

УДК 53.084

СПЕКТР КОЛЕБАНИЙ CH_2 КАК МЕРА КОНФОРМАЦИОННОГО И ЛАТЕРАЛЬНОГО ПОРЯДКОВ В СЛОЯХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ И ФОСФОЛИПИДОВ*

С. В. Адищев¹, Т. А. Дуда², Ю. В. Зайцева^{1,3}, В. А. Зыкова¹,
А. Г. Милёхин², К. А. Окотруб¹, Н. В. Суровцев^{1,3}

¹Институт автоматизации и электрометрии СО РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 1

²Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13

³Новосибирский государственный университет,
630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

E-mail: lab21@iae.nsk.su

Интенсивность линии антисимметричных колебаний CH_2 в спектре комбинационного рассеяния света молекулярных слоёв жирных кислот и фосфолипидов чувствительна как к упорядоченности молекул в слое (латеральный порядок), так и к конформационному порядку углеводородной цепи молекулы. Хотя интенсивность этой линии широко используется как индикатор порядка в слоях молекул, содержащих углеводородные хвосты, природа чувствительности линии антисимметричных колебаний к порядку остаётся неясной. Проведено экспериментальное исследование этого вопроса и показано, что нарушение порядка приводит к перераспределению колебательных мод и к изменению поляризуемости антисимметричного колебания. Предложена гипотеза, согласно которой интенсивность линии комбинационного рассеяния света антисимметричного колебания CH_2 в значительной мере определяется его взаимодействием с электронными возбуждениями углеводородной цепи.

Ключевые слова: комбинационное рассеяние света, индикатор порядка, углеводородная цепь.

DOI: 10.15372/AUT20180602

Введение. Молекулярные слои фосфолипидов и жирных кислот являются популярными материалами для исследований. Интерес к этим материалам связан с тем, что слои фосфолипидов служат простейшей моделью клеточных мембран, поэтому с их помощью можно изучать процессы образования неоднородностей в клеточных мембранах, взаимодействия мембран с белками, лекарственными средствами и т. п. Кроме того, липосомы, состоящие из бислоя фосфолипидов, используются как перспективные средства целевой доставки генного материала и лекарственных средств. Также слои жирных кислот рассматриваются в качестве основы для сенсоров.

Характеризация состояния слоёв жирных кислот и фосфолипидов проводится различными экспериментальными методиками, среди которых метод комбинационного рассеяния света (КРС) занимает особое место и обладает рядом замечательных свойств — это оптический бесконтактный метод, не требующий введения специальных меток (зондов), позволяющий характеризовать пространственное распределение веществ и их фазовое состояние. Использование КРС для характеристики слоёв жирных кислот и фосфолипидов

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-03-00664) и Федерального агентства научных организаций (государственная регистрация № АААА-А17-117052410033-9, № АААА-А17-117042110141-5).

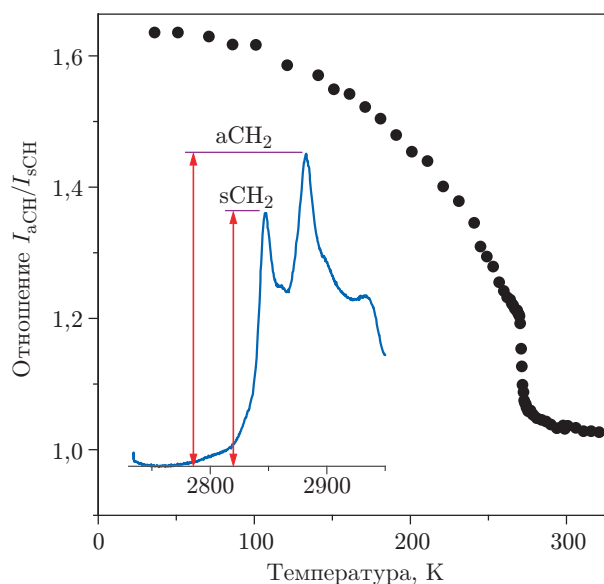


Рис. 1. Температурная зависимость отношения интенсивности КРС антисимметричной моды к интенсивности симметричной моды для фосфолипидных слоёв (данные для фосфатидилхолина PC 16:0/18:1 из [1]). На вставке показаны часть спектра КРС в области колебаний мод CH_2 и способ определения интенсивности линий

связано с чувствительностью колебательных мод в спектре КРС к конформационным состояниям углеводородных цепей и взаимодействию между молекулами в слое.

