

0-775322

На правах рукописи



Зарипов Руслан Булатович

**ПРИМЕНЕНИЕ ЭФФЕКТОВ МОДУЛЯЦИИ ЭЛЕКТРОННОГО  
СПИНОВОГО ЭХА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ  
ВЕЩЕСТВ, СОДЕРЖАЩИХ РАДИКАЛЫ**

01.04.11 – физика магнитных явлений

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Казань – 2008

Работа выполнена в лаборатории молекулярной фотохимии  
Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН

Научные руководители: доктор физико-математических наук,  
профессор Салихов Кев Минуллинович

кандидат физико-математических наук,  
старший научный сотрудник,  
Воронкова Виолета Константиновна.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
доцент Уланов Владимир Андреевич  
кандидат физико-математических наук,  
Орлинский Сергей Борисович

Ведущая организация: Физико-технический институт им. А.Ф.  
Иоффе РАН (г. Санкт-Петербург)

Защита состоится "3" апреля 2009 г. в 14<sup>30</sup> часов на  
заседании диссертационного совета Д 002.191.01 при Казанском физико-  
техническом институте им. Е. К. Завойского КазНЦ РАН: 420029, Казань,  
Сибирский тракт, 10/7.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского физико-  
технического института им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН.

Автореферат разослан "22" апреля 2009 года

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА К



0000506672

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Шакирзянов М.М.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

В настоящее время большой интерес вызывают исследования структуры и свойств неупорядоченных систем. К таким системам относятся полимерные системы, биологические системы, стекла, и т.д. Известно, что ЭПР спектроскопия имеет хорошие перспективы применения для исследования таких систем.

Актуальность данной диссертационной работы состоит в том, что в ней решены некоторые вопросы теоретического описания поведения сигналов электронного спинового эха (ЭСЭ) в неупорядоченных молекулярных структурах, и на основании экспериментов по ЭСЭ и импульсному двойному электрон-электронному резонансу (PELDOR – pulse electron double resonance) получены структурные параметры радикалов в механоактивированном глюконате кальция и определены расстояния между электронными спинами в бирадикальных системах.

Известно, что механохимическая обработка глюконата кальция существенно повышает его усвояемость, эффективность в лечении. Выясняется, что механохимическая активация глюконата кальция сопровождается появлением свободных радикалов. Исследование свободных радикалов в данном случае представляет интерес, так как это может помочь в выяснении механизма механохимической активации глюконата кальция. Возможно, что именно свободные радикалы ответственны за наблюдаемое повышение медико-биологических свойств глюконата кальция. Рассматриваемые порошки глюконата кальция являются неупорядоченной системой, и поэтому исследование свободных радикалов потребовало применения импульсных методов ЭСЭ. В этом случае нами был использован эффект модуляции огибающей спада сигналов ЭСЭ для определения параметров сверхтонкого взаимодействия (СТВ) радикалов, для выяснения структуры образующихся радикалов.

Наши исследования бирадикальных систем были обусловлены тем, что в КФТИ КазНЦ РАН ведется целенаправленный синтез молекулярных архитектур, которые позволяют получить высокую эффективность

люминесценции, синтез и исследование строения жидкокристаллических комплексов бета-дикетонатов лантаноидов с различными основаниями Льюиса, которые являются одними из перспективных материалов для оптоэлектроники. Для осуществления целенаправленного синтеза, получения соединений с заданными функциональными свойствами необходимо иметь возможность характеризовать структуру этих соединений. Соединения и комплексы, о которых идет речь, содержат длинноцепочечные алкильные заместители, что затрудняет получение монокристалла для проведения рентгеноструктурного анализа. Поэтому мы используем метод PELDOR для получения данных о структуре исследуемых соединений. Этот метод позволяет измерить расстояние между парамагнитными центрами в интервале 1.5 нм-8 нм, а также взаимную ориентацию этих центров. Данный метод уже хорошо зарекомендовал себя при исследовании структуры неупорядоченных биологических молекул, в которые адресным образом пришиваются спиновые метки

**Целью настоящей работы** является дальнейшее развитие теоретического описания эффекта модуляции сигналов ЭСЭ для исследования парамагнитных центров в неупорядоченных молекулярных системах, а также определение с помощью современных методов ЭПР параметров СТВ радикалов, образующихся в ходе механоактивации глюконата кальция и определение величины диполь-дипольного взаимодействия между радикальными центрами в парах (напр., бирадикалах).

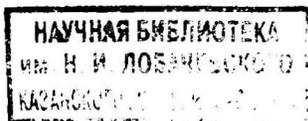
#### **Методы исследования**

В работе были использованы методы импульсной спектроскопии ЭПР, такие как: двух и трех импульсные протоколы ЭСЭ, протоколы двойного электрон-ядерного резонанса (ДЭЯР), 4-х импульсный PELDOR. Для записи спектров ЭПР был применен протокол эхо-детектированного ЭПР. Для теоретического описания эффекта модуляции спада сигналов ЭСЭ был использован метод матрицы плотности.

