Познавательный журнал для хороших людей

НАУКА
из первых рук

www.scfh.ru

4 (89) ● 2020



ХРУСТАЛИК: СОЛНЕЧНОЕ «ЗАТМЕНИЕ»

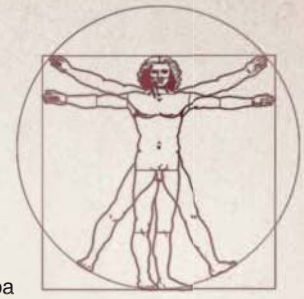
КРИСТАЛЛЫ, КОТОРЫЕ ДЫШАТ И ПРЫГАЮТ

ЭПР – ВСЕГДА В РЕЗОНАНСЕ

КЛЕЩЕВОЙ ЭНЦЕФАЛИТ

Трудно быть великолепным

Познавательный журнал
для хороших людей



Редакционная коллегия

главный редактор
акад. В.Н. Пармон

заместитель главного редактора
акад. В.В. Власов

заместитель главного редактора
акад. Г.Н. Кулипанов

заместитель главного редактора
акад. Д.М. Маркович

заместитель главного редактора
акад. Н.А. Колчанов

заместитель главного редактора
Л.М. Панфилова

заместитель главного редактора
И.А. Травина

акад. И.В. Бычков

акад. М.А. Грачев

акад. А.П. Деревянко

акад. А.В. Латышев

д.ф.-м.н. Г.В. Майер

акад. Н.П. Похиленко

акад. М.П. Федорук

д.ф.-м.н. В.Д. Шильцев

чл.-кор. А.Н. Шиплюк

акад. М.И. Эпов

Редакционный совет

акад. А.Э. Конторович
чл.-кор. А.Л. Кривошапкин
акад. М.И. Кузьмин
чл.-кор. И.Ю. Кулаков
акад. В.И. Молодин
д.б.н. М.П. Мошкин
чл.-кор. С.В. Нетесов
д.ф.-м.н. А.Р. Оганов
И.О. Орлов
чл.-кор. Н.В. Полосьмак
акад. В.К. Шумный
д.и.н. А.Х. Элерт

Над номером работали

к.б.н. Л. Овчинникова
Л. Панфилова
к.б.н. М. Перепечаева
А. Харкевич
Д. Ковалева
А. Мистрюков
Ю. Демкина



Основатель и первый главный редактор (с 2003 по 2020 г.) журнала «НАУКА из первых рук»/ SCIENCE First Hand академик Николай Леонтьевич Добрецов

«Естественное желание хороших людей – добывать знание»

Леонардо да Винчи

Периодический научно-популярный журнал

Издается с января 2004 года

Периодичность: 6 номеров в год

Учредители:
Сибирское отделение Российской академии наук (СО РАН)
Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН
Институт археологии и этнографии СО РАН
Лимнологический институт СО РАН
Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН
Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН
Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН
ООО «ИНФОЛИО»

Издатель: ООО «ИНФОЛИО»

Адрес редакции и издателя:
630090, Новосибирск,
ул. Золотодолинская, 11
Тел.: +7 (383) 238-37-20, 238-37-25
e-mail: lidia@infolio-press.ru
e-mail: zakaz@infolio-press.ru

www.scfh.ru

Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)

Свидетельство ПИ № ФС77-37577 от 25 сентября 2009 г.

ISSN 1810-3960

Тираж 1000 экз.

Отпечатано в типографии
ООО «ИД „Вояж“»
630048, г. Новосибирск,
ул. Немировича-Данченко, 104