Яркой особенностью спектра КРС углеводородных цепей являются полосы, соответствующие валентным колебательным модам CH_2 . На вставке к рис. 1 показана часть спектра КРС фосфолипида (фосфатидилхолин PC 16:0/18:1 [1]). Интенсивные линии, которые видны на этой части спектра, соответствуют симметричному (s) и антисимметричному (a) колебаниям CH_2 при 2850 и 2880 см^{-1} . Считается, что интенсивность симметричной моды (I_{sCH_2}) слабо зависит от латерального порядка и от конформации в углеводородной цепи, в то время как интенсивность антисимметричной моды максимальна для наиболее упорядоченного состояния углеводородной цепи (все соседние CH_2 находятся во взаимной транс-ориентации) и для квазикристаллического латерального порядка. Как при разупорядочении конформационного состояния углеводородной цепи, так и при уменьшении латерального порядка (например, из-за перехода во флюидное состояние или при появлении примесных молекул в слое) интенсивность моды при 2880 см^{-1} (I_{aCH_2}) уменьшается. Поэтому отношение интенсивности мод при 2880 и 2850 см^{-1} ($I_{\text{aCH}_2}/I_{\text{sCH}_2}$) широко используется для характеристики состояний липидных слоёв начиная с 1970-х годов [2, 3]. Этот подход применяется и в настоящее время [4–7].

Однако природа чувствительности I_{aCH_2} к структурному порядку остаётся неясной, в то время как понимание факторов, влияющих на I_{aCH_2} , очень важно для правильной интерпретации связи параметров линии с изменениями в слоях жирных кислот и фосфолипидов. Предлагаемая работа посвящена проблеме влияния молекулярного беспорядка на интенсивность моды при 2880 см^{-1} в спектрах КРС. Для изучения поляризационных свойств исследовано КРС упорядоченных слоёв бегеновой кислоты (рис. 2, a). Для понимания роли длины цепей сравнивались характеристики полос различных фосфатидилхолинов. Особенностью данной работы является использование спектров КРС, измеренных при криогенных температурах, для получения параметра $I_{\text{aCH}_2}/I_{\text{sCH}_2}$ без влияния конформационного беспорядка. Действительно, как видно из рис. 1, даже в состоянии геля ($<270 \text{ K}$) может

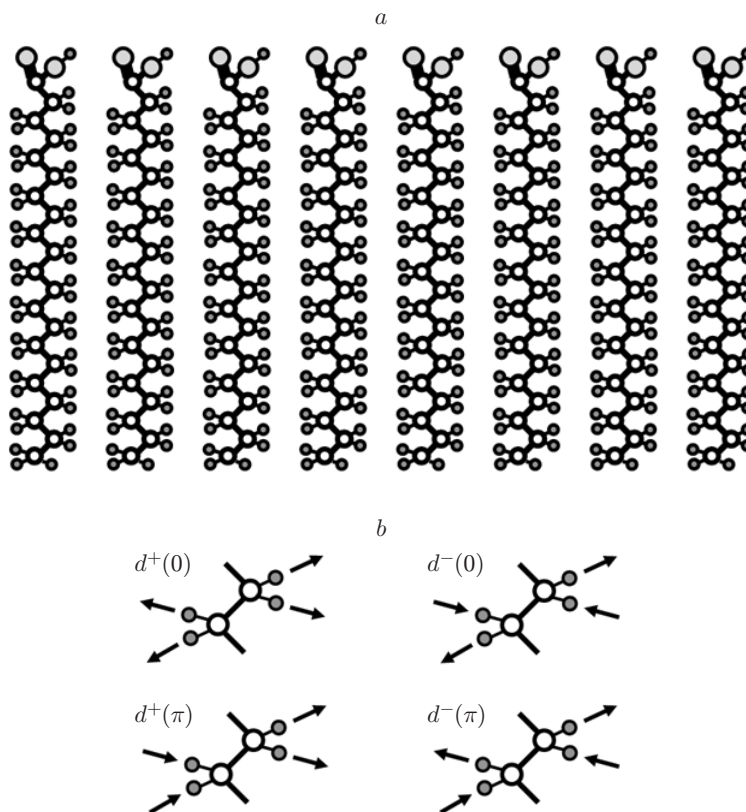


Рис. 2. Схематическое изображение бегеновой кислоты: *a* — упорядоченный слой; *b* — движение атомов в рассматриваемых колебательных модах метиленовой цепочки

присутствовать беспорядок, влияющий на отношение I_{aCH}/I_{sCH} . Это отношение выходит на константу в пределе низких температур (<100 К).

