности, методами светорассеяния [2], особенно это касается частиц, имеющих наноразмеры от 1 до 10 нм, в частности, растворов ТЭА в воде.

Так как температура плавления ТЭА близка комнатной, поэтому можно считать, что он в жидком состоянии, как и кристалле, димерен, образуя структуру протатрана, и вследствие этого не обладает дипольным моментом и основностью, так как НЭП атомов N ориентированы внутрь. Следовательно, при появлении в растворе мономеров будет наблюдаться рост значения производной dT/dt в случае разбавления чистого ТЭА, а так же должен наблюдаться рост скорости нагрева, если добавление ТЭА будет разрушать крупные ассоциаты воды. Опираясь на высказанное выше предположение, мы попытались зафиксировать образование наноструктур в растворе путем исследования поглощения электромагнитного излучения чистыми веществами и их растворами в микроволновом диапазоне, в частности, при частоте 2,45 ГГц.

Были исследованы растворы при мольном соотношении вода: ТЭА = 100, 50, 25, 12.5, 6, 3, 2, 1 и меньше.

Оказалось, что при росте концентрации ТЭА в воде от 0 до 60% (массовых) происходит линейное увеличение скорости нагрева. Это явление можно объяснить тем, что в этом диапазоне концентраций ТЭА в мономерной форме образует ассоциаты с молекулами воды, разбивая при этом агрегаты воды, подтверждая тем самым структурированность воды. При дальнейшем увеличении концентрации ТЭА до 75% массовых происходит резкое, почти в три раза, уменьшение скорости нагрева. Такое резкое падение скорости нагрева при мольном соотношении ТЭА– вода равном 1:6-1:7 можно объяснить тем, что происходит образование ассоциатов, имеющих меньшую полярность. Это может свидетель-

ствовать о том, что димеры ТЭА образуются при повышении его концентрации до 75%. Приведенное соотношение указывает на то, что димер триэтанолamina образует стехиометрический наноассоциат приблизительно с 6 молекулами воды по внешнему ободу димера, образованному шестью атомами кислорода (в растворе не остается ни свободных молекул воды, ни мелких ее ассоциатов.), поэтому и падает резко скорость нагрева раствора.

При дальнейшем уменьшении концентрации воды меньше 25% процентов массовых происходит повышение скорости нагрева. Вероятной причиной такого повышения скорости нагрева до соотношения ТЭА: вода до 1 к 3 может быть образование несимметричных полярных структур ассоциатов. Дальнейшее уменьшение соотношения понижает полярность и как следствие уменьшение скорости нагрева.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что в растворах ТЭА в воде образуются в зависимости от соотношения последних, различные ассоциаты, имеющие различные моменты инерции вращательного движения, которые имеют различные энергии вращательных уровней, что и определяет различное взаимодействие ассоциатов с микроволновым излучением.

С другой стороны, полученные нами результаты по исследованию скорости нагрева среды в микроволновом диапазоне в зависимости от ее состава позволяют сделать вывод о том, что предложенный подход позволяет фиксировать образование наночастиц в том случае, когда методы светорассеяния, как в нашем случае, оказываются непригодными.

Аналогичные зависимости получены нами и для растворов ТЭА в изопропиловом спирте и хлороформе.

[1] Я.И.Френкель. Кинетическая теория жидкостей. М.-Л.: Изд. АН ССР. 1945. с. 99 и послед.

[2] Гордеев Д.А., Даин И.А., Артемкина Ю.М., Стороженко П.А., Офицеров Е.Н., Щербаков В.В., К вопросу о детектировании наночастиц в растворах // Конференция «Химическая технология функциональных наноматериалов», М.: 2015. – сборник тезисов, 66с.;

Термодинамическое описание метастабильных состояний и взаимодействий супрамолекулярных структур водных растворов

Ю.М. Горовой

Ярославский государственный технический университет
gorovoyj@mail.ru

Водные растворы являются неравновесными (метастабильными) многокомпонентными и многофазными сложными системами, содержащими супрамолекулярные системы [1,2,3]. Описание свойств водных растворов, проведено на основе статистической термодинамики сложных систем, аппарат которой позволяет в явном виде описывать метастабильные полистационарные состояния сложных систем состоящих из взаимодействующих подсистем. В частности, к таким сложным системам относятся системы «растворенное вещество – водное окружение». В статистической термодинамике сложных систем выведены: новая термодинамическая координата – термодинамическая координата изменения стационарного энергетического состояния сложной системы и новый термодинамический потенциал взаимодействия подсистем, характеризующие образование и трансформацию сложных систем, в том числе супрамолекулярных структур водных растворов. Эти новые термодинамические параметры характеризуют глубину деформации фазового объема сложной системы при взаимодействии ее подсистем и изменение энергии взаимодействия этих подсистем.

Термодинамическая координата изменения стационарного энергетического состояния сложной системы служит индикатором наличия сложной системы, в частности, индикатором наличия супрамолекулярных структур в водном растворе. Термодинамические соотношения, в которых используется координата изменения стационарного энергетического состояния сложной системы, позволили установить связь между наличием супрамолекулярных структур в водных растворах и изменением плотности, сжимаемости, показателя преломления света, диэлектрической проницаемости, поверхностного натяжения и химического потенциала водного раствора. Совокупность изменений этих физических свойств позволяет утверждать: в водном растворе присутствуют супрамолекулярные структуры.

Свойством, присущим супрамолекулярным структурам, является множественное распознавание: процесс связанный с изменением конфигурации и преобразованием энергии двух взаимодействующих супрамолекулярных систем. Методами химической термодинамики супрамолекулярных структур [4] на основе экспериментальных данных [5] получены оценки селективности рецептора инсулина в зрелых адипоцитах человека в присутствии высокоразбавленного водного раствора полипептида – величина селективности 1,8. Рассчитана свободная энергия комплексообразования рецептор инсулина – высокоразбавленный водный раствор: – 1,4 кДж/моль.

Таким образом, предложены физические и физико-химические методы выявления супрамолекулярных структур в водных растворах.

[1] В.И. Лобышев, Диэлектрические характеристики разбавленных растворов диклофенака, Тезисы докладов конференции Физика водных растворов, стр. 18-20, (2018).

- [2] С.М. Першин, Бимодальная концентрационная зависимость рассеяния Рэлея и смещения гравитационного центра ОН полосы КР в водном растворе фенозана калия. Модель гидратации, Тезисы докладов конференции Физика водных растворов, стр. 25-27, (2018).
- [3] N.V. Penkov, (2019). Peculiarities of the Perturbation of Water Structure by Ions with Various Hydration in Concentrated Solutions of CaCl₂, CsCl, KBr, and KI. *Physics of Wave Phenomena*, vol. 27(2), p. 128-134, (2019).
- [4] Дж.В. Сид и Дж.Л. Этвуд, Супрамолекулярная химия Т. 1, (ИКЦ «АКАДЕМКНИГА»), глава 1, (2007).
- [5] E.A. Gorbunov, J. Nicoll, E.V. Kachaeva, S.A. Tarasov and O.I. Epstein. Subetta increases phosphorylation of insulin receptor β -subunit alone and in the presence of insulin, Citation: *Nutrition & Diabetes*, vol. 5, p. 1-3, (2015).

Длительная эволюция физических характеристик разбавленных водных растворов

В.И. Лобышев

Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова
lobyshev@yandex.ru

Феномен микрогетерогенности в разбавленных водных растворах низкомолекулярных органических веществ, биополимеров, простых солей и даже сильных кислот уже невозможно подвергать сомнению [1-6]. Аналогичные свойства недавно обнаружены и в неводных органических растворителях [7]. Микрогетерогенность водных растворов спиртов и других органических веществ изучается, в основном, методом рассеяния света с 70-х годов. Возрастание интенсивности рассеяния в области средних концентраций объясняется флуктуациями концентрации, но острый пик рассеяния при меньших концентрациях до сих пор не имеет адекватного объяснения. Эти процессы, как и процессы мицеллообразования при растворении амфифильных соединений, наблюдаются при концентрациях растворяемых веществ более 10^{-4} М. При последовательном разбавлении водных растворов, сопровождающихся интенсивным встряхиванием, подобные процессы самоорганизации наблюдаются при значительно меньших концентрациях, и даже при таких степенях разбавления, когда понятие концентрации теряет смысл. Такие растворы далеки от равновесия и претерпевают длительную эволюцию [8-10]. Длительная эволюция растворов спиртов известна еще со времен Д.И. Менделеева.

