

УДК 541.1 + 535

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-135-143

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ НИТРОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА В РАСТВОРАХ ХИРАЛЬНЫХ ТРИФТОРЗАМЕЩЁННЫХ АЦЕТАМИДОВ

**Литвин Я.А.<sup>1</sup>, Кузина С.И.<sup>2</sup>, Михайлов А.И.<sup>2</sup>, Стовбун С.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт химической физики им. НН.Семенова РАН

119991 г. Москва, ул. Косыгина, д. 4, Российская Федерация

<sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН

142432 Московская обл., г. Черноголовка, Российская Федерация

**Аннотация.** По термическим изменениям спектров ЭПР исследована молекулярная подвижность нитроксильного радикала (далее НР) как парамагнитного зонда в метилциклогексановых растворах хиральных гелаторов – трифторзамещённых ацетамидов (синтетические аналоги биологических молекул). Фазовое состояние систем анализировалась методом сканирующей низкотемпературной калориметрии. Обнаружена необычная концентрационно-температурная зависимость подвижности НР в разбавленных растворах ( $10^{-2}$ – $10^{-3}$  М) трифторзамещённых ацетамидов с молекулярной массой  $\leq 200$ . Чем выше концентрация гелатора (и концентрация анизометрических структур), тем при более низкой температуре наблюдается вращение нитроксильного радикала. По температурной зависимости частоты вращения радикала были оценены энергии активации вращения НР в метилциклогексане ( $E = 3.7$  ккал/моль) и в растворах гелатора ( $E = 2.1$ – $2.7$  ккал/моль). Данные ЭПР качественно согласуются со значениями энергии активации вращения НР в растворах биомиметиков и в чистом растворителе.

**Ключевые слова:** хиральные биомиметики – трифторзамещённые ацетамиды, нитроксильный радикал, молекулярная подвижность.<sup>1</sup>

## MOLECULAR MOBILITY OF NITROXIDE RADICALS IN SOLUTIONS OF CHIRAL TRIFLUORO ACETAMIDES

**Ya. Litvin<sup>1</sup>, S. Kuzina<sup>2</sup>, A. Mihaylov<sup>2</sup>, S. Stovbun<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

ul. Kosygina 4, 119991 Moscow, Russia;

<sup>2</sup>Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

142432 Chernogolovka, Moscow region, Russia

**Abstract.** Molecular mobility of the hydroxyl radical (as paramagnetic probe) in methylcyclohexane solutions of chiral gelators (trifluoro acetamides which are synthetic analogues of biological molecules) is investigated at different temperatures using EPR spectroscopy. The phase state of systems is analyzed by scanning low-temperature calorimetry. An unusual concentration-temperature dependence of the probe particle mobility is found in dilute solutions ( $10^{-2}$ – $10^{-3}$  M) of trifluoro acetamides with a molecular weight  $\leq 200^*$ ). The higher the concentration of the gelator (and concentration of anisometric structures), the lower temperature is needed to rotate

the nitroxyl radical. Activation energies of nitroxyl radical rotation are estimated using Arrhenius plots of radical rotation frequency vs temperature. The energies are found to be  $E = 3.7$  kcal/mol for methylcyclohexane and  $E = 2.1-2.7$  kcal/mol for gelator solutions. EPR data are qualitatively consistent with the values of the activation energy of rotation of probe particles in solutions of biomimics in pure solvent.

**Keywords:** chiral biomimetics – trifluoro acetamides, nitroxyl radical, molecular mobility.

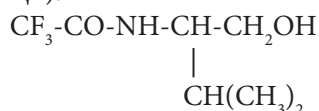
Хиральные соединения, обладающие отсутствием симметрии относительно правой и левой стороны, составляют молекулярную основу всего живого биоорганического мира. Все жизненно важные молекулы имеют одинаковую хиральность, т.е. гомохиральны. Так, все протеины состоят из «левых» аминокислот, тогда как все нуклеиновые кислоты, крахмал, гликоген содержат сахара только «правой» формы. Гомохиральность определяет стереоспецифичную идентичность межмолекулярных взаимодействий в процессах структурирования вещества, что необходимо для производства точных форм ферментов и двойной спирали ДНК.

