

ДЕНЬ ХИМИКА

«Учимся управлять кристаллами...»

В конце апреля в Москве, в Президиуме Российской академии наук, прошла ежегодная церемония — вручение медалей Российской академии наук молодым ученым и студентам за достижения в разных областях науки по итогам конкурса 2009 года. В номинации «Общая и техническая химия» награду получила к.х.н. **Ксения Марюнина** из Института «Международный томографический центр» СО РАН.



— Ксения Юрьевна, какова область ваших научных интересов? За что были награждены?

— Я работаю в лаборатории многоспиновых координационных соединений под руководством заместителя директора Томографического центра, члена корреспондента РАН В.И. Овчаренко. Основной нашей научной задачей служит разработка фундаментальных методов получения новых типов магнитноактивных материалов на основе комплексов переходных металлов со стабильными нитрокислородными радикалами. А тематика моих исследований входит в общую — речь идет о разработке способов управляемого химического воздействия на температуру и характер магнитно-структурных аномалий в гетероспиновых «дышащих» кристаллах (по этой тематике мною защищена кандидатская диссертация). Я была номинирована среди других молодых ученых и получила медаль РАН как раз за цикл работ, посвященный исследованию новых возможностей в молекулярном дизайне гетероспиновых систем и поиску способов управляемого воздействия на характеристики фазового перехода за счет целенаправленной модификации различных структурообразующих фрагментов.

— Что за кристаллы такие? И почему «дышащие»?

— «Дышащие» кристаллы представляют собой координационные соединения на основе гексафторацетилата меди(II) со стабильными нитрокислородными радикалами. Особенность данных соединений заключается в том, что при определенной температуре они претерпевают существенную структурную трансформацию, перестройку внутри твердой фазы. В каждом монокристалле в

процессе фазового перехода происходит огромное множество взаимосогласованных (когерентных) движений, наблюдаются резкие изменения линейных размеров, а их объем может изменяться практически скачком на величину иногда большую, чем 10%. И при этом они не разрушаются, не растрескиваются, а сохраняют свое качество, необходимое для проведения рентгеноструктурного исследования. Это очень редкое явление. Из-за сходства процесса сжатия-расширения при повторении циклов нагревание-охлаждение с изменением объема грудной клетки во время дыхания данные объекты получили название «дышащие».

Не менее важно, что в процессе данного перехода изменяются и магнитные свойства кристаллов, а именно: величина и/или знак обменного взаимодействия между парамагнитными центрами. Исследование комплексов меди(II) с парамагнитными лигандами занимается множество различных специалистов по всему миру, и в них в зависимости от структурной геометрии обычно имеют место различные по величине обменные взаимодействия ферромагнитного или антиферромагнитного характера. Долгое время считалось, что данная характеристика не зависит от температуры, и никто не мог даже предположить, что такие объекты когда-нибудь появятся. В данных кристаллах при фазовом превращении происходят изменения расстояний между парамагнитными центрами, что модулирует изменение энергии обменного взаимодействия и вызывает соответствующие магнитные аномалии.

— Расскажите немного об истории открытия этого явления.

— Первые комплексы меди с различными нитрокислородными радикалами, проявляющие магнитные аномалии, в 90-х годах были неожиданно обнаружены независимыми исследовательскими группами во Франции, в Италии, затем в Японии. Тем не менее, природа подобных эффектов долгое время оставалась загадкой. Выдвигались предположения, что причины возникновения аномалий связаны со структурными трансформациями, часто сопровождающимися изменением магнитных свойств. Но какие именно перестройки в твердой фазе происходят и имеют ли они отношение к наблюдающимся магнитным аномалиям, «отследить» никто не мог, потому что кристаллы получаемых соединений просто-напросто не выдерживали столь значительных изменений объема и линейных размеров: ломались, трескались или просто взрывались.

В нашем Томографическом центре в лаборатории В.И. Овчаренко также были обнаружены соединения, проявляющие необыч-

ные магнитные свойства. И среди них удалось обнаружить кристаллы с аномально высокой механической устойчивостью. Это было большой удачей, и мы не прошли мимо! Так как монокристаллы не разрушались даже при многократных пересечениях области фазового перехода, то мы впервые смогли заглянуть внутрь кристалла, исследовать его молекулярную структуру как до, так и после перехода, понять суть эффекта и дать объяснения имеющим место магнитным аномалиям.