#### **Научная новизна**

В области эксперимента:

Впервые получены экспериментальные данные по спаду сигналов ЭСЭ, по модуляции огибающей спада сигналов эха для механоактивированных



порошков глюконата кальция, впервые измерены спектры ДЭЯР для этих систем.

Впервые с помощью импульсного метода двойного электрон-электронного резонанса определено расстояние между двумя парамагнитными центрами в замещённом бипиридине: 4,4'-ди(2,,6,6-тетраметил-пиперидин-1-оксил)диимино-2,2'-бипиридин), содержащим парамагнитные центры (радикалы-ТЕМПО) и в спин-меченном аддукте β-дикетоната лантана - (трис[1-(4-транс-(4-пропил-циклогексил)фенил)-1,3-октандионо]-[4,4'-ди(2,2,6,6-тетраметил-пиперидин-1-оксил)диимино-2,2'-бипиридин]лантана).

В области развития теории импульсных методов ЭПР:

Показана возможность проявления квазисингулярности в спектрах модуляции огибающей спада сигналов электронного спинового эха (в спектрах ESEEM – electron spin echo envelope modulation), вызванной анизотропным сверхтонким взаимодействием электронных спинов с магнитными ядрами.

Показано что случайная модуляция диполь-дипольного взаимодействия в PELDOR экспериментах проявляется таким образом, что две части наблюдаемого сигнала изменяются из-за этой случайной модуляции по-разному, ее влияние на наблюдаемый сигнал нельзя свести просто к появлению дополнительного множителя в выражении для наблюдаемого сигнала.

### **Научная и практическая значимость работы**

Результаты данной диссертации могут быть использованы в дальнейшем для выяснения механизма механоактивации и улучшения свойств глюконата кальция и для осуществления целенаправленного синтеза новых перспективных соединений с эффективной люминесценцией для оптоэлектроники. Одновременно, полученные в диссертации теоретические результаты по теории импульсных методов ЭСЭ могут быть использованы всеми исследователями в этой области спектроскопии.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Экспериментальное исследование и установление структуры свободных радикалов, образующихся в результате механохимической активации глюконата кальция, на основе анализа временных зависимостей

сигнала первичного ЭСЭ, спектров ДЭЯР, эхо-детектированных спектров ЭПР.

2. Экспериментальное определение расстояния между радикальными центрами в замещенном бипиридине и спин-меченном аддукте  $\beta$ -дикетоната La из анализа временных зависимостей сигнала спинового эха.

3. Теоретический вывод о возможности появления пика в частотном представлении модулированного сигнала ЭСЭ в неупорядоченных веществах на частоте близкой к частоте ЯМР, соответствующей ориентации пары электрон-ядро, которая образует угол в  $90^\circ$  с направлением внешнего магнитного поля.

4. Теоретический вывод общего выражения временной зависимости сигнала ЭСЭ, когда диполь-дипольное взаимодействие между двумя парамагнитными центрами случайным образом может изменяться вследствие молекулярной подвижности и/или конформационных переходов.

5. Вывод аналитического выражения временной зависимости сигнала ЭСЭ в 4-х импульсном эксперименте по двойному электрон-электронному резонансу в случае, когда случайные изменения частоты диполь-дипольного взаимодействия можно моделировать как нормальный случайный процесс.

#### **Апробация работы**

Результаты, полученные в диссертации, были доложены на международных, всероссийских и региональных конференциях: X, XI International Youth Scientific School, (Казань, 2006 г., 2007 г.), VII Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета "Материалы и технологии XXI века" (Казань, 2007 г.), XIV всероссийская конференция "Структура и динамика молекулярных систем", (Йошкар-Ола 2007г.), XI International Youth Scientific School "New aspects of magnetic resonance application", (Kazan, 2007), the international conference "Modern development of magnetic resonance", (Kazan, 2007), XLVI международная научная студенческая конференция "Студент и научно-технический прогресс" (Новосибирск, 2008), the international conference "Magnetic Resonance for the future" (St. Petersburg, 2008), международная конференция "Modern Development of Magnetic Resonance" (Kazan, 2008). Список авторских

публикаций приведен в конце автореферата.

### **Публикации**

По материалам диссертации опубликовано 13 работ, в том числе 3 научные статьи в ведущих рецензируемых журналах, включенных в перечень ВАК, 10 статей в сборниках, а также тезисах докладов, представленных на вышеперечисленных конференциях.

### **Личный вклад автора**

В совместных исследованиях вклад автора заключается в участии в постановке задачи, в проведении аналитических и численных расчетов, постановке и проведении экспериментов, анализе и обсуждении экспериментальных данных, написании статей.

### **Структура диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка основных публикаций автора и библиографии из 99 наименований. Общий объем диссертации составляет 140 страниц машинописного текста, включая 43 рисунка, 3 таблицы.

