



Лаборатория молекулярной радиоспектроскопии

Овчинников И.В. – д.ф.-м.н.
 Воробьева В.Е. – м.н.с.
 Гафиятуллин Л.Г. – м.н.с.
 Домрачева Н.Е. – д.ф.-м.н.
 Иванова Г.И. – гл. спец. (до 01.09)
 Иванова Т.А. – к.ф.-м.н.
 Кадкин О.Н. – д.х.н. (с 02.09)
 Туранов А.Н. – к.ф.-м.н.
 Туранова О.А. – к.х.н.
 Фролова Е.Н. – к.ф.-м.н.
 Юртаева С.В. – к.ф.-м.н. (0.9 ст.)

Программа фундаментальных исследований Президиума РАН 1.32 П

«Электронный спиновый резонанс, спин-зависящие электронные эффекты и спиновые технологии»

- 1) «Термо- и фотопереключение спиновых состояний ($S=1/2 \leftrightarrow S=5/2$) молекулярных спин-переменных соединений Fe(III) из основных в стабильные основные, квазистационарные и динамически неравновесные состояния с измененным спином» // Овчинников И.В.
- 2) «Характеристики сигналов ЭМР в биологических системах и их информативность для медико-биологических исследований и медицинской диагностики» // Юртаева С.В.

УМНИК

«Исследование магнитных дендримеров и термо-, фотоуправляемых спин-кроссовер дендримерных комплексов Fe(III)» // Воробьева В.Е.

Молодежный грант КФТИ

«Железосодержащие дендримеры с термо- и фотоуправляемыми свойствами» // Воробьева В.Е.

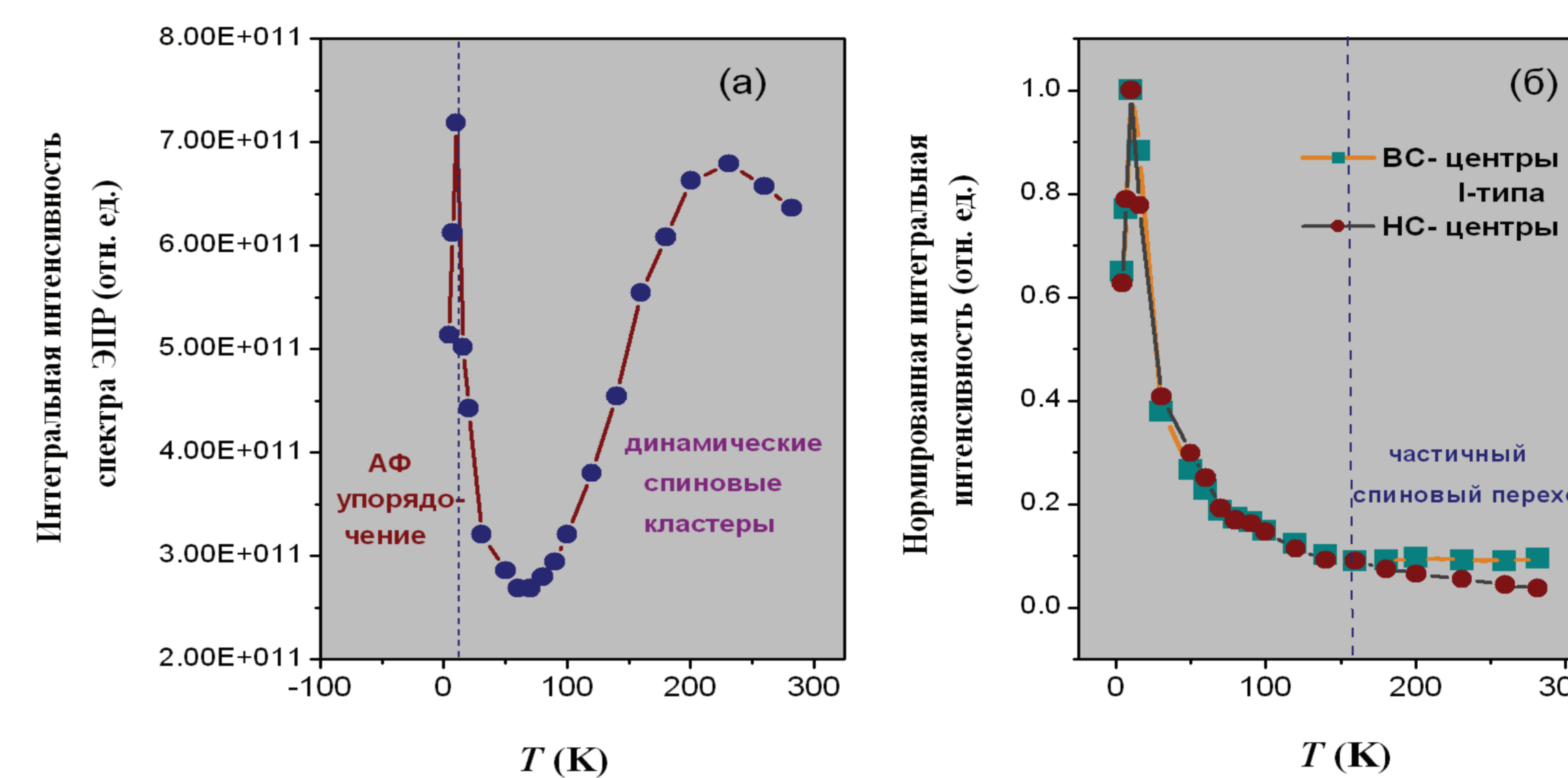
ПУБЛИКАЦИИ за 2015 г.:

Статьи:

- 1) Domracheva N.E., Vorobeva V.E., Gruzdev M.S., Pyataev A.V. «Blue shift in optical absorption, magnetism and light-induced superparamagnetism in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles formed in dendrimer» // Journal of Nanoparticle Research. Vol. 17. Issue 2. 2015. p. 1-8.
 - 2) Vorobeva V.E., Domracheva N.E., Pyataev A.V., Gruzdev M.S., Chervonova U.V., “Coexistence of spin-crossover and magnetic ordering in the dendrimeric Fe(III) complex”, Low Temperature Physics 41 (2015), 1.4906311.
 - 3) Т.А.Иванова, Л.В.Мингалиева, И.В.Овчинников, О.А.Туранова, Г.И.Иванова «Лабильность спинового состояния комплексов Fe(III) с тетраденатными основаниями Шиффа», ЖОХ, отправлена в печать
 - 4) N. Domracheva «Iron(III)-containing paramagnetic liquid crystals: EPR and Mössbauer spectroscopy characterization» in book: New Developments in Liquid Crystal Research, Nova publishers, New York, 2015, 91-157.
 - 5) V.E. Vorobeva, N.E. Domracheva, M.S. Gruzdev, A.V. Pyataev, «Optical properties and photoinduced superparamagnetism of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles formed in dendrimer», Materials Science in Semiconductor Processing, 38 (2015), 336-341.
 - 6) Груздев М.С., Червонова У.В., Венедиктов Е.А., Рожкова Е.П., Колкер А.М. Мазеев Е.А., Дудина Н.А., Домрачева Н.Е. «Синтез и фотохимические свойства производных 3,6-ди-трет-бутил-9Н-карбазола», ЖОХ 85 (2015), N 6, 964-972.
 - 7) Т.А. Иванова, И.В. Овчинников, И.Ф. Гильмутдинов, Л.В. Мингалиева, О.А. Туранова, Г.И. Иванова. «Особенности спин-переменных свойств $[\text{Fe}(\text{acen})\text{pic}_2]\text{BPh}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ » // ФТТ, 58, 2, 273-277 (2016).
 - 8) М. П.Кутырева, А. Р. Гатаулина, Г. А. Кутырев, Н. А. Улахович, А. В. Сурнова, С. В. Юртаева. «Сверхразветвленные полиэфирополи(3-диэтиламино)пропионаты и их металлокомплексы с ионами меди(II)» // Известия Академии наук. Серия химическая (2015) № 11 с. 2667-2677
 - 9) N. Domracheva, V. Vorobeva, A. Pyataev, R. Tamura, K. Suzuki, M. Gruzdev, U. Chervonova, A. Kolker «Magnetic properties of novel dendrimeric spin crossover iron(III) complex» // Inorg. Chem. Acta. v. 439 (2016) 186-195. DOI: 10/1016/j.ica.2015.10.024
- Тезисы:
- 1) XXII Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем» оз. Яльчик, Марий Эл, июнь-июль 2015, Фролова Е.Н., Гафиятуллин Л.Г., Савостина Л.И., Иванова Т.А., Туранов А.Н., Туранова О.А., Овчинников И.В. «Фотоуправляемые лиганды и их влияние на спиновое состояние комплексов Fe(III), с. 29 (стенд)
