

14. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ. РАЗВИТИЕ СОВРЕМЕННЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ (Координатор академик Ю. Д. Цветков)

Программа 14.1. Физико-химические исследования химической связи, структурных и термодинамических свойств веществ и материалов, в том числе в ходе их превращений

В Институте химической кинетики и горения методами эхо-детектируемых ЭПР-спектров спин-меченых липидов в биомембранах обнаружено резкое уменьшение подвижности липида при понижении температуры. Изучение липидов с метками в различных положениях показало, что подвижность их в мембране неоднородна: при температурах больше 200 К подвижна вся молекула липида, а при температурах от 180 до 140 К — в основном только ее хвост. В глубине мембраны (липидный хвост) процесс снижения подвижности происходит при температурах 120—140 К (рис. 1), т. е. меньших, чем у ее поверхности. Данные графика при фиксированной температуре, определенные для различных положений метки в молекуле липида, демонстрируют градиент подвижности внутри мембраны.

Полученные результаты развивают представления о фундаментальных закономерностях молекулярной подвижности в мембранах при низких температурах и существенны для решения задач, возникающих при замораживании и размораживании биологических объектов.

В Новосибирском институте органической химии им. Н. Н. Ворожцова разработаны методы генерирования, изучены строение и реакционная способность анионных интермедиатов, образующихся при восстановлении ароматических нитрилов щелочными металлами в жидком аммиаке (рис. 2). Открыта новая реакция — *para*-цианфенилирование ароматических нитрилов дианионом терефталонитрила (нижняя ветвь схемы реакций на рис. 2) и осуществлено квантово-химическое моделирование механизма, включающего образование

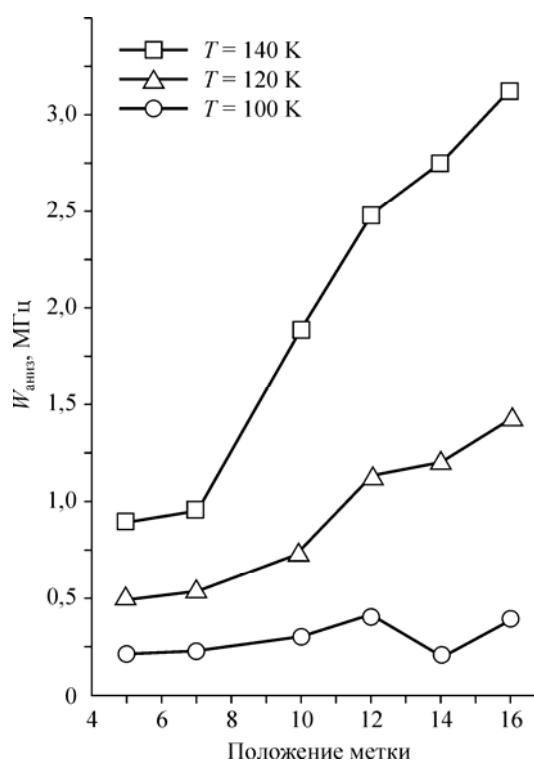


Рис. 1. Влияние температуры на подвижность спиновой метки, введенной в различные положения молекулы липида ($W_{\text{аниз}}$ — анизотропная ширина сигнала спин-эха, пропорциональная подвижности спиновой метки. Шкала абсцисс — номер атома, к которому присоединена метка, считая от карбоксильной группы).

Fig. 1. Temperature dependence of mobility of spin label inserted in various sites of lipid molecules ($W_{\text{аниз}}$ — anisotropic width of spin echo signal is proportional to the mobility of spin label. On the abscissa the number of labeled atom is plotted, starting with the carboxyl group).

