

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Э. БАУМАНА
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)»

УДК 543.429.23+541.49

На правах рукописи

ПАВЛОВ АЛЕКСАНДР АЛЕКСАНДРОВИЧ

**СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР ПАРАМАГНИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ *3d*-
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

1.4.4 — физическая химия

диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва 2025

СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ	7
1 ТЕКУЩЕЕ СОСТОЯНИЕ РАЗВИТИЯ ПЯМР СПЕКТРОСКОПИИ	13
1.1 Основы ПЯМР	13
1.1.1 Изменение магнитной восприимчивости раствора	14
1.1.2 Эффекты частичной ориентации молекул в магнитном поле	17
1.1.3 Сверхтонкий сдвиг	19
1.1.4 Ускорение релаксации	27
1.2 Применение ПЯМР в структурных исследованиях	31
1.2.1 Комплексы металлов	32
1.2.2 Ионные пары	36
1.2.3 Метки для МРТ и структурной биологии	38
1.3 Применение ПЯМР в исследовании магнитных свойств	64
1.3.1 Спиновые переключатели (спин-кроссоверы)	64
1.3.2 Мономолекулярные магниты	70
1.3.3 Парамагнитная спектроскопия радикалов	86
1.4 Смежные методы исследования магнитных свойств	89
2 ИССЛЕДОВАНИЕ СПИНОВОГО СОСТОЯНИЯ И РАВНОВЕСИЯ ИОНОВ <i>3d</i> -ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В КОМПЛЕКСАХ ПРИ ПОМОЩИ НОВЫХ ПОДХОДОВ ПАРАМАГНИТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР	96
2.1 Комплексы железа	100
2.2 Комплексы кобальта	110
2.2.1 Клатрохелаты	114

2.3 Комплексы железа(III)	126
3 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НОВОГО МЕТОДА ПРИВЕДЕННЫХ ПАРАМАГНИТНЫХ СДВИГОВ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ПАРАМАГНИТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР КОМПЛЕКСОВ <i>3d</i> -ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	132
3.1 Теоретическая часть	132
3.2 Применение метода ППС для решения задач ПЯМР	140
4 ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ <i>3d</i> -ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ НОВЫХ ПОДХОДОВ ПАРАМАГНИТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР	157
5 СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРЕ С ПОМОЩЬЮ ПЯМР	210
5.1 Нуль-параметрические структурные задачи	211
5.2 Одно- и многопараметрические структурные задачи	211
5.2.1 Комплекс 33	211
5.2.2 Ионные пары	218
5.2.3 Межмолекулярные взаимодействия	228
6 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	239
6.1 Регистрация спектров ЯМР	239
6.1.1 Подготовка проб	239
6.1.2 Температура и магнитное поле	239
6.1.3 Подготовка к измерению	239
6.1.4 Параметры сбора данных	239
6.2 Определение магнитной восприимчивости раствора по методу Эванса	240
6.3 Регистрация спектров ЭПР	241

6.4 Регистрация спектров ТГц-ЭПР	242
6.5 Регистрация данных магнитометрии	243
6.6 Квантовохимические расчеты	244
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	247
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	248

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

- CASSCF – complete active space self-consistent field, перевод: самосогласованное поле полного активного пространства
- CCDC – Кембриджский центр кристаллографических данных
- COSY – correlated spectroscopy, перевод: корреляционная спектроскопия
- DFT – density functional theory, перевод: теория функционала плотности
- DOTA – додекантетрауксусная кислота
- FWHM – full width at half maximum, перевод: ширина на полувысоте
- HSQC – heteronuclear single quantum coherence, перевод: гетероядерная одноквантовая корреляционная спектроскопия
- NEVPT2 – n-electron valence state second order perturbation theory; теория возмущения второго порядка n-электронного валентного состояния
- NOE – nuclear Overhauser effect: ядерный эффект Оверхаузера
- PARACEST – paramagnetic chemical exchange saturation transfer, перевод: парамагнитный перенос насыщения через химический обмен
- PARASHIFT – paramagnetic shift, перевод: парамагнитный сдвиг
- Ph-BIAN – бис-(фенилимино)-аценафтенхинон
- RDC – residual dipolar coupling, перевод: остаточное дипольное взаимодействие
- RQC – residual quadrupolar coupling, перевод: остаточное квадрупольное взаимодействие
- TEMPO – 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил
- ZMOF – цеолитоподобный металлоорганический каркас
- АТФ – аденозинтрифосфат
- ВС – высокоспиновый
- ГЭП – градиент электрического поля
- ДМАО – сухой метилалюмоксан
- ДМФА – N,N-диметилформаид
- ДНК – дезоксирибонуклеиновая кислота
- ДПЯ – динамическая поляризация ядер