Проблеме возникновения хиральной чистоты и ее роли в формировании предбиологических самоорганизующихся систем посвящен ряд работ академика В.И. Гольданского [3]. Исследования в этом направлении продолжены. В ряде работ последнего времени на примере простых физико-химических систем – хиральных биомиметиков, моделирующих особенности структурирования в биологических системах, обнаружено образование упругих анизометрических струн в гелеобразных растворах и сообщается о явлении физико-химической аннигиляции хиральных антиподов, что приводит к возникновению гомохиральности [4-7]. Ахиральные соединения и рацемические смеси

свойством структурирования не обладают.

В работе исследована молекулярная подвижность парамагнитного зонда (нитроксильный радикал) в слабых метилциклогексановых растворах хиральных биомиметиков-гелаторов – трифторзамещённых ацетамидов, спонтанно формирующих струнообразные структуры при комнатной температуре.

**Методика эксперимента.** Трифторзамещённые ацетамиды<sup>1</sup> имели молекулярную массу  $\leq 200$ . Для оценки молекулярной подвижности парамагнитного зонда (ПМЗ) готовили 0.01 и 0.48 М растворы N-трифторацетил-R(+)-валинола (ВАЛ) в стеклующемся растворителе метилциклогексане (МЦГ):



(N-трифторацетил-R(+)-валинол)

Исследовали также растворы в МЦГ других ацетамидов  $\text{CF}_3\text{-CO-NH-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-OH}$  и  $\text{CF}_3\text{-CO-NH-C(C}_4\text{H}_9\text{)H-CH}_2\text{-OH}$ .

В образцы чистого растворителя и растворов в количестве  $(3-7) \times 10^{17}$  спин/г вводили зонд – стабильный нитроксильный радикал (НР) –

<sup>1</sup> Трифторзамещённые ацетамиды были синтезированы в лаборатории стереохимии Института химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, зав. лаб. проф. П.Г. Костяновский; методика описана в [9].

2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидинил-4-гидрокси-оксильный радикал Образцы постепенно охлаждали в парах жидкого азота или сразу замораживали до температуры 77 °К, после чего медленно разогревали в резонаторе, фиксируя температуру и регистрируя при этом спектры ЭПР. Регистрацию спектров проводили на радиоспектрометре X-диапазона ЭПР-21 при мощности СВЧ-поля  $\sim 10^{-5}$  Вт. Калориметрические кривые снимали на низкотемпературном сканирующем калориметре, созданным в ИПХФ РАН и подробно описываемом в [8], с чувствительностью  $10^{-5}$  кал/с и инерционность 50 с в диапазоне 77 – 200 °К.

**Результаты эксперимента и их обсуждение.** Основу метода ПМЗ составляет анализ по спектрам ЭПР вращательной подвижности стабильных НР, введенных в исследуемую среду. Уникальным свойством НР является способность вступать в химические реакции без участия свободной валентности. В зависимости от типа химической связи, которая образуется между радикалом и молекулой среды, различают спиновые метки (ковалентная связь) и парамагнитные зонды. Зонд может быть низкомолекулярной добавкой, дающей информацию об интегральной подвижности среды, встраиваться в структурированные области или локализоваться вблизи определенных химических групп, образуя с ними водородные или ионные связи. В собственной кристаллической фазе спектр НР за счет спин-спиновых взаимодействий регистрируется в форме изотропного синглета ( $\Delta H \approx 1.4$  мТл) Лоренцевой формы как при 77, так и 300 °К. В растворе проявляется сверхтонкая структура от взаимодействия

неспаренного электрона с ядром азота (ядерный спин 1), однако триплетная форма спектра зависит от температуры регистрации и подвижности молекул окружения. В вязких средах при низких температурах проявляется анизотропная компонента, которая полностью усредняется при комнатной температуре. Для оценки интенсивности вращательного молекулярного движения используют параметры *время корреляции* и *частота вращения радикала* [2]. *Время корреляции*  $\tau$  (в секундах) – время, за которое значение экспоненциальной функции корреляции, описывающей скорость изменения магнитных взаимодействий в радикале, уменьшается в  $e$  раз. *Частота вращения радикала* – величина  $\nu = (\tau)^{-1}$ , обратная времени корреляции.