Будут представлены длительные временные характеристики интенсивности люминесценции водных растворов после их приготовления, а также характеристики электропроводности последовательного ряда разбавлений диклофенака (ДФ) от времени хранения растворов в светонепроницаемых коробках в обычных комнатных условиях. Образец с $N=1$ соответствует концентрации ДФ 1 мг/мл или $3,7 \cdot 10^{-3}$ М. Каждый последующий образец разбавляется в 100 раз. На рис.1 вместо концентрационной зависимости используется термин паттерн, поскольку при числе сотенных разбавлений N более 11 понятие концентрации полностью теряет смысл, но немонотонная зависимость сохраняется [11].

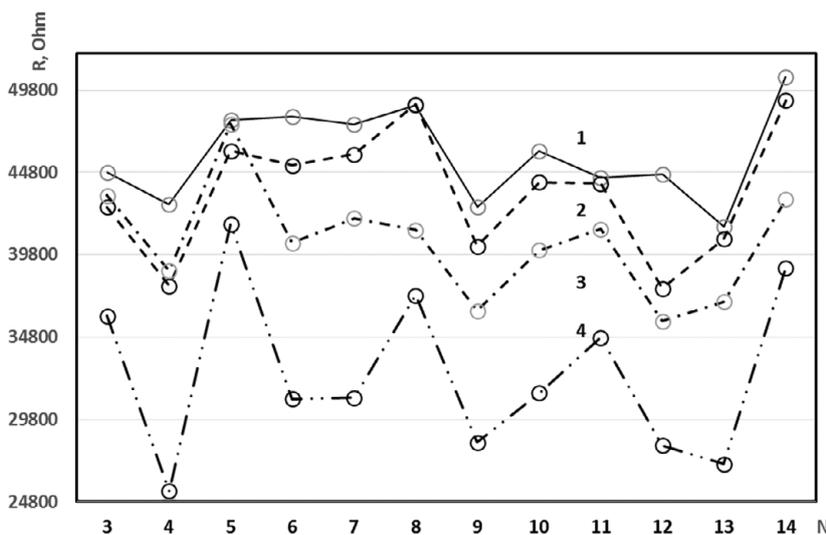


Рис.1. Эволюция паттернов сопротивления (Ом) для серии разбавлений раствора диклофенака. На оси абсцисс отложены номера последовательных сотенных разбавлений. Интервал времени между приготовлением образцов и измерениями: 1 – 1 день, 2 – 2 дня, 3 – 5 дней, 4 – 14 дней. Погрешность не превышает размера точки.

Как видно из рисунка, растворы эволюционируют длительное время, причем исходный паттерн сохраняется и даже становится более контрастным со временем, достигающим двух недель. Повторное измерение паттерна этих же растворов после двух месяцев хранения показало высокую корреляцию между «старыми» и «новыми» измерениями. Диэлектрическая проницаемость раствора при этом остается практически постоянной (с точностью 0,2%). Как и следовало ожидать, в области низких частот во всех растворах, включая растворы хлористого натрия, наблюдали гигантское увеличение диэлектрической проницаемости вследствие поляризации электродов, возрастающей с увеличением проводимости растворов. Это увеличение связано с диффузионными процессами в двойном электрическом слое на границе раствор-металл и не имеет отношения к объемным характеристикам раствора.

Поскольку, по сложившимся представлениям, исследуемые растворы не являются истинными, а содержат наночастицы, было интересно узнать, как будут изменяться характеристики раствора низкой степени разбавления при добавлении небольшого количества раствора высокой степени разбавления, т.е. будет ли проявляться эффект затравки. С этой целью к 20 мл раствора с $N=3$ добавляли 0,6 мл растворов более высоких степеней разбавления. Обнаружено, что характер зависимости электропроводности от времени зависит от исходного состояния добавляемой порции раствора.

Были также проведены исследования образцов высоких разведений с помощью интерференционного лазерного микроскопа Schwabe MIM-340. Непосредственно в растворе определить характеристики наночастиц не удалось из-за их малого оптического контраста. Высушенная на воздухе капля содержит заметное количество сухого остатка, характеристики которого зависят от степени разбавления.

- [1] В.И. Лобышев, Б.Д. Рыжиков, Р.Э. Шихлинская, Т.Н. Мазурова. Собственная люминесценция воды и сильно разбавленных растворов дипептидов // *Биофизика*, 39, 565-570, 1994.
- [2] V.I. Lobyshev, M.S. Tomkevich. Luminescence Study of Homeopathic Remedies // "Optical Diagnostics and Sensing of Biological Fluids and Glucose and Cholesterol Monitoring", A.V. Priezzev, G.L. Cote, editors, Proc. of SPIE, 4263, 59-64, 2001.
- [3] В.И. Лобышев, М.С. Томкевич, И.Ю. Петрушанко. Экспериментальное исследование потенцированных водных растворов // *Биофизика*, 50, 464-469, 2005.
- [4] И.С. Рыжкина, И.Л. Муртазина, Ю.В. Киселева, А.И. Коновалов. Свойства супрамолекулярных наноассоциатов, образующихся в водных растворах низких и сверхнизких концентраций биологически активных веществ // *Доклады АН*, 428, 487- 491, 2009.
- [5] G.V. Lagodzinskaya, T.V. Laptinskaya, A.I. Kazakov. Supramolecular structuring of aqueous solutions of strong acids: manifestation in light scattering, NMR, and oxidation kinetics. Does liquid have a drop-like nature? 2. Perchloric acid // *Russ. Chem. Bull.*, 67, 2212-2223, 2018.
- [6] Yongchao Yao, Chuangqi Li, Fangqin Liu, Pengxiang Zhao, Zhongwei Gu, Shiyong Zhang. Covalent capture of supramolecular species in an aqueous solutions of water miscible small organic molecules // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21, 10477-10487, 2019.
- [7] A.V. Orlova, T.V. Lapinskaya, I.O. Kononov. The first example of detection of mesoscale particles in solution of a low-molecular- mass compound in dichloromethane // *Russ. Chem. Bull.*, 68, 1462-1464, 2019.
- [8] В.И. Лобышев, Б.Д. Рыжиков, Р.Э. Шихлинская. Спонтанные и индуцированные внешними электромагнитными полями долговременные переходные процессы в разбавленных водных растворах глицилтриптофана и воде // *Биофизика* 43, 710-716, 1998.

- [9] V.I. Lobyshev. Long scale evolution of luminescent properties of water and glycytryptophan solutions, influence of UV irradiation. // "Optical Diagnostics of Biological Fluids IV", A.V.Priezzhev, Toshimitsu Asakura, editors, Proc. of SPIE, 3599, 52-57,1999.
- [10] I.A. Bulavin, V.Ya. Gotsul'skii, N.P. Malomuzh, V.E. Chechko. Relaxation and equilibrium properties of dilute aqueous solutions of alcohols // Russ. Chem. Bull. 65, 851-876,2016.
- [11] V.I. Lobyshev. Dielectric Characteristics of Highly Diluted Aqueous Diclofenac Solutions in the Frequency Range of 20Hz to 10MHz // Physics of Wave Phenomena, 27, 119–127, 2019.

Активация водного раствора сильного электролита с помощью низкотемпературной плазмы тлеющего разряда при атмосферном давлении

М. Ашуров¹, С. Белов², С. Гудков², Ю. Данилейко², А. Егоров²,
Л. Шилин²

1 – Государственное научно-производственное предприятие «Фонон»

2 – Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН

ser79841825@yandex.ru

Феномен влияния активированных водных растворов на пролиферативную активность клеточных структур растений и животных известен [1]. В основе механизма действия биологически активных растворов на репаративные и регенеративные процессы тканей живых организмов и растений лежит высвобождение ионов кальция из внутриклеточного депо, распространение волны повышенной концентрации ионов кальция в цитозоле клетки, запускающей кальций зависимые процессы. В зависимости от дозы воздействия развиваются вторичные эффекты, представляющие собой комплекс адапционных и компенсационных реакций, возникающих в биологических тканях [2]. К числу таких растворов относятся водные растворы сильных электролитов минеральных солей, активированных высокочастотной низкотемпературной плазмой (НП) тлеющего разряда в парах воды. Активация раствора происходит в результате горения плазмы в водном растворе сильного электролита слабой концентрации. Обычно для получения активированных водных растворов используют устройства, принцип работы которых основан на электрохимических методах. Активация с помощью НП принципиально отличается от традиционных, что позволяет получать растворы, существенно отличающихся по своим свойствам. В частности окислительно-восстановительный потенциал такого раствора может составлять величину от -1000 мВ до +1500 мВ на момент его приготовления. Кроме того, в процессе активации водного раствора НП образуется значительное количество пироксида [3], которым усиливается его биологическая активность. Препарату, получаемому с помощью НП высокочастотного электрического разряда тлеющего типа в парах воды, было присвоено торговое название «Плазмолит». Способ получения Плазмолита разработан в Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН [4].

Влияние Плазмолита на скорость роста и развития сельскохозяйственных растений.