## **КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** кратко обосновывается актуальность проблемы, научная и практическая значимость работы, формулируется цель исследований.

**В первой главе** приведен обзор современных импульсных методов ЭПР, таких как PELDOR, ДЭЯР, эхо-детектированный ЭПР. Описаны теоретические принципы расчета любого импульсного эксперимента. Описываются методы анализа модулированных сигналов ЭСЭ, в которых модуляция сигнала вызвана либо анизотропным сверхтонким взаимодействием, либо диполь-дипольным взаимодействием между парамагнитными частицами. Приводятся принципы детектирования фотовозбужденных короткоживущих состояний, основанные на регистрации сигнала ЭСЭ.

**Вторая глава** посвящена дальнейшей разработке методики обработки, анализа и интерпретации данных по модуляции спада сигнала ЭСЭ, вызванной СТВ, и применению этого метода для изучения свободных радикалов, которые образуются при механохимической активации порошков глюконата кальция.

Известно, что анизотропное СТВ с магнитными ядрами приводит к модуляции огибающей сигналов электронного спинового эха (так называемому ESEEM эффекту). В связи с тем, что в работе обсуждались экспериментальные данные для свободных радикалов в глюконате кальция, где модуляция ЭСЭ вызывается СТВ с протонами со спинами  $I=1/2$ , были проведены расчеты эффекта ESEEM для СТВ неспаренного электрона ( $S=1/2$ ) с протоном.

Получено выражение частотного спектра ESEEM, связанного с частотами ЯМР переходов  $\omega_\alpha$  и  $\omega_\beta$ , которые модулируют сигнал ЭСЭ:

$$J_\alpha(\omega_\alpha) = \left| \frac{N(\omega_{\parallel\alpha}^2 - \omega_\alpha^2)(\omega_\alpha^2 - \omega_{\perp\alpha}^2)^{1/2}}{\omega_\alpha(\omega_{\parallel\alpha}^2 - \omega_{\perp\alpha}^2)^{1/2}(\omega_\alpha^2 - \Omega_\alpha^2)} \right|, \quad (1)$$

$$J_\beta(\omega_\beta) = \left| \frac{N(\omega_{\parallel\beta}^2 - \omega_\beta^2)(\omega_\beta^2 - \omega_{\perp\beta}^2)^{1/2}}{\omega_\beta(\omega_{\parallel\beta}^2 - \omega_{\perp\beta}^2)^{1/2}(\omega_\beta^2 - \Omega_\beta^2)} \right|$$

где

$$N = \frac{9\omega_n^2 T^2}{(\omega_{\parallel\alpha}^2 - \omega_{\perp\alpha}^2)(\omega_{\parallel\beta}^2 - \omega_{\perp\beta}^2)}, \quad \Omega_\alpha^2 = -\frac{2\omega_n(a^2 + aT - 2(T^2 + 2\omega_n^2))}{2a + T + 4\omega_n},$$

$$\Omega_\beta^2 = \frac{2\omega_n(a^2 + aT - 2(T^2 + 2\omega_n^2))}{2a + T - 4\omega_n}$$

$$\omega_n = \frac{g_n \beta_n B_0}{\hbar}, \quad \omega_\alpha^2 = \left(\frac{A}{2} - \omega_n\right)^2 + \left(\frac{B}{2}\right)^2, \quad \omega_\beta^2 = \left(\frac{A}{2} + \omega_n\right)^2 + \left(\frac{B}{2}\right)^2,$$

$$A = \left(\frac{gg_n \beta \beta_n}{\hbar r^3}\right)(3 \cos^2 \theta - 1) + a, \quad B = \left(\frac{gg_n \beta \beta_n}{\hbar r^3}\right)3 \cos \theta \sin \theta, \quad T = \frac{gg_n \beta \beta_n}{\hbar r^3},$$

$\omega_{\perp\alpha(\beta)}$  и  $\omega_{\parallel\alpha(\beta)}$  соответствуют значениям  $\omega_{\alpha(\beta)}$  в канонических ориентациях, то есть при  $\theta$  равным  $90^\circ$  и  $0^\circ$  градусов, соответственно. Видно, что в спектрах ESEEM возможно появление сингулярности при  $\omega_\alpha = \Omega_\alpha$  и/или  $\omega_\beta = \Omega_\beta$ , соответственно. Но в области определения функций  $J_\alpha(\omega_\alpha)$  и  $J_\beta(\omega_\beta)$  сингулярности на частотах  $\Omega_\alpha$  и  $\Omega_\beta$ , оказывается, недостижимы. Однако при определенных значениях параметров эти сингулярности могут находиться очень близко к каноническим значениям частот  $\omega_{\perp\alpha}$  или  $\omega_{\perp\beta}$ . Например, при

