

Конкурс научных работ молодых ученых ИХКГ 2011 года.

Сборник аннотаций.

Взаимодействие глицирризиновой кислоты с холестерином и продуктами его окисления: новый взгляд на проблему атеросклероза

Глущенко Ольга Юрьевна

Лаборатория магнитных явлений ИХКГ СО РАН

Кафедра биомедицинской физики ФФ НГУ, 1-й год магистратуры

1. Общая формулировка научной проблемы и ее актуальность.

На сегодняшний день повышенный уровень холестерина считается главным фактором риска атеросклероза. Существующие методы лечения и профилактики атеросклероза тем или иным образом основаны на ингибировании ферментов, ответственных за синтез холестерина, что приводит к негативным побочным эффектам. Но существует и другой взгляд на проблему холестерина и атеросклероза: развитие атеросклероза стимулируется воспалительными процессами, вызываемыми окислительным стрессом, при этом опасность представляет не столько сам холестерин, сколько продукты его окисления.

2. Конкретная решаемая в работе задача и ее значение.

Совершенно новый путь профилактики и лечения атеросклероза – использование природных молекул-комплексантов способных захватывать молекулы холестерина и продуктов его окисления. В нашей работе в качестве такой молекулы была выбрана глицирризиновая кислота (ГК). Существует набор эмпирических фактов, говорящих о воздействии ГК на биосинтез и свойства холестерина, а также указывающих на снижение уровня окисления холестерина в организме в присутствии ГК, однако молекулярный механизм этих процессов на сегодняшний день неизвестен. Целью нашей работы было установить, может ли ГК образовывать комплексы включения с холестерином и продуктами его окисления, а также влиять на скорость окисления холестерина.

3. Используемый подход, его новизна и оригинальность.

Проверка гипотезы образования комплексов ГК как с самим холестерином, так и с продуктами его окисления в настоящей работе производилась методом ЯМР-релаксации. Известно, что при образовании комплексов подвижность молекул снижается, что приводит к значительному уменьшению времени релаксации протонов. В общем случае образование комплекса приводит к возникновению би-экспоненциальной или даже три-экспоненциальной кинетики релаксации, если в растворе имеется несколько разных типов агрегатов. Измерение предэкспоненциальных коэффициентов позволяет определить долю молекул находящихся в комплексе и отсюда рассчитать константы стабильности и стехиометрию комплекса. Данный подход к исследованию комплексов ГК с биомолекулами был недавно разработан и апробирован в лаборатории магнитных явлений ИХКиГ. В ряде случаев он позволяет получить информацию, недоступную для других спектроскопических методов.

4. Полученные результаты, их уровень и значимость.

В настоящей работе была проверена гипотеза образования комплексов ГК с холестерином и продуктами его окисления, исследована стабильность этих комплексов, определены стехиометрия, константа стабильности и термодинамические параметры. Было обнаружено, что существуют крупные агрегаты холестерина с ГК неизвестной стехиометрии, которые исчезают при нагревании, а также комплексы состава 2:1 (две молекулы ГК на одну молекулу холестерина или продукта его окисления), что согласуется с известными результатами по комплексообразованию ГК, говорящими о том, что в растворе она существует в виде димеров. Также было установлено, что основной вклад в комплексообразование холестерина с ГК вносит энтропийный фактор. Для комплексов же озонида с ГК появляется дополнительный вклад гидрофобного взаимодействия, проявляющийся также в существенном увеличении константы стабильности комплекса. Кроме того, изучено влияние комплексообразования на скорость окисления холестерина озоном. Обнаружено, что присутствие ГК существенно снижает уровень окисления холестерина. Мы полагаем, что комплексообразование с ГК может быть эффективным подходом к регулированию уровня холестерина внутри и снаружи мембраны клетки, а также служить методом извлечения продуктов окисления холестерина.

Результаты работы доложены на четырех международных и всероссийских конференциях: 3rd International Summer School "Supramolecular Systems in Chemistry and Biology", Украина, 2010; International Conference «Current Topics in Organic Chemistry», Новосибирск, 2011; XIV Международная научная молодежная школа «Актуальные проблемы магнитного резонанса и его применений», Казань, 2011; XXIII Симпозиум «Современная химическая физика», Туапсе, 2011.

5. Вклад молодого ученого в выставленные на конкурс работы.

Весь объем экспериментальной работы и расчеты были сделаны Глущенко Ольгой Юрьевной, которая также принимала активное участие в обсуждении полученных результатов.

6. Список статей, опубликованных в рецензируемых журналах, индексируемых ISI

1. **O.Yu. Gluschenko**, N.E. Polyakov, T.V. Leshina, NMR study of cholesterol complexes with glycyrrhizic acid, *Magnetic Resonance in Solids*, Vol. 13, No 2, pp. 5-9 (2011).
2. **O.Yu. Gluschenko**, N.E. Polyakov, T.V. Leshina, NMR relaxation study of cholesterol binding with plant metabolites, *Appl. Magn. Res.* (2011) DOI 10.1007/s00723-011-0258-9.

Внутримолекулярная динамика анион-радикала 1,2,4-трифторбензола. Исследование методами ОД ЭПР и квантовой химии

Блинкова Светлана Владимировна

Лаборатория быстропротекающих процессов ИХКГ СО РАН, аспирант 1-го года обучения.

Анион-радикалы (АР) фтораренов представляют интерес для исследователей как ключевые интермедиаты химических превращений полифтораренов, в частности, нуклеофильного SRN1 замещения и восстановительного дегалогенирования. Интерес к этим АР также вызван особенностями их электронного и пространственного строения.

Высокая чувствительность констант СТВ с ядрами фтора к структурным параметрам позволяет эффективно использовать метод ЭПР как инструмент исследования электронного строения АР фтораренов. Однако малое время жизни АР в растворах затрудняет создание стационарных концентраций, достаточных для регистрации этих

частиц. Применение метода оптически детектируемого ЭПР (ОД ЭПР), в котором спектр регистрируется по изменению интенсивности люминесценции продуктов рекомбинации ион-радикальных пар, позволяет преодолеть это препятствие. Благодаря своей высокой чувствительности, на несколько порядков превосходящей чувствительность традиционного метода ЭПР, метод ОД ЭПР позволяет селективно регистрировать спектры короткоживущих (со временем жизни вплоть до 10^{-8} с) ион-радикалов в жидких растворах при обычных температурах.

Настоящая работа посвящена теоретическому и экспериментальному изучению АР 1,2,4-трифторбензола (ТФБ), нейтральная молекула которого наименее симметрична среди всех фторзамещенных бензолов. Цель работы - проверить, сохраняются ли для такого АР структурные особенности, свойственные высокосимметричным представителям этого ряда.

Применение метода ОД ЭПР позволило впервые получить спектр ЭПР анион-радикала 1,2,4-ТФБ. Изменение температуры образца в диапазоне 240-310 К вызывает сдвиг линий в спектре, связанный с изменением наблюдаемых значений констант СТВ. Квантовохимические расчеты поверхности потенциальной энергии АР 1,2,4-ТФБ позволили установить, что она имеет сложное многоямное строение и является поверхностью псевдовращения. Сопоставление результатов квантовохимических расчетов с экспериментальными данными показывает, что учет вклада нескольких неплоских структур в приближении быстрого обмена между ними качественно верно описывают характер температурной зависимости констант СТВ с ядрами ^{19}F в АР 1,2,4-ТФБ.

Автором настоящей работы были выполнены ОД ЭПР измерения и обработка экспериментальных результатов. Квантовохимические расчеты поверхностей потенциальной энергии и констант СТВ АР 1,2,4-ТФБ выполнены д.х.н. Л.Н. Щеголевой и к.ф.-м.н И.В. Береговой (НИОХ им. Н.Н. Ворожцова СО РАН). Оценка температурной зависимости констант СТВ АР 1,2,4-ТФБ произведена автором настоящей работы с использованием результатов этих расчетов.

Список статей, опубликованных в рецензируемых журналах, индексируемых ISI:

S.V. Blinkova, L.N. Shchegoleva, I.V. Beregovaya, M.M. Vyushkova, V.A. Bagryansky, Yu.N. Molin, Intramolecular dynamics of the 1,2,4-trifluorobenzene radical anion: An optically detected EPR and quantum chemistry study. *Applied Magnetic Resonance*, DOI 10.1007/s00723-011-0265-x

Спиновая и ориентационная динамика фотовозбуждённых фуллеренов в молекулярных стёклах и полимерах

Уваров Михаил Николаевич

Лаборатория химии и физики свободных радикалов ИХКГ СО РАН, аспирант 3-го года обучения.

1. Общая формулировка научной проблемы и ее актуальность

Фуллерены являются интереснейшими объектами фундаментальных исследований. К настоящему времени опубликовано огромное количество работ, посвящённых исследованиям фуллеренов различными методами, в том числе методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Однако, до сих пор не достигнуто согласие между исследователями по многим вопросам, касающимся спектроскопии ЭПР как триплетного фуллерена C_{60} , 3C_{60} , так и триплетного фуллерена 3C_{70} . В ряде работ обнаружено температурное сужение спектров ЭПР 3C_{60} в различных стеклообразных матрицах. Были предложены модели, согласно которым наблюдаемое сужение происходит вследствие

наносекундных псевдовращений молекул 3С60, искажённых вследствие эффекта Яна-Теллера. Однако такие модели нельзя считать удовлетворительными, поскольку их явным недостатком является то, что они предсказывают очень короткие времена поперечной спиновой релаксации для 3С60, что находится в очевидном противоречии с тем фактом, что экспериментальные спектры ЭПР получены методом электронного спинового эха (ЭСЭ). Существуют аналогичные противоречия в работах по интерпретации спектров времяразрешённого ЭПР и эхо детектированного ЭПР фуллерена 3С70.