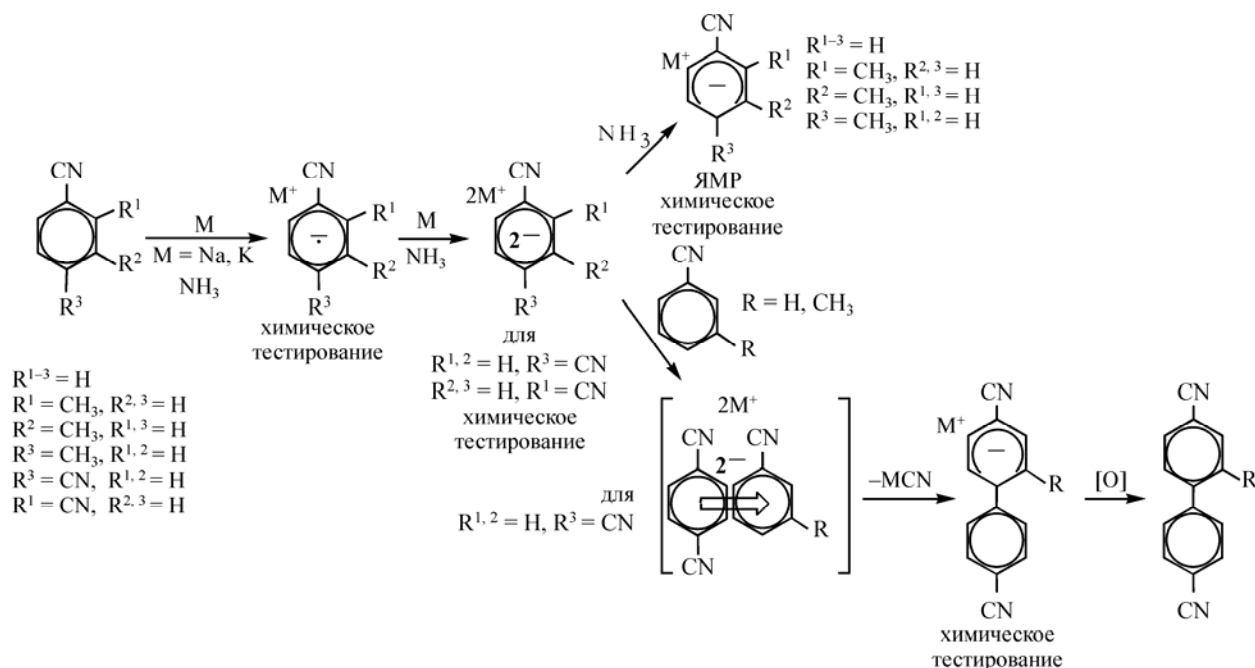


Рис. 2. Анионные интермедиаты и превращения ароматических нитрилов.

Fig. 2. Anion intermediates and transformation of aromatic nitriles.

комплекса с переносом заряда. Обнаруженная реакция открывает кратчайший путь к получению 4,4'-дициан- и 4-циан-4'-алкилдиариллов как исходных соединений для синтеза мономеров, красителей, компонентов жидкокристаллических композиций и других практически важных веществ и материалов.

В Институте химии и химической технологии разработана высокоточная модель активных центров террас поверхности $MgO(111)$. В рамках развитого подхода структурно отличные участки поверхности представлены квантово-химическими кластерами, внедренными в так называемое эластичное поляризуемое окружение (рис. 3). Заряды ионов, структура и жесткость данной решетки описаны си-

ловым полем поверхностного слоя, свойства которого согласованы с соответствующими характеристиками квантово-химической области. Впервые показано, что адсорбционные свойства подобной поверхности близки к реактивности микрокристаллических образцов оксида магния, измеренной с помощью молекулзондов. Характеристики спектров ЭПР для кислородных вакансий такой поверхности хорошо соответствуют рассчитанным характеристикам основных форм кислородных вакансий. Модель пригодна для описания взаимодействия атомов и кластеров переходных металлов VIII группы с поверхностью оксида магния. Результаты важны для химии твердого тела, катализа и адсорбции.