Дата выхода в свет 29.01.2021

Свободная цена

Перепечатка материалов только с письменного разрешения редакции

© Сибирское отделение РАН, 2020

© ООО «ИНФОЛИО», 2020

© Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, 2020

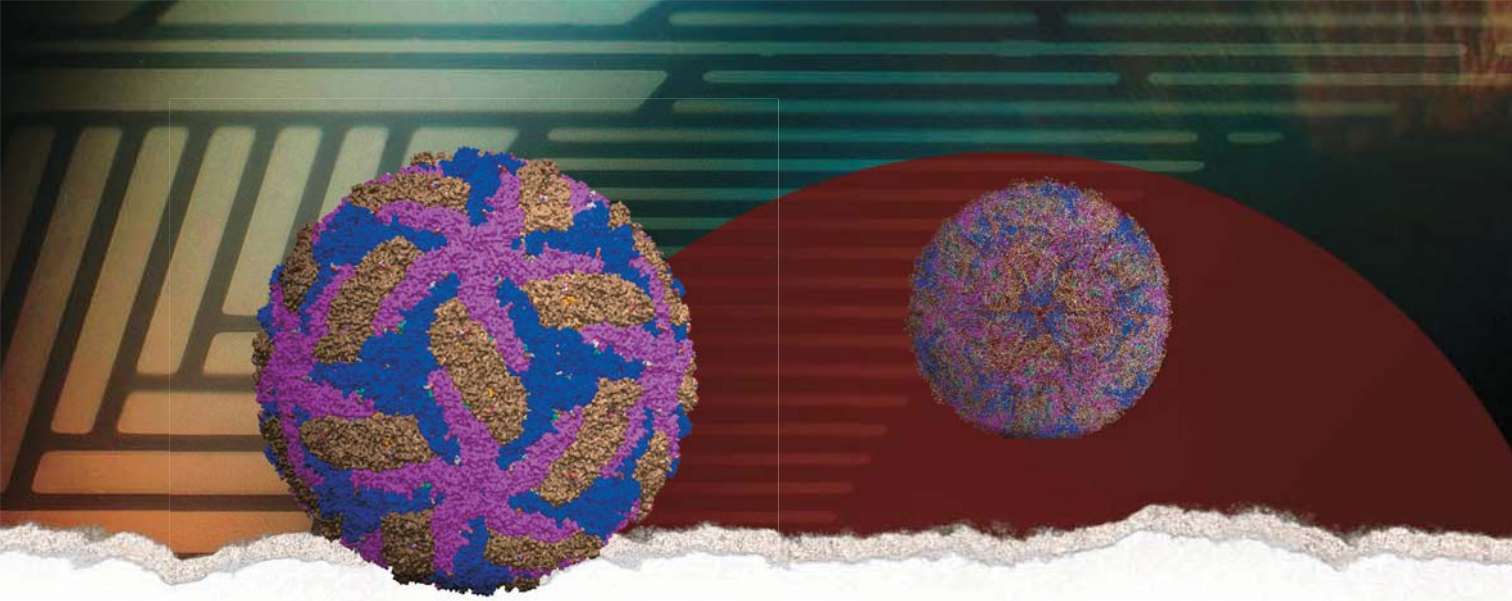
© Институт археологии и этнографии СО РАН, 2020

© Лимнологический институт СО РАН, 2020

© Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 2020

© Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН, 2020

© Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, 2020



В хрусталике глаза природная **МОЛЕКУЛА-СВЕТОФИЛЬТР** может **ПРЕВРАЩАТЬСЯ** в свою противоположность – агрессивный **ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОР**. **С. 6**

Уникальные **КРИСТАЛЛЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАГНЕТИКОВ** можно использовать как **СЕНСОРЫ**, реагирующие на свет или изменение температуры. **С. 14**

С помощью **МЕТОДА ЭПР** удалось решить важную **ТЕХНОЛОГИЧЕСКУЮ ЗАДАЧУ** по **ВЫДЕЛЕНИЮ** отдельных веществ из смеси, используя пористые материалы с гибким каркасом. **С. 22**

.01 НАУКИ О ЖИЗНИ

06 ***П.С. Шерин, Ю.П. Центалович***
Хрусталик: солнечное «затмение»
Фотофизические и фотохимические процессы в глазу

14 ***Н.А. Артюхова, Г.В. Романенко***
Молекулярные магнетики, или Кристаллы, которые дышат, прыгают и меняют цвет

.02 ИСТОРИЯ НАУКИ

22 ***С.Л. Вебер, М.Ю. Иванов, О.А. Крумкачева, И.В. Курганский, О.В. Минакова, Д.М. Полюхов, А.С. Порываев, И.О. Тимофеев, С.В. Туманов, М.В. Федин***
ЭПР – всегда в резонансе
Электронный парамагнитный резонанс в химии, материаловедении и биологии