Основная научная проблема данной работы заключалась в исследовании ориентационной подвижности молекул фуллеренов, имеющих размер порядка нанометра и высокую симметрию в неупорядоченных средах: стеклообразных и полимерных матрицах. Исследование влияния молекул окружения на ориентационную подвижность нанометровых молекул важно для понимания низкотемпературной динамики неупорядоченных сред.

2. Конкретная решаемая в работе задача и ее значение

Целью данной работы было изучение связи формы линии спектров ЭПР со спиновой и ориентационной динамикой триплетных молекул С60 и С70, помещённых в матрицы стеклообразных декалина, о-терфенила, толуола, дейтерированного толуола, 1-метилнафталина, а также в полимерные матрицы полистирола или полиметилметакрилата. Необходимо было предложить модель для непротиворечивой интерпретации температурного сужения спектров ЭПР триплетных фуллеренов.

3. Используемый подход, его новизна и оригинальность

Для исследования применялись методы стационарного и импульсного ЭПР. Для возбуждения молекул фуллеренов в триплетное состояние использовались как лазерные импульсы, так и облучение образцов непрерывным светом видимого спектра.

4. Полученные результаты, их уровень и значимость

Показано, что существующие в литературе модели наносекундных псевдовращений (динамического эффекта Яна-Теллера) 3С60 в стеклообразных матрицах не удовлетворяют экспериментальным данным, полученным методом ЭСЭ. Предложена модель быстрых анизотропных псевдовращений, которая находится в хорошем согласии с данными ЭСЭ. Времена корреляции псевдовращений 3С60 в предложенной модели лежат в пикосекундном диапазоне.

Показано, что величины параметров расщепления в нулевом поле (D и E) молекул 3С70 в стеклообразных матрицах распределены в широком диапазоне, что может быть связано с особенностями наноструктуры неупорядоченных сред.

В эхо-детектированном спектре ЭПР 3С70 обнаружен эффект одновременного возбуждения микроволновыми импульсами обоих разрешённых переходов между триплетными подуровнями.

Эффект температурного сужения светоиндуцированного спектра ЭПР 3С70 свидетельствует о быстрых переориентациях молекул в стеклообразных матрицах при температурах существенно ниже их температур стеклования. Эффекты сужения хорошо описываются моделью изотропных случайных переориентации молекул на произвольные углы со временами корреляции 10^{-7} с $\div$ 10^{-8} с. Для матриц о-терфенила, декалина, полиметилметакрилата и полистирола эффекты имеют универсальный характер. Полученные времена переориентаций на много порядков меньше известных в литературе времён движения как молекул матриц, так и других малых зондовых молекул в этих средах, что позволяет сделать вывод о нежёстком характере их наноструктуры.

5. Вклад молодого ученого в выставляемые на конкурс работы

Проведение экспериментов, численное моделирование формы линии спектров ЭПР, систематизация полученных данных, интерпретация результатов, написание статей.

6. Список статей, опубликованных в рецензируемых журналах, индексируемых ISI

1. **Uvarov M.N.**, Kulik L.V., Bizin M.A., Ivanova V.N., Zaripov R.B. and Dzuba S.A. Anisotropic Pseudorotation of Photo-Excited Triplet State of Fullerene C60 in Molecular Glasses Studied by Pulse EPR // Journal of Physical Chemistry A 2008, 112, 2519 -2525.
2. **Uvarov M.N.**, Kulik L.V., and Dzuba S.A. Spin relaxation of fullerene C70 photoexcited triplet in molecular glasses: Evidence for onset of fast orientational motions of molecules in the matrix near 100 K // Journal of Chemical Physics, 2009, 131, 144501.
3. **Uvarov M.N.**, Kulik L.V., Pichugina T.I., Dzuba S.A. Effects of spin transitions degeneracy in pulsed EPR of the fullerene C70 triplet state produced by continuous light illumination// Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2011, 78, 1548-1552.
4. **Uvarov M.N.**, Kulik L.V., Dzuba S.A. Fullerene C70 Triplet Zero-Field Splitting Parameters Revisited by Light-Induced EPR at Thermal Equilibrium // Applied Magnetic Resonance, 2011, 40, 489-499.
5. **Uvarov M.N.**, Kulik L.V., Doktorov A.B., Dzuba S.A. Isotropic reorientations of fullerene C70 triplet molecules in solid glassy matrices revealed by light-induced electron paramagnetic resonance // Journal of Chemical Physics, 2011, 135, 054507.

Изучение короткоживущих ион-радикальных состояний координационных соединений методом МАРИ спектроскопии

Сергей Надежда Валерьевна

*Лаборатория быстропротекающих процессов ИХКГ СО РАН, аспирант 2-го года
обучения.*

1. **Общая формулировка научной проблемы и ее актуальность.**

Методы спиновой химии (химическая поляризация ядер и электронов, оптически детектируемый ЭПР, квантовые биения, МАРИ-спектроскопия, магнитный изотопный эффект и др.) широко используются для изучения короткоживущих радикальных интермедиатов и механизмов реакций с участием органических соединений. Очень полезными они оказались и для изучения элементоорганических и металлоорганических систем. Исследовавшиеся спиновохимическими методами координационные соединения крайне немногочисленны, хотя этот подход мог бы дать уникальную информацию для неорганической химии. Например, он мог бы позволить детектировать короткоживущие ион-радикальные интермедиаты координационных соединений, обнаруживать такие интермедиаты с нестандартными степенями окисления металлов, устанавливать механизмы их реакций. Подобное расширение класса доступных систем важно и для спиновой химии, поскольку оно позволяет вводить в реакции частицы с ядерными спинами, превышающими привычные для органических радикалов значения 1/2 и 1. Кроме того, появляется возможность путем замены центрального иона координационного соединения получать ряд близких по строению систем с варьируемыми магнитными и окислительно-восстановительными свойствами.

2. **Конкретная решаемая в работе задача и ее значение.**

В данной работе реализованы подходы как для изучения реакций координационных соединений с органическими ион-радикалами в алкановых растворах, так и для регистрации образующихся короткоживущих ион-радикальных состояний таких соединений. С этой целью был применен метод МАРИ (от английского Magnetically Affected Reaction Yield) спектроскопии, который в силу своей чувствительности к короткоживущим спин-коррелированным ион-радикальным парам и не критичности к свойствам этих пар особенно удобен для поисковых исследований новых классов систем. Он основан на наблюдении за поведением спинов в паре ион-радикалов под действием на них магнитного поля и является очень чувствительным к электронной структуре ион-радикалов. В эксперименте короткоживущие ион-радикалы генерируются при облучении образца рентгеном, а затем наблюдается за их поведением при развертке магнитного поля. Поскольку ранее этот метод не применялся для изучения неорганических частиц и реакций с ними, целью работы является создание подходящей системы, последующая проверка ее на наличие магнитных эффектов в соответствующих экспериментальных условиях, и объяснение полученных результатов.

3. Используемый подход, его новизна и оригинальность.

В данной работе реализованы различные подходы, как для изучения реакций координационных соединений с органическими ион-радикалами в алкановых растворах, так и для регистрации образующихся короткоживущих ион-радикальных состояний таких соединений.

4. Полученные результаты, их уровень и значимость.

Три подхода для детектирования ион-радикальных состояний методом МАРИ спектроскопии, реализованные в данной работе, продемонстрированы на примерах различных комплексных соединений: гексакарбониле молибдена ($\text{Mo}(\text{CO})_6$), комплексе бис-гексафторацетилацетоната $\text{Zn}(\text{II})$ с двумя молекулами 2,5-дифенилоксазола ($\text{Zn}(\text{hfac})_2(\text{PPO})_2$) и трис-(8-гидроксихинолато) алюминия (III) (AlQ_3).

Первый подход (продемонстрирован на примере $\text{Mo}(\text{CO})_6$) удобен тем, что подобным образом могут изучаться реакции широкого круга координационных соединений, т. к. не требуется люминесценции вторичных пар с участием исследуемого соединения. Однако он не позволяет получать информацию о короткоживущих состояниях самих координационных соединений. Для получения такой информации необходимо, чтобы ион-радикальные пары с участием комплексных соединений сами давали рекомбинационную люминесценцию.

Поэтому был предложен второй подход, и модельной системой для его реализации был, синтезированный нами комплекс $\text{Zn}(\text{hfac})_2(\text{PPO})_2$. В данном соединении 2,5-дифенилоксазол, являющийся лигандом, выступает в качестве флюорофорного фрагмента. Для раствора комплекса $\text{Zn}(\text{hfac})_2(\text{PPO})_2$ в н-декане были получены первые МАРИ спектры, однако наличие в составе комплекса способного к диссоциации флюоресцирующего монодентантного лиганда (PPO) оставляет открытым вопрос о наличии паразитного канала формирования МАРИ спектра с участием молекулы PPO, который требует дополнительного изучения.

И в третьем подходе для устранения указанных трудностей в интерпретации получены МАРИ спектры люминесцирующего трис-(8-гидроксихинолато)алюминия (III) (AlQ_3), синтезированного по известной методике. В AlQ_3 имеется три заряженных бидентатных 8-гидроксихинолиновых лиганда, что обуславливает устойчивость комплекса в неполярном растворе, а сам 8-гидроксихинолин в свободном состоянии не люминесцирует под рентгеном.