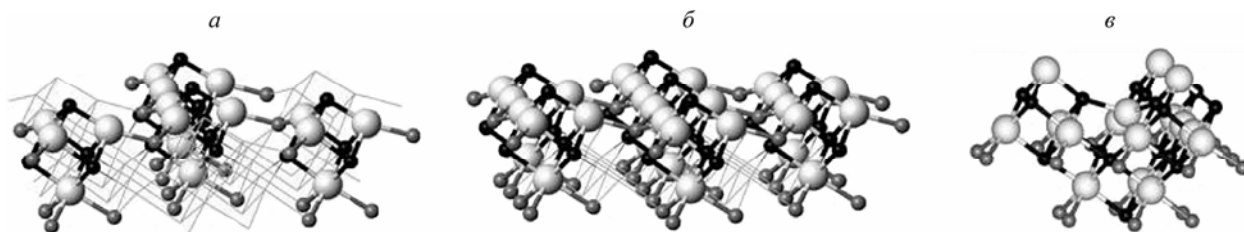


Рис. 3. Кластерные модели катион- и анион-терминированных 2×2 $MgO(111)$ поверхностей: *a* — ЭПО/ $Mg_{16}O_{16}(Mgps^*)_{21}$; *б* — ЭПО/ $Mg_{28}O_{28}(Mgps^*)_{33}$; *в* — ЭПО/ $Mg_{16}O_{16}(Mgps^*)_{18}$ (ЭПО — эластичное поляризуемое окружение).

Fig. 3. Cluster model of cation and anion terminated surfaces of 2×2 $MgO(111)$: *a* — EPS/ $Mg_{16}O_{16}(Mgps^*)_{21}$; *б* — EPS/ $Mg_{28}O_{28}(Mgps^*)_{33}$; *в* — EPS/ $Mg_{16}O_{16}(Mgps^*)_{18}$ (EPS — elastic polarizable surrounding).

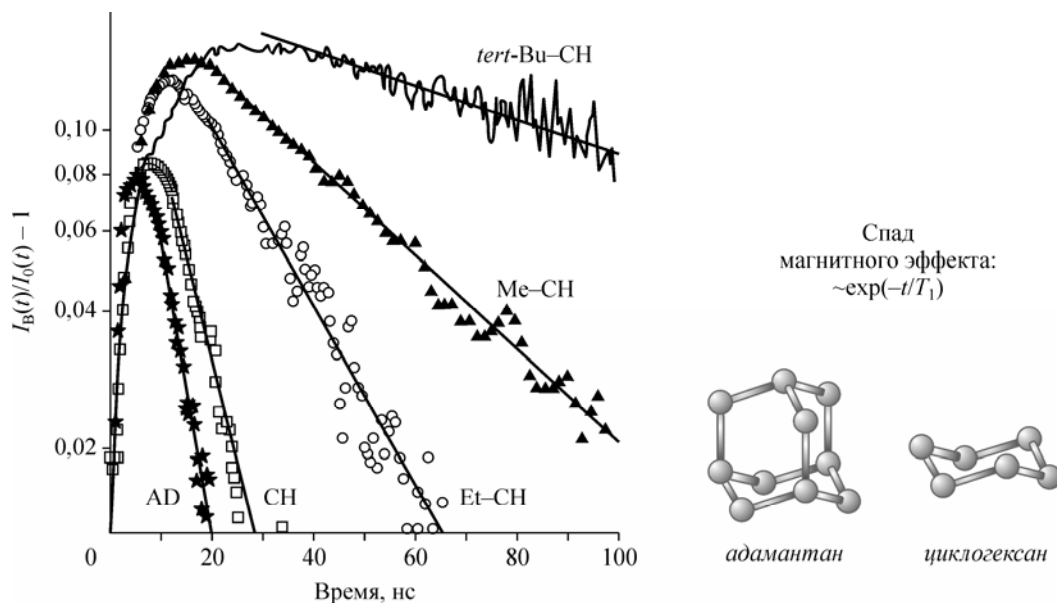


Рис. 5. Спад магнитного эффекта в ион-радикальных парах, включающих катион-радикалы циклоалканов ($B = 1 \text{ T}$, 293 K). Скорость спада определяется спин-решеточной релаксацией катион-радикалов. Точки — эксперимент, линии — экспоненциальная аппроксимация.

Fig. 5. Decay curves of the Magnetic Field effect in radical ion recombination for radical pairs involved radical cations of cycloalkanes ($B = 1 \text{ T}$, 293 K). The decay slope is determined by spin-lattice relaxation. Experimental results are presented as dots, simulation as lines.