Появление опасной **ГЕМОРРАГИЧЕСКОЙ** формы **КЛЕЩЕВОГО ЭНЦЕФАЛИТА** в Западной Сибири – свидетельство **ЭВОЛЮЦИОННЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ** возбудителя инфекции. **С. 36**

АЛТАЙСКИЕ БАЛОБАНЫ уникального **ТЕМНОГО ОКРАСА**, рожденные в питомнике, растут и воспитываются в **ПРИЕМНЫХ СЕМЬЯХ** диких соколов. **С. 50**

.03 ЧЕЛОВЕК

36 ***С.Е. Ткачев, В.В. Власов***
Клещевой энцефалит: характер нордический, к людям беспощаден

.04 ЭНЦИКЛОПЕДИЯ ЭКСПЕДИЦИЙ

50 ***Е.П. Шнайдер, И.В. Карякин, Э.Г. Николенко***
Балобан: трудно быть великолепным



П. С. ШЕРИН, Ю. П. ЦЕНТАЛОВИЧ

Хрусталик: солнечное «затмение»

Фотофизические и фотохимические процессы в глазу

Солнечный свет играет важнейшую роль в жизни всех земных организмов: без реакций фотосинтеза, в результате которых из простых веществ создаются органические соединения, само существование жизни на планете было бы невозможно. Излучение Солнца нагревает атмосферу Земли и дарит нам хорошее настроение в погожий день. Но солнечный свет, в первую очередь его ультрафиолетовая составляющая, может воздействовать на организм человека и пагубным образом, вызывая солнечные ожоги и даже рак кожи. Кроме того, наши органы зрения, в отличие от кожи, которую можно защитить одеждой, неминуемо подвергаются регулярному и продолжительному воздействию солнечного УФ-излучения. Есть ли у наших глаз природная защита от этого злокозненного света, как она устроена и как меняется с возрастом?

Ключевые слова: хрусталик, катаракта, кинуренин, триплетное состояние, аскорбиновая кислота.
Key words: eye lens, cataract, kynurenine, triplet state, vitamin C

© MattysFlicks



ШЕРИН Петр Сергеевич – кандидат физико-математических наук, заведующий группой фотоиндуцированных процессов Международного томографического центра СО РАН (Новосибирск). Лауреат XXII конкурса Европейской академии для молодых ученых России (2016). Автор и соавтор 47 научных работ



ЦЕНТАЛОВИЧ Юрий Павлович – доктор химических наук, профессор, руководитель лаборатории протеомики и метаболомики Международного томографического центра СО РАН (Новосибирск). Автор и соавтор 108 научных работ

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект 18-73-10014)

© П.С. Шерин, Ю.П. Центалович, 2020

Почему ультрафиолетовое излучение представляет опасность для человека? Дело в том, что в результате поглощения света органической молекулой (например, белком) один из ее электронов (отрицательно заряженных элементарных частиц, «заселяющих» атомные орбитали с разной энергией) переходит на более высокий энергетический уровень. Такой процесс называют переходом из *основного* в *возбужденное* состояние. Сам по себе он не приносит вреда организму человека, но угрозу может представлять путь, по которому молекула будет возвращаться из такого крайне неустойчивого состояния в основное.

Возбужденная светом молекула, как богатырь в русской сказке, оказывается на распутье: перед ней открываются три пути. Во-первых, она может вернуться к первоначальному состоянию благодаря *флуоресценции* – излучению энергии в виде кванта света. Она также может израсходовать избыточную энергию на разогрев окружающей среды – это так называемая *внутренняя конверсия*. Оба эти процесса для живых существ вполне безопасны, так как не инициируют никаких химических реакций. Но вот третий путь...

Прежде чем говорить о нем, вспомним о квантовом понятии *спин*, означающем *момент импульса*, внутренне присущий элементарным частицам, который не связан с их реальным перемещением (вращением) в пространстве и поэтому не имеет аналогии в классической механике. Благодаря своей квантовой природе спин может принимать лишь дискретные, строго определенные значения: к примеру, спин электрона равен 1/2.