КД – Крамерсов дублет

КТН – квантовое туннелирование намагниченности

МАО – метилалюмоксан

МММ – мономолекулярный магнит

МО – молекулярные орбитали

МР – магнитно-резонансный

МРТ – магнитно-резонансная томография

НС – низкоспиновый

ППС – приведенный парамагнитный сдвиг

ПЯМР – парамагнитный ядерный магнитный резонанс

РНП – расщепление в нулевом поле

РСА – рентгеноструктурный анализ

СГ – спин-гамильтониан

СКВИД – сверхпроводящий квантовый интерферометр

СОВ – спин-орбитальное взаимодействие

СТВ – сверхтонкое взаимодействие

ТМС – тетраметилсилан

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ЭСП – электростатический потенциал

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Современная спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) парамагнитных соединений является перспективным инструментом для исследования структуры, свойств, динамики и химических связей молекул. Она широко используется во многих областях химии, физики, биологии и медицины. Несмотря на то, что спектроскопия ЯМР диамагнитных соединений сильно развита и активно используется для исследования различных химических соединений и их реакций, спектроскопия ЯМР парамагнитных соединений к настоящему моменту все еще не нашла повсеместного применения в химических научных центрах как страны, так и мира. Это связано со сложностями регистрации и интерпретации данных, а также с отсутствием единой методологии. По этой причине некоторые классы парамагнитных комплексов, имеющие потенциальную практическую ценность для их использования в спинтронике, медицинской диагностике, структурной биологии и катализе, остаются малоисследованными. Таким образом, актуальной задачей является развитие инструментария парамагнитной спектроскопии ЯМР и его использование для поиска новых практически значимых химических соединений.

Цель и задачи исследования. Целью исследования является выявление новых парамагнитных комплексов $3d$ -переходных металлов, обладающих перспективами практического использования в спинтронике, сенсорике, медицинской диагностике, структурной биологии и катализе. Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

1. Разработать теорию приведенных парамагнитных сдвигов (ППС), позволяющую, независимо от традиционных методов, определять магнитные и структурные характеристики новых комплексов $3d$ -переходных металлов.

2. Установить спиновое состояние широкого круга парамагнитных комплексов $3d$ -переходных металлов для выявления практически значимых спиновых переключателей и сенсоров.

3. Для новых парамагнитных комплексов $3d$ -переходных металлов установить магнитные свойства и параметры магнитных взаимодействий (магнитную восприимчивость, g -тензор, тензор расщепления в нулевом поле (РНП), величину спин-орбитального взаимодействия и т.д.) для выявления практически перспективных соединений в области спинтроники, медицинской диагностики и структурной биологии.

4. С помощью теории ППС и традиционных магнитных методов определить строение и структуру серии практически значимых парамагнитных комплексов $3d$ -переходных металлов в растворе.

Научная новизна. Научная новизна диссертационного исследования состоит в разработке новых подходов парамагнитной спектроскопии ЯМР, в исследовании структуры и свойств новых комплексов переходных металлов с помощью этих подходов, выявлению новых корреляций типа "структура-свойство". Впервые установлены структуры и свойства различных типов комплексов $3d$ -переходных металлов, включая основные классы перспективных молекулярных и гибридных материалов, таких как мономолекулярные магниты (МММ), спиновые переключатели и катализаторы. Разработанный метод ППС позволил на независимой основе решать такие ключевые задачи ^1H ЯМР-спектроскопии, как отнесение сигналов в спектрах, определение величин контактного и дипольного вкладов в величину сверхтонкого сдвига, а также магнитных и структурных характеристик парамагнитного соединения. Эффективность разработанного метода была показана на широком круге соединений, в случае которых традиционные экспериментальные и теоретические подходы, такие как двумерная ^1H ЯМР-спектроскопия и квантовохимические расчеты, не являются информативными.

