

**СТРУКТУРА И ДИНАМИКА МОЛЕКУЛ В НАНОМЕТРОВОМ ДИАПАЗОНЕ
РАССТОЯНИЙ В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ,
БИОЛОГИЧЕСКИХ МЕМБРАНАХ И НА ПОВЕРХНОСТЯХ КАТАЛИЗАТОРОВ.
ПРОЕКТ № 36**

Координатор: д-р физ.-мат. наук Дзюба С. А.

Исполнители: ИХКГ, НИОХ, ИК СО РАН

Осуществлено сравнительное изучение динамики ориентационного движения молекул спиновых зондов различных структур и размеров в молекулярных стеклах. Показано, что изучаемая динамика не связана с внутримолекулярными степенями свободы, а определяется структурой и движением окружения. Размер

кластера молекул, участвующего в движении, — порядка нескольких нанометров. Обнаруженная закономерность имеет общий характер для неупорядоченных молекулярных систем разного типа, включая полимеры и биосистемы.

Предложен новый метод оценки локальных концентраций активных центров на по-

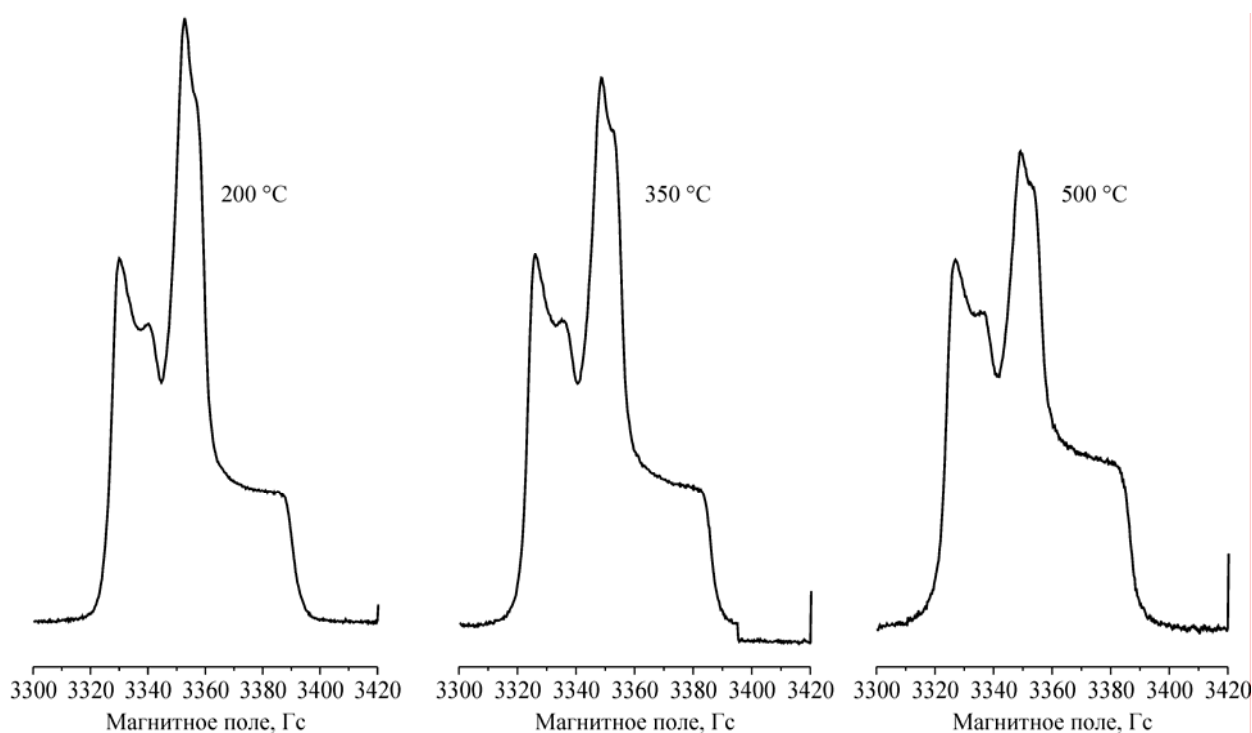


Рис. 1. Эхо-детектированные спектры ЭПР спиновых зондов на поверхности катализатора $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после прокаливания при разных температурах (указаны на рисунке, запись при комнатной температуре). Уменьшение интенсивности центральной компоненты означает появление кластеров зондов нанометровых размеров вследствие так называемого эффекта мгновенной диффузии в электронном спиновом эхо.