По данным [5; 7] в слабых растворах хирального биомиметика-гелатора ВАЛ в МЦГ при 20-25 °С спонтанно формируются нерегулярные решетки идеальных струн в виде правильного цилиндра длиной от  $10^{-2}$  до 1 см и постоянным диаметром  $\sim 1$  мкм. В фазу струны конденсируется практически 100% молекул гелатора. В струне молекулы связываются многоцентровыми межмолекулярными связями и диполь-дипольным взаимодействием. Все водородные связи находятся внутри струны, боковая поверхность инертна. Струны окружены мезофазой и взаимодействуют между собой за счет сил Ван-дер-Ваальса. На рис.1 приведена микрофотография струн, сформированных молекулами ВАЛ в растворе циклогексана.

Перед введением зонда методом сканирующей низкотемпературной калориметрии было проверено фазовое состояние систем (без стабильного

радикала). Калориметрические кривые для чистого растворителя (кривая 1) и 0.48 М раствора ВАЛ (кривая 2) представлены на рис.2. Как видно на рисунке, термические изменения стеклообразной матрицы МЦГ и раствора ВАЛ начинаются вблизи температуры жидкого азота в области расстеклования (80-85 °К). Кривые 1, 2 практически идентичны и отличаются только небольшим сдвигом (на несколько градусов) пика кристаллизации (в области 120 °К) и плавления (~150 °К). Следовательно, введение ВАЛ мало влияет на фазовое состояние растворителя и обе системы – раствор и растворитель выше 150 °К находятся в жидком состоянии.

При введении НР в спектрах ЭПР растворителя и растворов при комнатной температуре регистрируется полностью разрешенный изотропный триплет с интенсивностью линий 1 : 1 : 1,  $g = 2.006$ , константой изотропного сверхтонкого взаимодействия (СТВ)  $\alpha_{\text{изо}} = 1.5\text{--}1.58$  мТл, индивидуальной шириной линий  $\Delta H_{\text{и}} = 0.37$  мТл (рис.3, спектр 1). Спектр соответствует ситуации свободного вращения радикала и полного усреднения анизотропной составляющей. Используя данные, приведенные в [2] для стабильного радикала ТЕМПОН, можно принять, что *время корреляции* для состояния НР при комнатной температуре в растворах МЦГ соответствует  $\tau \cong 10^{-11}$  с.

При охлаждении образцов наблюдается тенденция сужения линий (до  $\Delta H_{\text{и}} = 0.2\text{--}0.15$  мТл), небольшое увеличение расщепления ( $\alpha_{\text{изо}} = 1.6\text{--}1.66$  мТл) и интенсивности сигнала. Соотношение интенсивностей линий триплета НР (1:1:1) сохраняется неизменным до 215–230 °К, после чего на

замедление скорости вращения радикала указывает уменьшение интенсивности высокопольной компоненты без изменения её ширины (спектр 2). Этой ситуации радикала соответствует *время корреляции*  $\tau \approx 5 \times 10^{-10}$  с.

В твердой фазе при 77 °К для всех образцов спектр ЭПР является слабо разрешенным триплетом с широкими анизотропными по СТВ компонентами и соотношением интегральных интенсивностей 1:1:1 (спектр 3). Константа анизотропного СТВ, соответствующая взаимодействию вдоль оси Z,  $A_{\parallel} = 3.7\text{--}3.5\text{--}3.3$  мТл для спектра в растворителе, 0.01 и 0.48 М растворах соответственно. Спектр соответствует случаю неподвижного зонда и отражает ситуацию хаотической ориентации парамагнитных центров. При этом триплетная форма спектра свидетельствует также о полном растворении НР и образовании во всех системах истинного раствора радикала. Выделения НР в собственную фазу, как это наблюдали в [1], не происходит, синглет шириной  $\Delta H \approx 1.4$  мТл в спектрах ЭПР отсутствует. *Время корреляции* при 77 °К, согласно [2],  $\tau \geq 10^{-7}$  с.