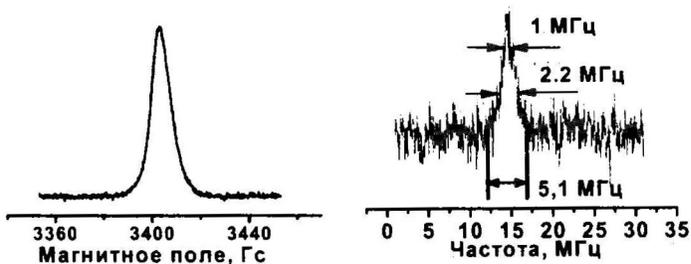
$$a/2\pi=10 \text{ МГц}, T/2\pi=30 \text{ МГц}, \omega_{\text{H}}/2\pi=14.5 \text{ МГц}, \omega_{\perp\alpha} \approx \Omega_{\alpha}.$$

Появление квазисингулярности в спектре ESEEM может иметь большое практическое значение при применении этого метода для изучения неупорядоченных систем. По этой сингулярности можно найти частоту ЯМР перехода в радикалах с  $\theta = \pi/2$ , что позволяет определить параметры СТВ.

В качестве объекта исследования нами был выбран глюконат кальция, подвергнутый механохимической активации. Впервые механоактивированный глюконат кальция был получен в Ижевском ФТИ УрО РАН.

Методами импульсного ЭПР были проведены измерения на порошках механоактивированного глюконата кальция, время помола которых варьировалось от 20 минут до 180 минут. Образцы засыпались в ампулы, диаметром 4мм. Затем ампула помещалась в резонатор, находящийся внутри криостата CF935 (Oxford). Измерения проводились на импульсном спектрометре ЭПР X-диапазона ELEXSYS E580 (Bruker) в температурном интервале 80-110К.

На рисунке 1а показан эхо-детектированный спектры ЭПР, второй момент спектра равен  $14,62 \text{ Гс}^2$ . Спектр ДЭЯР приведен на рисунке 1б. Видно, что в спектре ДЭЯР имеются два "плеча", которые делят спектр на три области с ширинами 5.1 МГц, 2.2 МГц и 1 МГц. Временная зависимость сигнала первичного ЭСЭ и спектр ESEEM приведены на рис. 1в,г. В спектре ESEEM наблюдаются два максимума на частотах 14,8 МГц и 30 МГц.



а

б

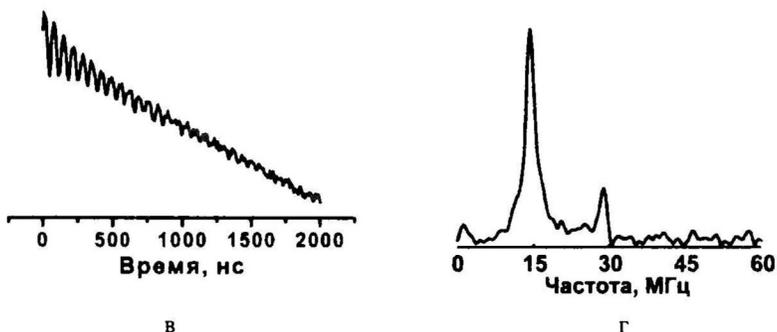


Рис. 1. Экспериментальные данные для порошка глюконата кальция со временем помолта 60 мин. а) эхо детектированный спектр ЭПР б) спектр ДЗЯР в) временная зависимость сигнала первичного ЭСЭ г) амплитудный спектр ESEEM.

Для нахождения структуры радикала мы за основу берем данные по ESEEM, а данные по эхо-детектированному ЭПР и ДЗЯР мы привлекаем как дополнительные критерии отбора параметров. Для анализа спектров ESEEM мы использовали несколько подходов. В одном подходе, мы пытались найти подходящий набор параметров как бы вслепую, не закладывая какой-то определенной гипотетической структуры радикала. В другом подходе, в нашей совместной работе с профессором Р.М. Аминовой, мы рассчитали методами квантовой химии несколько гипотетических структур радикалов и с помощью полученных экспериментальных данных постарались сделать выбор радикала, для которого симуляция спектра ESEEM, спектра ДЗЯР наилучшим образом согласуются с экспериментом.

В качестве первого шага мы использовали модель, согласно которой предлагается описывать ESEEM как результат взаимодействия неспаренного электрона с  $n$  эквивалентными магнитными ядрами, которые находятся на одинаковом расстоянии  $r$  от электронного спина. По результатам симуляции экспериментальных данных, используя данный подход, заключили, что данный подход формально позволяет непротиворечиво интерпретировать экспериментальные данные. Однако дискомфорт вызывает предположение, что все магнитные ядра расположены на поверхности одной сферы с заданным

радиусом. Недостатком является и то, что сопоставимые результаты дают несколько наборов параметров СТВ и числа ядер. И мы не получаем никакой информации о структуре радикала.

Далее нами были проведены квантовохимические расчеты геометрического и электронного строения ряда фрагментов глюконата кальция. Из знания расстояний от *i*-го протона до радикального центра и спиновой плотности на них, были рассчитаны константы СТВ и смоделированы спектры ESEEM.