Fig. 1. Echo-detected EPR spectra of spin probes on the surface of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst after thermal treatment at different temperatures (indicated on the figure, spectra are recorded at room temperature). The relative decrease of the central component that is induced by so called instantaneous diffusion mechanism, implies the formation of probe nanoclusters.

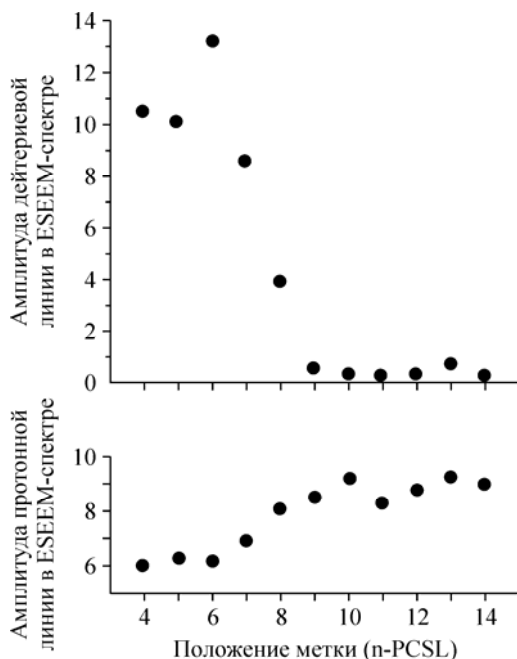


Рис. 2. Амплитуды линий электрон-ядерной модуляции (ESEEM) для фосфолипидной мембраны, гидратированной тяжелой водой. Вверху: зависимости амплитуды дейтериевой линии от положения спиновой метки вдоль молекулы липида (профиль концентрации воды). Внизу: то же самое для протонной линии (профиль концентрации атомов водорода липидного хвоста).

Fig. 2. Amplitudes of electron-nuclear envelope modulation (ESEEM) for the phospholipid membrane hydrated with a heavy water. Top: the amplitude of the deuterium line vs. the spin label position along the lipid molecule (water concentration profile). Bottom: the same for the proton line (profile of the hydrogen atoms concentration along the lipid tail).

верхностях, основанный на проявлении эффекта мгновенной диффузии в эходетектируемых спектрах ЭПР адсорбированных спиновых зондов. Для изученного катализатора $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ установлено, что при температуре прокаливания до 500°C на поверхности катализатора образуются кластеры активных центров нанометровых размеров (рис. 1).

Измерен профиль концентрации воды в фосфолипидной мембране с холестерином и без него. Проанализирована форма дейтериевой линии в спектре электрон-ядерной модуляции (ESEEM) с помощью квантово-химических расчетов и расчетов модуляционных эффектов для водородно-связанной и матричной воды, что позволило утверждать: узкая линия в спектре ESEEM отвечает свободным молекулам воды, а широкая линия обусловлена наличием водородно-связанных со спиновой меткой молекул воды. Проведенный анализ дает возможность уверенно интерпретировать полученные зависимости амплитуды дейтериевой модуляции от положения спиновой метки как профили концентрации воды в мембранах (рис. 2).

Отработана методика введения спиновых зондов в мультислои Лэнгмюра—Блоджетт. Показано, что нитронильные нитроксильные радикалы обладают большей чувствительностью к молекулярной подвижности, чем спиновые зонды других типов. Для изученной системы — пленки, состоящей из $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{COOH}$, обнаружены динамические переходы при 100 К и 200 К.

Основные публикации

1. Kirilina E. P., Grigoriev I. A., Dzuba S. A. Orientational motion of nitroxides in molecular glasses: Dependence on the chemical structure, on the molecular size of the probe, and on the type of the matrix// J. Chem. Phys. 2004. V. 121. P. 12465—12471.
2. Дзуба С. А. Структурные исследования в нанометровом диапазоне расстояний с помощью импульсной ЭПР-спектроскопии// Успехи химии. 2005. Т. 74. С. 686—706.
3. Erilov D. A., Bartucci R., Guzzi R. et al. Water concentration profiles in membranes measured by ESEEM of spin-labeled lipids// J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 12003—12013.