Таким образом, в работе показано, что метод МАРИ спектроскопии может быть успешно применен для изучения реакций органических ион-радикалов с различными комплексными соединениями. На примере люминесцирующего трис-(8-

гидроксихинолато)алюминия (III) продемонстрирована возможность регистрации ион-радикальных пар, образованных комплексным соединением.

5. Вклад молодого ученого в выставляемые на конкурс работы.

Автор Сергей Н.В. принимала непосредственное участие в подборе исследуемых систем и синтезе ряда комплексных соединений металлов, ею были выполнены все, представленные в настоящей работе, спиновохимические эксперименты, а также обработка экспериментальных данных и проведен анализ результатов.

6. Список статей, опубликованных в рецензируемых журналах, индексируемых ISI

N.V. Sergey, A.B. Burdukov, N.V. Pervukhina, L.V. Kuibida, I.P. Pozdnyakov, D.V. Stass, MARY spectroscopy in the presence of coordination compound $Zn(hfac)_2(PPO)_2$, Chemical Physics Letters 2011, 504 107–112.

Исследование молекулярной подвижности холестеринсодержащих мембран и антимикробного пептида трихогина методом стимулированного спинового эха

*Исаев Николай Павлович, аспирант 3-го года обучения
Сырямина Виктория Николаевна, аспирант 1-го года обучения
Лаборатория химии и физики свободных радикалов ИХКГ СО РАН*

1. Общая формулировка научной проблемы и ее актуальность.

Молекулярные движения являются неотъемлемой частью функционирования биологических молекул, и позволяют получить структурную информацию. На данный момент существует множество различных способов исследования подвижности биомолекул, применяемых для различных времен корреляции и температурных диапазонов. С биологической точки зрения наиболее востребованы исследования при физиологических температурах. Тем не менее, в подобных условиях одновременно существует множество меж- и внутримолекулярных движений, что серьезно мешает разделению вкладов в экспериментальные эффекты. Исследование появления движений из полностью замороженного состояния при криогенных температурах могут отдельно выделить низкоэнергетические молекулярные движения, которые останутся и при более высоких температурах.

Метод исследования низкотемпературной динамики с помощью стимулированного спинового эха является уникальным по получаемой информации и может быть использован для исследования широкого круга биологических объектов.

2. Конкретная решаемая в работе задача и ее значение.

В цикле работ метод исследования молекулярной динамики с помощью стимулированного спинового эха впервые был приложен к биологическим системам. Были исследованы модельные холестеринсодержащие мембраны и антимикробный мембранный пептид трихогин.

Функции холестерина в мембране до сих пор полностью не ясны, не смотря на большое количество работ, посвященных ему. Способ функционирования короткого антимикробного пептида трихогина на момент начала работы так же не был ясен, так как ранее полученные данные не подпадали ни под одну существующую модель функционирования антимикробных пептидов.

3. Используемый подход, его новизна и оригинальность.

В работе впервые использовался оригинальный метод анализа поперечной релаксации стимулированного спинового эха, разработанный в лаборатории ХФСР ИХКГ несколько лет назад. Данная методика впервые дала возможность исследовать сверхмалоамплитудную динамику в микросекундном масштабе с точностью порядка 0.1 градус. Так же она объединяет в себе все известные преимущества импульсного ЭПР по исследованию наносекундных ограниченных движений – либраций.

4. Полученные результаты, их уровень и значимость.

Применение данной методики для исследования холестеринсодержащих модельных мембран дало следующие результаты: помимо подтверждения ранее известного факта подавления холестерином коллективной подвижности вблизи поверхности мембраны, был открыт неизвестный ранее «антиконденсирующий» эффект холестерина, который приводит к увеличению подвижности в глубине мембраны. Этот эффект в корне отличается от описанного ранее в литературе эффекта повсеместного подавления холестерином мембранной динамики.

Исследование с помощью данной методики механизма воздействия мембранного антимикробного пептида трихогина позволило выдвинуть новую «динамическую» модель воздействия антимикробных пептидов, которая заключается в том, что пептиды связываются в трансмембранные димеры и, свободно вращаясь, создают ионную диффузию вдоль димера, что приводит к гибели бактерии. Ранее описанные модели воздействия антимикробных пептидов не позволяли описать получаемые экспериментальных данных.

По результатам данной работы опубликовано 4 статьи в ведущих международных журналах.

5. Вклад молодого ученого в выставляемые на конкурс работы.

Определяющий вклад в получение экспериментальных данных, их обработку и интерпретацию.

6. Список статей, опубликованных в рецензируемых журналах, индексируемых ISI

1. **N.P. Isaev**, S.A. Dzuba, “Fast Stochastic Librations and Slow Rotations of Spin Labeled Stearic Acids in a Model Phospholipid Bilayer at Cryogenic Temperatures.” J. Phys. Chem. B, 2008, 112, 13285–13291
2. **N.P. Isaev**, **V.N. Syryamina**, S.A. Dzuba, “Influence of Cholesterol on Molecular Motions in Spin-Labeled Lipid Bilayers Observed by Stimulated ESE”, Appl Magn Reson, 2010, 37, 405-413
3. **Isaev NP**, **Syryamina VN**, Dzuba SA, “Small-Angle Orientational Motions of Spin-Labeled Lipids in Cholesterol-Containing Bilayers Studied at Low Temperatures by Electron Spin Echo Spectroscopy”, J. Phys. Chem. B, 2010, 114, 9510-9515
4. **Syryamina VN**, **Isaev NP**, Peggion C, et al., “Small-Amplitude Backbone Motions of the Spin-Labeled Lipopeptide Trichogin GA IV in a Lipid Membrane As Revealed by Electron Spin Echo”, J. Phys. Chem. B, 2010, 114, 12277–12283.

Изучение либрационного движения нитроксильных радикалов с помощью импульсного двойного электрон-ядерного резонанса

Пивцов Андрей Викторович

*Лаборатория химии и физики свободных радикалов ИХКГ СО РАН,
аспирант 3-го года обучения*

1. Общая формулировка научной проблемы и ее актуальность

В настоящее время молекулярные движения в стеклах являются объектом обширных исследований в широком частотном и температурном диапазонах. Однако природа низкочастотных возбуждений в стеклах является все еще неразрешенной проблемой. Для изучения ориентационных молекулярных движений в стеклообразных средах обычно используется ЭПР нитроксильных спиновых меток. Для изучения этих движений были использованы различные методы ЭПР-спектроскопии.

Изучая эхо-детектируемые (ЭД) ЭПР спектры было обнаружено, что нитроксильные спиновые метки в органических стеклах испытывают быстрые либрационные движения (ограниченное вращение или ориентационные колебания всей молекулы). Если либрационное движение согласно теории Редфилда является быстрым ($\tau_c \ll 1/\nu$, где τ_c - время корреляции движения и ν - сдвиг резонансной частоты, вызванный этим движением), то оно ведет к частичному усреднению анизотропии измеренных магнитных параметров нитроксильной группы (сверхтонкое взаимодействие (СТВ), g-фактор и квадрупольное взаимодействие).

Обычно температурная зависимость магнитных параметров нитроксила изучается стационарной ЭПР спектроскопией X-диапазона. Однако этот метод позволяет легко определить только самую большую компоненту тензора СТВ с азотом в >N-O фрагменте. При этом стационарный ЭПР не позволяет измерить эту компоненту с большой точностью при гелиевых температурах из-за эффектов насыщения, которые искажают ЭПР спектры.

2. Конкретная решаемая в работе задача и ее значение

Чтобы измерить температурную зависимость компонент тензора СТВ и исследовать либрационное движение в стеклах при низких температурах, в данной работе был использован метод импульсного двойного электрон-ядерного резонанса (ДЭЯР). Было показано, что для ^{15}N -замещенных нитроксильных радикалов данный метод позволяет определить с высокой точностью среднее значение констант СТВ и со спином ядра азота ^{15}N . Так как форма спектра ДЭЯР не затронута эффектами насыщения ЭПР переходов, то данный метод может быть использован для измерений даже в гелиевых температурах. Таким образом, наблюдение квантовых эффектов в либрационном движении нитроксилов становится возможным.

Для исследования либраций нитроксильных радикалов были использованы три растворителя, которые легко стеклуются. Это о-терфенил, глицерин и нематический жидкий кристалл 5CB. Для экспериментов ДЭЯР был использован ^{15}N -замещенный нитроксильный радикал 3-карбамоил-2,2,5,5-тетраметил-3-пирролин-1-оксил с дейтерированными метильными группами. 5CB был использован для исследования либрационного движения в анизотропной стеклообразной среде.

3. Используемый подход, его новизна и оригинальность

Метод импульсного ДЭЯР в X-диапазоне (частота спектрометра ~ 9.5 ГГц) и Q-диапазоне (частота спектрометра ~ 35 ГГц), используемый в данной работе совместно с численным моделированием ЭПР и ДЭЯР спектров позволил измерить константы СТВ и с высокой точностью порядка ~ 0.1 - 0.2 МГц в широком температурном диапазоне. Самое большое главное значение тензора СТВ, a_N , было измерено с помощью метода стационарного ЭПР. В гелиевых температурах эксперименты стационарного ЭПР были выполнены для образца с 5CB, содержащего парамагнитный гольмиевый комплекс $\text{Ho}(\text{Dbm})_3\text{Vpy}$, который ускоряет время продольной релаксации нитроксила во много раз и практически не влияет на его ЭПР спектр.