При повышении температуры (от 77 °К) изменения в форме анизотропного триплета (спектр 3) наблюдаются в области расстеклования растворов при 80-82 °К. Во всех системах – МЦГ, 0.01 и 0.48 М растворах ВАЛ на широких компонентах убывающего триплета появляются слабые узкие линии (спектры ряда 4), отражающие ситуацию увеличения доли подвижных радикалов. Такие спектры «переходного периода» наблюдаются вплоть до температуры плавления растворов (150 – 155 °К). Полное усреднение анизотропии и появление изотропных три-

плетов, соответствующих быстрому вращению молекул ПМЗ, происходит после плавления матрицы, т.е. в жидкой фазе. Сначала (при  $\sim 170$  °К) появляется триплет в наиболее концентрированном, 0.48 М, растворе гелатора, затем при  $\sim 180$  °К в 0.01 М растворе и при  $\sim 202$  °К – в чистом растворителе (спектры рядов 5, 6). *Времена корреляции*, согласно [2], соответствуют  $\tau = 10^{-9} - 5 \times 10^{-10} - 10^{-10}$  с.

Таким образом, чем выше концентрация ацетамида-гелатора (и с ней концентрация микроанізотропических элементов), тем при более низких температурах появляются быстро вращающиеся молекулы ПМЗ (а значит, их энергия активации вращения более низкая, чем при более низких концентрациях гелатора). Такие необычные концентрационно-температурные зависимости свидетельствуют об уменьшении локальной микровязкости с повышением концентрации ВАЛ, хотя макровязкость системы при добавлении ВАЛ повышается (образуется гель). По-видимому, хиральные молекулы гелатора разрушают упорядоченную структуру растворителя и действуют как пластификатор. Возможно также, что необычная зависимость подвижности молекул зонда обусловлена свойствами гомохиральности структурных элементов струн и геля (однако проверить это напрямую не представляется возможным, т.к. в рацемических растворах струны не образуются).

При временах корреляции радикала в пределах  $10^{-9} - 10^{-11}$  с учетом изотропного вращательного движения НР в жидких растворах можно использовать приведенное в [2] уравнение для оценки времен корреляции  $\tau$  по пара-

метрам спектра ЭПР, регистрируемого при различных температурах в интервале 170–290 °К:

$$\tau = 6.65 \times 10^{-10} \times \Delta H_{\pm} \times [(I_{+}/I_{-})^{1/2} - 1],$$

где  $6.65 \times 10^{-10}$  (с×Гс) – коэффициент, определяемый величинами констант сверхтонкого и спин-орбитального взаимодействия;

$\Delta H_{\pm}$  – ширина низкопольной линии асимметричного триплета НР (Гс);

$I_{\pm}$  – интенсивность линий в слабом и сильном полях соответственно (мм).

По температурной зависимости частот вращения радикала  $\nu$  ( $\nu = 1/\tau$  с<sup>-1</sup>) с применением уравнения Аррениуса  $\nu = \nu_0 \times \exp(-E/RT)$  была построена зависимость  $\lg \nu = f(1/T)$ , из которой оценили энергию активации вращения радикала (E) и предэкспоненциальный множитель  $\nu_0$  (с<sup>-1</sup>) – частоту вращательных колебаний НР вокруг положения равновесия.

Зависимость  $\lg \nu = f(1/T)$  для трех систем нитроксильного радикала – в растворителе и в двух растворах ВАЛ (0.01 М и 0.48 М) – представлена на рис.4.