До настоящего времени доказательных исследований по отслеживанию ответных реакций различных видов биологических объектов на воздействие Плазмолита практически не проводилось. Для оценки эффективности использования активированного плазмой водного раствора на процесс роста и развития сельскохозяйственных растений использовался водный раствор Плазмолита. С этой целью были проведены эксперименты по проращиванию семян бобовых культур. Обработка семян сои, высаженных в почво-грунт, осуществлялась поливом водным раствором Плазмолита с разной степенью разведения. Анализ показателей эффективности проводился на ранних стадиях развития растений.

Результаты воздействия водного раствора Плазмолита на сельскохозяйственные культуры.

Количественная оценка показателей эффективности действия Плазмолита на рост и развитие всходов сои проводилась путём анализа результата воздействия на ранних стадиях развития с помощью морфологических тестов. Учитывалось:

- а) количество проросших семян;
- б) вступление растений в очередную фазу развития по количеству растений с появившимся первым листом;
- в) развитие корневой системы;
- г) количество жизнеспособных растений к определенному времени эксперимента.

Результаты тестов, полученных на семенах сои сорта Севинч, высаженных в почво-грунт с поливом водным раствором Плазмолита с разной степенью разведения приведены на рисунке 1 и рисунке 2.



Рис.1. Развитие всходов сои после полива раствором Плазмолита с различной степенью разведения: 1 – контрольная группа растений, 2 – разведение 1/100, 3 – разведение 1/500, 4 – разведение 1/2000.

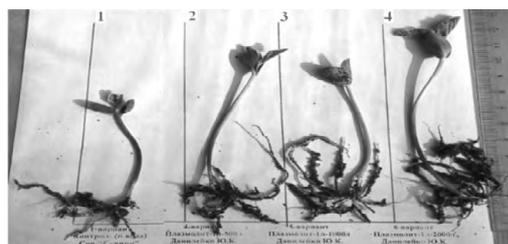


Рис.2. Развитие корневой системы сои после полива раствором Плазмолита с различной степенью разведения: 1 – контрольная группа растений, 2 – разведение 1/500, 3 – разведение 1/1000, 4 – разведение 1/2000.

Выводы.

1. Раствор Плазмолита можно отнести к категории регуляторов роста растений. Его применение в высоких концентрациях частично или полностью блокирует рост и развитие растений. Использование раствора в меньших концентрациях стимулирует их рост.

2. Активация роста растений при малых концентрациях раствора Плазмолита сохраняет свою активность в течение длительного времени, что обеспечивает его использование в качестве готового препарата, как на закрытом грунте, так и в полевых условиях.

Заключение.

Анализ результатов влияния активированных водных растворов на пролиферативную активность клеток и репаративные функции биотканей животного и растительного происхождения свидетельствуют о едином фундаментальном механизме этих процессов. Подтверждением является аналогия между результатами воздействия разных концентраций активированного раствора на растительные объекты и локальной обработкой раневых поверхностей для активации репаративных процессов. Отмеченные закономерности в биологии регенераторных функций растений и животных дают

основание полагать, что механизм воздействия обусловлен едиными действующими факторами.

- [1] Komissarov G 2003 Photosynthesis: physico-chemical approach M. URSS: 223.
- [2] Gudkov S Grinberg M Sukhov V and Vodeneev V 2019 Effect of ionizing radiation on physiological and molecular processes in plants J. Env. Radioact. 202 8–24, <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2019.02.001>
- [3] Shin R and Schachtman D 2004 Hydrogen peroxide mediates plant root cell response to nutrient deprivation: PNAS 101 (23) 8827-8832. (<https://doi.org/10.1073/pnas.0401707101>).
- [4] Belov S Danileiko Yu Nefedov S Osiko V Salyuk V and Sidorov Sidorov 2011 Specific Features of Generation of Low-Temperature Plasma in High-Frequency Plasma Electrosurgical Apparatuses: Biomedical Engineering 5 (2) 59–63.

Кинетика реакции комплексообразования 5,10,15,20-тетрафенилпорфиринов олова в буферных средах в присутствии аминокислот

Е.Ю. Кайгородова¹, Г.М. Мамардашвили¹, О.И. Койфман^{1,2}

1 – Институт химии растворов РАН

2 – Ивановский государственный химико-технологический университет
yiii42@bk.ru

Изучена кинетика реакции комплексообразования 5,10,15,20-тетраakis (4-сульфonato-фенил)порфирина с хлоридом олова (II) в боратно-ацетатном буфере (pH=6). Выбор буфера обусловлен нерастворимостью соли олова в боратном буфере с pH=7,4. А также, установлено влияние аминокислот на скорость реакции образования металлопорфирина.

Порфириновый лиганд с хлоридом кобальта взаимодействует по схеме:



Продуктом взаимодействия порфириновых лигандов с хлоридом Sn(II) являются порфирилаты Sn(II). Однако, Sn(II)P являются очень неустойчивыми соединениями и практически сразу же окисляются до Sn(IV)P(L₁)(L₂). Для замедления скорости окисления Sn(II)P, реакцию комплексообразования проводят или в инертной среде (в атмосфере аргона) или кипятят соответствующие порфириновые лиганды со свежеприготовленным безводным SnCl₂ в тетрагидрофуране в присутствии пиридина.

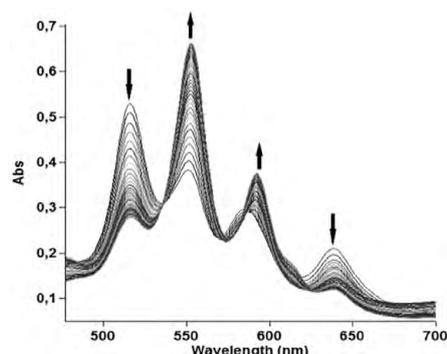


Рисунок 1. Изменение ЭСП при взаимодействии H₂TSPP с SnCl₂ в боратно-ацетатном буфере при 80°C. C_{SnCl₂} = 5*10⁻³ моль/л, C_{пор.} ≈ 10⁻⁴ моль/л

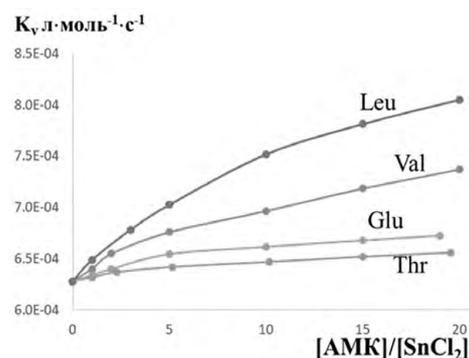
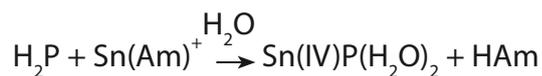


Рисунок 2. Зависимость скорости реакции (34) (k_v, л·моль⁻¹·с⁻¹) от концентрации добавок аминокислот (валина, лейцина, глицина и треонина) (80°C, боратно-ацетатный буфер)

Добавки аминокислот ускоряют реакцию образования порфиринов Sn (рис. 2) за счет большей реакционной способности монолигандных частиц M(AM)⁺, которые образуют аминокислоты с катионами металлов, в реакции комплексообразования с порфириновыми лигандами. Взаимодействие порфиринового лиганда с монолигандной частицей описано схемой:



В докладе предложены механизмы образования порфиринов олова и каталитического действия аминокислот на реакцию комплексообразования.

Установлено, что продуктом взаимодействия 5,10,15,20-тетракис (4-сульфонатофенил) порфирина с хлоридом олова (II) является 5,10,15,20-тетракис (4-сульфонатофенил) порфиринат олова(IV). Скорость образования металлопорфирина можно увеличить путем введения в реакцию смесь добавок аминокислот. Наибольшим каталитическим действием, из рассмотренных нами аминокислот, обладает алифатическая аминокислота – лейцин.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-03-00048-а).

Особенности кинетики реакции образования гидрофильных тетрафенилпорфиринов кобальта

Е.Ю. Кайгородова¹, Г.М. Мамардашвили¹, Н.Ж. Мамардашвили¹,
О.И. Койфман^{1,2}

1 – Институт химии растворов РАН

2 – Ивановский государственный химико-технологический университет
yiii42@bk.ru

Спектрофотометрическим методом была изучена реакция комплексообразования 5,10,15,20-тетракис (4-сульфатофенил)порфина с хлоридом кобальта (II) в фосфатном буфере (рН=7,4) и ДМФА в атмосфере воздуха и в атмосфере аргона.

Первоначальным продуктом взаимодействия любого порфиринового лиганда с солями Co(II) (CoCl₂) является порфиринат Co(II) (Co(II)P) (реакция 1). Однако, в зависимости от природы порфиринового макроцикла, растворителя, различных добавок, порфиринат Co(II) может быть устойчивым соединением и не подвергаться каким-либо дальнейшим изменениям, а может окисляться до Co(III)P(Cl) (реакция 2).