— В чем суть исследования «дышащих» кристаллов, для чего они нужны?

— Необычное сочетание функциональных свойств делает данный класс соединений в высшей степени интересным для всестороннего исследования и потенциального использования. Пока мы только расшифровали, поняли само явление. Теперь учимся им управлять. Мы знаем что в процессе фазового перехода при вариации температуры в «дышащих» кристаллах происходит анизотропное изменение линейных размеров, величины обменного взаимодействия; недавно обнаружил, что изменяется и цвет соединений. Факт обратимого изменения этих характеристик в принципе может быть востребован в дальнейшем для практического применения. В частности, способность обменных кластеров изменять свое спиновое состояние под действием тепла и света может быть заложена в основе их применения в качестве магнитных переключателей. Когда же это конкретно будет реализовано — время покажет...

Пока данные объекты представляют большой интерес с точки зрения проведения различных исследований фундаментального характера. Информация о взаимосвязи между структурной динамикой и характером изменения магнитных свойств позволяет получать уникальные данные об электронной структуре обменных кластеров, что привлекло внимание целого ряда российских и зарубежных специалистов в области теоретической химии. Коллегами из Института физики твердого тела РАН были проведены исследования, показавшие, что в ходе фазовых превращений «дышащие» кристаллы способны проявлять эффект аномально высокой относительной возрастания микротвердости. Ряд интересных особенностей данных соединений проявляется в спектрах электронно-парамагнитного резонанса (ЭПР) — сейчас ими занимается д.ф.-м.н. Е.Г. Багрянская с коллегами. Так, удалось показать, что спиновое состояние в «дышащих» кристаллах можно изменять не только термически, но и под действием фотооблучения.

В настоящее время результаты по синтезу и изучению структурной динамики гете-

роспиновых «дышащих» кристаллов вызывают повышенный интерес не только у исследователей, работающих в области дизайна молекулярных магнетиков, но и среди специалистов, изучающих фазовые переходы, полиморфные превращения полимеров, а также ряд проблем физики твердого тела и механической устойчивости кристаллов. Вследствие этого возникает необходимость в расширении объектной базы, и моя задача как химика состоит в разработке синтетических подходов к получению новых гетероспиновых систем, способных проявлять магнитные аномалии, а также в поиске путей управляемого химического воздействия на их физические характеристики. Полученные в нашем исследовательском коллективе результаты не только открывают разнообразные возможности для воздействия на магнитные свойства «дышащих» кристаллов, но и позволяют выявить структурные факторы, наиболее сильно влияющие на различные характеристики магнитной аномалии.

— С кем ещё сотрудничает ваша лаборатория?

— Конечно, лаборатория многоспиновых координационных соединений имеет широкую сеть контактов с различными специалистами в области дизайна молекулярных магнетиков как по России, так и с зарубежными коллегами из Франции, Германии, Японии, США... Тем не менее, систематические исследования «дышащих» кристаллов в настоящее время оказались сосредоточены именно в нашем исследовательском коллективе. Обнаруженное нами явление изначально представляло собой уникальный случай, мы активно занялись его разработкой, и к настоящему времени ни у кого в мире нет такого количества данных объектов, как у нас. Лучше сказать — пока ещё нет. И мы стараемся удерживать инициативу.

Пока мировая научная общественность признаёт наш приоритет в данном направлении, и мы ответственны за то, чтобы как можно быстрее разобраться в деталях эффекта и представить их исследовательскому сообществу. Число комплексов меди(II) с новыми парамагнитными лигандами год от года растёт, и со временем среди них будет всё больше и больше появляться соединений с магнитными аномалиями. Мы с большим интересом отслеживаем такие работы. Могу сказать, что скоро выйдет статья японских исследователей, посвященная этой проблеме. А сотрудничество в направлении исследования «дышащих» кристаллов пока заключается, главным образом, в обмене информацией.