Как видно, зависимости (2, 3) для растворов мало отличаются друг от друга, энергии активации вращения радикала близки и составляют  $E = 2.1 - 2.3$  ккал/моль, предэкспонент (оценен в диапазоне температур 230–235 °К)  $\nu_0 = (1.7 - 2) \times 10^{12}$  с<sup>-1</sup>. Мало отличаются и частоты начала вращения зонда:  $\nu = 2.4 \times 10^9$  с<sup>-1</sup> (при 170 °К) в концентрированном (0.48 М) и  $\nu = 4.5 \times 10^9$  с<sup>-1</sup> (при 180 °К) в разбавленном (0.01 М) растворах ВАЛ. Но зависимости (2, 3) заметно отличаются от растворителя (1). Энергия активации вращения радикала в чистом МЦГ  $E = 3.7$  ккал/моль,  $\nu_0 = 1.9 \times 10^{13}$  с<sup>-1</sup>, частота начала вращения НР при 202 °К  $\nu = 5.2 \times 10^9$  с<sup>-1</sup>.

Кинетические параметры вращения НР в растворах (в МЦГ) других гелаторов-ацетамидов  $\text{CF}_3\text{-CO-NH-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-OH}$  и  $\text{CF}_3\text{-CO-NH-C}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{-CH}_2\text{-OH}$  слабо зависят от концентрации гелатора и находятся в пределах 2.2 – 2.6 ккал/моль,  $\nu_0 = (3\text{--}6)\times 10^{12} \text{ c}^{-1}$ .

Таким образом, весь интервал значений энергий активации вращения НР в метилциклогексановых растворах исследованных гелаторов находится в пределах  $E = 2.1\text{--}2.7$  ккал/моль. Такие значения  $E$  соответствуют

энергетике Ван-дер-Ваальсовых связей НР с инертной поверхностью жёстких струнообразных структур. Для растворов ВАЛ кинетические данные ( $E$ ,  $\nu_0$ ) качественно согласуются с результатами электронного парамагнитного резонанса. В наиболее концентрированном растворе гелатора подвижность НР наблюдается (по спектрам) при самой низкой температуре (170 °К). Молекулам НР в этих условиях соответствует минимальная энергия активации вращения 2.1 ккал/моль, в чистом растворителе  $E = 3.7$  ккал/моль.

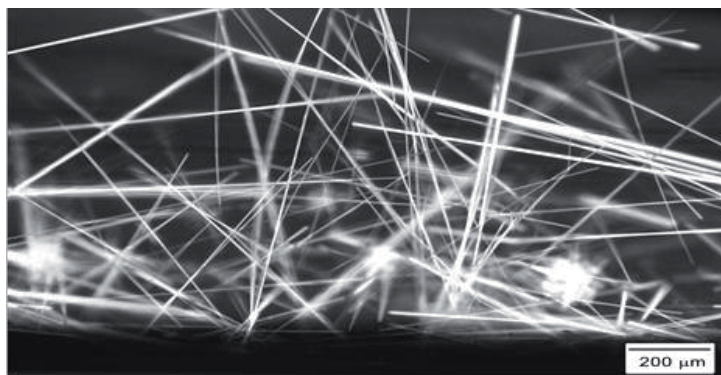


Рис. 1. Микрофотография жидкого раствора N-трифторацетил-R(+)-валинола в циклогексане (концентрация раствора 1 мг/мл) [7].

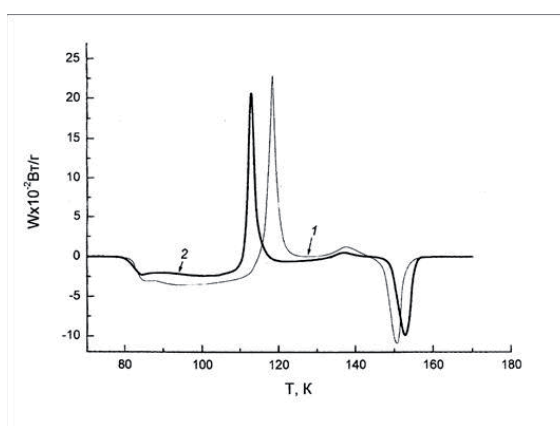


Рис. 2. Калориметрические кривые разогрева метилциклогексана (кривая 1) и 0.48 М раствора N-трифторацетил-R(+)-валинола в метилциклогексане (кривая 2).



