

## Результаты исследований МТЦ СО РАН, вошедшие

в качестве важнейших достижений в Отчёты о деятельности РАН

### **2000 год**

На основе комплексов гексафторацетилацетоната меди(II) с пиразол-замещенными нитронилнитроксильными радикалами создано семейство гетероспиновых цепочечных полимеров, названных «дышащими гетероспиновыми кристаллами», которые обратимо изменяют структуру и магнитные свойства в зависимости от температуры. Полученные результаты открывают перспективу получения новой группы магнитноактивных материалов. (МТЦ СО РАН, ИХКиГ СО РАН)

### **2001 год**

Обнаружен уникальный термически индуцируемый каскад неклассических спиновых переходов в гетероспиновых монокристаллах на основе гексафторацетилацетоната меди(II) и пиразолзамещенных нитронилнитроксильных радикалов. Выявлены области сжатия и растяжения полимерных цепей, приводящие к экстремально сложной зависимости магнитного момента от температуры. Показано, что пространственная динамика обменных кластеров, изменяющая характер взаимодействия между электронами открытых оболочек, создает принципиально новые возможности для исследования электронной структуры твердых тел. (МТЦ СО РАН, ИХКГ СО РАН).

## **2002 год**

Методами  $^1\text{H}$  ЯМР-микротомографии на модельной реакции гидрирования  $\alpha$ -метилстирола впервые экспериментально исследовано протекание химической реакции в условиях фазовых превращений *in situ*. Прямой визуализацией пространственного распределения жидкой фазы в грануле катализатора продемонстрировано, что характер заполнения гранулы жидкостью существенно изменяется за счет протекания экзотермической реакции, сопровождающейся фазовым переходом жидкость-газ. Результаты важны для моделирования каталитических процессов. (МТЦ СО РАН, ОИК СО РАН)

## **2003 год**

Открыт новый способ восстановления нитронилнитроксилов в мягких условиях, позволяющий получать ранее недоступные иминонитроксильные радикалы, а также продукты их более глубокого восстановления. Разработаны методы синтеза широкого круга азолов и спин-меченых амидов на основе 2-имидазолинового нитроксила. Продемонстрирована перспективность этих соединений в качестве предшественников для синтеза более сложных нитроксильных радикалов. Результаты важны для создания молекулярных магнетиков. (МТЦ СО РАН)

## **2003 год**

Предложена методика определения скоростей мономолекулярных процессов в рекомбинирующих ион-радикальных парах. Показано, что трансформация одного из партнеров пары эффективно «переключает» спиновую динамику

системы, регистрируемую по спектрам MARY. Результаты важны для измерения скоростей быстрых превращений ион-радикалов в растворах. (ИХКГ СО РАН, МТЦ СО РАН)

## **2005 год**

Показано, что метод магнитно-резонансной томографии (МРТ) эффективен для изучения неоднородно уширенных и быстро релаксирующих состояний без использования высокоградиентных и других специальных методик. По сигналу ЯМР различных ядер получены МРТ-изображения оксидов алюминия, ванадия, а также стекол. Полученные результаты открывают принципиально новые возможности использования МРТ для исследования свойств материалов и протекающих в них процессов. (МТЦ СО РАН, ИК СО РАН)

Для ряда имидазол-4-ильных 2-имидазолиновых нитроксильных радикалов обнаружена необычайно высокая и уникальная для органических парамагнетиков кинетическая устойчивость *in vivo*. В опытах на животных показано, что полученные соединения малотоксичны, обладают способностью накапливаться в патологических очагах и проявляют высокую эффективность как контрастные агенты при генерации изображений в магнитно-резонансной томографии. Данные соединения перспективны для исследования живых организмов и могут заменить существующие токсичные металлсодержащие контрастные агенты. МТЦ СО РАН, НИОХ СО РАН)

## **2006 год**

Обнаружено, что трехспиновые кластеры меди с нитроксильными радикалами с сильным обменным взаимодействием проявляют необычные высоко информативные спектры ЭПР, позволяющие определять знак и величину внутрикластерного обменного взаимодействия, а также извлекать информацию об их строении и структурной динамике. (МТЦ СО РАН)

Открыты необычные гетерометаллические соединения на основе триметилацетатов (Piv) щелочных ( $M^s = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$ ) и переходных ( $M^d = \text{Cu, Co}$ ) металлов, особенностью которых служит преобладание стехиометрического содержания атомов  $M^s$  по сравнению с атомами  $M^d$ . Показано, что избыток  $M^s\text{Piv}$  препятствует образованию типичных для триметилацетатов  $\text{Cu}^{\text{II}}$  и  $\text{Co}^{\text{II}}$  многоядерных комплексов, провоцируя самосборку полимеров, в которых атомы  $M^d$  разделены группировками из атомов  $M^s$ . (МТЦ СО РАН)