Ю. Александрова, «НВС»
Фото В. Новикова

Архитектор новых веществ

По итогам конкурса 2009 года научному сотруднику Иркутского института химии СО РАН им. А.Е. Фаворского кандидату химических наук **Олесе Александровне Шемякиной** присуждена медаль РАН с премией для молодых ученых за цикл работ «Реакции азотсодержащих нуклеофильных реагентов с альфа, бета-ацетиленовыми гамма-гидроксинитрилами» (11 статей в соавторстве) в области общей и технической химии.



— Представленный цикл работ посвящен изучению реакционной способности типичных представителей «активированных» ацетиленов, — поясняет Олеся. — Эти соединения — очень активные молекулы, которые можно рассматривать как универсальные строительные блоки для целенаправленного дизайна сложных структур, родственных витаминам (таким как витамин С), антибиотикам (таким как пеницилловая кис-

лота), важным лекарствам (например, для лечения ВИЧ-инфекции). Реакции альфа-ацетиленовых нитрилов давно изучаются в нашем институте под руководством академика Бориса Александровича Трофимова. Я состою в группе доктора химических наук Анастасии Григорьевны Малькиной. Мы работаем над получением потенциальных лекарственных субстратов. Берём заранее известные биологически активные вещества и модифицируем их. Получив какое-то вещество, химика, конечно, не могут тут же выдать его как лекарство. Официальному признанию препарата предшествует долгий путь различных испытаний, в том числе и клинических. Мы образуем структуры очень близкие к тем, которые уже известны своей биологической активностью, но приходим к результату более простым и, следовательно, более дешевым путем.

— Кто-то уже оценил практическую значимость ваших исследований?

— Сейчас всё непросто. Производителя интересует конечный продукт (материал, лекарственный препарат), когда подтверждены все полезные характеристики, разработаны технологические методы синтеза веществ и получены необходимые документы. На данном этапе работы нам самим приходится искать лиц, заинтересованных в научных разработках. Полученная медаль — тоже своеобразная оценка нашего труда.

— Олеся, поделитесь опытом, как молодому ученому добиться такого успеха?

— Много работать и получать от этого удовольствие. Кроме того, очень многое зависит от руководителя. Мне повезло. Борис Александрович Трофимов и Анастасия Григорьевна Малькина — великолепные педагоги, с ними очень интересно работать.

Вообще, наука — занятие чрезвычайно увлекательное. Решение многих задач дается нелегко и требует творческого подхода. Но чем труднее, тем веселее результат, тем большее удовлетворение получаешь. Я не раз докладывала о своих «маленьких открытиях» на различных конференциях — в Казани, в Санкт-Петербурге, в Новосибирске, представляла свои работы на самых различных уровнях, участвовала в конкурсах.

— Многим ли молодым химикам удается столько сделать за довольно короткий срок?

— В лаборатории практически все аспиранты за три года защищают кандидатские диссертации, нет проблем с публикацией научных результатов. Наше руководство работает и о том, чтобы мы отправляли статьи в рецензируемые журналы с высоким импакт-фактором. Многие молодые сотрудники Института химии являются лауреатами престижных премий и конкурсов.

— О чем мечтаете?

— Очень хотелось бы, чтобы наши раз-

работки находили применение на практике, чтобы на полках аптек появлялись отечественные лекарственные препараты, в том числе изготовленные и по нашим технологиям.

— А какие лекарственные препараты уже в ближайшее время сможете предложить фармацевтичному производству?

— Сейчас работаем над модификацией природных соединений, в том числе аминокислот и нуклеиновых оснований, которые все знают из школьной химии. Среди таких соединений много антивирусных, много структур, способных бороться с ВИЧ-инфекцией, гепатитами, герпесом. Кстати, эти результаты не вошли в цикл работ, отмеченных медалью РАН.

— Значит, впереди еще другие премии. За рубежом тоже, очевидно, в этом направлении идут?

— Да, многие зарубежные ученые работают в этом же русле, но наше преимущество в том, что мы используем ацетиленовые соединения и проводим реакции в очень мягких и простых условиях.

Остается только добавить, что Олеся — сибирячка, закончила Иркутский педагогический институт. В аспирантуру Института химии поступила в 2003 году по рекомендации своего учителя, очень быстро добилась успеха и ничуть не жалеет о том, что выбрала именно такое направление.

Галина Киселева, «НВС»