4. Полученные результаты, их уровень и значимость

В данной работе было показано, что в спектрах ДЭЯР на ^{15}N нитроксильных спиновых метках в молекулярных стеклах наблюдаются два хорошо разрешенных пика, когда магнитное поле спектрометра находится между двумя сверхтонкими компонентами ЭПР спектра. Эти пики отнесены к двум ядерным переходам с резонансной частотой, равной ν , где $\bar{\nu}$ - есть среднее значение величин ν_1 и ν_2 . Высокое разрешение возникает из-за хорошей ориентационной селективности в данном магнитном поле. Эксперимент ДЭЯР на спектрометре Q-диапазона показывает, что для данного нитроксильного радикала величины ν_1 и ν_2 совпадают с высокой точностью порядка $\sim 0.05\text{--}0.1$ МГц.

Значение ν было измерено в данной работе в широком температурном диапазоне между 10 К и 200 К с высокой точностью порядка $\sim 0.1\text{--}0.2$ МГц (точность измерения из ЭПР спектров очень низкая, порядка $\sim 5\text{--}8$ МГц). Оно было измерено для нитроксильных радикалов в стеклообразном глицерине, о-терфениле и жидком кристалле 5CB. Для всех стекол температурная зависимость ν ниже 30 К была отнесена к квантовым эффектам в либрационном движении, когда тепловая энергия молекулы становится сравнимой с элементарным квантом либраций. При этом становится применима статистика Бозе-Эйнштейна. Из этих данных были оценены либрационные частоты для глицерина (~ 60 см $^{-1}$) и о-терфенила (~ 90 см $^{-1}$)

Для изотропной стеклообразной среды (5CB), используя температурные зависимости ν_1 и ν_2 были определены температурные зависимости изотропных и анизотропных констант СТВ. Зависимость анизотропного СТВ от температуры была объяснена либрационным движением нитроксила. И из нее была определена либрационная частота, ~ 84 см $^{-1}$.

5. Вклад молодого ученого в выставляемые на конкурс работы

Были проведены все эксперименты по измерению констант СТВ в широком температурном диапазоне. Все спектры были смоделированы в программе MATLAB, и из моделирования были определены все параметры ЭПР и ДЭЯР спектров. Были проинтерпретированы все экспериментальные данные, и был внесен вклад в написании статей и развитии теории.

6. Список статей, опубликованных в рецензируемых журналах, индексируемых ISI

1. L. V. Kulik, L. L. Rapatsky, A. V. Pivtsov, N. V. Surovtsev, S. V. Adichtchev, I. A. Grigor'ev, S. A. Dzuba, J. Chem. Phys. 131, 064505 (2009).
2. A. V. Pivtsov, L. V. Kulik, N. V. Surovtsev, S. V. Adichtchev, I. A. Kirilyuk, I. A. Grigor'ev, M. V. Fedin, S. A. Dzuba, Appl. Magn. Reson., DOI: 10.1007/s00723-011-0272-y.

Молекулярный дизайн и теоретический анализ магнитных свойств солей халькоген-азотных анион-радикалов

Лончаков Антон Владимирович
Лаборатория механизмов реакций ИХКГ СО РАН,
аспирант 3-го года обучения

1. Общая формулировка научной проблемы и ее актуальность.

Создание органических магнитных и электропроводящих материалов - одна из важнейших и актуальных проблем современной химии и науки о материалах, требующая усилий специалистов из разных областей науки. Благодаря структурному разнообразию

органических молекул возможно получение большого разнообразия материалов, которые могут найти применение в большом числе приложений. Помимо синтеза и исследования различных свойств новых материалов, сегодня стала очевидной необходимость в квантовохимических расчетах свойств на «микроуровне» и теоретическом моделировании их свойств на «макроуровне». Такие расчеты важны, как для объяснения наблюдаемых свойств уже синтезированных материалов, так и для молекулярного дизайна новых материалов и выбора направлений дальнейшей работы. Магнитные явления имеют квантовый характер и зависят от электронной структуры исследуемых соединений, которую позволяют рассчитать современные квантовохимические методы.

2. Конкретная решаемая в работе задача и ее значение.

Основной задачей данной работы является теоретический анализ магнитных свойств халькоген-азотных анион-радикальных (АР) солей.

3. Используемый подход, его новизна и оригинальность.

Для анализа магнитных свойств синтезированных солей был применен комплексный подход включающий:

1) Квантовохимический расчет обменных взаимодействий между частицами с неравным нулю спином, составляющими кристалл, что включало в себя также выбор наиболее подходящих методов расчета. Определение магнитного мотива кристалла исследуемой соли.

2) Создание программы расчета температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$, исходя из магнитного мотива, полученного на основе проведенных квантовохимических расчетов. Для этого была использована прямая диагонализация спин-гамильтониана Гейзенберга-Дирака-ван-Флека (ГДВФ) для достаточно большого кластера спинов.

3) Моделирование макроскопических магнитных свойств на основании расчетов магнитной структуры кристалла с использованием

а) известных феноменологических моделей в случае простых магнитных мотивов;

б) с использованием созданной программы, осуществляющей прямую диагонализацию гамильтониана ГДВФ.

Аналогичные подходы в последнее время применяются ведущими научными группами для исследования магнитных свойств кристаллических молекулярных материалов. Причем, расчеты магнитных свойств реальных ММ, исходя из первых принципов, становятся мировой тенденцией.

4. Полученные результаты, их уровень и значимость.

На основании проведенных квантовохимических расчетов установлены магнитные мотивы и проведено моделирование температурной зависимости магнитной восприимчивости – $\chi(T)$, и магнитного моляного момента – $\mu(T)$, серии АР солей с диамагнитными (1 – 5) [1-4], или парамагнитным (6) [5] катионами.

Установлено большое разнообразие магнитных свойств и магнитных мотивов: соль 5 – диамагнитна во всем температурном интервале, так как анион радикалы образуют сильно связанные пары ($\Delta_{EST} = -8.5$ ккал/моль, CASSCF/CASPT2 расчеты), соли 1-4 и 6 парамагнитны при комнатной температуре и подвергаются антиферромагнитному упорядочению при криогенных температурах. Соли 1 и 2 имеют простой магнитный мотив – однородные антиферромагнитные цепочки. Магнитный мотив соли 4 описывается 2D-моделью Гейзенберга. Соль 6 состоит из антиферромагнитно связанных пар анионов и пар катионов хромоцена ($S=1/2$). Наиболее сложный трехмерный мотив имеет соль 3.

Установлено, что полученные магнитные мотивы позволяют с хорошей точностью моделировать температурные зависимости магнитных свойств солей. Квантовохимические расчеты предсказывают параметры спин-гамильтониана также с удовлетворительной точностью (~50%).

Результаты соответствуют мировому уровню, что подтверждается публикациями в ведущих международных журналах и докладами на российских и международных конференциях, в том числе на конференции “High-Spin Molecules and Molecular Magnets” (2010 г.) и совещании “Theoretical Modeling of Materials” (2011 г.). В ноябре А.В. Лончаков выступит с устным докладом на 5-м Российско-Японском совещании «Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices».

Работа поддержана грантами РФФИ, программой президиума РАН, ФЦП «Кадры» (конкурс аспирантов, 2 гранта), грантом СО РАН. Работа аспиранта А.В. Лончакова отмечена медалью РАН и дипломом министерства образования и науки РФ.

5. Вклад молодого ученого в выставяемые на конкурс работы.

Автором были выполнены все квантовохимические расчеты, предложены упрощенные магнитные мотивы исследованных материалов, исходя из которых проведено моделирование температурных зависимостей магнитной восприимчивости.

Синтез гетероциклических халькоген-азотных соединений и их солей проведен в НИОХ и ИНХ СО РАН. Рентгеновская структура синтезированных соединений зарегистрирована в НИОХ и в Германии, магнитная восприимчивость магнитоактивных солей измерена в МТЦ.

6. Список статей, опубликованных в рецензируемых журналах, индексируемых ISI.

1. I.Yu. Bagryanskaya, Yu.V. Gatilov, N.P. Gritsan, V.N. Ikorskii, I.G. Irtegora, **A.V. Lonchakov**, E. Lork, R. Mews, V.I. Ovcharenko, N.A. Semenov, N.V. Vasilieva, and A.V. Zibarev, [1,2,5]Seleniadiazolo[3,4-c][1,2,5]thiadiazole and [1,2,5]Seleniadiazolo[3,4-c][1,2,5]thiadiazolidyl - A Synthetic, Structural, and Theoretical Study, Eur. J. Inorg. Chem. 2007, 4751-4761.
2. N.P. Gritsan, **A.V. Lonchakov**, E. Lork, R. Mews, E.A. Pritchina, and A.V. Zibarev, Diamagnetic π -Dimers of the [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-c][1,2,5]thiadiazolidyl Radical Anion in the Crystalline State: Preparation and X-ray Crystal Structure of a [(Me₂N)₂CC(NMe₂)₂]₂+[(C₂N₄S₂)₂]₂- Salt, Eur. J. Inorg. Chem. 2008, 1994-1998.
3. S.N. Konchenko, N.P. Gritsan, I.G. Irtegora, **A.V. Lonchakov**, R. Mews, V.I. Ovcharenko, U. Radius, A.V. Zibarev, Cobaltocenium [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-c][1,2,5]thiadiazolidyl: Synthesis, Structure, and Magnetic properties, Eur. J. Inorg. Chem. 2008, 3833-3838.
4. S.N. Konchenko, N.P. Gritsan, **A.V. Lonchakov**, U. Radius, A.V. Zibarev, Isolation of 2,1,3-benzothiadiazolidyl radical anion: X-ray structure and some properties of a [K(THF)][C₆H₄N₂S] salt, Mendeleev Commun., 2009, V. 19, 7-9.
5. N.A. Semenov, N.A. Pushkarevsky, **A.V. Lonchakov**, A.S. Bogomyakov, E.A. Pritchina, E. A. Sutura, N.P. Gritsan, S.N. Konchenko, R. Mews, V.I. Ovcharenko, A.V. Zibarev, Heterospin π -Heterocyclic Radical-Anion Salt: Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of Decamethylchromocenium [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-c][1,2,5]thiadiazolidyl, Inorganic Chemistry, 2010, 49, 7558–7564.