Теоретическая и практическая значимость работы. Разработанные теоретические модели анализа данных спектроскопии ЯМР парамагнитных комплексов $3d$ -переходных металлов значительно расширяют круг использования метода ЯМР для поиска новых функциональных предшественников материалов

спинтроники, сенсорики, медицинской диагностики, структурной биологии и катализа. С помощью разработанного инструментария исследованы парамагнитные соединения, ряд которых обладает потенциально значимыми свойствами с точки зрения их практического применения. В частности, новые МММ с высокими величинами барьера перемагничивания могут стать основой устройств сверхплотного хранения информации и квантовых компьютеров. Комплексы, демонстрирующие рекордные значения анизотропии тензора магнитной восприимчивости, являются перспективными для их использования в качестве парамагнитных меток в медицинской диагностике и структурной биологии. Комплексы, проявляющие спиновый переход, могут стать основой для создания новых молекулярных сенсоров температуры, а также устройств сверхплотного хранения информации.

Методы исследования. В ходе работы использовались следующие физико-химические методы исследования: ^1H и гетероядерная спектроскопия ЯМР, в том числе двумерные методики и метод Эванса; спектроскопия ЭПР в X-, Q- и терагерцовом диапазонах; магнитометрия в постоянном и переменном магнитных полях; квантовохимические расчеты в рамках теории функционала электронной плотности (DFT).

Положения, выносимые на защиту:

1. Метод приведенных парамагнитных сдвигов, основанный на анализе температурной зависимости химических сдвигов ЯМР, может быть использован независимо от традиционных подходов для решения ряда задач парамагнитной спектроскопии ЯМР комплексов $3d$ -переходных металлов: отнесения сигналов в спектрах; определения долей контактного и дипольного сдвигов; уточнения значений анизотропии тензора магнитной восприимчивости.
2. Спиновое состояние комплексов железа(II), железа(III) и кобальта(II) может быть установлено методом парамагнитной спектроскопии ЯМР.
3. Для достоверного определения параметров магнитных взаимодействий

комплексов *3d*-переходных металлов необходимо одновременное использование экспериментальных данных нескольких методов: магнитометрии, спектроскопии ЯМР и ЭПР.

4. Моделирование значений химических сдвигов в спектрах ЯМР парамагнитных комплексов с учетом *g*-тензора электрона, параметров расщепления в нулевом поле и величины спин-орбитального взаимодействия позволяет определять магнитные характеристики широкого круга комплексов кобальта(II).

5. Разработанный инструментарий парамагнитной спектроскопии ЯМР позволяет определять строение индивидуальных комплексов *3d*-переходных металлов в растворе, а также в процессах их участия в каталитических реакциях и образования межмолекулярных связей и ионных пар.

Степень достоверности полученных результатов. Достоверность результатов обеспечивается глубокой теоретической проработкой разработанных методов и подходов, их апробацией на широком круге химических соединений, а также сравнением с экспериментальными данными традиционных физико-химических методов исследований. Достоверность основных выводов работы и их признание научным сообществом подтверждается публикацией результатов исследований в высокорейтинговых рецензируемых научных журналах, а также их представлением на Всероссийских и Международных научных конференциях.