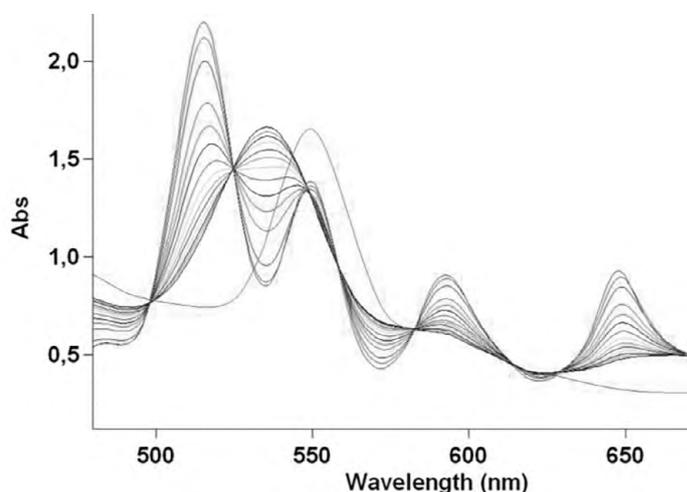
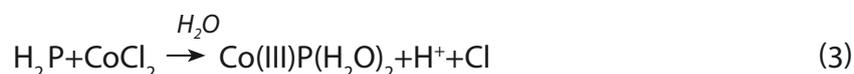


Рис. 1. Изменение ЭСП при взаимодействии H₂P с CoCl₂ в ДМФА при кипении (1 – ЭСП H₂P; 2 – ЭСП Co(II)P (через 15 мин), 3 – ЭСП Co(III)P(Cl) (через 2 часа).

При взаимодействии H₂P с CoCl₂ в протондонорном ДМФА насыщенном воздухом идут обе реакции (1 и 2). В результате, при проведении кинетического эксперимента при температуре кипения ДМФА Co(II)P может быть получен и выделен в качестве самостоятельно продукта (рис. 1). При изучении процессов взаимодействия H₂P с CoCl₂ при более низких температурах выделить Co(II)P в качестве промежуточного продукта не представляется возможным – Co(II)P уже входе реакции (1) окисляется по реакции (2). Однако, если

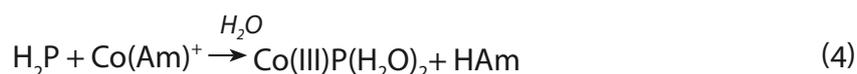
проводить кинетические исследования в ДМФА, насыщенном аргоном, подобного окисления можно избежать.

В водных средах при взаимодействии H_2P с $CoCl_2$ процесс окисления $Co(II)P$ до $Co(III)P^+$ происходит ещё быстрее, чем в ДМФА, практически мгновенно. Основным состоянием исследованного порфирина кобальта в воде является шестикоординированное – в виде биаквакомплекса $Co(III)P(H_2O)_2$. Реакция комплексообразования H_2P с $CoCl_2$ в водных средах идёт в одну стадию с одним конечным продуктом:



Скоростями реакции (1) в органических растворителях и реакции (3) в водных средах можно управлять за счёт введения в реакцию смесь различных добавок – аминокислот, белков или поверхностно-активных веществ.

Наилучшими катализаторами реакции (1) являются аминокислоты. Ускорение реакции образования металлопорфиринов добавками аминокислот связано с тем, что монолигандные частицы $M(Am)^+$, которые образуют аминокислоты с катионами металлов, в реакции комплексообразования с порфириновыми лигандами являются более реакционноспособными, чем катионы M^{2+} (реакция 4).



Скорость реакции образования металлопорфирина прямо пропорциональна концентрации полилигандных частиц, присутствующих в реакционной смеси (рис. 2).

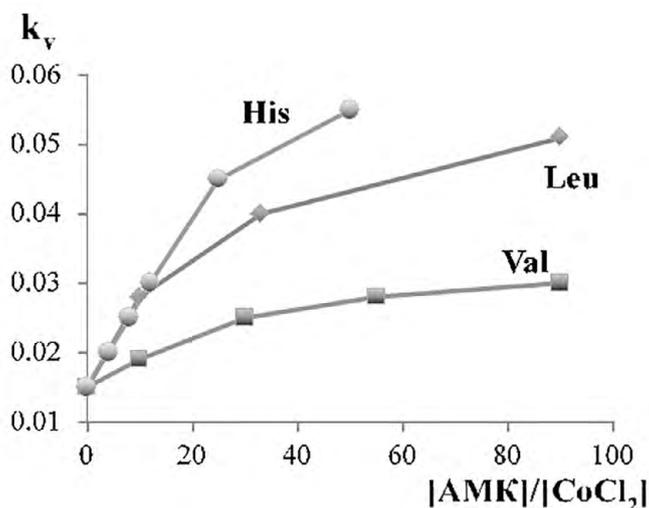


Рис. 2. Зависимость скорости реакции (k_v , л · моль⁻¹ · с⁻¹) от концентрации добавок аминокислот (валина, лейцина и гистидина) (25°C, фосфатный буфер).

Отличительной особенностью процесса взаимодействия порфириновых молекул с солями $Co(II)$ является то, что образующийся в ходе реакции комплексообразования порфиринат $Co(II)$ может окисляться до порфирина $Co(III)$. Скорость окисления порфирина $Co(II)$ до порфирина $Co(III)$ зависит от многих факторов – от структуры порфириновой молекулы, от протондонорных свойств среды, от насыщенности растворителя кислоро-

дом, от температуры. Отмечено, что в случае тетра (4-сульфонатофенил) порфирина в неводной среде (ДМФА) можно подобрать условия (температура, инертность среды), при которых процессы образования порфирина Co(II) и его окисление можно разделить и исследовать их по отдельности.

Обнаружено, что единственным продуктом взаимодействия порфиринового лиганда с солями Co(II) в буферных средах, который можно зафиксировать спектрально, является порфиринат Co(III) .

В докладе предложены механизмы образования порфиринатов олова и каталитического действия аминокислот на реакцию комплексообразования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №19-73-20079).

Конкуренция между молекулами метанола и воды при образовании и сольватации ионов в системе $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$

В.Д. Майоров¹, Г.И. Волошенко¹, И.С. Кислина¹, Е.Г. Тараканова²

1 – Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН

2 – Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
proton@chph.ras.ru

Методами ИК спектроскопии МНПВО и теории функционала плотности (B3LYP/6-31++G(d,p)) исследована конкуренция между молекулами метанола и воды при образовании ионов с сильными квазисимметричными Н-связями $(\text{CH}_3(\text{H})\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}(\text{H})\text{CH}_3)^+$, $(\text{CH}_3(\text{H})\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OH}_2)^+$, $(\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OH}_2)^+$ их последующей сольватации в водно-метанольных растворах HCl. Определено строение присутствующих в растворах сольватных комплексов и установлены закономерности их образования. Показано, что основным фактором, определяющим структуру растворов $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$, в частности, состав присутствующих в них дисольватов протона, является энергия существующей в этих растворах системы водородных связей, приходящихся на одну диссоциированную молекулу HCl. Так, при добавлении воды к раствору HCl в метаноле молекулы H_2O замещают молекулы метанола в составе ионов $(\text{CH}_3(\text{H})\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}(\text{H})\text{CH}_3)^+$ с образованием смешанных дисольватов. Напротив, при добавлении метанола к водному раствору HCl ионы $(\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OH}_2)^+$ сохраняются, а молекулы CH_3OH участвуют в их сольватации. При соизмеримых концентрациях метанола и воды в растворах одновременно присутствуют ионы $(\text{CH}_3(\text{H})\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OH}_2)^+$ и $(\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OH}_2)^+$. Соотношение концентраций этих ионов зависит от содержания HCl в системе.

Исследования межмолекулярных колебаний в водных растворах высоких разбавлений с помощью спектров низкочастотного комбинационного рассеяния

А.В. Крайский¹, Н.Н. Мельник¹, А.А. Крайский²

1 – Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН

2 – Независимый исследователь

kraiskiav@lebedev.ru

Исследованы спектры низкочастотного комбинационного рассеяния образцов воды и сверхслабых водных растворов белка и органической соли по предложенной нами методике [1-3]. Целью исследования являлось определение возможности обнаружения различия свойств образцов, используя данную методику.