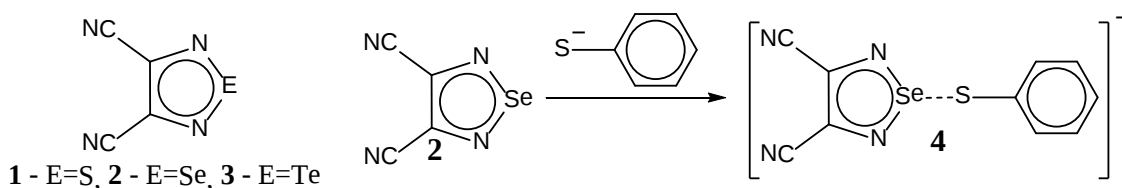
Реакционная способность тиофенолят-иона по отношению к халькогенадиазолам

Сутурина Елизавета Александровна

Лаборатория механизмов реакций ИХХГ СО РАН, магистрант 2-го года обучения

1. Общая формулировка научной проблемы и ее актуальность.

Благодаря высокому положительному сродству к электрону, халькоген-азотные π -гетероциклы являются предшественниками стабильных анион-радикалов (АР) – строительных блоков молекулярных магнитных материалов. Удобный способ получения таких АР – восстановление нейтральных гетероциклов тиофенолят ионом (ТА). Однако в ряде случаев, например, для 3,4-дициано-1,2,5-сера- и селенадиазолов (**1**, **2**), АР не образуются. Причем, в случае селенапроизводного **2** обнаружено образование необычного продукта (**4**), названного нами продуктом гиперкоординации.



Обнаружение новой реакции, приводящей к образованию необычного продукта, потребовало детального анализа спектроскопии и электронной структуры этого продукта, и выяснения общности обнаруженного явления. Это важно как с точки зрения синтеза новых магнитных материалов, так и в целом для химии халькоген-азотных гетероциклов.

2. Конкретная решаемая в работе задача и ее значение.

Основные задачи данной работы: определение природы необычной межхалькогенной связи в продукте гиперкоординации и установление связи механизма реакции ТА с халькоген-азотными гетероциклами с их химической структурой. Поставленные задачи важны с фундаментальной точки зрения, так как их решение позволит понять природу нового явления. Решение поставленных задач важно также с практической точки зрения: знание механизма реакции ТА с халькоген-азотными гетероциклами позволит предсказать продукты реакции до ее осуществления и подобрать халькоген-азотные гетероциклы наиболее перспективные для синтеза новых АР солей.

3. Используемый подход, его новизна и оригинальность.

Для решения поставленных задач были использованы самые современные методы и подходы квантовой химии, а так же экспериментальные спектроскопические методы. Для расчета электронной структуры использованы новые функционалы, прямо учитывающие дисперсионные взаимодействия (M06-2X, B97-D), а для расчета УФ-спектров – недавно предложенный функционал M06-HF. Для выяснения природы необычной межхалькогенной связи была использована теория Бейдера и анализ натуральных орбиталей связи (NBO). Константа равновесия реакции ТА с гетероциклом **2** и ее зависимость от растворителя изучены экспериментально методом электронной спектроскопии. Зависимость от природы гетероцикла константы скорости реакции переноса электрона проанализирована теоретически с использованием теории Маркуса.

4. Полученные результаты, их уровень и значимость.

Установлено, что образование продукта гиперкоординации характерно для всех рассмотренных халькогенадиазолов. Межхалькогенная связь образуется по донорно-акцепторному механизму, причем, энергия связи лежит в интервале 20-40 ккал/моль и растет в ряду S-S, S-Se, S-Te. В растворе свободная энергия реакции гиперкоординации

невелика: от -9 до 2 ккал/моль в тетрагидрофуране и от -6 до 4 ккал/моль в ацетонитриле. Расчетные значения свободной энергии реакции гиперкоординации **2** и ТА находятся в хорошем согласии (в пределах 1 ккал/моль) с определенными нами экспериментальными величинами. Предсказанное в работе образование продукта гиперкоординации с 3,4-дициано-теллурадиазолом (**3**) недавно подтверждено экспериментально.

С целью объяснения различного поведения гетероциклов в реакции с ТА проведены также оценки константы скорости реакции восстановления гетероциклов с использованием модели Маркуса. Полученные значения хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Результаты работы опубликованы в JPC_A (статья вошла в 10 наиболее читаемых во 2-м квартале) и доложены на многих конференциях, в том числе на ведущих международных конференциях в области теоретической химии и теоретической химической физики – WATOC2011 и ISTCP-VII. Работа поддержана грантами РФФИ, президиума РАН, ФЦП «Кадры» и фондом Михаила Прохорова.

5. Вклад молодого ученого в выставляемые на конкурс работы.

Вклад Сутуриной Е.А. в работу является определяющим: она самостоятельно освоила и применила новые подходы к анализу электронной структуры соединений (теории Бейдера и натуральных орбиталей атомов и связей – NAO и NBO), ею выполнены все квантовохимические расчеты и их анализ, а также экспериментально изучена реакция ТА с **2** и определены константы равновесия в различных растворителях.

6. Список статей, опубликованных в рецензируемых журналах.

Е.А. Suturina, N.A. Semenov, A.V. Lonchakov, I.Yu. Bagryanskaya, Yu.V. Gatilov, I.G. Irtegov, N.V. Vasilieva, E. Lork, R. Mews, N.P. Gritsan, A.V. Zibarev, Interaction of 1,2,5-Chalcogenadiazole Derivatives with Thiophenolate: Hypercoordination with Formation of Interchalcogen Bond versus Reduction to Radical Anion, *J. Phys. Chem. A*, **2011**, 115, 4851–4860.

Газофазные реакции органофторсиланов типа RSiF_3 , инициируемые инфракрасным лазерным излучением

Дементьев Пётр Сергеевич

Лаборатория лазерной фотохимии ИХКГ СО РАН, аспирант

1. Общая формулировка научной проблемы и ее актуальность

Использование инфракрасных (ИК) лазеров в химии имеет потенциально большое практическое значение, поскольку позволяет селективно управлять химической реакцией. Появление новых лазерных источников среднего инфракрасного диапазона, таких как полупроводниковые лазеры и лазеры на свободных электронах (ЛСЭ), дает шанс на возрождение колебательной фотохимии многоатомных молекул. Актуальность данной работы по CO_2 -лазерной ИК фотохимии обусловлена строительством третьей очереди Новосибирского ЛСЭ ИЯФ СО РАН. Работа представляет собой методическую подготовку к работе с излучением ЛСЭ, который будет способен перестраиваться в широком диапазоне частот средней и дальней ИК областей, что сулит уникальные экспериментальные возможности для колебательной фотохимии.

2. Конкретная решаемая в работе задача и ее значение

В настоящей работе исследуются ИК хромофорные свойства группы SiF_3 для различных фотохимических процессов, индуцируемых ИК лазерным излучением, в частности, для инициирования бимолекулярных реакций многоатомных молекул. Объектами

исследования являются органофторсиланы вида RSiF_3 . Одной из задач работы является развитие лазерного метода разделения изотопов кремния на основе селективной ИК фотохимии галогеналкилтрифторсиланов. Изотопы кремния необходимы для нанотехнологических применений в создании вычислительной техники нового поколения – квантового компьютера.

3. Используемый подход, его новизна и оригинальность

Экспериментальный подход, используемый в работе, является классической методикой ИК фотохимии с использованием излучения CO_2 лазера. Однако отчетливая практическая ориентированность работы свидетельствует о ее высоком инновационном потенциале. Работу также отличает системный и рациональный выбор объектов исследования, учитывающий в первую очередь экономическую целесообразность для перспективных приложений.