 - 2) «XXXVII Собрание по физике низких температур» г. Казань, 2015, Т.А. Иванова, И.В. Овчинников, Л.В. Мингалиева, И.Ф. Гильмутдинов, О.А. Туранова, Г.И. Иванова, В.А. Шустов «Электронные и магнитные свойства спин-переменных комплексов Fe(III) с тетраденатным основанием Шиффа», L46 (стенд)
 - 3) International Workshop “Phase Transitions and Inhomogeneous States in Oxides” S.V. Yurtaeva, V.N. Efimov, A.A. Rodionov. «Verwey Phase Transition in Biogenic Magnetite.» Book of Abstracts, p.55. June 22-25, 2015, Kazan, Russia. (стенд)
 - 4) International Workshop “Phase Transitions and Inhomogeneous States in Oxides” S.V. Yurtaeva, M.P. Kutyreva, A.R. Gataulina, N.A. Ulakhovich, Ya.A. Grechkin, A.A. Rodionov. «EPR Characterization of iron oxide nanoparticles embedded in hyperbranched polymers.» Book of Abstracts, p.75. June 22-25, 2015, Kazan, Russia. (стенд)
 - 5) International Conference «Spin physics, spin chemistry and spin technology»-SPCT-2015, June 1-5, 2015, St. Petersburg, Russia V.E. Vorobeva, N.E. Domracheva, M.S. Gruzdev, U.V. Chervonova, A.M. Kolker. EPR investigation of dendrimeric iron (III) complex, p. 185 (poster).
 - 6) International Conference «Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges», September 18-23, 2015, Nizhny Novgorod, Russia N. Domracheva, V. Vorobeva, M. Gruzdev, U. Chervonova, A. Kolker, A. Pyataev «Iron-containing dendrimers with photo- and thermo-active magnetic properties», Y 5 (oral).
 - 7) International Conference «Modern Development of Magnetic Resonance», September 22-26, 2015, Kazan, Russia N. Domracheva, V. Vorobeva, M. Gruzdev, U. Chervonova, A. Kolker, A. Pyataev. «Photo- and Thermo-Active Magnetic Properties of Iron-Containing Dendrimers», p.84-85 (poster).
 - 8) International Conference “Modern Development of Magnetic Resonance”, Kazan, 22-26 September, 2015 I. Ovchinnikov, T. Ivanova, A. Sukhanov, O. Turanova. «Spin-polarized time-resolved EPR spectra of pentadentate Fe(III) complexes with imidazole or picoline as co-ligands». p.....
 - 9) International Conference “Modern development of magnetic resonance”, September 22-26, 2015, Kazan, Russia. S.V. Yurtaeva, I.V.Ovchinnikov, M.P. Kutyreva, A.R. Gataulina, N.A. Ulakhovich, Ya.A. Grechkin, A.A. Rodionov. «EPR investigation of trinuclear copper cluster in hyperbranched polyesterpolyacrylic acid.» // p.142-143.