Образцы для исследования. Образец 1 – «растворы» антител к интерферону-гамма (АТ к ИФНг) в сверхнизкой концентрации (теоретическая концентрация – $2,5 \cdot 10^{-23}$ мг/мл), при получении их исходная субстанция – аффинно очищенные кроличьи поликлональные антитела к гамма-интерферону человека (AB Biotechnology Limited, Великобритания). Образец 2 – растворы диклофенака натрия в сверхнизкой концентрации ($1 \cdot 10^{-21}$ мг/мл), исходная субстанция – соль диклофенака натрия (Sigma-Aldrich). Концентрация снижалась последовательным разбавлением с интенсивным перемешиванием на каждом шаге, всего 12 шагов. Растворитель – очищенная вода, производимая Milli-Q Integral 5 (Merck Millipore). Контроль – образец 3 – аналогичным способом приготовленный раствор, где вместо исходной субстанции для разведения использована вода Milli-Q и образец 4 – вода Milli-Q, используемая в качестве растворителя. Все исследуемые образцы были приготовлены в чистом помещении класса ISO8, расфасованы и укупорены в спектрофлуориметрические кюветы (111-QS, Helma) в зашифрованном виде (ООО «НПФ «Материал Медика Холдинг»), в ходе работ кюветы не открывались.

В работе исследованы все 4 типа образцов. На предварительном этапе исследованы 3 кюветы с образцами (номера 1, 3, 4). В один день записывали по одному спектру каждого образца. В течении 3-х недель для каждого образца получено 5 спектров. В спектре наблюдаются 2 колебательные полосы, описываемые лоренцианами (максимумы около 50 см^{-1} (НЧ) и 180 см^{-1} (ВЧ)). Спектры хорошо аппроксимируются модифицированной нами функцией [1]. В работе представлены первые результаты для 4-х спектральных параметров: частоты максимума и его ширины каждого из двух лоренцианов в координатах квадрат ширины – квадрат частоты максимума (спектральные координаты) [2]. Для ВЧ колебания исходной воды 4 точки из 5 легли на прямую зависимость со стандартным отклонением 0.007 см^{-1} . Для них была приготавливался новый образец для каждого измерения. В один день записаны по одному спектру всех 4х образцов. Для НЧ колебания воды и для обеих полос в других образцах такого поведения точек не наблюдалось. На основном этапе условия были изменены: приготавливался новый образец для каждого измерения. В один день записывались по одному спектру всех 4х образцов. В спектральных координатах сопоставлены распределения спектральных параметров, которые характеризуется своим эллипсом рассеяния [3]. Для НЧ колебания эллипсы всех 4 образцов заметно различаются расположением и размерами, причем обработанные образцы (1-3) отличаются от исходной воды и эллипс для образца 1 на основе антител заметно отличается от всех

остальных. Для ВЧ колебания эллипс образца 1 отличается значительно от остальных эллипсов, которые между собой различаются незначительно.

- [1] А.В.Крайский, Н.Н.Мельник, Низкочастотные спектры комбинационного рассеяния света в воде и слабых водных растворах. Пространственная неоднородность в растворе перекиси водорода, *Биофизика*, 57, (6), с. 965-972 (2012).
- [2] А.В. Крайский, Н.Н. Мельник. Определение собственных частот и однородных ширин линий межмолекулярных колебаний в воде и в водных растворах перекиси водорода с помощью КРС, *Оптика и спектроскопия*, 124, (5), с. 628-634 (2018).
- [3] А.В.Крайский, Н.Н.Мельник, А.А.Крайский. Особенности распределения спектральных параметров межмолекулярных колебаний в воде, полученных с помощью КРС. *Оптика и спектроскопия* (отправлено в печать).

Свойства электромагнитных полей биологических и водных сред

С.В. Савельев, Л.А. Морозова

Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники
им. В.А. Котельникова РАН
mila-morozova.ludmila@yandex.ru

Предложен метод исследования статистических свойств электромагнитного излучения биологических сред и растворов веществ, которыми являются характеристики люминесцентного и спонтанного ЭМИ, такие как Фурье-спектры и фазовые портреты, а так же параметры вынужденного ЭМИ, или радиоотклика.

Введение

Информационно-волновым свойствам водной среды в научной литературе уделяется особое внимание, см., например, статью [1] и приведённые в ней ссылки. Такое название своих электромагнитных свойств вода получила преимущественно из-за амплитудно-частотной зависимости общей картины экспериментальных результатов, полученных при исследованиях водных растворов, живых организмов, то есть всего множества наблюдаемых в присутствии воды электромагнитных явлений [2]. В ФИРЭ им В.А. Котельникова РАН построена качественная теория воздействия электромагнитного излучения (ЭМИ) коротковолнового спектра частот, начиная с СВЧ диапазона, миллиметров (ММ) и выше, дающая объяснение, каким образом ЭМИ указанных диапазонов, затухающее в водной среде на расстоянии меньше 1 мм, например, в ММ диапазоне длин волн, проникает вглубь живых и водных сред. Теория базируется на генерации вынужденного излучения воды, или радиоотклика, на внешнее электромагнитное воздействие [3]. В дальнейшем эта плодотворная идея была развита авторами настоящей работы, и экспериментально было показано, что спектр радиоотклика может занимать сверхширокий диапазон радиочастот от самых низких, декаметровых волн, вплоть до как минимум терагерцовых волн [4, 5]. Такой подход позволил дать теоретическое объяснение равнозначного по порядку величины действия, силе и физической природе ЭМИ практически любого частотного диапазона длин волн на биологические и водосодержащие объекты. В дополнение к теории радиоотклика, для однозначного ответа на поставленный вопрос авторами статьи предложен метод исследования статистических характеристик ЭМИ живых организмов и растворов исследуемых веществ, которыми являются характеристики люминесцентного и спонтанного ЭМИ. Наиболее значимыми из них являются изменение радиояркостных свойств ЭМИ в реальном времени, Фурье-спектры и фазовые портреты, вид которых сможет определить состояния живых организмов и составы водных растворов.

Основная часть

Цель настоящей работы – дать описание метода определения физических свойств ЭМИ водосодержащих сред и растворов веществ путем определения количественных и статистических параметров их вынужденных, спонтанных и люминесцентных ЭМИ.

В работе [5] впервые экспериментально показана возможность генерации вынужденного ЭМИ, или радиоотклика на внешнее ЭМИ на частотах выше, чем частота внешнего возбуждающего поля. В экспериментах было установлено, что параметры радиоотклика живых организмов отличаются от параметров радиоотклика водосодержащих сред.

Кроме того, было замечено, что параметры радиоотклика различаются при небольшом изменении физических, химических или иных параметров исследуемых сред, например [6, 7]. В многочисленных экспериментах отмечается, что радиоотклик есть неотъемлемая часть реакции водной среды живых организмов или водных растворов веществ на действие ЭМИ. Несмотря на сверхмалую амплитуду радиоотклика, которая обычно в среднем превышает люминесцентное или спонтанное ЭМИ исследуемого живого или водосодержащего объекта не более чем на 10 дБ, экспериментально существует возможность установить основные параметры радиоотклика. Впервые в работе [3] было показано, что радиоотклик водных объектов есть значимая характеристика исследуемой водной субстанции. Однако, как показывают эксперименты, радиоотклик возможно фиксировать только с помощью сверхвысокочувствительных радиоприемников – радиометров. Радиометры имеют флукуационную чувствительность принимаемого сигнала не более 0,15К при минимальном значении измеряемой мощности $P_{\text{мин}} = 4 \cdot 10^{-16}$ Вт. Исследования показывают, что даже при таком низком уровне мощности измеряемого вынужденного ЭМИ есть возможность определить различия параметров радиоотклика в зависимости от исследуемой в эксперименте субстанции.

Набор значений величин ЭМИ сможет в некоторой мере являться достаточным условием для определения таких физических параметров исследуемых растворов, как вид химического соединения базового вещества и его концентрация. ЭМИ живых организмов и растворов веществ в свободном состоянии являет собой электромагнитное люминесцентное или спонтанное излучение водных свободных или связанных осцилляторов со случайной временной радиояркой характеристикой, в общем случае хаотически меняющейся во времени. При внешнем воздействии ЭМИ, благодаря поляризации молекулы воды и механизму генерации радиоотклика на внешнее ЭМИ, возможно частичное упорядочивание молекул воды, которое может сказываться и после воздействия внешних электромагнитных полей. Эффект генерации радиоотклика и остаточные явления групповой переориентации молекул воды изменяют люминесцентное и спонтанное ЭМИ живых систем и водных структур, чьи параметры могут быть идентифицированы с помощью прецизионных измерений. Эксперименты по исследованию физических свойств люминесцентных и спонтанных ЭМИ живых организмов и водосодержащих сред указывают на взаимно-однозначное соответствие параметров ЭМИ и их физических, химических и медико-биологических параметров, таких как температура, наличие или отсутствие патологий, вид и концентрация химических соединений базовых веществ. Любое изменение в макромолекуле воды проявляется в изменении статистических свойств люминесцентного, спонтанного или вынужденного ЭМИ исследуемого объекта, которое на первый взгляд является просто белым шумом. Однако статистические характеристики, которыми являются Фурье-спектр радиояркой характеристики ЭМИ и сопутствующие Фурье-спектру математические объекты, такие как фазовые портреты во множестве параметрических пространств системы, полученные с помощью высокочувствительных радиометров, могут с высокой степенью вероятности указать характер воздействия ЭМИ, химический состав исследуемых водосодержащих сред [3], наличие нестандартных или патологических изменений жизнедеятельности исследуемых объектов [6, 7].