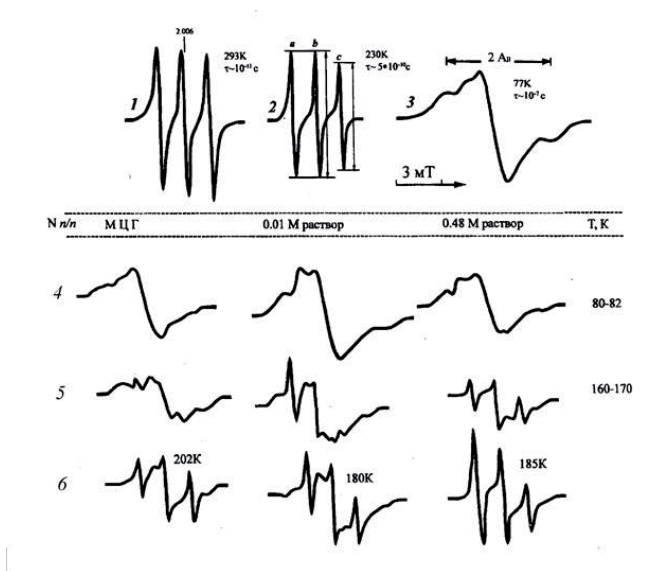


Рис. 3. Спектры ЭПР стабильного нитроксильного радикала, зарегистрированные при разных температурах в растворе чистого метилциклогексана, 0.01 и 0.48 М растворах N-трифторацетил-R(+)-валинола в метилциклогексане.

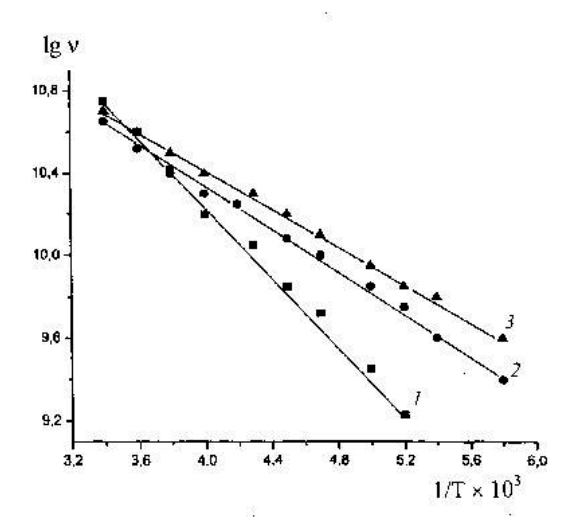


Рис. 4. Зависимость  $\lg v$  от  $1/T$  вращения нитроксильного радикала:  
 (1) – в метилциклогексане;  
 (2) – в 0.01 М и 0.48 М (3) растворах N-трифторацетил-R(+)-валинола в метилциклогексане.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Большаков А.И., Михайлов А.И., Гольданский В.И. Исследование молекулярной подвижности в органических кристаллах методом парамагнитного зонда // Доклады АН СССР. 1971. Т. 198. № 6. С. 1356–1360.
2. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые зонды и метки в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986. 245 с.
3. Гольданский В.И. Избранные труды. М.: Наука. 2008. 324 с.
4. Макроскопическая хиральность струн / С.В. Стовбун и др. // Химическая физика. 2011. Т. 30. № 12. С. 55–59.
5. Стовбун С.В. Структурирование в растворах хиральных биомиметиков: автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. М., 2012. 49 с.
6. Стовбун С.В. Формирование конденсированной фазы (струн) в слабых растворах хиральных веществ // Химическая физика. 2011. Т. 30. № 8. С. 3–10.
7. Феноменологическое описание спонтанного образования макроскопических струн в низкоконцентрированных хиральных растворах и формирования анизометрических гелей / С.В. Стовбун и др. // Доклады академии наук. 2012. Т. 442. № 5. С. 645–648.
8. Barkalov, I.M., Kiryukhin, D.P. Kinetic calorimetry in study of the mechanism of low-temperature chemical reactions // Int. Rev. Phys. Chem. 1994. V.13. № 2. P. 337–367.
9. Chirality-directed organogel formation / R.G. Kostyanovsky et al. // Mendeleev Commun. 2005. V.15. Iss. 4. P. 140–141