Существующие представления о валентных колебаниях CH_2 . Если рассмотреть изолированную CH_2 , то у неё ожидается одно симметричное (d^+) и одно антисимметричное (d^-) валентные колебания. Формально оба колебания разрешены и в КРС и в ИК-поглощении, но можно ожидать, что интенсивность антисимметричной моды в спектре КРС будет существенно ниже, чем симметричной. При этом симметричная мода активна только для КРС без изменения поляризации (VV-спектр), а антисимметричная проявляется также и в спектре КРС с поворотом поляризации (VH-спектр). Такое свойство даёт возможность различать вклады симметричных и антисимметричных колебательных мод [8], если образец имеет хорошее оптическое качество, позволяющее проводить измерение поляризованных спектров КРС.

Учёт взаимодействия соседних CH_2 обычно рассматривают для наиболее выгодной [9] транс-ориентации соседних молекул (рис. 2, *b*). Данное взаимодействие расщепляет колебание d^+ на два: одно симметричное по операции инверсии $d^+(0)$ и разрешённое только для КРС, а другое антисимметричное по операции инверсии $d^+(\pi)$ и разрешённое только для ИК-поглощения (см. рис. 2, *b*). Интересно отметить, что частоты пиков $d^+(0)$ и $d^+(\pi)$ очень близки и составляют 2850 см^{-1} [8]. При этом взаимодействие соседних CH_2 в транс-ориентации расщепляет антисимметричную моду на $d^-(0)$ с частотой 2880 см^{-1} , разрешённую только для КРС, и на $d^-(\pi)$ с частотой 2920 см^{-1} , разрешённую только для ИК-поглощения.

Для описания особенностей поведения спектров валентных колебаний CH_2 предложено [8, 9] учитывать эффект резонанса Ферми между колебательной модой $d^+(0)$ и ножничны-

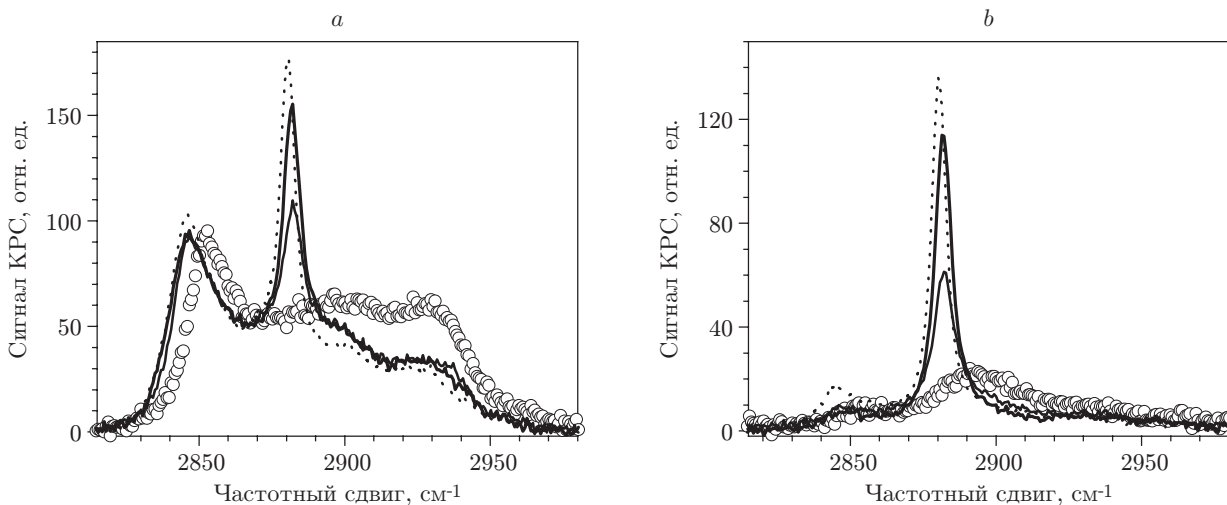


Рис. 3. Поляризованные спектры КРС от ориентированных слоёв бегеновой кислоты: *a* — VV-спектры, *b* — VH-спектры, измеренные при температурах 123 К (пунктирные кривые), 298 К (толстые кривые), 353 К (тонкие кривые) и 363 К (кружки)