## **2007 год**

Впервые в реакциях гетерогенного каталитического гидрирования с использованием как иммобилизованных комплексов переходных металлов, так и нанесенных металлических катализаторов ( $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), получена индуцированная параводородом поляризация ядерных спинов. Достигнуто усиление сигнала ЯМР более чем в 300 раз, достаточное для получения МРТ изображений высокого качества. Разработанный подход дает возможность получения поляризованных жидкостей, не содержащих растворенного катализатора, и поляризованных газов, и открывает перспективу создания новых методов получения поляризованных флюидов для биомедицинских и технических приложений МРТ и

развития новейших высокочувствительных методов исследования механизмов гетерогенных каталитических процессов. (МТЦ СО РАН)

### **2008 год**

Впервые в трехспиновой системе на образцах «дышащих» кристаллов – гетероспиновых комплексов меди со стабильными нитроксильными радикалами – при температурах до 20 К зарегистрирован эффект светоиндуцированного захвата возбужденного спинового состояния, обусловленный структурными отличиями состояний с различной мультиплетностью. Время релаксации в низкоспиновое состояние, измеренное методом ЭПР высокого разрешения, составило несколько часов, что может быть использовано в запоминающих устройствах. Полученные результаты открывают принципиально новые возможности для разработки светопереключаемых магнитных устройств и устройств записи и хранения информации. (МТЦ СО РАН)

### **2009 год**

Изучено влияние ядерного спин-спинового взаимодействия на когерентный перенос поляризации ядер, индуцируемой параводородом в произвольном магнитном поле. Показано, что характер временного профиля магнитного поля оказывает существенное влияние на перенос поляризации внутри ядерной подсистемы. Результаты важны для использования неравновесной поляризации в ЯМР-томографии. (МТЦ СО РАН)

Установлено, что результате термически индуцируемого фазового перехода в дышащих кристаллах изменение параметра обменного взаимодействия  $J$  в многоспиновых обменных кластерах  $\{Cu^{II}-O\}$

$N\langle$  или  $\{>N\cdot O-Cu^{II}-O\cdot-N\langle$  может достигать нескольких порядков и даже сопровождается сменой его знака. Квантово-химическое и экспериментальное исследование эффекта с помощью спектроскопии ЭПР ( $W$ -диапазон) подтвердило существенную зависимость  $J$  от температуры. Эти данные послужили основой разработки управляемого химического воздействия на физические характеристики спинового перехода в гетероспиновых сольватах в области 50-200 К за счет варьирования размеров молекулы включенного растворителя. (МТЦ СО РАН)

## 2010 год

Открыта новая реакция взаимодействия в неводных средах гексафторацетилацетоната и пивалата металлов I-го переходного ряда (Co и Ni), ведущая к получению многоядерных разнолигандных комплексов. В ряду данных соединений обнаружены молекулярные магнетики со значительной величиной спонтанной намагниченности (до  $88000 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{моль}$ ). Показано, что 14-ядерному комплексу  $[Co^{III}_4Co^{II}_{10}(Piv)_{10}(hfac)_4(OH)_{14}(O)_2(HPiv)_4]\cdot 2HPiv\cdot 2H_2O\cdot 3C_7H_{16}$  присуща необычная способность количественно осаждать из раствора нитроксильные радикалы, что связано со специфическим расположением  $\mu_3$ -ОН групп в молекуле  $[Co_{14}(Piv)_{10}(hfac)_4(OH)_{14}(O)_2(HPiv)_4]$  и образованием множественных Н-связей с нитроксильным фрагментом. (МТЦ СО РАН)

Разработан новый способ получения полифункциональных нитронилнитроксилов, основанный на  $S_N^H$  реакциях 4,4,5,5-тетраметил-3-оксидо-1-оксил-4,5-дигидро-1H-имидазол-2-ил лития с азин-N-оксидами и о-бензохинонами (10 примеров), открывший путь к ранее недоступным спин-меченым органическим соединениям (совместно с ИОС УрО РАН).

Обнаружена необычная топология каналов обменного взаимодействия в молекулярных магнетиках  $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ . Кристаллы образованы полимерными цепочками из гексафторацетилацетоната  $\text{Cu}(\text{II})$  и мостиковых нитроксидов  $\text{LR}$ , в которых чередуются  $\text{Cu}(\text{II})$  и обменные триады  $>\text{N}\cdot\text{O}-\text{Cu}^{\text{II}}-\text{O}\cdot-\text{N}<$ . Зарегистрирован редкий эффект, заключающийся в том, что пространственное направление полимерной цепи в структуре твёрдой фазы не совпадает с направлением «цепи» магнитных взаимодействий. Выявленные каналы обменных взаимодействий фактически образуют 1-D магнитные структуры, направленные под углом к направлению развития полимерных цепей. Для объектов молекулярного магнетизма подобное явление зафиксировано впервые. (МТЦ СО РАН)