Апробация результатов. Результаты исследований, представленных в диссертации, докладывались и обсуждались на: Международных конференциях «The European Magnetic Resonance Congress (EUROMAR)» (г. Херсонисос, Греция, 2013; г. Варшава, Польша, 2017); Международных конференциях «Spinus: Magnetic resonance and its applications» (г. Санкт-Петербург, Россия, 2013, 2014, 2019); Международных конференциях "Спектроскопия координационных соединений" (г. Туапсе, Россия, 2016, 2019, 2022), Международных конференциях «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» (г. Туапсе, Россия, 2017,

2021); Международной конференции по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов (г. Туапсе, Россия, 2018); Международной конференции «EUCHEMS Inorganic Chemistry Conference» (г. Москва, Россия, 2019); Всероссийском конгрессе по химии гетероциклических соединений (г. Сочи, Россия, 2021); Всероссийской конференции "Органические радикалы: фундаментальные и прикладные аспекты" (г. Москва, Россия, 2022). В 2023 году по материалам настоящей диссертации автор стал победителем конкурса научных работ, выполненных в области химической физики, фонда «Развитие химической физики».

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 36 печатных работ. Число статей, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК – 36.

Личный вклад соискателя. Автор диссертации ставил задачу, координировал и непосредственно принимал участие в проведении исследований и обсуждении результатов, представленных в диссертационной работе, а также в публикации этих результатов в научных изданиях высокого уровня. Эксперименты ЯМР выполнены автором лично, либо под его руководством. Спектры ЭПР зарегистрированы совместно с сотрудниками МТЦ СО РАН, Института химической конверсии энергии (Германия) и Национальной лаборатории сильных магнитных полей (США). Регистрация данных магнитометрии выполнена совместно с сотрудниками ИОНХ РАН, Университета Манчестера (Великобритания) и Университета Барселоны (Испания). Квантовохимические расчеты проведены автором лично, либо под его руководством. Рентгеноструктурные исследования были проведены сотрудниками ИНЭОС РАН. Исследованные в работе комплексы были получены сотрудниками ИНЭОС РАН, ИОНХ РАН и Университета Барселоны (Испания). Разработка методологии анализа экспериментальных и расчетных данных, а также их интерпретация выполнена автором лично.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из

введения, списка сокращений, шести глав, основных результатов и выводов, списка использованных источников. Работа изложена на 291 странице и содержит 158 рисунков, 17 таблиц и библиографию из 349 наименований.

1 Текущее состояние развития ПЯМР спектроскопии

1.1 Основы ПЯМР спектроскопии

В диамагнитных молекулах все электроны спарены таким образом, что их основное состояние соответствует суммарному спиновому моменту электронной пары, равному нулю. По этой причине влияние электронов на величину магнитного поля в локальных местах молекулы сильно ограничено. Об этом ярко свидетельствует порядок наблюдаемых химических сдвигов в диамагнитных соединениях – миллионные доли. Парамагнитные молекулы имеют один или несколько неспаренных электронов, обладающих спиновым моментом, и, соответственно, приобретающих магнитный дипольный момент в магнитном поле, что следует из теоремы Вигнера-Экарта [1]:

$$\hat{\mu} = \gamma \hat{S}, \quad (1)$$

где $\hat{\mu}$ и \hat{S} – квантовомеханические операторы магнитного дипольного и спинового моментов соответственно, γ – гиромагнитное отношение. Поскольку гиромагнитное отношение электрона на три-четыре порядка больше, чем для ядер, именно свойства неспаренных электронов определяют любые магнитные свойства молекулы и, как следствие, любые характеристики, наблюдаемые во всех физико-химических методах, использующих внешнее магнитное поле. Что касается спектроскопии ЯМР в растворе, наиболее важными являются следующие эффекты, вызываемые влиянием неспаренных электронов:

- появление значительной магнитной восприимчивости раствора парамагнитного соединения;
- взаимодействие магнитного момента ядра с магнитным моментом электрона (СТВ);
- ускорение ядерной релаксации намагниченности ввиду динамики магнитного момента электрона;
- анизотропная ориентация молекул в растворе ввиду спиновой динамики

электронов;

– наличие температурной зависимости всех наблюдаемых эффектов ввиду изменения заселенности электронных уровней энергии.

Каждый из указанных эффектов находит свое отражение в спектрах ЯМР и может быть использован в соответствующих экспериментах для изучения как электронной структуры, так и ядерной (строение молекулы).