ми деформационными колебаниями (около 1443 см^{-1}). В рамках этого подхода широкая полоса спектра КРС, которая начинается с максимума 2850 см^{-1} и заканчивается около 2925 см^{-1} , относится к спектру $d^+(0)$, включающему взаимодействие с обертоном континуума деформационных состояний [9]. Отметим, что резонанс Ферми не даёт вклада в антисимметричные моды из-за свойств симметрии этих мод [8]. Действительно, экспериментальные поляризованные спектры КРС не противоречат такому описанию (это можно видеть, например, из рис. 3).

Авторы [8, 9] интерпретировали чувствительность пика при 2880 см^{-1} к порядку в расположении молекул с метиленовыми цепями тем, что при нарушении порядка изменяются условия для резонанса Ферми. При этом происходит перераспределение интенсивностей широкой полосы на колебательных модах $d^+(0)$, в том числе её уменьшение в области 2880 см^{-1} , где она выступает в роли «подставки» для вклада $d^-(0)$. По этой причине произойдёт кажущееся снижение интенсивности КРС на частоте максимума 2880 см^{-1} . Кроме того, увеличение беспорядка должно привести к уширению линии $d^-(0)$ и уменьшению значения его максимума. Данный фактор также уменьшит отношение интенсивности антисимметричной моды к интенсивности симметричной моды. Отметим, что согласно модели, описанной в работах [8, 9], интегральный вклад от спектра $d^-(0)$, который может быть определён независимо в VH-спектре, не должен зависеть от степени порядка метиленовой цепи.

На наш взгляд, в рамках модельных представлений [8, 9] сложно объяснить, почему $I_{\text{асн}}$ чувствительна к латеральному порядку, нарушающемуся заменой дейтерированными аналогами. Например, замена части гексадекана его дейтерированным аналогом приводит к существенному уменьшению $I_{\text{асн}}$ [1]. Также не ясно, почему в спектрах КРС дейтерированных фосфолипидов антисимметричная мода является малоинтенсивной [10], хотя условия для резонанса Ферми должны быть аналогичны протонированному образцу.

Подход, использующий резонанс Ферми, был расширен в работе [11], в которой предложено учитывать электронное взаимодействие CH_2 между σ -связями в метиленовой цепи. Этот учёт помогает объяснить чувствительность спектра к конформационным изменениям молекулы и предлагает механизм для смешивания $d^+(0)$ и $d^-(0)$ мод в разупорядоченной цепи, что снимает запрет по свойствам симметрии на резонанс Ферми для $d^-(0)$ и позволяет объяснить сильное изменение спектрального распределения $d^-(0)$, отражающееся в

падении интенсивности максимума на 2880 см^{-1} . В этом случае интегральный вклад от $d^-(0)$ также не зависит от упорядоченности метиленовой цепи.

Интерпретации чувствительности спектра КРС на валентных модах CH_2 были предложены достаточно давно и используются вплоть до настоящего времени [12]. В данной работе мы исследуем справедливость этих представлений на примере упорядоченных слоёв бегеновой кислоты в широком температурном диапазоне. В частности, проверяется предположение: верно ли, что интегральная интенсивность спектра КРС от $d^-(0)$ мод не зависит от степени беспорядка?

Эксперимент. Образцы упорядоченных слоёв бегеновой кислоты были получены методом Ленгмюра — Блоджетт. Монослои бегеновой кислоты переносились на подложку из кристаллического кварца. Было сформировано 400 слоёв.

Водные суспензии многослойных везикул насыщенных фосфатидилхолинов с короткими углеводородными хвостами были приготовлены из фосфолипидов PC 14:0/14:0 и PC 12:0/12:0 (производство Avanti Polar Lipids (США)) по методике, описанной в [13]. Типичное весовое отношение воды к липиду составляло 2:1, характерный диаметр везикул — около 5 мкм.