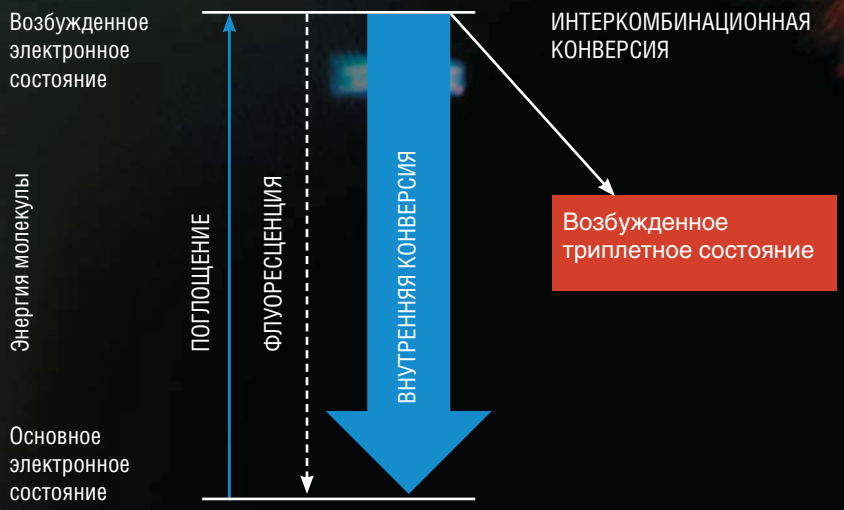
С наличием у электрона спина связано явление *мультиплетности* молекулы, которая рассчитывается на основе суммарного спина всех ее электронов плюс единица. В обычных условиях у абсолютного большинства молекул все электроны имеют пару и, соответственно, нулевой суммарный спин. Соответственно, их мультиплетность равна 1 – это так называемое *синглетное состояние* (S-состояние).

Однако когда один из электронов переходит на более высокий энергетический уровень, т. е. вся молекула оказывается в возбужденном состоянии, то образуется два электрона без пар. В этом случае мультиплетность молекулы зависит от проекции спинов и ее величина может принимать значение как 1, так и 3. Изменение мультиплетности с 1 на 3 означает переход молекулы из синглетного в *триплетное состояние* (T-состояние), а сам процесс изменения спинового состояния молекулы называется *интеркомбинационной конверсией*.

Это и есть тот третий путь, на котором могут запускаться нежелательные реакции. Дело в том, что, согласно постулатам квантовой механики, переход из возбужденного триплетного состояния в основное синглетное запрещен, что позволяет T-состоянию существовать долгое время. Такая молекула с избытком



Модель спина электрона в рамках классической физики. Спины равны +1/2 (*слева*) и –1/2 (*справа*)



Фотофизические процессы, происходящие в органической молекуле при поглощении света, наглядно представляет диаграмма, названная в честь ее автора – польского ученого А. Яблонского. Поглощение кванта света приводит к переходу молекулы из основного состояния в возбужденное, оба из которых являются синглетными. Если взаимная ориентация спинов электронов в возбужденном состоянии изменится, молекула перейдет в возбужденное триплетное состояние. Последующие реакции такой молекулы с другими именуют фотохимическими процессами

энергии становится опасной частицей, способной реагировать с большим числом своих соседей. Кстати, в S-состоянии молекула также способна запускать химические реакции, но время жизни такого состояния настолько коротко, что она, как правило, не успевает встретить партнера по реакции.

Химические реакции в таких случаях могут быть очень разнообразными и зависят в первую очередь от самих соседей. Как правило, такие реакции необратимы и приводят к повреждению молекул, прежде всего белков и липидов, поскольку они наиболее представлены в живых клетках. Накопление дефектных молекул может со временем инициировать развитие различных патологий, таких как рак кожи и *катаракта* – помутнение хрусталика глаза.

Свет – в тепло

Глаз млекопитающих и человека – сложный орган, состоящий из нескольких сложноорганизованных частей. Основной оптический элемент – *хрусталик*, который пропускает и фокусирует свет на поверхности сетчатки. Но эта его функция не единственная.