Разработан метод синтеза и получен в индивидуальном состоянии первый комплекс кобальта, содержащий одновременно два парамагнитных лиганда – один семихинолятный и один нитроксильный. Показано, что в диапазоне 5–300 К центральный атом находится в низкоспиновом  $d^6$ -состоянии. Фактически установлено, что в подобных многоспиновых твердых фазах спиновые переходы, если только они проявляются до температуры начала разложения соединения, находятся в области температуры выше комнатной. (МТЦ СО РАН)

## 2011 год

Разработана методика ЯМР-термометрии, позволяющая неразрушающим образом получать количественные карты пространственного распределения температуры в грануле и слое гетерогенного катализатора *in situ*. Метод основан на исследовании температурной зависимости амплитуды сигнала ЯМР  $^{27}\text{Al}$  подложки

$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На примере реакции гетерогенного каталитического окисления водорода показано, что данный метод позволяет получать количественные карты распределения температуры с субмиллиметровым пространственным разрешением. Метод применим для изучения многофазных каталитических процессов с участием газа, жидкости и твердого катализатора. (МТЦ СО РАН)

### **2012 год**

Показано, что синглетные конфигурации ядерных спинов диамагнитных продуктов химической реакции формируют долгоживущие спиновые состояния, которые заселяются за счет химической поляризации ядер. Измерение времен релаксации долгоживущих состояний бета-CH<sub>2</sub> протонов N-ацетилгистидина и частично дейтерированного гистидина показало, что они могут быть в 45 раз длиннее, чем соответствующие характерные времена продольной релаксации. Это позволяет существенно увеличить величину создаваемой гиперполяризации, что может быть использовано в приложениях ЯМР и МРТ. (МТЦ СО РАН)

### **2013 год**

Впервые получен нитроксильный радикал 2-имидазолинового ряда, несущий циклопентановые фрагменты в положениях 4 и 5 имидазолинового цикла. Установлено, что гетероспиновые комплексы гексафторацетилацетоната меди с данным радикалом способны претерпевать термически индуцируемые спиновые переходы, сопровождающиеся термохромными эффектами. Высокая механическая устойчивость твердых фаз этих комплексов позволяет реализовывать в них фазовые переходы монокристалл–монокристалл (single–crystal–to–



single–crystal transformation) при повторении циклов охлаждение–нагревание (рис. 4). Соединения перспективны для использования в качестве энергонезависимых температурных датчиков. (МТЦ СО РАН)

Обнаружено, что взаимодействие неизвестного ранее *tris*(пивалато)никелата тетрабутиламмония с простыми солями Ni(II) (хлорид, бромид, нитрат) в органических средах (метанол/ацетон) может инициировать необычный процесс, приводящий к получению 6-ядерного комплекса, в состав которого входят ди- и моноанионы молочной кислоты, образующейся в ходе химических реакций. Это первый зафиксированный пример образования молочной кислоты в подобных системах. (МТЦ СО РАН)

## 2015

Разработан оригинальный алгоритм измерения количественных показателей диффузии головного мозга плода, с помощью которого получены абсолютные значения и доверительный интервал измеряемого коэффициента диффузии (ИКД) симметричных участков головного мозга здоровых плодов с 20 по 32 недели гестационного развития. Выявлена гестационная динамика изменений ИКД и его характерное распределение в каудально-краниальном направлении, которые могут служить количественными показателями гестационной зрелости различных мозговых структур плода. (МТЦ РАН)

## 2017

Впервые продемонстрирована возможность сверхбыстрого фотопереключения из сильносвязанного (SS) в слабосвязанное (WS) состояние молекулярных магнетиков  $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$  при комнатной температуре методом оптической фемтосекундной спектроскопии. Данное достижение является важным этапом в разработке молекулярных магнетиков  $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$  для практических приложений в устройствах магнитной памяти.

Впервые разработана и внедрена технология интерактивной стимуляции мозга пациентов, перенесших инсульт. Для этого создана бимодальная платформа одновременной регистрации фМРТ-ЭЭГ сигнала в контуре адаптивной обратной связи, где пациент обучается волевому восстановлению движений и чувствительности в томографе. Технология позволяет наблюдать появление активности нейронных сетей и регулировать силу и скорость их формирования. *Совместно с НИИ молекулярной биологии и биофизики.*

## 2018

Предложен метод, позволяющий быстро менять магнитное поле на 9 порядков величины и получать спектры ЯМР высокого разрешения. Техническая реализация метода подразумевает механическое позиционирование образца в поле рассеяния ЯМР магнита; для работы в ультраслабых полях используется магнитный экран с дополнительной системой катушек. Перспективными приложениями развитого метода являются: ЯМР релаксометрия в указанном диапазоне полей протонов и гетероядер; генерация долгоживущих спиновых состояний; получение спектров ЯМР в

нулевом поле со сверхвысоким разрешением; генерация гиперполяризации протонов и гетероядер.