Спектры КРС образцов были измерены на спектрометре TriVista 777 в геометрии обратного рассеяния. Возбуждающий лазерный луч (длина волны 532 нм) имел мощность около 100 мВт и очищался от вклада паразитных мод предмонохроматором, описанным в [14]. В случае образцов бегеновой кислоты поляризация рассеянного света выделялась анализатором, белые образцы суспензий фосфолипидов измерялись без селекции поляризации. Исследовался спектральный диапазон в области $2700\text{--}3900\text{ см}^{-1}$, спектральное разрешение составляло $\sim 3\text{ см}^{-1}$. В случае бегеновой кислоты также измерялся спектральный диапазон от 700 до 1700 см^{-1} . Для изменения температуры использовался криостат Linkam. Для достижения температур ниже 100 К суспензии фосфатидилхолинов были запаяны в стеклянные ампулы и применялся гелиевый криостат замкнутого цикла.

Результаты и обсуждение. Спектры КРС бегеновой кислоты в области валентных мод CH_2 , измеренные при параллельных (VV) и перпендикулярных (VH) поляризациях падающего и рассеянного света, показаны на рис. 3 для нескольких характерных температур. При $T = 353\text{ К}$ и более низких температурах слои бегеновой кислоты находятся в упорядоченном состоянии, т. е. большинство метиленовых цепочек принимает основное (зигзагообразное) конформационное состояние, как изображено на рис. 2, *a*. При $T = 363\text{ К}$ слои бегеновой кислоты находятся в разупорядоченном состоянии, сопровождающемся появлением заметного числа гош-ориентации соседних групп CH_2 , приводящих к «изломам» цепочки.

Экспериментальные спектры КРС были нормированы на интегральную интенсивность симметричной моды с максимумом при 2850 см^{-1} . Для этого использовались два подхода. В одном случае экспериментальный пик подгонялся контуром Фойгта вблизи максимума и со стороны его низкочастотной части. В другом случае применялось интегрирование по низкочастотной части пика, начиная с его максимума. Оба подхода дают одинаковые результаты. Интересно отметить, что при такой нормировке значение амплитуды пика при 2850 см^{-1} остаётся примерно одинаковым.

Сравнение спектров VV и VH на рис. 3 подтверждает высокое оптическое качество плёнок бегеновой кислоты, позволяющее определить вклад антисимметричных колебаний d^- . Из рис. 3, *b* видно, что переход в разупорядоченное состояние сопровождается кардинальным изменением спектра d^- и по спектральному распределению, и по интенсивности. Резкое уменьшение вклада антисимметричной моды наблюдается и в VV-спектре (рис. 3, *a*). С учётом изменившегося вклада d^- в VV-спектр можно отметить, что спектральный вклад $d^+(0)$ также испытывает некоторые изменения — происходит сдвиг положения пика при 2850 см^{-1} и растёт интенсивность пика с максимумом вблизи 2930 см^{-1} .

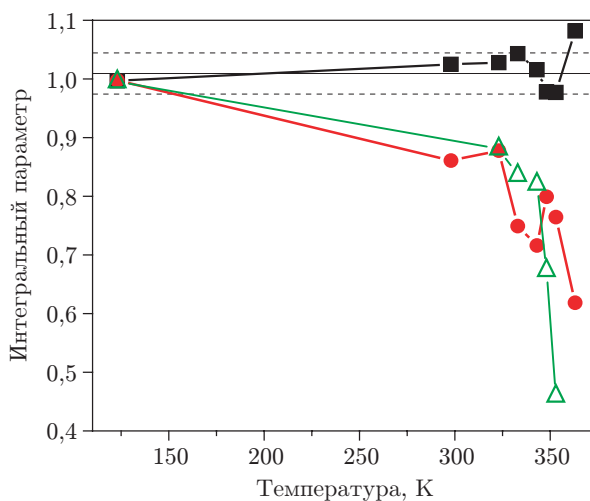


Рис. 4. Температурная зависимость интеграла по спектрам VV (квадраты) и VH (кружки) в области валентных колебаний CH_2 , нормированная на его значение при температуре 123 К: сплошная кривая соответствует среднему значению квадратов в интервале температур от 123 до 353 К, штриховые кривые — отклонению $\pm 3,5\%$ от среднего, треугольники — нормированной температурной зависимости интеграла по моде при 1130 см^{-1} , обусловленной упорядоченным конформационным состоянием

Рассмотрим температурные зависимости интегральных интенсивностей спектров VV и VH (рис. 4). Интегральная интенсивность VV-спектра остаётся температурно-независимой для упорядоченного состояния (с точностью $\pm 3,5\%$ от среднего). При этом наблюдается небольшое повышение интегральной интенсивности для разупорядоченного состояния (на 8% от низкотемпературного предела), что может быть связано с уменьшением вклада пика при 2850 см^{-1} и выбранным способом нормировки спектра.