Для измерения характеристик люминесцентного и спонтанного ЭМИ использовался высокочувствительный радиометр, принимающий сигнал ЭМИ на длине волны 4,9 мм. Радиометр имел следующие технические параметры: рабочая частота $F = 61,2$ ГГц, точность установки и поддержания частоты гетеродина 200 МГц; входная полоса рабочих частот 200 МГц; флукуационная чувствительность приемника не более 0,15К, при постоянной

времени 1 сек. Минимальное значение мощности, измеряемой радиометром: $P_{\text{мин}} = kT \cdot \Delta\nu = 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 0,15 \cdot 200 \cdot 10^6 (\text{Вт}) \approx 4,14 \cdot 10^{-16} \text{Вт}$. Приемная антенна радиометра представляла собой рупор с переходом на волновод сечением 3,6x1,8 мм с фланцем прямоугольного сечения.

В качестве предмета исследования была взята деионизированная дистиллированная вода с электропроводностью не менее 0,8 мкСм/см. Экспериментально, с помощью радиометра, измерялись радиояркие характеристики исследуемых образцов воды. Радиояркие характеристики измерялись во времени, время экспозиции одного измерения составляло 1 час.

Для проведения измерений первоначально исследуемые образцы воды помещались в чашки Петри, которые ставились на приемный рупор принимающей антенны радиометра, осуществлявшего фиксацию люминесцентного излучения ЭМИ образца. Затем образец облучался ЭМИ с интегральной мощностью 10 мВт на частоте 42,25 ГГц в течении 1 часа. После облучения фиксировалось спонтанное излучение образца. Время регистрации сигнала во всех экспериментах составлял 1 час. Сигнал с радиометра подавался на компьютер, который производил запоминание и обработку получаемой информации.

Экспериментально показана значимость эффекта изменения параметров вынужденного ЭМИ, или радиоотклика, при действии ЭМИ на водные растворы веществ и биологические среды. Установлены основополагающие параметры радиоотклика, отвечающие физическим, химическим и медико-биологическим свойствам исследуемых биологических субстанций и водных сред. Сделан вывод о том, что набор значений установленных параметров радиоотклика всего многообразия частотных диапазонов сможет служить отправной точкой для определения биологических свойств живых организмов и химических составов водосодержащих субстанций.

Выводы

Установлены параметры вынужденного излучения, или радиоотклика биологических и водных сред определяющие физические свойства исследуемого объекта. Показано взаимно-однозначное соответствие фиксируемых ЭМИ и свойств водных и биологических сред.

Предложен метод определения свойств водных и биологических сред путем фиксации статистических параметров их люминесцентного и спонтанного ЭМИ. Экспериментально показано изменение Фурье-спектров и фазовых портретов в пространстве определяющих параметров временной реализации радиояркой характеристики после воздействия на образец ЭМИ. Установлено минимально значимое время экспозиции радиоприема спонтанного ЭМИ для получения достоверных и повторяющихся экспериментальных данных, равное одному часу.

Работа выполнена в соответствии с госзаданием.

- [1] Петросян В.И., Бриль Г.Е. Радиоволновые экологические факторы. // «Биомедицинская радиоэлектроника». 2018. № 4. С. 21 – 26.
- [2] Синицын Н.И., Петросян В.И., Ёлкин В.А., Девятков Н.Д., Гуляев Ю.В., Бецкий О.В. Особая роль системы «миллиметровая волна – водная среда» в природе. // «Биомедицинская радиоэлектроника». 1999. № 1. С. 3 – 21.
- [3] Савельев С.В., Бецкий О.В., Морозова Л.А. Основные положения теории действия миллиметровых волн на водосодержащие и живые биологические объекты. // «Журнал радиоэлектроники». Раздел «Биомедицинская радиоэлектроника». 2012. № 11.

- [4] Морозова Л.А., Савельев С.В., Савченко Е.В., Смирнов В.Ф. Генерация радиоотклика на внешнее электромагнитное излучение в водных и биологических средах. // «Биомедицинская радиоэлектроника». 2017. № 12. С. 46 – 49.
- [5] Авшалумов А.Ш., Балтаева Р.У., Филаретов Г.Ф. Функциональная неинвазивная диагностика органов и систем человека. // М.: ООО «Издательство «Медицинское информационное агентство». 2015. 264 С. Московский институт кибернетической медицины.
- [6] Савельев С.В., Бецкий О.В., Морозова Л.А., Васильев В.С. Свойства миллиметрового излучения организма человека при нормальном и патологическом состояниях. // «Биомедицинская радиоэлектроника». 2018. № 4. С. 27 – 32.

Слабые водные растворы активных веществ: реакционно-диффузионная модель Фишера-Колмогорова-Петровского-Пискунова

А.В. Шаповалов

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Томский государственный педагогический университет
shpv@phys.tsu.ru

Нелинейные системы, в которых сложный характер взаимодействия между элементами способен генерировать наблюдаемый отклик на малые внешние возмущения, могут представлять интерес для исследования свойств слабых и сверхслабых растворов активного вещества. Например, описано модифицирующее влияние сверхслабых водных растворов веществ (высоких и сверхвысоких разведений) на исходное (концентрированное) вещество [1]. Подобные влияния присущи биосистемам, в которых имеются различные уровни взаимодействий (молекулярный, клеточный, популяционный), обуславливающие сложность динамического поведения системы под влиянием внешних возмущений, в роли которых могут выступать слабые и сверхслабые водные растворы активного вещества. При возмущающих воздействиях на биосистему, в силу ее нелинейности, возможным механизмом отклика системы может служить формирование когерентных пространственно-временных неоднородных структур (паттернов), а также определенные виды динамических режимов эволюции системы. Особенности формирования паттернов в нелинейных системах, в частности, в биосистемах реакционно-диффузионного типа могут содержать информацию о проявлении эффектов слабо концентрированных растворов активного вещества. В данной работе в этом контексте рассматривается популяционная двухкомпонентная нелокальная реакционно-диффузионная модель типа Фишера-Колмогорова-Петровского-Пискунова (Фишера-КПП) [2]. Система модельных уравнений самосогласована и состоит из двух уравнений. Первое уравнение описывает эволюцию популяционной концентрации и представляет собой обобщение классического уравнения Фишера-КПП на случай нелокальных конкурентных потерь, обусловленных эффектами дальнего действия в популяции. В этом уравнении также учитывается воздействие активного вещества на популяцию. Второе уравнение описывает диффузию концентрации активного вещества с учетом воздействия популяции на вещество.

С помощью компьютерного моделирования определены области значений параметров модели, при которых рассматриваемая двухкомпонентная система уравнений может описывать формирование паттернов, исследованы особенности формирования пространственных структур с учетом влияния слабо концентрированного раствора активного вещества.

Для (1+1)-мерного случая рассматриваемой двухкомпонентной системы уравнений разработан двухпараметрический метод построения приближенных решений в аналитической форме.

Для построения приближенного решения к системе применена теория возмущений первого порядка по малому параметру взаимодействия популяции и активного вещества, которая приводит к более простым уравнениям для главного члена и первой поправки ряда теории возмущений, полученным из исходной системы модельных уравнений. Ключевым моментом в решении полученных уравнений теории возмущений является

решение обобщенного нелокального уравнения Фишера-КПП. Для решения последнего применена теория квазиклассического приближения ВКБ-Маслова в предположении о малости диффузионного параметра [3]. С помощью решения уравнения Фишера-КПП известными методами строятся решения остальных уравнений теории возмущений. Оба приближения согласуются с реальными условиями динамики микробиологических и клеточных популяций и с предположением о слабоконцентрированных растворах активного вещества. Рассмотрены примеры построения приближенных решений модельных уравнений в явной аналитической форме.

Построенная модель динамики микробиологической популяции, взаимодействующей с активным веществом, и развитые методы анализа модельных уравнений создают теоретические предпосылки для возможных исследований в области действия слабых и сверхслабых водных растворов.