4. Полученные результаты, их уровень и значимость

В ходе работы исследованы спектроскопические и фотохимические свойства ряда простых алкилтрифторсиланов, рассмотрена возможность лазерного инициирования бимолекулярной реакции винилтрифторсилана с диоксидом азота, а также изучены изотопически селективные реакции некоторых галогенэтилтрифторсиланов. По результатам работы можно сделать следующие выводы:

- а) Применение группы SiF_3 в качестве инфракрасного хромофора для селективных процессов ограничено в силу смешивания валентных колебаний Si-F со скелетными колебаниями заместителя. Зато благодаря высокой прочности связи кремний-углерод фрагмент $-(\text{CH}_2)_n\text{-SiF}_3$ можно использовать в качестве ИК антенны для передачи внутренней энергии в определенном круге приложений, например, для питания молекулярных комбайнов или нанороботов.
- б) Селективное лазерное инициирование бимолекулярных реакций многоатомных молекул затруднено быстрыми процессами релаксации колебательной энергии. Ускорение бимолекулярных реакций возможно за счет эффекта термического разогрева. Такой нагрев происходит в объеме реактора, что может быть использовано в таких приложениях, как химическое осаждение из газовой фазы (CVD).
- в) Самым оптимальным рабочим веществом для практической реализации лазерного метода разделения изотопов (MLIS) кремния является 2-хлорэтилтрифторсилан. С помощью фотореакции этого соединения, инициированной излучением CO_2 лазера, возможно последовательное извлечение изотопов ^{30}Si и ^{29}Si в виде ClSiF_3 с обогащением до 90 %. Одновременно исходное вещество обогащается изотопом ^{28}Si . Продукты реакции легко разделяются физическими методами, при этом совокупные потери вещества минимальны. Фотореакция 2-хлорэтилтрифторсилана является хорошей основой для разработки промышленной технологии MLIS.

5. Вклад молодого ученого в выставляемые на конкурс работы

Вклад основополагающий, можно оценить как 80%

6. Список статей, опубликованных в рецензируемых журналах, индексируемых ISI

1. **P. S. Dementyev**, A. S. Nizovtsev, E. N. Chesnokov, Infrared photoreaction of 2-chloroethyltrifluorosilane, J. Photochem. Photobiol. A, 2011, 222, 77–80, DOI 10.1016/j.jphotochem.2011.05.004
2. **P. S. Dementyev**, A. S. Nizovtsev, E. N. Chesnokov, Infrared photolysis of alkylfluorosilanes $\text{F}_3\text{SiC}_n\text{H}_{2n+1}$, $n = 1-3$, J. Mol. Struct., 2011, 990, 271–275, DOI

3. П. С. Дементьев, П. В. Кошляков, Е. Н. Чесноков, Газофазное окисление винилтрифторсилана диоксидом азота под действием импульсного CO₂ лазера, Кинетика и катализ, 2010, 51, № 5, 650–660, DOI: 10.1134/S0023158410050022

Изучение реакционной способности атомов Cl(²P_{1/2}) и регистрация димеров N₂O

Рахымжан Асылхан Ануарбекулы

Лаборатория лазерной фотохимии ИХКГ СО РАН, аспирант 3-го года обучения

Дезактивация атомов Cl(²P_{1/2}): поиск реакционного канала

На протяжении последних двух десятилетий нашей группой был внесен большой вклад в изучение процессов дезактивации спин-орбитально возбужденных атомов хлора ($\equiv \text{Cl}(\text{}^2\text{P}_{1/2})$). Сложность таких процессов определяется малой концентрацией атомов хлора Cl(²P_{1/2}), что задает высокие требования для чувствительности метода исследования. Полученные результаты таких экспериментов необходимы при разработке и строительстве химических лазеров.

Реакции с участием атомов хлора имеют большое значение для химии атмосферы и поэтому изучались во многих работах, однако, нигде не делались попытки исследовать реакционную способность спин-орбитального состояния атомов хлора, за исключением работ Матсуми и др.¹⁻³. Во всех прежних экспериментах процесс релаксации возбужденных атомов хлора в основном лимитировался их физическим тушением.

В данной работе мы решили впервые сделать акцент на изучение химических реакций возбужденных атомов Cl(²P_{1/2}). Таким образом, задачей исследования было выделить канал химической реакции, чтобы он был сопоставим с каналом физического тушения. Для этого были специально подобраны партнеры для возбужденного атома хлора (C₂H₄, NO₂, C₃H₆), которые могут легко вступить с ним в реакцию.

Стоит отметить неожиданную находку нового источника возбужденных атомов Cl(²P_{1/2}) – это молекула SOCl₂, которая имеет ряд очень важных преимуществ по сравнению с ранее используемой молекулой ICl. Во-первых, сечение поглощения SOCl₂ на 248 нм в 15 раз больше чем сечение поглощения у ICl. Во-вторых, при фотолизе молекулы ICl образуются возбужденные атомы йода I(²P_{1/2}), которые, реагируя с ICl, дополнительно порождают возбужденные атомы хлора Cl(²P_{1/2}), что делает кинетический анализ еще более сложным, тогда как молекула SOCl₂ реагирует с атомами Cl(²P_{1/2}) и Cl(²P_{3/2}) не так быстро. И в-третьих, давление паров SOCl₂ при комнатной температуре в 5 раз выше чем давление паров ICl, что позволяет повысить концентрации материнской молекулы возбужденных атомов хлора в реакторе.

Для изучения дезактивации атомов хлора мы использовали время-разрешенный метод лазерного магнитного резонанса (ЛМР) в сочетании с импульсным фотолизом на длине волны 248 нм.

При фотолизе молекулы SOCl₂ был определен относительный выход возбужденных атомов хлора $\Gamma \equiv [\text{Cl}(\text{}^2\text{P}_{1/2})]_0 / ([\text{Cl}(\text{}^2\text{P}_{1/2})]_0 + [\text{Cl}(\text{}^2\text{P}_{3/2})]_0)$, равный 0.52. Также впервые были померены константы дезактивации атомов Cl(²P_{1/2}) на NO₂, C₂H₄, CCl₃H, C₃H₆ и SOCl₂. К сожалению, и в нашем случае процесс дезактивации возбужденных атомов хлора почти полностью определялся физическим тушением.

Мы предполагали, что энергия спин-орбитального возбуждения атомов хлора идет на разогрев столкновительного комплекса и поможет преодолеть активационный барьер эффективнее, нежели в случае невозбужденных атомов хлора, но как оказалось механизм дезактивации заключается в электронно-колебательном обмене энергий, а меньшая

реакционная способность атомов $\text{Cl}(^2\text{P}_{1/2})$ объясняется малым временем жизни столкновительного комплекса, распадающийся быстрее за счет энергии спин-орбитального возбуждения.

Регистрация ван дер ваальсовских комплексов N_2O в УФ области

Молекула N_2O играет исключительную роль в химии атмосферы. Под действием УФ излучения она порождает возбужденные атомы кислорода $\text{O}(^1\text{D})$, являясь основным их источником в верхних слоях атмосферы. Реакция



важна тем, что является главным процессом образования оксида азота NO в стратосфере, который очень эффективно реагирует с озоном и, таким образом, разрушает озоновый слой. Ценность реакции (1) можно оценить по большому количеству работ, в которых реакция исследовалась в газовой фазе при комнатной температуре (bulk condition) и в условиях, когда реакция инициируется из димеров $(\text{N}_2\text{O})_2$ в молекулярном пучке. Следует отметить, что реакции в этих условиях идут совершенно по разному: если при комнатной температуре (bulk condition) продукты реакции NO появляются «горячими» и быстрыми (вращательная и поступательная температуры равны 10 000 и 13 000 К, соответственно), то в более интересном случае, включающий участие димера $(\text{N}_2\text{O})_2$, продукты очень холодные и медленные (вращательная температура NO соответствовала 60—100 К). Совершенно недавно с помощью техники трехмерной визуализации (3D Imaging technique) была сделана работа⁴, в которой изучался механизм реакции (1) в условиях образования димера $(\text{N}_2\text{O})_2$ внутри молекулярного пучка. Было показано, что механизм этой реакции сильно зависит от геометрии димера, внутри которого инициируется реакция. Следовательно, для детального изучения этой реакции в условиях образования димеров важно уметь регистрировать комплексы $(\text{N}_2\text{O})_2$. Молекула N_2O интересна еще тем, что ее димеры были одни из первых ван дер ваальсовских комплексов, которые были изучены в сверхзвуковой струе.

Целью данной работы было создать условия, при которых образуются димеры N_2O , и научиться регистрировать их в УФ диапазоне. Преимущество регистрации димеров $(\text{N}_2\text{O})_2$ в наших условиях состоит в том, что наблюдая за образованием комплексов, можно изучать реакцию (1), используя ту же установку, что и для регистрации комплексов.

В этой работе использовался время-пролетный масс-спектрометр, а молекулы NO регистрировались в молекулярном пучке методом (2+1) Резонансно-Усиленной МногоФотонной Ионизации (РУМФИ). Возбуждение молекул N_2O осуществлялось через ридберговские состояния. Благодаря тому, что ридберговский электрон находится далеко от остова молекулы, он подвержен сильному влиянию окружающих частиц и своей чувствительностью превосходно подходит для регистрации ван дер ваальсовских комплексов. Прежде, образование комплексов N_2O было хорошо изучено с помощью масс- и ИК-спектроскопией, но еще никто не наблюдал кластеры N_2O в УФ диапазоне. В этой работе нам впервые удалось зарегистрировать комплексы N_2O в УФ спектрах. Были также проведены *ab initio* расчеты, которые предсказали нам спектральную область, где могут появиться линии поглощения димеров $(\text{N}_2\text{O})_2$. Важно подчеркнуть, что регистрация спектров комплексов в УФ области существенно сложнее, чем регистрация спектров одиночных молекул, и такая регистрация обычно выполняется для атомов и двухатомных молекул. Трудность такой работы связана не только с малой интенсивностью спектральных линий, принадлежащих комплексам, но и сложностью создания условий, в которых образуются эти комплексы.