С ростом температуры интегральная интенсивность VH-спектра КРС резко падает, уменьшаясь почти в 2 раза при переходе в разупорядоченное состояние. Важно отметить, что падение интегральной интенсивности на $\sim 25\%$ от своего низкотемпературного значения происходит при температурах 333–353 К в ещё упорядоченном состоянии. Наблюдаемое падение объясняется появлением разупорядоченных состояний углеводородных цепей. Разупорядочение может быть охарактеризовано поведением линии C—C валентных колебательных мод с максимумом при 1130 см^{-1} . Интенсивность максимума отражает долю цепей в наиболее упорядоченном конформационном состоянии (все соседние CH_2 находятся во взаимной транс-ориентации) [13, 15]. Как видно из рис. 4, эта доля уменьшается с ростом температуры аналогично интегральной интенсивности антисимметричных мод, что свидетельствует о появлении конформационного беспорядка с ростом температуры и связанным с ним понижением интенсивности КРС мод d^- .

Таким образом, при разупорядочении конформационного состояния метиленовой цепочки происходит не только уширение линии 2880 см^{-1} , но и изменение интегральной интенсивности спектра КРС на колебаниях d^- , что противоречит моделям, предложенным в [8, 9, 11].

В представленной работе были также получены температурные зависимости отношения $I_{a\text{CH}}/I_{s\text{CH}}$ для образцов РС 14:0/14:0 и РС 12:0/12:0. Качественно температурные

зависимости выглядят аналогично приведённым на рис. 1. Для характеристики вклада антисимметричных мод в экспериментальное отношение $I_{\text{aCH}}/I_{\text{sCH}}$ для максимально упорядоченного состояния была рассчитана разница между значениями этого отношения в пределе низких температур и во флюидном состоянии, чтобы учесть вклад от остальных валентных колебаний СН, которые не являются антисимметричными колебаниями CH_2 :

$$R_{\text{as}} = (I_{\text{aCH}}/I_{\text{sCH}})_{T=0} - (I_{\text{aCH}}/I_{\text{sCH}})_{\text{fluid}}. \quad (1)$$

Выражение (1) позволяет вычесть вклад от остальных валентных колебаний СН, которые не являются антисимметричными колебаниями CH_2 . Величина R_{as} составила 0,94 для РС 14:0/14:0 и 0,84 для РС 12:0/12:0. С использованием результатов, полученных в [13], расчёт R_{as} для насыщенных фосфатидилхолинов, исследованных в этой работе, составил 1,086 для РС 16:0/16:0 и 1,37 для РС 24:0/24:0. Видна закономерность роста R_{as} при увеличении длины метиленовой цепочки. На рис. 5 величина R_{as} насыщенных фосфатидилхолинов показана как функция числа связей $\text{CH}_2\text{—CH}_2$. Видно, что для насыщенных фосфатидилхолинов наблюдается линейный рост R_{as} от числа связей $\text{CH}_2\text{—CH}_2$. Это означает увеличение значения компонентов тензора КРС (КР-поляризуемость) антисимметричной моды в пересчёте на одну CH_2 .

В [13] были исследованы также ненасыщенные фосфатидилхолины РС 18:1/18:1 и РС 18:2/18:2, у которых максимальная длина цепочки последовательностей звеньев $\text{CH}_2\text{—CH}_2$ равна 6. Величина R_{as} для РС 18:1/18:1 и РС 18:2/18:2 составила 0,27 и 0,606 соответственно. Используя результаты предлагаемой работы, можно рассчитать R_{as} в пересчёте на неполяризованный спектр КРС (как для фосфатидилхолинов), оценка даёт $R_{\text{as}} = 1,72$ для бегеновой кислоты. Данные для бегеновой кислоты и ненасыщенных фосфатидилхолинов также показаны на рис. 4. Видно, что они не следуют зависимости для насыщенных фосфатидилхолинов. Этот результат подчёркивает роль латеральной упаковки для значения R_{as} .