- [1] Epstein, O. (2018). The spatial homeostasis hypothesis. *Symmetry*, 10(4),103.
- [2] Shapovalov, A. V., & Obukhov, V. V. (2018). Influence of the Environment on Pattern Formation in the One-Dimensional Nonlocal Fisher–Kolmogorov–Petrovskii–Piskunov Model. *Russian Physics Journal*, 61(6),1093.
- [3] Shapovalov, A. V., & Trifonov, A. Y. (2019). Approximate Solutions and Symmetry of a Two-Component Nonlocal Reaction- Diffusion Population Model of the Fisher–KPP Type. *Symmetry*, 11(3),366.

Формирование кластерных структур в приповерхностных слоях воды

В.И. Шостка, Н.В. Шостка, В.В. Вершицкий

Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского
vshostka@yandex.ru

Аннотация. В работе применены оптические методы исследования трансформаций, происходящих в структуре приповерхностных слоев воды, т.к. она представляет собой неупорядоченную жидкость, водородные связи в которой являются короткоживущими. Исследованы кластерные структуры, образующиеся в воде, и предложен возможный механизм их формирования.

Ключевые слова: кластеры, кластерная структура воды, ассоциаты.

Благодаря межмолекулярным водородным связям, вода имеет ассоциативную структуру, состоящую из огромного количества метастабильных состояний. Структура воды определяется наличием водородных связей и образованием гидратированных ионов. Отдельные молекулы, соединенные водородными связями, объединяются в ассоциаты или кластеры, размеры которых зависят от разных условий, прежде всего, от температуры [1]. Считается, что время существования устойчивых нанокластеров в объемной фазе воды не превышает 0,01 наносекунды [2]. Попадая из объемной фазы в приповерхностный слой, короткоживущие кластеры стабилизируются в ней, и время их жизни существенно возрастает. Стабилизация кластеров в приповерхностном слое воды может быть связана с высокой структурной упорядоченностью слоя. По мере удаления от поверхности раздела вглубь жидкости степень упорядоченности понижается и, наоборот, на некотором расстоянии от поверхности упорядоченность соответствует состоянию жидкости в объемной фазе [3].

Целью данной работы является применение оптических методов исследования изменений структуры воды, как неупорядоченной жидкости, которая несмотря на то, что водородные связи в ней являются коротко живущими, способна к самоорганизации вследствие образования новых водородных связей и кооперативных эффектов.

Одним из важных свойств поверхностного слоя воды является изменение коэффициентов прохождения и преломления лазерного излучения, благодаря которым появляется возможность «видеть» кластеры, определять их размеры и количество [2]. Вода и водные растворы имеют высокую чувствительность к внешним воздействиям, особенно влияют температурные факторы. Поэтому для их адекватного изучения необходимы неразрушающие методы исследования.

В работе применен метод лазерной интерферометрии, особенность которого заключалась в использовании амплитудно-фазовой модуляции расширенного лазерного пучка при прохождении через слой капли воды, позволяющий рассматривать процессы формирования и изменения кластерной структуры в приповерхностном слое воды [4,5]. В результате проделанной работы впервые при комнатной температуре были зафиксированы устойчивые кластерные структуры и ассоциаты в приповерхностном слое воды, а также предложены возможные механизмы их образования [5,6], некоторые из которых приведены на рис.1-3:

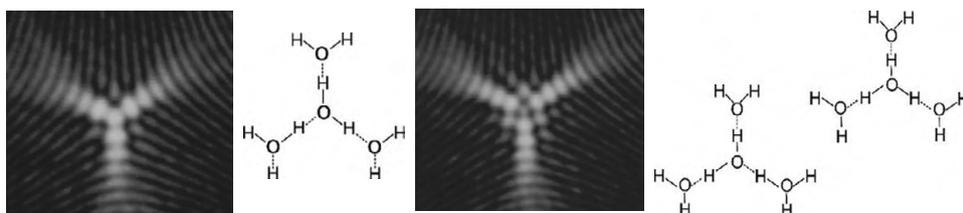


Рис. 1. Структура и возможные модели ассоциатов (кластеров), формирующихся в приповерхностном слое дважды очищенной воды $H_{11}O_5$ (а) и $H_{21}O_{10}$ (б).

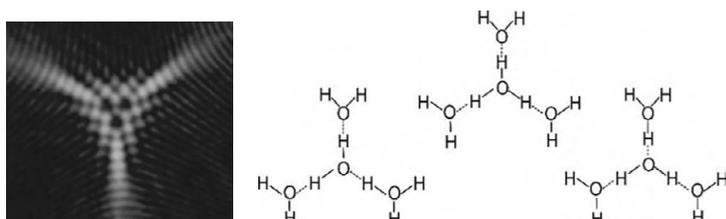


Рис. 2. Структура ассоциатов (кластеров) в приповерхностном слое дважды очищенной воды $H_{29}O_{14}$

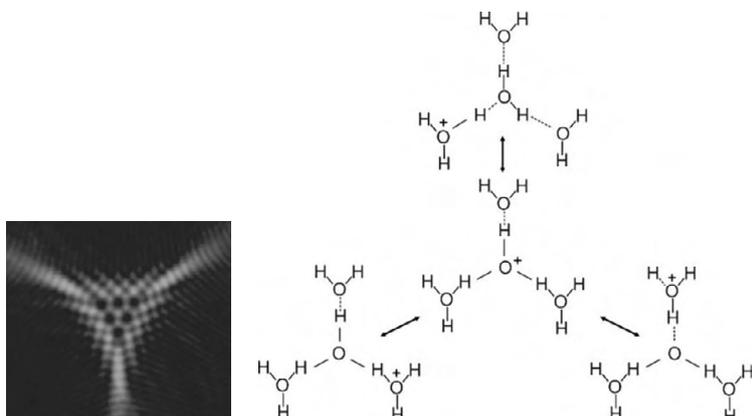


Рис. 3. Структура и крокетный механизм формирования ассоциатов (кластеров) в приповерхностном слое воды.

Полученные структуры кластеров дважды очищенной воды достаточно убедительно свидетельствуют в пользу того, что в приповерхностном слое жидкой воды присутствуют весьма устойчивые кластерные состояния. Подтверждено и наглядно показано, что вода обладает уникальными свойствами, которые связаны с наличием порядка в ее разнообразных кластерных состояниях. Кластеры в зависимости от содержания молекул образуют ассоциаты различной формы.

- [1] В.И. Ролдугин, Фрактальные структуры в дисперсных системах, Успехи химии, т. 72, № 10, с.931-959,(2003).
- [2] А.К. Запольский, Е.Д. Першина, А.И. Герасимчук, К.А. Каздобин, Современные представления о структуре и электропроводности воды, Науково - технічні вісті, № 3(13), с.24-40,(2013).
- [3] С.В. Зенин, Гидрофобная модель структуры ассоциатов молекул воды // Журнал физ. химии. т. 68, с.634-641,(1994).

- [4] В.И. Шостка, Н.В. Шостка, И.Л. Доненко, Формирование кластерных структур в воде, сборник: Взгляд молодых на проблемы региональной экономики, Материалы Всероссийского открытого конкурса студентов вузов и молодых исследователей, с. 41-44, (2017).
- [5] В.И. Шостка, Н.В. Шостка, И.Л. Доненко, Визуализация кластерной структуры воды с помощью лазерного излучения, Вестник Физико-технического института Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского, т.1, №3, с.44-52,(2017).
- [6] В.И.Шостка, Н.В.Шостка,В.В.Вершицкий, Визуализация кластерной структуры воды в при поверхностном слое при возбуждении лазерным излучением, Мат. межд. конф. "Digital Singular Optics: Applications and Fundamentals" (DSOAF'2018), с.50-51,(2018).

Особенности физико-химических свойств растворов гидратированного фуллерена C_{60} в широком диапазоне разведений

О. Яблонская¹, Е. Буравлева², К. Новиков², В. Воейков², А. Трофимов¹

1 – Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

2 – Биологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

olga.yablonsky@gmail.com

Гидратированный фуллерен C_{60} (HyFnC60) представляет собой супрамолекулярный объект, в котором молекула фуллерена заключена в многослойную оболочку из молекул воды [1]. Водные растворы HyFnC60 обладают широким спектром биологической активности [2]. Учитывая, что фуллерен C_{60} химически довольно инертен, можно предположить, что биологическая активность HyFnC60 обусловлена особыми физико-химическими свойствами водной оболочки, образованной вокруг фуллерена C_{60} , которая может оказывать влияние на физико-химические свойства водной системы, содержащей молекулы HyFnC60. В частности, благодаря своей идеальной симметрии C_{60} может выступать в роли уникального организатора воды. Высокой биологической активностью могут обладать и водные системы, представляющие собой сверхвысокие разведения растворов HyFnC60 [3]. Это указывает что физико-химические свойства таких водных систем могут быть весьма нетривиальными.