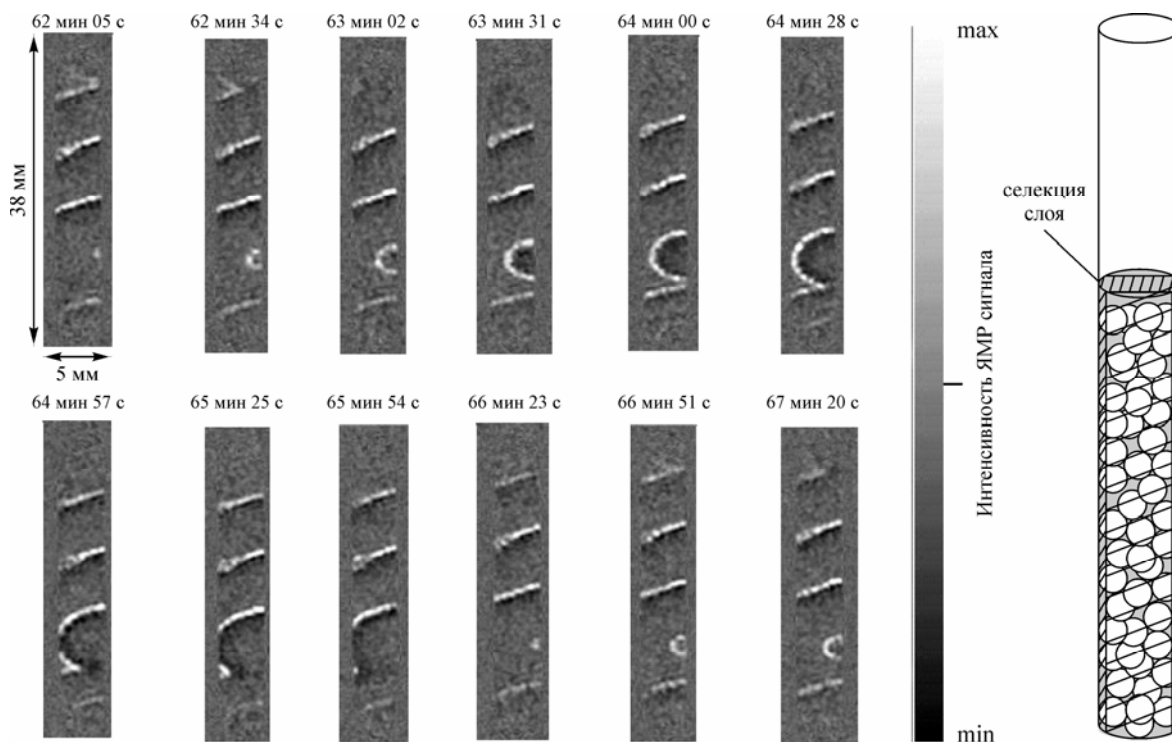


Рис. 6. Визуализация химических волн в модельном зернистом слое в реакции Белоусова—Жаботинского методом магниторезонансной томографии.

Fig. 6. Magnetic resonance tomography visualization of the chemical waves in the Belousov—Zhabotinsky reaction propagating in a model granular bed.

В Международном томографическом центре методом магниторезонансной томографии исследован процесс распространения химических волн в модельном зернистом слое (рис. 6). Для гомогенной колебательной реакции Белоусова—Жаботинского установлено, что в каждой из изученных модельных пористых систем волновая активность наблюдается в строго определенном интервале концентраций бромат-аниона, что определяется наличием предельного радиуса кривизны волнового фронта в пористой среде, связанным со скоростью распространения плоской химической волны. Изучено влияние протока реакционной среды через зернистый слой на поведение образующихся в

реакции химических волн. Установлено, что нисходящий волновой фронт распространяется со скоростью, превышающей сумму средней скорости потока и скорости химической волны в отсутствие потока, что объясняется влиянием дисперсионного массопереноса на распространение волновых фронтов в открытых реакционно-диффузионных системах. Обнаружено также формирование неподвижных волновых фронтов, которые имеют нулевую скорость распространения в лабораторной системе координат, причем неподвижный волновой фронт не меняет свое положение в слое при увеличении скорости потока.