Суммируя полученные результаты, следует отметить, что появление беспорядка приводит не только к спектральному перераспределению колебаний, но и к изменению свойств

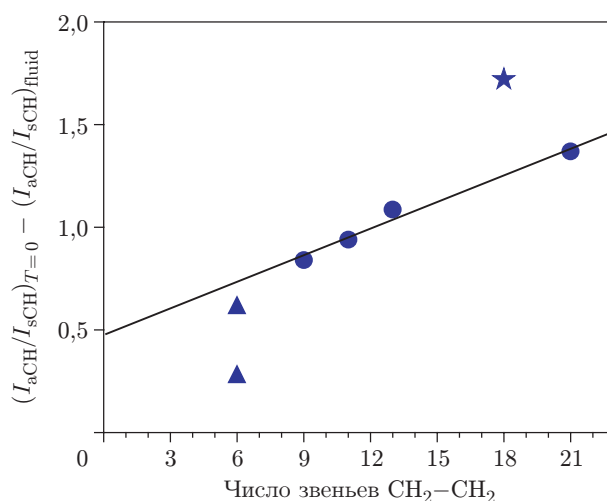


Рис. 5. Зависимость R_{as} относительно числа связей $\text{CH}_2\text{—CH}_2$ в углеводородной цепочке насыщенных фосфатидилхолинов (кружки), ненасыщенных фосфатидилхолинов (треугольники) и ориентированных слоёв бегеновой кислоты (звёздочка), линия соответствует линейной связи между R_{as} и числом связей $\text{CH}_2\text{—CH}_2$ для насыщенных фосфатидилхолинов

симметрии спектра КРС. В частности, интегральный вклад антисимметричных колебаний убывает. Следовательно, увеличение беспорядка в липидных слоях изменяет КР-поляризуемость колебательных мод. Влияние длины метиленовых цепочек на интенсивность антисимметричной моды для упорядоченного состояния указывает на зависимость КР-поляризуемости от числа связей $\text{CH}_2\text{—CH}_2$, соответствующих транс-ориентации соседних CH_2 . Так как поляризуемость определяется свойствами электронной подсистемы, для объяснения наблюдаемых эффектов можно предположить, что в упорядоченном расположении групп CH_2 электроны взаимодействуют и образуют единую систему. Увеличение КР-поляризуемости электронной подсистемы можно связать с квазирезонансным взаимодействием с антисимметричными колебаниями CH_2 , если частота валентных колебаний CH_2 близка к величине некоторого электронного перехода.

Предлагаемое качественное объяснение позволяет дать интерпретацию высокой интенсивности антисимметричной моды именно в упорядоченном состоянии, так как конформационное разупорядочение разрушает связь между электронами различных CH_2 . Согласно предлагаемому объяснению слабый вклад антисимметричных колебаний CD_2 в спектр КРС дейтерированных фосфолипидов [10] обусловлен выходом из резонанса для колебательной моды с меньшей частотой. Чувствительность интенсивности КРС антисимметричной моды к латеральному порядку в этом случае связывается с участием соседних молекул в построении общей электронной подсистемы.

Другой фактор, который способствует увеличению интенсивности антисимметричной моды в упорядоченном состоянии, может быть связан с неэквивалентностью окружения для двух связей CH в CH_2 . Тогда различие в связях CH приведёт к увеличению модуляции КР-поляризуемости антисимметричной модой. Этот эффект может быть альтернативным или дополнительным объяснением зависимости интенсивности КРС антисимметричной моды от расположения молекул в латеральной плоскости.

Заключение. В предлагаемой работе исследованы спектры КРС колебаний CH_2 жирных кислот и фосфолипидов. Интенсивность линии антисимметричного колебания вблизи 2880 см^{-1} широко используется для характеристики структурного порядка в слоях жирных кислот и фосфолипидов. Показано, что появление конформационного и латерального беспорядков приводит к существенному изменению колебательной задачи, выражающемуся как в перераспределении собственных колебательных мод, так и в изменении компонент тензора КРС. Обнаружено, что в упорядоченном состоянии отношение интенсивностей линий КРС антисимметричного колебания CH_2 к симметричному зависит от длины метиленовой цепочки, находящейся в упорядоченном состоянии. Эти результаты необходимо учитывать при использовании интенсивности линии КРС антисимметричного колебания CH_2 в качестве меры структурного порядка. Анализ полученных результатов и данных, известных в научной литературе, позволяет сделать вывод, что интенсивность линии КРС антисимметричного колебания CH_2 в значительной мере определяется взаимодействием колебательной моды с электронными возбуждениями метиленовой цепочки.