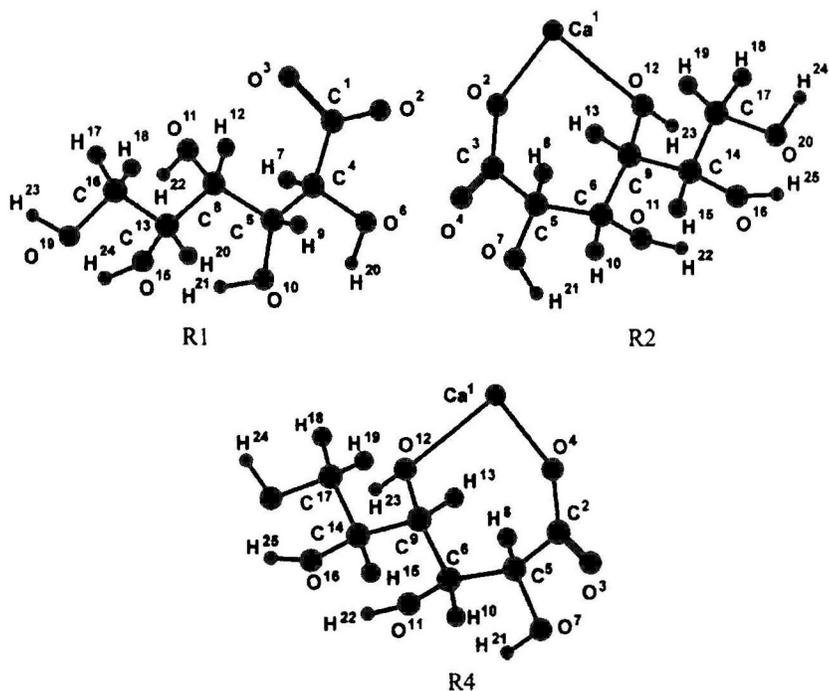


Рис. 2 Выборочные гипотетические структуры радикалов, рассчитанные методами квантовой химии

Были проведены расчеты по описанию экспериментальных данных без учета, а также с учетом далеких ядер (см. напр. рис. 3). Из этих данных нам не удалось получить однозначный результат, экспериментальные данные могут

быть описаны несколькими структурами: R1 - часть молекулы глюконата кальция без атома кальция, R2 и R4 – структуры, образующиеся при разрыве связи возле атома кальция (см. рис. 2). Однако следует отметить, что R2 и R4 - это структуры практически одного и того же радикала.

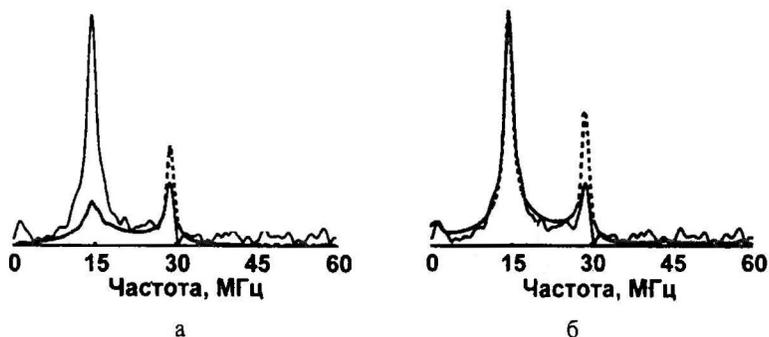


Рис. 3. Экспериментальные (сплошная линия) и симулированные (пунктирная линия) амплитудные спектры ESEEM для структуры радикала R4 а) с учетом взаимодействия радикального центра с протонами, принадлежащими только самой структуре; б) с учетом собственных протонов радикала и дополнительного взаимодействия радикала с 60 протонами, которые находятся на расстоянии 0,5 нм от парамагнитного центра.

Механохимическая активация глюконата кальция повышает ее усвояемость в организме. Поскольку биологическую активность механоактивированной формы глюконата кальция связывают с образованием свободных радикалов, то мы склонны предположить, что активация глюконата кальция как-то связана с повышением активности самого кальция. Учитывая это соображение, мы считаем, что выбор между двумя структурами радикалов R1 и R2 должен быть сделан в пользу радикала со структурой R2.

**Третья глава** посвящена измерению расстояний между двумя парамагнитными частицами.

Для измерения расстояний между парамагнитными центрами особенно перспективными являются импульсные методы двойного электрон-электронного резонанса. В PELDOR эксперименте наблюдается модуляция

огигающей сигналов ЭСЭ (ESEEM эффект). Наблюдаемый сигнал ЭСЭ от спинов А дается известной формулой вида:

$$V(t) = V(0)\{1 - p_B + p_B \cos(\omega_{dd}t)\} \quad (2)$$

где  $p_B$  - вероятность того, что импульс на частоте спинов В переворачивает спины В на  $180^\circ$ ,  $t$  характеризует момент приложения импульса накачки на резонансной частоте спинов В,  $V(0)$  – амплитуда сигнала эха в отсутствии накачки,  $\omega_{dd} = (g_A g_B \beta^2 / \hbar r^3)(1 - 3 \cos^2 \theta)$  - частота диполь-дипольного взаимодействия.