В 1970-е гг. было установлено, что хрусталик одновременно играет и роль светофильтра, поглощая излучение в ближнем ультрафиолетовом диапазоне (*УФ-А-излучение*, 315–400 нм). Это излучение составляет около 95% всего УФ-излучения на поверхности Земли и не задерживается облаками и оконным стеклом. Более того, оно способно инициировать фотохимические реакции, приводящие к повреждению в первую очередь фоточувствительных клеток сетчатки.

Это открытие было сделано благодаря голландской исследовательнице Рут ван Хайнинген, которая впервые показала, что хрусталик человека содержит большие количества *кинуренина* (промежуточного продукта ферментативного распада аминокислоты *триптофана*) и его производных. Уже первые исследования доказали, что кинуренины способны поглощать излучение в УФ-А-диапазоне, а сами его не излучают, т.е. служат молекулярными УФ-фильтрами. Однако механизм их «работы» оставался неизвестным до недавнего времени.

При изучении фотофизических и фотохимических свойств кинуренина в Международном томографическом центре СО РАН (Новосибирск) выяснилось, что в водных растворах под действием УФ-А-излучения эта молекула светится слабо (Sherin *et al.*, 2009) и производит крайне малое количество реакционно-активных триплетных состояний (Центалович, 2009). Это означает, что кинуренин возвращается из возбужденного состояния в обычное преимущественно путем преобразования энергии света в тепло, т.е. с помощью внутренней конверсии, причем очень быстро и эффективно.

Чтобы понять, как это происходит, поведение кинуренина исследовали в широком наборе растворителей. Оказалось, что скорость перехода этой молекулы из возбужденного состояния в основное напрямую зависит от способности растворителя образовывать межмолекулярные водородные связи, при которых атом водорода связывает между собой два электроотрицательных атома. Так, в водном растворе время перехода было равно 30 пс (1 пикосекунда = 10^{-12} секунды), в спиртовых – на порядок больше. В тех же растворителях, которые не могут быть донором водородной связи, эта величина возрастала в 100 раз! Иными словами, именно межмолекулярные водородные связи

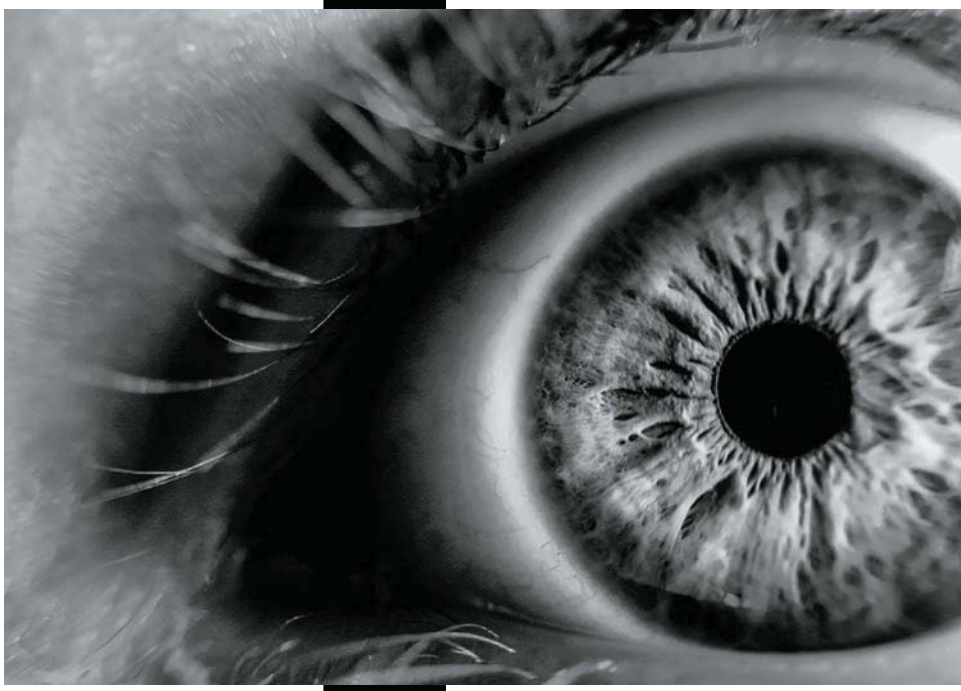
обеспечивают доминирование внутренней конверсии в фотофизике кинуренина.