-
1. Matsumi, Y.; Izumi, K.; Skorokhodov, V.; Kawasaki, M.; Tanaka, N. J. Phys. Chem. A, 101, 1216, 1997
 2. Hitsuda, K.; Takahashi, K.; Matsumi, Y.; Wallington, T. J. J. Phys. Chem., 105, 5131, 2001
 3. Hitsuda, K.; Takahashi, K.; Matsumi, Y.; Wallington, T. J. Chem. Phys. Lett., 346, 16, 2001
 4. Gödecke N., Maul C., Chichinin A. I., Kauczok S., and Gericke K.-H., J. Chem. Phys. 131, 054307, 2009.

Список статей, опубликованных в рецензируемых журналах, индексируемых ISI:

1. C.Maul, M.Poretskiy, **A.Rakhymzhan**, J.Grunenberg, Journal of Molecular Spectroscopy 256, 80–85, 2009.
2. **A. Rakhymzhan**, A. Chichinin, Journal of Physical Chemistry A, 114, 6586–6593, 2010.

Быстрые процессы в фотофизике и фотохимии дитиокарбаматных комплексов меди(II) и никеля(II)

Коломеец Александр Викторович

Лаборатория фотохимии ИХКГ СО РАН, аспирант 2-го года обучения

1. Общая формулировка научной проблемы и ее актуальность

Работа направлена на решение фундаментальных проблем фотофизики и фотохимии – определение природы первичных фотофизических и фотохимических процессов для широкого класса серосодержащих координационных соединений, определение спектроскопических параметров и кинетики реакций возбужденных состояний и первичных промежуточных частиц, установление природы последующих темновых процессов и конечных продуктов.

2. Конкретная решаемая в работе задача и ее значение.

Цикл работ посвящен исследованию фотохимии и фотофизики растворов дитиокарбаматных комплексов меди(II) и никеля(II) в галогенсодержащих растворителях (CCl_4 , смесь CCl_4 и ацетонитрила). Полученные данные позволяют сделать вывод о временных характеристиках сверхбыстрых релаксационных процессов, механизме переноса электрона с возбужденного комплекса на молекулу растворителя, оптических характеристиках интермедиатов.

3. Используемый подход, его новизна и оригинальность

Принципиальная новизна исследований в работе заключается в комплексном подходе к определению природы первичных фотофизических и фотохимических процессов для различных молекулярных систем и координационных соединений с использованием фемтосекундной спектроскопии и наносекундного лазерного импульсного фотолиза в широком температурном диапазоне от твердых стеклообразных матриц до жидких растворов в сочетании с другими физическими методами (спектрофотометрия, пикосекундная люминесценция, ЭПР, ЯМР, ВЭЖХ, тонкослойная хроматография). В работе предусмотрено компьютерное моделирование кинетических процессов для определения констант скоростей элементарных стадий реакций. Сочетание этих методов и различных экспериментальных условий позволяет устанавливать механизмы первичных процессов, природу активных промежуточных частиц, определять константы скорости и типы реакций, в которых они исчезают, а также идентифицировать конечные продукты.

4. Полученные результаты и их значимость.

Изучена фотофизика дитиокарбаматных Cu(II) и Ni(II) в ацетонитриле и галогенсодержащих растворителях. Определены спектры поглощения и времена релаксаций возбужденных состояний в фемто- и пикосекундном временных диапазонах. Показано, что возбуждение комплекса связано с переносом электрона с лигандов на центральный ион металла (CTLM состояния при возбуждении в области 400 нм) или возбуждение электронной π -системы координированного лиганда (LL состояния при возбуждении в районе 266 нм).

С помощью наносекундного лазерного импульсного фотолиза, ЭПР и оптической спектроскопии определены первичные фотохимические процессы для дитиокарбаматных

комплексов Ni(II) и Cu(II) в галогенсодержащих растворителях. Определены спектры поглощения, квантовые выходы и кинетика промежуточных частиц. Показано, что в качестве первичного интермедиата образуется комплекс, в котором радикал лиганда связан с центральным ионом металла. Эти радикальные комплексы могут образовывать димеры, тримеры и тетрамеры, диссоциация которых приводит к формированию конечных продуктов.

Результаты, полученные при поддержке грантов РФФИ (гранты 08-03-00313, 08-03-90102-Мол, 08-03-90425-Укр, 08-03-92205ГФЕН, 07-02-91016-АФ, 09-03-00330) и гранта СО РАН 70, неоднократно докладывались на всероссийских и международных научных конференциях и соответствуют мировому уровню.

Устные доклады:

1. **Коломеец А.В.**, Плюснин В.Ф. Исследование механизма фотолиза дитиокарбаматного комплекса Cu(II). Материалы XLVI международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс», секция «Химия», г. Новосибирск, Россия, 26-28 апреля **2008** г.
2. **Коломеец А.В.**, Плюснин В.Ф. Фотохимия дитиокарбаматного комплекса Cu(II) в CCl₄. Материалы IX всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке», г. Томск, Россия, 14-16 мая **2008** г.
3. **Коломеец А.В.**, Плюснин В.Ф. Фотохимия дитиокарбаматного комплекса Cu(II) в CHCl₃. Материалы XLVII международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс», секция «Химия», г. Новосибирск, Россия, 11-15 апреля **2009** г.
4. **Коломеец А.В.**, Плюснин В.Ф. Фотохимические превращения дитиокарбаматного комплекса Cu(II) в CHCl₃. Материалы X юбилейной всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке», г. Томск, Россия, 13-15 мая **2009** г.
5. **Коломеец А.В.**, Плюснин В.Ф. Исследования фотохимических превращений комплекса Cu(Et₂dtc)₂ в CCl₄. IV Всероссийская конференция-школа «Высокореакционные интермедиаты химических реакций», г. Москва, Россия, 12-15 октября **2009** г.
6. **Коломеец А.В.**, Плюснин В.Ф. Фотохимия бис(ди-н-бутилдитиокарбамата) никеля(II) в четыреххлористом углероде. Шестнадцатая Всероссийская Научная Конференция Студентов-Физиков, г. Волгоград, Россия, 22-29 апреля **2010** г.
7. **Коломеец А.В.**, Плюснин В.Ф., Гривин В.П., Ларионов С.В., Лемметяйнен Х. Быстрые процессы в фотохимии дитиокарбаматного комплекса меди(II). Семнадцатая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых ВНКФС-17. 25 марта - 1 апреля **2011** года, г. Екатеринбург, Россия.

5. Вклад молодого ученого в выставляемые на конкурс работы.

Экспериментальные результаты по фотохимии дитиокарбаматных комплексов меди и никеля, представленные в работах [1, 2], получены методом лазерного импульсного фотолиза на установке ИХКГ СО РАН лично Коломеецем А.В., и его вклад в эти работы является определяющим. Экспериментальные результаты по фемтосекундной спектроскопии в работах [1, 2] были получены Коломеецем А.В. во время стажировки в университете г. Тампере (Институт химии материалов).

6. Список статей, опубликованных в рецензируемых журналах, индексируемых ISI

1. **A.V. Kolomeets**, V.F. Plyusnin, V.P. Grivin, S.V. Larionov, H. Lemmetyinen, Photochemical processes for dithiocarbamate metal complexes. Photochemistry of NiII(n-Bu₂NCS₂)₂ complex in CCl₄, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2011**, 220, 164-172.
2. V.F. Plyusnin, **A.V. Kolomeets**, V.P. Grivin, S.V. Larionov, H. Lemmetyinen, Photochemistry of Dithiocarbamate Cu(II) Complex in CCl₄, *J. Phys. Chem. A*, **2011**, 115, 1763–1773.
3. D.Yu. Vorobyev, **A.V. Kolomeets**, Yu.V. Ivanov, G.A. Bogdanchikov, V.P. Grivin, V.F. Plyusnin, S.V. Larionov, H. Lemmetyinen, Photochromic processes in di(mercaptoquinolino)Ni(II) complex and perfluorodiphenyl disulfide solutions, *Photochem. Photobiol. Science*, **2011**, 10, 1196-1202.

Фотохимические свойства и комплексообразование с катионами металлов краунсодержащих производных нафтопиранов

Смоленцев Артем Борисович

Лаборатория фотохимии ИХКГ СО РАН, аспирант 2-го года обучения

Введение:

Одним из фундаментальных направлений в органической химии является дизайн и синтез органических молекул, способных менять свои свойства под действием внешних факторов, таких как свет. Нафтопираны являются одним из основных классов органических фотохромных соединений. Под действием УФ-излучения они способны менять окраску за счет образования изомеров, поглощающих свет в видимой области. Данный процесс является обратимым, обратная реакция может протекать как термически, так и фотохимически.

Благодаря хорошим фотохромным характеристикам нафтопираны находят практическое применение: их используют в производстве фотохромных линз, плёнок и покрытий. Синтезированные в работе соединения обладают двумя важными свойствами. При облучении светом они способны участвовать в электроциклической реакции и реакции *цис-транс*-изомеризации. Наличие краун-эфирного фрагмента в составе молекулы определяет способность соединений участвовать в координационных взаимодействиях с катионами металлов, аминокислотами, молекулами ДНК, что сопровождается изменениями как спектральных, так и фотохромных характеристик соединений. Перечисленные свойства делают возможным практическое применение разработанных нафтопиранов. Возможность подстройки фотохромных свойств краунсодержащих нафтопиранов с использованием комплексообразования позволяет предложить их для получения новых фотохромных материалов, обладающих необходимым для практического применения набором характеристик. Нафтопираны, содержащие положительно заряженный гетероциклический фрагмент, могут быть востребованы при создании фотохромных меток ДНК для разработки методов диагностики и лечения онкологических заболеваний. Разработка фотохромных материалов является актуальным направлением научных исследований, поскольку связана с получением перспективных материалов для информационных технологий, включающих молекулярную электронику, создание элементов оптической памяти.