Важнейший результат

В квазидвумерной (2d) магнитной системе (дендримерных комплексах железа(III) второй генерации) обнаружено (ЭПР, Мессбауэр, СКВИД магнитометрия) необычное сочетание (многофункциональность) физических свойств: наличие жидкокристаллической фазы (> 317 K), неполный спин-кроссовер переход (> 160 K), существование в парамагнитной фазе нано-областей с антиферромагнитно коррелированными спинами и антиферромагнитное упорядочение (< 10 K).

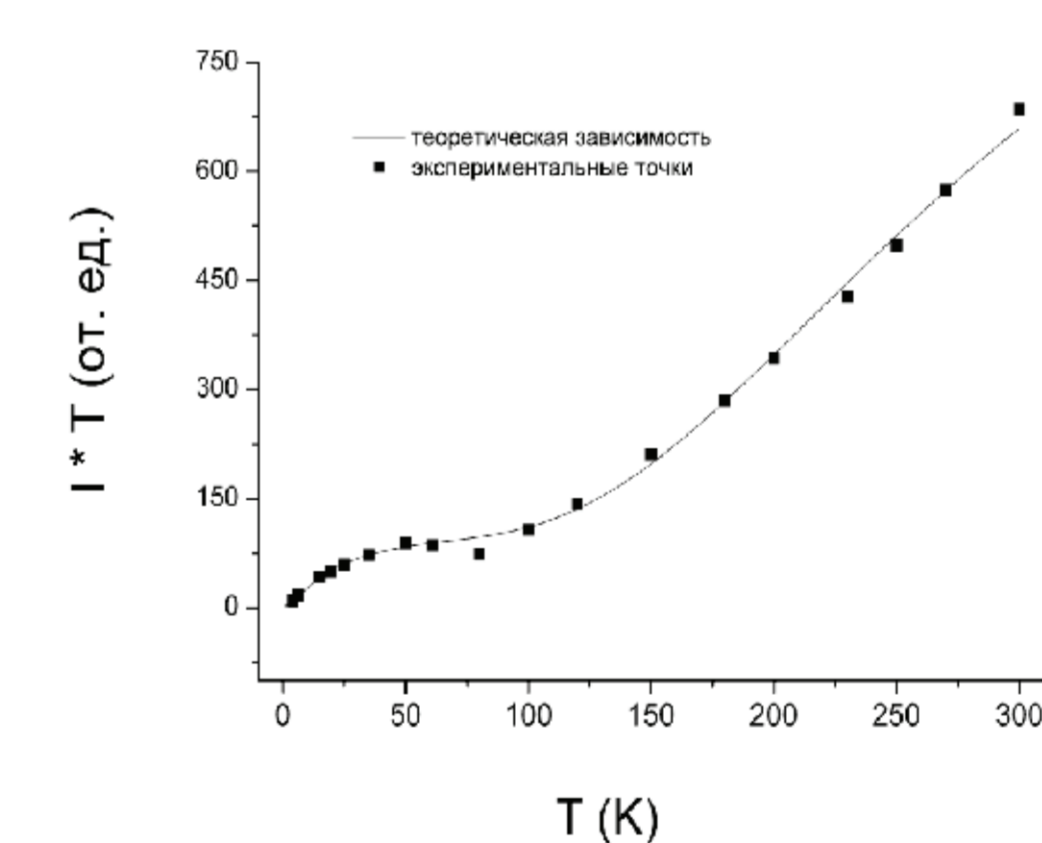


Публикации:

1. N. Domracheva, V. Vorobeva, A. Pyataev, R. Tamura, K. Suzuki, M. Gruzdev, U. Chervonova, A. Kolker «Magnetic properties of novel dendrimeric spin crossover iron(III) complex» // Inorg. Chem. Acta. v. 439 (2016) 186-195. DOI: 10/1016/j.ica.2015.10.024
2. V.E. Vorobeva, N.E. Domracheva, M.S. Gruzdev, U.V. Chervonova, A.M. Kolker / EPR investigation of dendrimeric iron (III) complex, International Conference «Spin physics, spin chemistry and spin technology»-SPCT-2015, June 1-5, 2015, St. Petersburg, Russia, p. 185 (poster).
3. N. Domracheva, V. Vorobeva, M. Gruzdev, U. Chervonova, A. Kolker, A. Pyataev «Iron-containing dendrimers with photo- and thermo-active magnetic properties», International Conference «Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges», September 18-23, 2015, Nizhny Novgorod, Russia, Y 5 (oral).