В настоящей работе представлены результаты исследований некоторых свойств водных систем, полученных путем последовательных 100-кратных разбавлений деионизированной водой миллиQ растворов HyFnC60 (10^{-7} М), их с интенсивным перемешиванием на каждом этапе до расчетной концентрации HyFnC60 10^{-31} М. Для контролей использовали серию аналогично полученных разведений воды миллиQ: исходную воду «разводили» той же водой в 100 раз и интенсивно встряхивали. Первое потенцированное разведение HyFnC60 соответствовало его концентрации 10^{-9} М; аналогичный образец воды условно назвали «потенцией» 10^{-9} . Это и все последующие потенцированные разведения HyFnC60 сравнивали с соответствующими разведениями («потенциями») воды милли Q.

Один из подходов заключался в титровании полученных разведений NaOH или HCl и сопоставлении параметров кривых титрования. Обнаружено, что разведения HyFnC60 и «потенции» воды, обладают нетривиальными буферными свойствами. Так, при титровании разведений HyFnC60 и «потенций» воды NaOH буферные емкости, усредненные по всем разведениям HyFnC60 и по всем «потенциям» воды не отличалась. Однако значения pH различных разведений HyFnC60, особенно в диапазоне концентраций от 10^{-17} М и ниже сильно варьировали, тогда как значения pH соответствующих «потенций» воды в этом диапазоне отличались значительно меньше (Рис. 1). Т.е. значения буферной емкости, выявляемые при защелачивании различных разведений HyFnC60, существенно отличаются друг от друга, тогда как таких различий между разными «потенциями» воды особенно в области ниже 10^{-17} не наблюдается. Интересно, однако, что значения pH могут заметно отличаться и у разных «потенций» воды, например 10^{-11} и 10^{-13} .

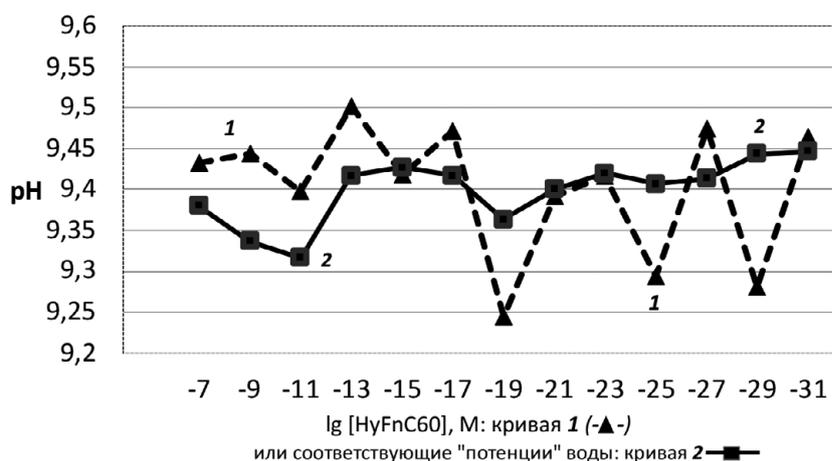


Рисунок 1. Значения pH в разведениях HyFnC60 (кривая 1) и «потенциях» миллиQ-воды (кривая 2) после их защелачивания NaOH. После постепенного защелачивания разведений HyFnC60 или «потенций» воды микропорциями 1 мМ NaOH среднее значение pH по всем разведениям как HyFnC60, так и воды составило 9,40. Видны, однако, значительные различия между pH в разных разведениях HyFnC60, но не в «потенциях» воды (Ст. отклонения от средних значений pH для HyFnC60 и для «потенций» воды составляют 0,094 и 0,0260, соответственно).

При титровании разведений HyFnC60 и «потенций» воды HCl буферная емкость первых независимо от степени разведения была достоверно выше, чем вторых. В частности, средние значения pH разведений HyFnC60 после внесения в них 15-ти 10-микролитровых порций HCl (объем титруемых проб – 10 мл) снизились до $3,45 \pm 0,1$ ед. pH, а средние значения pH «потенций» воды в тех же условиях – до более кислого значения – до $3,15 \pm 0,05$ ед. pH. При этом в ходе титрования отличия в значениях pH различных разведений HyFnC60, как и в случае титрования разведений HyFnC60 и «потенций» воды NaOH существенно превышали различия между pH соответствующих «потенций» воды особенно в диапазоне «потенций» ниже 10^{-23} , подобно тому, как это показано на рис. 1. Однако при закислении такие различия между разведениями HyFnC60 и потенциями воды были выражены слабее, чем при защелачивании. Необычные буферные свойства разведений HyFnC60 особенно в области сверхвысоких разведений свидетельствуют о появлении в них неких образований, компенсирующих закисление и защелачивание этих водных систем.

В последнее время появляется все больше данных о микроскопической и даже мезоскопической гетерогенности водных систем, полученных путем сверхвысоких разведений различных веществ [4]. В связи с этим, мы исследовали характерна ли такая гетерогенность для разведений HyFnC60, зависит ли она от степени разведения и есть ли отличия по этому параметру между разведениями HyFnC60 и «потенциями» воды. Для этого в тестируемые пробы вносили суспензии сульфатированных латексных микросфер (диам. 1 мкм), отбирали из них капли, которые помещали на чистые стекла и после высыхания капель анализировали в оставшихся пятнах распределение микросфер. В большинстве капель с разведениями HyFnC60 микросферы имеют тенденцию сильно концентрироваться, в то время как в каплях «потенций» воды микросферы распределяются более равномерно, а области их повышенного скопления встречаются намного реже. Типичные примеры таких капель представлены на рисунке 2.

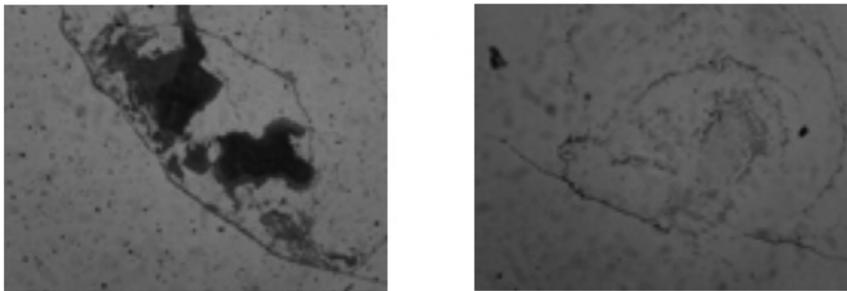


Рисунок 2. Типичные примеры распределения микросфер в высохших на стеклах каплях. (А). Образование плотных сгустков микросфер в капле разведения HuFnC_{60} 10^{-19} М. (В) Отдельные микросферы и их рыхлые скопления в «потенции» воды 10^{-19} .

В каплях из разведений HuFnC_{60} , как правило, образовывались плотные сгустки микросфер, а в каплях из «потенций» воды присутствовали в основном их рыхлые скопления. С увеличением степени разведения, особенно после 10^{-19} относительное количество капель с плотными сгустками микросфер увеличивалось как в образцах с разведениям HuFnC_{60} , так и в контрольных образцах с «потенциями» воды. Но и в диапазоне разведений HuFnC_{60} 10^{-19} – 10^{-31} М процент капель с плотными сгустками достигал 60-80%, тогда как для соответствующих «потенций» воды он не превышал 15-20%.

Таким образом, HuFnC_{60} является универсальным модификатором структурных и энергетических свойств водных систем в широком диапазоне концентраций, включая разведения, формально лежащие за пределами числа Авогадро. Интересно отметить, что и серийные разведения «воды водой» с интенсивным перемешиванием на каждой стадии отличаются друг от друга по кислотно-основным свойствам и структурным особенностям этих «потенций», однако эти различия выражены намного слабее, чем различия между разведениями HuFnC_{60} и между последними и соответствующими потенциями воды.

- [1] G. Andrievsky, V. Klochkov, A. Bordyuh, Dovbeshko, Comparative analysis of two aqueous-colloidal solutions of C60 fullerene with help of FTIR and UVVis spectroscopy, *Chemical Physics Letters*, 364, 8-17 (2002).
- [2] K. Novikov, N. Berdnikova, A. Novikov, et al., Changes in chemiluminescence of whole blood of COPD patients treated with Hypoxen® and effects of C60 fullerenes on blood chemiluminescence, *Med. Sci. Monit.*, 18, 76-83, (2012).
- [3] V. Voeikov, O. Yablonskaya, Stabilizing effects of hydrated fullerenes C60 in a wide range of concentrations on luciferase, alkaline phosphatase, and peroxidase in vitro, *Electromagnetic Biol. Med.*, 34, 160-166, (2015).
- [4] M-W. Ho, Large supramolecular water clusters caught on camera - a review. *WATER Journal*, 6, 1-12, (2014).

Для заметок