## REFERENCES

1. Bol'shakov A.I., Mikhailov A.I., Gol'danskii V.I. Issledovanie molekulyarnoi podvzhnosti v organicheskikh kristallakh metodom paramagnitnogo zonda [Study of molecular mobility in organic crystals by the method of paramagnetic probe] // Dokl. Akad. Nauk SSSR. 1971. vol. 198. no. 6. Pp. 1356–1360.
2. Vasserman A.M., Kovarskii A.L. Spinovye zondy i metki v fizikokhimii polimerov [Spin labels and probes in physical chemistry of polymers]. M., Nauka, 1986. 245 p.
3. Gol'danskii V.I. Izbrannyye trudy [Selected works]. M., Nauka, 2008. 324 p.
4. Stovbun S.V. et al. Macroscopic chirality of strings // Russ. J. Phys. Chem. B. 2011. Vol. 30 (12). Pp. 55–59.
5. Stovbun S.V. Strukturirovanie v rastvorakh khiral'nykh biomimetikov: avtoref. dis. ... doktora fiz.-mat. nauk [Structure formation in solutions of chiral biomimetics: abstract of the thesis of doctor of physical and mathematical sciences]. M., 2012. 49 p.
6. Stovbun S.V. Formation of wirelike structures in dilute solution of chiral compounds // Russ. J. Phys. Chem. B. 2011. Vol. 30 (8). Pp. 3–10.
7. Stovbun S.V. et al. Phenomenological description of the spontaneous formation of macroscopic strings in low-concentration chiral solutions and the formation of anisometric gels // Dokl. Phys. Chem. 2012. Vol. 442 (5). Pp. 645–648.
8. Barkalov I.M., Kiryukhin D.P. Kinetic calorimetry in study of the mechanism of low-temperature chemical reactions // Int. Rev. Phys. Chem. 1994. Vol. 13 (2). pp. 337–367.
9. Kostyanovsky R.G. et al. Chirality-directed organogel formation // Mendeleev Commun. 2005. Vol. 15 (4). Pp. 140–141.

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

*Литвин Яков Александрович* – младший научный сотрудник ИХФ РАН Института химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук;  
e-mail: j.a.litvin@gmail.com



*Кузина Светлана Игнатьевна* – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института проблем химической физики Российской академии наук;

e-mail: info@panavir.ru

*Михайлов Альфа Иванович* – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией Института проблем химической физики Российской академии наук;

e-mail: info@panavir.ru

*Стовбун Сергей Витальевич* – доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией химической физики биосистем Института химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук;

e-mail: s.stovbun@chph.ras.ru

#### INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

*Litvin Yakov A.* – engineer of the N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences;

e-mail: j.a.litvin@gmail.com;

*Kuzina Svetlana I.* – doctor of chemical sciences, senior researcher at the Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences;

e-mail: info@panavir.ru;

*Mihaylov Alpha I.* – doctor of chemical sciences, professor, Head of the Laboratory at the Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences;

e-mail: info@panavir.ru;

*Stovbun Sergey V.* – doctor of physical and mathematical sciences, Head of the Laboratory of Chemical Physics of Biosystems at the N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences;

e-mail: s.stovbun@chph.ras.ru

---

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

*Литвин Я.А., Кузина С.И., Михайлов А.И., Стовбун С.В.* Молекулярная подвижность нитроксильного радикала в растворах хиральных трифторзамещённых ацетамидов // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки. 2016. № 2. С. 135-143.

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-135-143

#### BIBLIOGRAPHIC REFERENCE

*Ya. Litvin, S. Kuzina, A. Mihaylov, S. Stovbun.* Molecular mobility of nitroxide radicals in solutions of chiral trifluoro acetamides // Bulletin of Moscow State Regional University. Series: Natural sciences. 2016. no 2. pp. 135-143.

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-135-143