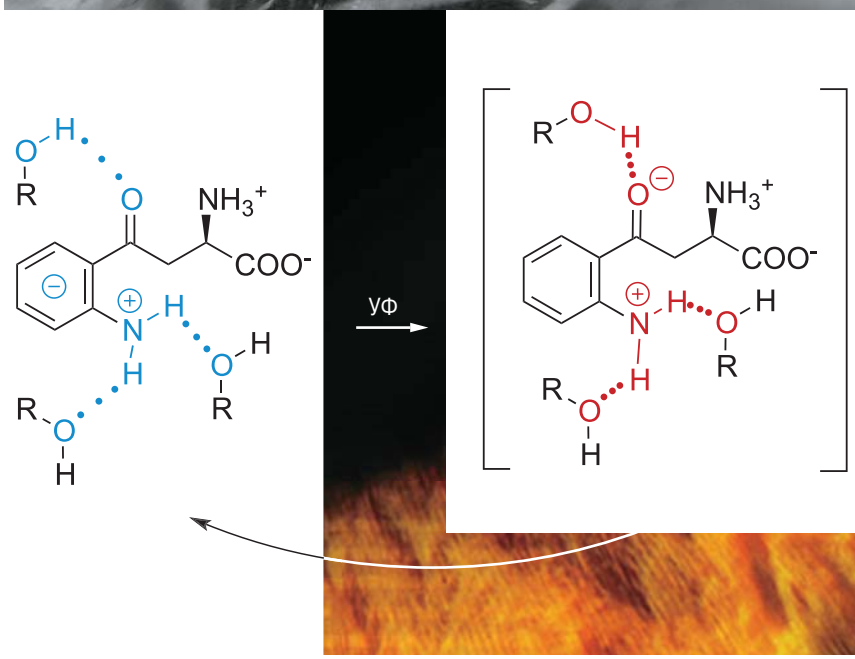
Установление механизма работы кинуренина в качестве молекулярного УФ-фильтра важно с точки зрения фотобиологии. Стало понятно, что ему требуется среда, насыщенная межмолекулярными водородными связями, например спирты или вода. В отсутствие водородных связей молекулы в синглетном возбужденном состоянии переходят в реакционно-активные триплетные состояния (Sherin, 2009). После этого светофильтр превращается в *фотосенсибилизатор*, который под действием света может повреждать молекулы из своего ближайшего окружения, в данном случае – белки хрусталика глаза.

Как стареет хрусталик

Как показали исследования австралийских ученых, с возрастом содержание кинуренинов в хрусталике человека существенно снижается (Bova *et al.*, 2001), во многом из-за их присоединения к белкам (Korlimbinis *et al.*, 2007). Это естественный процесс, в результате которого в хрусталике идет накопление белков, модифицированных кинуренином. Но чем является такой «присоединенный» кинуренин – эффективным УФ-фильтром или фотосенсибилизатором?

Эксперименты с использованием кинуренина, к которому были искусственно присоединены аминокислоты или белки, показали, что скорость «гибели» его возбужденного состояния зависит от объема присоединенной молекулы (Sherin *et al.*, 2010). Чем больший объем будет занимать молекула-заместитель, тем меньше возможностей остается для кинуренина установить межмолекулярные водородные связи. А это, в свою очередь, замедлит процесс внутренней конверсии поглощенной энергии.





Высокая чувствительность возбужденного светом кинуренина к межмолекулярным водородным связям объясняется его структурой – наличием в ароматической системе амино- и карбонильной групп. Именно эта «связка» приводит к переносу заряда с азота аминогруппы на кислород карбонильной группы в возбужденной молекуле. В итоге кислород приобретает дополнительный отрицательный заряд, а аминогруппа – положительный, по сравнению с основным состоянием. При наличии сильных водородных связей между кинуренином и молекулами растворителя такое перераспределение заряда приводит к быстрой и эффективной трансформации энергии кванта электронного возбуждения в энергию колебаний молекул растворителя