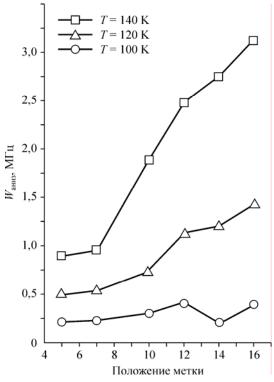
## 14. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ. РАЗВИТИЕ СОВРЕМЕННЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ (Координатор академик Ю. Д. Цветков)

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 — пара-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).

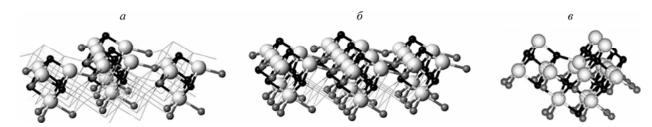
$$R^{1-3} = H$$
  $R^{1} = CH_3$ ,  $R^{1-3} = H$   $R^{2} = CH_3$ ,  $R^{1-2} = H$   $R^{2} = CH_3$ ,  $R^{1-2} = H$   $R^{2} = CH_3$ ,  $R^{1-3} = H$   $R^{2} = CH_3$ ,  $R^{2-3} = H$   $R^{2} = CH_3$ ,  $R^{$ 

Рис. 2. Анионные интермедиаты и превращения ароматических нитрилов.

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

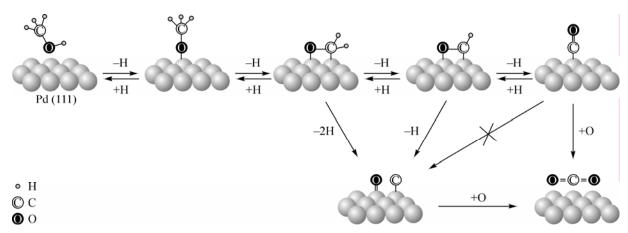
комплекса с переносом заряда. Обнаруженная реакция открывает кратчайший путь к получению 4,4'-дициан- и 4-циан-4'-алкилдиарилов как исходных соединений для синтеза мономеров, красителей, компонентов жидкокристаллических композиций и других практически важных веществ и материалов.

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 силовым 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  $2 \times 2$  MgO(111) поверхностей: a — ЭПО/Mg<sub>16</sub>O<sub>16</sub>(Mgps\*)<sub>21</sub>;  $\delta$  — ЭПО/Mg<sub>28</sub>O<sub>28</sub>(Mgps\*)<sub>33</sub>;  $\epsilon$  — ЭПО/Mg<sub>16</sub>O<sub>16</sub>(Mgps\*)<sub>18</sub> (ЭПО — эластичное поляризуемое окружение).

Fig. 3. Cluster model of cation and anion terminated surfaces of  $2 \times 2$  MgO (111):  $a - \text{EPS/Mg}_{16}\text{O}_{16}(\text{Mgps*})_{21}$ ;  $\delta - \text{EPS/Mg}_{28}\text{O}_{28}(\text{Mgps*})_{33}$ ;  $\delta - \text{EPS/Mg}_{16}\text{O}_{16}(\text{Mgps*})_{18}$  (EPS — elastic polarizable surrounding).



**Рис. 4.** Механизм взаимодействия метанола с палладием (по результатам масс-спектрометрии, газовой хроматографии, рентгеновской фотоэлектронной и SFG-спектроскопии).

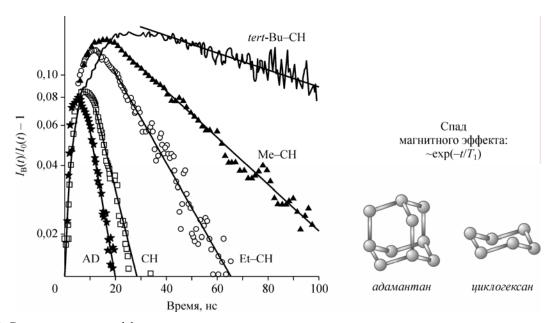
**Fig. 4.** The mechanism of interaction of methanol with palladium surface (by mass-spectrometry, gas-liquid chromatography, RFE and SFG spectroscopy).

В Институте катализа им. Г. К. Борескова в сотрудничестве с Институтом Фрица Габера (Германия) методами масс-спектрометрии, газовой хроматографии, рентгеновской фотоэлектронной и SFG-спектроскопии изучен механизм взаимодействия метанола с палладием, включая реакции разложения и окисления метанола, а также адсорбции и гидрирования СО (рис. 4). В экспериментах при давлениях 0,1 мбар и комнатной температуре показано, что разложение метанола протекает по двум маршрутам — параллельно с дегидрированием метанола до СО и водорода наблюдается диссоциация метанола с разрывом связи С-О и

образованием углерода. С ростом давления и температуры скорость образования углерода увеличивается, что в конечном итоге приводит к блокированию поверхности и дезактивации катализатора. Образующиеся углеродные отложения обладают высокой термической и химической стабильностью, и низкая стационарная концентрация углерода наблюдается в избытке кислорода лишь при температуре выше 450 К, что снижает селективность процесса по водороду. Результаты важны для моделирования процессов синтеза метанола и получения водорода, в том числе для топливных элементов.

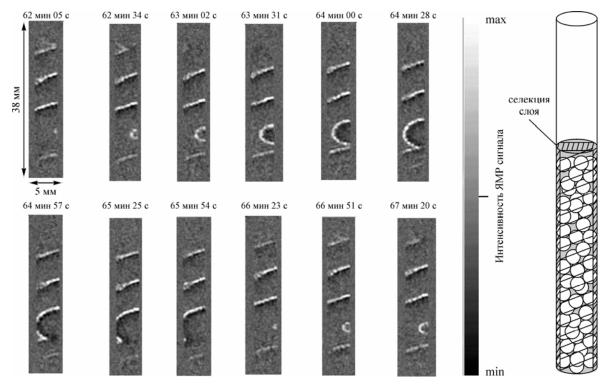
## Программа 14.2. Спиновая химия и современные аспекты кинетической теории

времяразрешенного Метод магнитного эффекта, разработанный в Институте химической кинетики и горения, позволяет детектировать нестабильные ион-радикалы в растворах и изучать их парамагнитную релаксацию, являющуюся одним из ключевых параметров в спектроскопии ЭПР и в магнитоспиновых явлениях. Сотрудниками Института обнаружен класс органических катион-радикалов, обладающих аномально быстрой спин-решеточной релаксацией с характерным временем около 10 нс (рис. 5), что на два-три порядка короче типичных значений, описанных в литературе и не имеющих теоретического объяснения. Установлено, что самая быстрая релаксация наблюдается в катион-радикалах высокосимметричных циклических молекул — циклогексана и адамантана, а при понижении симметрии путем введения алкильных заместителей скорость релаксации снижается. Быстрая спиновая релаксации объяснена сильным спин-орбитальным взаимодействием, которое может возникать в симметричных системах с вырожденными электронными состояниями. Предложенный необычный механизм релаксации объясняет описанные в литературе неудачные попытки зарегистрировать спектры ЭПР катионрадикалов циклических алканов в растворах.



**Рис. 5.** Спад магнитного эффекта в ион-радикальных парах, включающих катион-радикалы циклоалканов (В = 1 Т, 293 К). Скорость спада определяется спин-решеточной релаксацией катион-радикалов. Точки — эксперимент, линии — экспененциальная аппроксимация.

**Fig. 5.** Decay curves of the Magnetic Field effect in radical ion recombination for radical pairs involved radical cations of cycloalkanes (B = 1 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 броматаниона, 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.