В данной работе был использован современный подход супрамолекулярной химии по объединению нескольких функциональных блоков в составе одной молекулы. Данный подход использовали для исследования возможности создания новых фоточувствительных материалов на основе синтезируемых соединений. Были синтезированы и изучены три краунированных нафтопирана (схема 1), а также их аналоги, не содержащие макроциклического фрагмента. Основными задачами работы были:

1. Разработка методов синтеза нафтопиранов, аннелированных краун-эфирными фрагментами различного состава.
2. Анализ фототрансформации соединений в том числе в присутствии катионов металлов.
3. Исследование влияния комплексообразования с катионами металлов на фотохромные свойства краунсодержащих нафтопиранов. Изучение структуры и устойчивости образующихся комплексов.

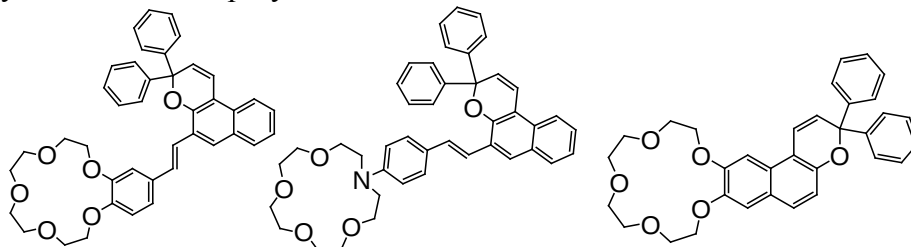


Схема 1. Исследованные нафтопираны

Основные результаты работы:

Разработаны методы синтеза ранее неописанных фотохромных краун-аннелированных нафтопиранов. Синтезированные нафтопираны вступают в две параллельные фотохимические реакции: геометрическую фотоизомеризацию неокрашенной (закрытой) формы и электроциклическую реакцию, результатом которой является образование окрашенной (открытой) формы. Определены спектральные и кинетические параметры данных процессов, а также квантовый выход цис-транс-изомеризации. Несмотря на то, что фотохимически активные центры в исследованных молекулах сопряжены друг с другом, данные процессы протекают параллельно, не оказывая взаимного влияния.

Установлено, что катионы металлов способны эффективно связываться с краун-эфирным фрагментом молекулы нафтопирана. Определены значения констант устойчивости комплексов. Комплексообразование оказывает заметное влияние на спектрально-кинетические характеристики фотохромов. Фотоиндуцированный переход из закрытой в открытую форму понижает комплексообразующую способность фотохромного комплекса.

Исследование комплексообразования краунсодержащих бензопиранов с катионами металлов с использованием УФ- и ЯМР спектроскопии, в том числе двумерной, показало, что кинетика фотохимических превращений краунсодержащих нафтопиранов зависит от присутствия в растворе катионов. Обнаружена возможность использования фотохимической электроциклической реакции краунсодержащих нафтопиранов для управления их комплексообразующей способностью.

Таким образом, уникальные характеристики, необходимые для построения фоточувствительных супрамолекулярных систем, были найдены у ранее неизученных краунсодержащих нафтопиранов. Исследованные соединения обладают:

- 1) доступностью с точки зрения органического синтеза
- 2) способностью к молекулярному фотоперехлечению с высокой эффективностью
- 3) мультифотохромными свойствами, т. е. способностью в зависимости от структуры претерпевать различные типы фотохимических превращений

Полученные нами результаты позволяют рассчитывать на достаточно широкое практическое использование краунсодержащих нафтопиранов и их комплексов в качестве селективных хромоионофоров, включая небольшие органические молекулы и катионы металлов, при создании фотохромных материалов.

Вклад молодого ученого:

Вся экспериментальная работа, включая разработку методик, непосредственное проведение эксперимента и обработку данных, выполненная с использованием УФ-спектроскопии, сделана лично А.Б. Смоленцевым. Литературная работа, а также

написание статей были выполнены при непосредственном участии А.Б. Смоленцева. А.Б. Смоленцев принимает активное участие во всероссийских и международных научных конференциях. Результаты данной работы были представлены им на 12 симпозиумах.

Список статей, опубликованных в рецензируемых журналах, индексируемых ISI

Glebov E.M., Smolentsev A.B., Korolev V.V., Plyusnin V.F., Chebunkova A.V., Paramonov S.V., Fedorova O.A., Lokshin V., Samat A. Synthesis and photochromic properties of crown-containing styryl derivatives of naphthopyrans. *J. Phys. Org. Chem.*, **2009**, V. 22, № 5, P. 537-545.

Разработка методов характеризации лимфоцитов крови человека по светорассеянию

Строкотов Дмитрий Игоревич, аспирант 3-го года обучения
Москаленский Александр Ефимович, аспирант 2-го года обучения
Лаборатория цитометрии и биокинетики ИХКГ СО РАН

1. Общая формулировка научной проблемы и ее актуальность.

Многие заболевания сопровождаются изменениями на уровне клеток крови, поэтому гематологический анализ является одним из основных диагностических исследований. В настоящее время широко распространены оптические методы изучения клеток крови, такие как светорассеяние и флуоресценция. Для анализа крови оптические методы нашли своё применение в сканирующем проточном цитометре, позволяющем одновременно измерять сигнал флуоресценции и картину светорассеяния в большом диапазоне углов от одиночных клеток со скоростью до 200 клеток в секунду, что обеспечивает быстрый и информативный анализ. Однако даже такого объема информации о светорассеянии может быть недостаточно для решения обратной задачи светорассеяния для биологических клеток, поэтому с одной стороны требуется модернизация сканирующего проточного цитометра для получения дополнительной независимой информации, а с другой стороны – развитие метода характеризации, использующего собираемую информацию.

Решение обратной задачи светорассеяния для лимфоцитов необходимо для определения их биофизических параметров, таких как размер клетки, размер ядра, показатель преломления цитоплазмы, показатель преломления ядра, что актуально для диагностики патологических состояний иммунной системы человека, а также для разделения клеток на субпопуляции. Разработанная методика определения параметров лимфоцитов применима для всех мононуклеарных клеток.

2. Конкретная решаемая в работе задача и ее значение.

- Модификация сканирующего проточного цитометра для измерения принципиально нового сигнала – поляризационной индикатрисы светорассеяния.
- Разработка метода характеризации димеров микросфер с использованием этого измеряемого сигнала.
- Разработка методов характеризации мононуклеарных клеток по индикатрисе светорассеяния с помощью модели двухслойного шара.
- Исследование различия между морфологическими характеристиками Т- и В-лимфоцитов в пробах крови нескольких доноров.
-

3. Используемый подход, его новизна и оригинальность.

Новизна исследования состоит в том, что некоторые диагностические параметры (например, размер и показатель преломления ядра), которые определяются разработанным методом характеризации, являются принципиально новыми. Их определение становится возможным благодаря большому объему информации, собираемой используемой

экспериментальной установкой – сканирующим проточным цитометром. Также введены дополнительные элементы в оптическую схему сканирующего проточного цитометра для одновременной регистрации обычной и поляризационной индикатрисы, которая является дополнительной независимой информацией о светорассеянии, что повысило точность решения обратной задачи для димеров полистирольных латексных частиц. Таким образом, прибор позволяет с высокой скоростью собирать большое количество информации о светорассеянии, благодаря чему становится возможным получать статистически достоверные результаты.

4. Полученные результаты, их уровень и значимость.

- Впервые в мире измерена поляризационная индикатриса светорассеяния одиночных частиц на модернизированном сканирующем проточном цитометре. Уровень шума составляет не более 1% от общей интенсивности рассеяния.
- Разработан метод характеристики с использованием поляризационной индикатрисы обеспечил чрезвычайно высокую (для оптических методов) точность определения параметров бисфер. Погрешность определения размеров составляет от 8 до 88 нм.
- Разработан метод характеристики моноклеарных клеток и применён для Т- и В-лимфоцитов крови человека. Обнаружено, что средние по пробе диаметры В-лимфоцитов на 0.3 мкм больше чем у Т-лимфоцитов, однако эта разница меньше естественной биологической вариабельности одиночной клетки. Разработанный метод применим также и для определения функциональных характеристик клеток, получая диагностически важные характеристики в процессе апоптоза и активации.
-

5. Вклад молодого ученого в выставяемые на конкурс работы.

Строкотов Д.И. и Москаленский А.Е. сыграли определяющую роль в представляемой работе. Они активно участвовали в постановке задач, анализировали литературу, провели экспериментальную и теоретическую работу, получили оригинальные результаты и готовили статьи к публикации.

6. Список статей, опубликованных в рецензируемых журналах, индексируемых ISI

1. **Strokotov D.I.**, Yurkin M.A., Gilev K.V., van Bockstaele D.R., Hoekstra A.G., Rubtsov N.B., Maltsev V.P. Is there a difference between T- and B-lymphocyte morphology? // J. Biomed. Opt. – 2009. – V.14. – P.064036-12.
2. **Strokotov D.I.**, **Moskalensky A.E.**, Nekrasov V.M., and Maltsev V.P. Polarizing light-scattering profile – advanced characterization of non-spherical particles with the scanning flow cytometry. // Cytometry – 2011. – V.79. – P.570–579.