Часть экспериментов была проведена на оборудовании Центра коллективного пользования «Высокора разрешающая спектроскопия газов и конденсированных сред» в Институте автоматизации и электротехники СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Surovtsev N. V., Ivanisenko N. V., Kirillov K. Y., Dzuba S. A. Low-temperature dynamical and structural properties of saturated and monounsaturated phospholipids bilayers revealed by Raman and spin-label EPR spectroscopy // Journ. Phys. Chem. B. 2012. **116**, N 28. P. 8139–8144.

2. **Gaber B. P., Peticolas W. L.** On the quantitative interpretation of biomembrane structure by Raman spectroscopy // *Biochim. Biophys. Acta.* 1977. **2**, N 465. P. 260–274.
3. **Yellin N., Levin I. W.** Hydrocarbon chain disorder in lipid bilayers: Temperature dependence Raman spectra of 1,2-diacyl phosphatidylcholine-water gels // *Biochim. Biophys. Acta.* 1977. **2**, N 489. P. 177–190.
4. **Gharib R., Auezova L., Charcosset C., Greige-Gerges H.** Effect of a series of essential oil molecules on DPPC membrane fluidity: A biophysical study // *Journ. Iran. Chem. Soc.* 2018. **15**, N 1. P. 75–84.
5. **Bryce D. A., Kitt J. P., Harris J. M.** Confocal-Raman microscopy characterization of supported phospholipids bilayers deposited on the interior surfaces of chromatographic silica // *Journ. Am. Chem. Soc.* 2018. **140**, N 11. P. 4071–4078.
6. **Arias J. M., Tuttolomondo M. E., Diaz S. B., Altabef A. B.** Molecular view of the structural reorganization of water in DPPC multilamellar membranes induces by L-cysteine methyl ester // *Journ. Mol. Struct.* 2018. **1156**. P. 360–368.
7. **Chatzigeorgiou P., Mourelatou A., Pollatos E. et al.** Comparison of the thermal behavior and conformational changes in partially and fully hydrated dipalmitoylphosphatidylcholine systems // *Journ. Therm. Anal. and Calorimetry.* 2018. **131**, N 2. P. 887–898.
8. **Snyder R. G., Hsu S. L., Krimm S.** Vibrational spectra in the C—H stretching region and the structure of the polymethylene chain // *Spectrochim. Acta A.* 1978. **34**, N 4. P. 395–406.
9. **Snyder R. G., Scherer J. R.** Band structure in the C—H stretching region of the Raman spectrum of the extended polymethylene chain: Influence of Fermi resonance // *Journ. Chem. Phys.* 1979. **71**, N 8. P. 3221–3228.
10. **Gaber B. P., Yager P., Peticolas W. I.** Deuterated phospholipids as nonperturbing components for Raman studies of biomembranes // *Biophys. Journ.* 1978. **22**, N 2. P. 191–207.
11. **Ricard L., Abbate S., Zerbi G.** Conformationally dependent Fermi resonances and long-range interaction between σ bonds in polymethylene systems derived from their Raman spectra // *Journ. Phys. Chem.* 1985. **89**, N 22. P. 4793–4799.
12. **Collard L., Perez-Guaita D., Faraj B. H. et al.** Light scattering by optically-trapped vesicles affords unprecedented temporal resolution of lipid-raft dynamics // *Sci. Rep.* 2017. **7**. 8589.
13. **Dmitriev A. A., Surovtsev N. V.** Temperature-dependent hydrocarbon chain disorder in phosphatidylcholine bilayers studied by Raman spectroscopy // *Journ. Phys. Chem. B.* 2015. **119**, N 51. P. 15613–15622.
14. **Суровцев Н. В.** Подавление паразитного фона в низкочастотной спектроскопии комбинационного рассеяния света // *Автометрия.* 2017. **53**, № 3. С. 58–63.
15. **Surovtsev N. V., Dzuba S. A.** Conformational changes of lipids in bilayers at the dynamical transition near 200 K seen by Raman scattering // *Journ. Phys. Chem. B.* 2009. **113**, N 47. P. 15558–15562.

Поступила в редакцию 2 июля 2018 г.