Полимерные и биополимерные молекулы, супрамолекулы могут быть достаточно гибкими, могут испытывать конформационные переходы. При этом диполь-дипольное взаимодействие спинов случайным образом будет изменяться со временем, то есть  $\omega_{dd}$  является случайным процессом.

Все расчеты проводились для 4-х импульсного PELDOR:  $t_{p1}(v_{CBЧ1})$ -  $t_1$ -  $t_{p2}(v_{CBЧ2})$ -  $t_2$ -  $t_{p3}(v_{CBЧ3})$ -  $t_3$ -  $t_{p4}(v_{CBЧ4})$ -  $t_4$ -эхо. Согласно уравнению (2) наблюдаемый сигнал в рассматриваемом эксперименте выражается через оператор вращения спинов и оператор свободной эволюции спинов.

$$V = V(0)\{(1 - p_B)\langle \cos(f/2) \rangle + p_B \langle \cos(F/2) \rangle\} \cos((t_e - \tau_2)\omega_A) \quad (3)$$

где  $t_e$ -это время регистрации сигнала, отсчитанное от четвертого импульса

$$f = \int s(t)\omega_{dd}(t)dt,$$

$$s(t) = 1 \quad \text{в интервале } (0, \tau_1),$$

$$= -1 \quad \text{в интервале } (\tau_1, 2\tau_1+x),$$

$$= -1 \quad \text{в интервале } (2\tau_1+x, \tau_2+2\tau_1),$$

$$= 1 \quad \text{в интервале } (\tau_2+2\tau_1, \tau_2+2\tau_1+t_e),$$

$$F = \int s(t)\omega_{dd}(t)dt,$$

$$s(t) = -1 \quad \text{в интервале } (0, \tau_1),$$

$$= 1 \quad \text{в интервале } (\tau_1, 2\tau_1+x),$$

$$= -1 \quad \text{в интервале } (2\tau_1+x, \tau_2+2\tau_1),$$

$$= 1 \quad \text{в интервале } (\tau_2+2\tau_1, \tau_2+2\tau_1+t_e),$$

$$(4)$$

$x$  определяет время приложения импульса накачки на частоте спина В (в момент формирования сигнала первичного спинового эха в момент времени  $2\tau_1$   $x=0$ ).

В работе также получено аналитическое выражение временной зависимости сигнала ЭСЭ в случае, когда случайные изменения частоты диполь-дипольного взаимодействия можно моделировать как нормальный случайный процесс.

Показано, что найденные из экспериментальных данных по модуляции сигнала ЭСЭ спектры частот могут не совпадать с истинным распределением параметров диполь-дипольного взаимодействия из-за случайной модуляции этого взаимодействия молекулярным движением или конформационными переходами в молекулах. Для того, чтобы найти истинное распределение частот, надо обязательно учесть эффект случайной модуляции этих частот. Это означает, что при интерпретации экспериментальных данных по PELDOR надо тщательно изучать не только положение максимума в спектре частот ESEEM PELDOR, но и форму спектра ESEEM.

Для изучения диполь-дипольного взаимодействия между парамагнитными центрами, была реализована методика 4-х импульсного PELDOR, протокол эксперимента имеет вид:  $\pi/2(\nu_{\text{СВЧ1}}) - \tau_1 - \pi(\nu_{\text{СВЧ1}}) - t - \pi(\nu_{\text{СВЧ2}}) - (\tau_2 + \tau_1 - t) - \pi(\nu_{\text{СВЧ1}}) - \tau_2$  – эхо. В качестве образцов исследовались бирадикальные системы: 4,4'-ди(2,2,6,6-тетраметил-пиперидин-1-оксил)диимино-2,2'-бипиридин и трис[1-(4-транс-(4-пропил-циклогексил)фенил)-1,3-октандионо]-[4,4'-ди(2,2,6,6-тетраметил-пиперидин-1-оксил)диимино-2,2'-бипиридин]лантана.

В совместной работе с группой профессора Ю.Г. Галяметдинова были проведены расчёты структуры лигандов полуэмпирическими методами AM1 и PM3 в программе Gaussian 03. По данным расчёта, в свободном состоянии молекула 4,4'-ди(2,2,6,6-тетраметил-пиперидин-1-оксил)диимино-2,2'-бипиридина находится в транс - конформации и величина двугранного угла N-C-C-N в бипиридиновом фрагменте составляет  $-141.82^\circ$ , а расстояние между радикалами при атомах кислорода  $V_{\text{ру.р}}$  равно 2.1 нм. В комплексе с ионом La структура 4,4'-ди(2,2,6,6-тетраметил-пиперидин-1-оксил)диимино-2,2'-бипиридина за счёт образования координационной связи La-N переходит в цис - конформацию и двугранный угол N-C-C-N становится равным  $-11.63^\circ$ , а расстояние между радикалами – 1.67 нм.