Основные результаты

Спиновый переход (ЭПР), $S=1/2 \leftrightarrow S=5/2$



Синтезировано и изучено методами ЭПР и магнитной восприимчивости в диапазоне температур (5-300)K соединение $[\text{Fe}(\text{acen})\text{pic}_2]\text{BPh}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Установлено существование ферромагнитных взаимодействий между комплексами Fe(III) в исследованном соединении в отличие от их свойств в негидратированном $[\text{Fe}(\text{acen})\text{pic}_2]\text{BPh}_4$. Уменьшение интегральной интенсивности сигнала магнитного резонанса при понижении температуры ниже 80 K объяснено переходом высокоспиновых ионов в низкоспиновое состояние. Показано, что температура спинового перехода при наличии межмолекулярных (ферромагнитных) взаимодействий уменьшается по сравнению со случаем невзаимодействующих центров.

Синтезированные комплексные соединения $[\text{FeL}_2]\text{Y}$ с четырехденатными (N_2O_2) лигандами $\text{L}=\text{salen}$, acen , vanen , $\text{X}=\text{Him}$ (имидазол), CH_3Him (метилимидазол), $\text{Y}=\text{BF}_4$, ClO_4 , BPh_4 изучены методами ЭПР и магнитной восприимчивости в диапазоне температур (5-300) K. Показано, что донорные свойства плоскостных лигандов L определяют различные спиновые состояния ($1/2$, $5/2$ или $1/2 \leftrightarrow 5/2$) ионов Fe(III). Установлено, что межмолекулярные π -взаимодействия фенильных колец (Ph) внешнесферного иона BPh_4 с псевдоароматическими кольцами комплексов оказывают влияние на спиновое состояние иона Fe(III).

Исследование методом времяразрешенного ЭПР влияния импульсного лазерного облучения на порошковые соединения $[\text{Fe}(\text{salen})\text{L}]\text{BPh}_4$, $\text{L}=\text{Him}$ ($S=5/2$) или Pic ($S=1/2 \leftrightarrow 5/2$) позволили обнаружить возникновение эмиссионных спектров совпадающих по форме с интегральными спектрами ЭПР в нано секундном диапазоне и возникновение спектров поглощения при температурах 60 K в диапазоне 3000 нс.

Определены (или изучены) характеристики сигналов ЭМР в патологических тканях крыс (спинальная травма; антиортостатическое вывешивание – биологическая модель последствий гипогравитации). Установлены: ориентационная анизотропия резонансного поля; характерное немонотонное температурное поведение резонансного поля, ширины линии и интегральной интенсивности с экстремумами вблизи фазового перехода Вервея. Обнаружен фазовый переход Вервея. Установлена природа наблюдаемых сигналов – магнетит биогенного происхождения (Fe_3O_4). Наличие таких сигналов в тканях может свидетельствовать о локальном накоплении железа в кристаллической форме. Определены структуры координационных узлов меди в новых синтезированных полимерах - сверхразветвленных полиэфирополи(3-диэтиламино)пропионатах: $\text{CuN}_2\text{O}_2\text{Solv}_2$ ($\text{Solv}=\text{H}_2\text{O}$, DMSO).

Исходя из данных спектроскопии ЭМР, установлены различные формы пространственной локализации биогенного магнетита: в виде тонких ферромагнитных пленок, в виде пространственных массивов агрегированных нанокристаллитов магнетита и в виде дисперсно-распределенных нанокристаллитов магнетита. Эти различные формы могут характеризовать различную интенсивность и масштабы процесса биоминерализации железа в биологических тканях.