Образцы были растворены в о-терфениле в концентрации 2 ммоль (для бирадикала) и 0,5 ммоль (для комплекса с ионом La). Измерения проводились

на импульсном спектрометре ELEXSYS E580 (Bruker), оснащенного резонатором ER4118-MS5.

На рисунке 4 приведены спектры ESEEM, полученные Фурье преобразованием временных зависимостей сигналов PELDOR.

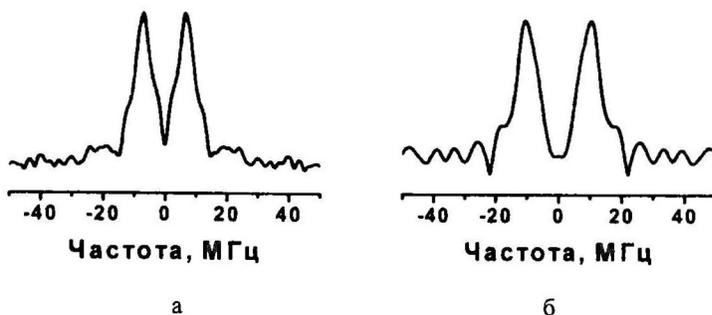


Рис. 4. Спектры ESEEM PELDOR бирадикала (а) и комплекса с ионом La (б). Измерения проводились при температуре 80 К

Видно, что спектры ESEEM имеют максимумы на частотах 6,8 МГц для бирадикала и 10,5 МГц для комплекса. Зная частоты максимума ESEEM, по формуле  $\omega_{dd} = g_A g_B \beta_e^2 / \hbar r_{\max}^3$  можно определить некоторое эффективное расстояние  $r_{\max}$  между спинами. В результате были найдены расстояния между неспаренными электронами в исходном лиганде 2,0 нм и в комплексе 1,7 нм, соответственно.

Найденное по частоте максимума ESEEM спектра расстояние между радикалами (2,0 нм) оказалось меньше значения, полученного квантово-химическими расчетами (2,1 нм). Для комплекса расстояние между радикалами, найденное из ESEEM данных и из квантово-химических расчетов, оказалось практически одинаковым 1,7 нм. Из сравнения данных ESEEM с квантово-химическими расчетами можно сказать, что проведенные расчеты дают удовлетворительный результат для комплекса с ионом La, а для бирадикала согласие между расчетным значением расстояния и измеренным не очень хорошее. Однако пока мы учитывали только частоту в максимуме ESEEM спектра. Между тем, из рисунка 4 видно, что спектр ESEEM имеет заметную

ширину. Это уширение спектра свидетельствует о том, что изученные соединения имеют распределение по расстояниям между радикалами.

В работе описаны причины уширения спектра ESEEM.

1. Статическое распределение по расстояниям может появиться за счет того, что эти соединения могут находиться в разных конформациях.
2. Молекулярная подвижность, которая приводит к случайному изменению расстояния между радикалами в паре.
3. Модуляция спада сигнала ЭСЭ, вызванная СТВ, то есть когда импульс на резонансной частоте спинов В немного возбуждает и запрещенные переходы спина А.

### Основные результаты и выводы

1. На основе анализа экспериментальных данных по модуляции сигнала электронного спинового эха, экспериментов по двойному электрон-ядерному резонансу, ширины спектра ЭПР, а также на основе квантово-химических расчетов электронной структуры вещества предложена структура радикалов, образующаяся при механохимической обработке глюконата кальция.

2. Для неупорядоченных систем с  $S=1/2$  и  $I=1/2$  найдено аналитическое условие, при котором в спектре ESEEM порошка должно проявляться квазисингулярное поведение распределения частот модуляции электронного спинового эха.

3. Методом двойного электрон-электронного резонанса определены расстояния между парамагнитными центрами в замещенном бипиридине 4,4'-ди(2,6,6-тетраметил-пиперидин-1-оксил)диимино-2,2'-бипиридин) и в спин-меченном аддукте  $\beta$ -дикетоната лантана (трис[1-(4-транс-(4-пропилциклогексил)фенил)-1,3-октандион]-[4,4'-ди(2,2,6,6-тетраметил-пиперидин-1-оксил)диимино-2,2'-бипиридин]лантана), равные 2,0 нм и 1,7 нм соответственно.

4. Для неупорядоченных систем, в которых проявляется диполь-дипольное взаимодействие между парамагнитными частицами, получено аналитическое выражение поведения сигнала электронного спинового эха, в случае, если в исследуемой системе имеют место случайные изменения конформации молекул.

**ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ:**

- A1. Zaripov R.B. Application of ESEEM to study structure of free radicals /R.B. Zaripov, R.M. Aminova, K.M. Salikhov //Appl. Magn. Res.- 2008.- V. 35, № 2.- P.337-358.
- A2. Определение структуры трис( $\beta$ -дикетоната) LnIII с замещённым бипиридином по данным ЭПР и компьютерного моделирования. /М.В. Стрелков, Р.Б. Зарипов, В.И. Джабаров и др. //Изв. Российской академии наук. Серия химическая.- 2008.- № 7.- С.1533-1536.
- A3. Anisotropic Pseudorotation of the photoexcited triplet state of fullerene C60 in molecular glasses studied by pulse EPR / M.N. Uvarov, L.V. Kulik, R.B. Zaripov et al. // J. Phys. Chem. A. – 2008. – V. 112, № 12. – P. 2519-2525.
- A4. EPR study of electron spin polarization of porphyrins with different replacement of rings / N.V. Kuvshinova, R.B. Zaripov, A.A. Obynochny, K.M. Salikhov // 5<sup>th</sup> Asia-Pacific EPR/ESR symposium. Book of abstracts. August 24-27, 2006, Novosibirsk. – Novosibirsk, 2006. – P. 126.
- A5. ESEEM study of dipole-dipole interaction in nitroxide biradicals / R.B. Zaripov, K. M. Salikhov, L.V. Kulik, S.A. Dzuba. // Proceedings of the X International Youth Scientific School “Actual Problems of Magnetic Resonance and its Application”, 31 October - 3 November, 2006, Kazan. – Kazan, 2006. – P. 11-12.
- A6. Triplet state dynamics of fullerene C60 studied by pulse EPR /M.N. Uvarov, L.V. Kulik, R.B Zaripov et al. //Proceedings of the X International Youth Scientific School “Actual Problems of Magnetic Resonance and its Application”, 31 October - 3 November, 2006, Kazan. – Kazan, 2006. – P. 95-99.
- A7. Зарипов, Р.Б. ESEEM как метод исследования диполь-дипольных взаимодействий в нитроксильных бирадикалах / Р.Б.Зарипов, К.М.Салихов // Ежегодник КФТИ. – 2006. – С. 66-68.
- A8. Зарипов Р.Б. Изучение угловой зависимости электронной спиновой поляризации возбужденных триплетов состояний, вызванной взаимной аннигиляцией триплетов /Р.Б. Зарипов, А.А. Суханов, В.К. Воронкова //Сб.

- тезисов XIV Всероссийской конференции “Структура и динамика молекулярных систем”, 25-30 июня 2007 г. - г. Йошкар-Ола, 2006.- С.88
- A9. Формирование поляризации электронных спинов в системе фуллерен-стабильный радикал / В.С. Июдин, А.А. Обычный, Р.Б. Зарипов, К.М. Салихов // Сб. тезисов XIV Всероссийской конференции “Структура и динамика молекулярных систем”, 25-30 июня 2007 г. – г. Йошкар-Ола, 2006. – С. 99.
- A10. Time resolved EPR of the excited triplet states using Elexsys E580 / A.A. Sukhanov, R.B. Zaripov, V.K. Voronkova et al. // Proceedings of the XI International Youth Scientific School “New aspects of magnetic resonance application”, September 23-28, 2007, Kazan. – Kazan, 2007. – P. 36-37.
- A11. Определение геометрии нематического комплекса La(III) импульсными методами ЭПР / Р.Б. Зарипов, В.И. Джабаров, А.А. Князев, М. В. Стрелков. // Материалы XLVI Международной научной студенческой конференции “Студент и научно-технический прогресс”: Физика, 26-30 апреля, 2008 г. – г. Новосибирск, 2008. – С. 189-190.
- A12. Magnetic Resonance study of mechanically activated calcium gluconate /G.G. Gumarov, V. Yu. Petukhov, R.B. Zaripov et al. //EUROMAR Magnetic Resonance International Conference, July 6-11, 2008, St. Petersburg. – St. Petersburg, 2008. – P. 96.
- A13. Zaripov R.B. EPR study of fullerene C60 / R.B. Zaripov, A.E. Mambetov, K.M. Salikhov // EUROMAR Magnetic Resonance International , July 6-11, 2008, St. Petersburg. – St. Petersburg, 2008. – P. 214.

*Отпечатано в ООО «Печатный двор».  
г. Казань, ул. Журналистов, 1/16, оф.207  
Тел: 272-74-59, 541-76-41, 541-76-51.  
Лицензия ЦД №7-0215 от 01.11.2001 г.  
Выдана Поволжским межрегиональным  
территориальным управлением МПТР РФ.  
Подписано в печать 05.02.2009г. Усл. п.л 1,2  
Заказ № К-6640. Тираж 100экз. Формат 60x84 1/16.  
Бумага офсетная. Печать - ризография.*