1.1.1 Изменение магнитной восприимчивости раствора

Поскольку парамагнитная молекула имеет значительный магнитный дипольный момент, то раствор такого соединения будет обладать макроскопической намагниченностью \vec{M} в магнитном поле напряженностью \vec{H} :

$$\vec{M} = \chi \vec{H}, \quad (2)$$

где χ – объемная магнитная восприимчивость раствора. Таким образом, в рамках экспериментов ЯМР эффективное магнитное поле в растворе складывается из внешнего и индуцированного [2]. Следовательно, изменение эффективного поля ΔH будет пропорционально величине намагниченности M :

$$\Delta H \propto M. \quad (3)$$

Изменение эффективного магнитного поля приводит к изменению наблюдаемого значения химического сдвига любого ядра $\Delta\delta$, находящегося в рассматриваемом растворе, которое пропорционально объемной магнитной восприимчивости раствора:

$$\Delta\delta = \frac{\Delta H}{H_0} \propto \chi. \quad (4)$$

Из этого факта вытекает два важных вывода, касающихся ПЯМР. Во-первых, изменение химического сдвига ядер парамагнитной молекулы будет происходить не только вследствие прямого взаимодействия с магнитным

моментом электрона, но и по причине изменения макроскопической магнитной восприимчивости всего раствора. Таким образом, не только ядра парамагнитной молекулы раствора, но и ядра иных молекул в растворе будут претерпевать изменения химического сдвига. Во-вторых, наблюдаемое значение $\Delta\delta$ можно использовать для определения магнитной восприимчивости раствора. Такой подход называется методом Эванса и был открыт в 1959 г. [3]. Метод Эванса до сих пор широко используется для исследования различных парамагнитных молекул, таких как мономолекулярные магниты, спиновые переключатели и другие [4]. Современное применение этого метода будет обсуждаться в дальнейшем.

Количественная зависимость $\Delta\delta$ и магнитной восприимчивости зависит как от формы образца, так и от направления внешнего магнитного поля. Поскольку в настоящее время подавляющее большинство образцов для ЯМР имеют цилиндрическую форму, а вектор магнитного поля сверхпроводящего магнита сонаправлен с осью вращения образца, приведем выражение именно для этого случая [5]:

$$\chi_M = \frac{3}{4\pi} \frac{\Delta\delta \cdot M}{c} + \chi_{M_0} + \chi_{M_0} \frac{d_0 - d}{c} - \chi_M^{dia}, \quad (5)$$

где χ_M — молярная магнитная восприимчивость ($\text{см}^3/\text{моль}$), $\Delta\delta$ — изменение химического сдвига (доли), M — молярная масса парамагнитного соединения ($\text{г}/\text{моль}$), c — концентрация парамагнитного соединения в растворе ($\text{г}/\text{см}^3$), χ_{M_0} — молярная магнитная восприимчивость в отсутствие парамагнитного соединения ($\text{см}^3/\text{г}$), d и d_0 — плотности растворов с парамагнетиком и без него соответственно ($\text{г}/\text{см}^3$), χ_M^{dia} — диамагнитная составляющая молярной магнитной восприимчивости парамагнетика ($\text{см}^3/\text{моль}$). Система СГС используется здесь традиционно.

На практике величиной $\left(\chi_{M_0} \frac{d_0 - d}{c}\right)$ пренебрегают, так как она равна

нулю при бесконечном разбавлении [5], что упрощает выражение (5):

$$\chi_M \approx \frac{3}{4\pi} \frac{\Delta\delta \cdot M}{c} - \chi_M^{dia}. \quad (6)$$

Для оценки диамагнитной составляющей пользуются аддитивной схемой диамагнитных вкладов атомов и химических связей [6]:

$$\chi_M^{dia} = \sum_i \chi_{M_i} + \sum_j \lambda_j, \quad (7)$$

где χ_{M_i} – магнитная восприимчивость каждого атома в молекуле, λ_j – вклад, вносимый каждой химической связью, данные характеристики являются справочными [6].

Поскольку зачастую измеряют температурную зависимость магнитной восприимчивости, следует отметить, что концентрация c в выражении (6) будет меняться в зависимости от температуры ввиду изменения плотности раствора:

$$c_{T_2} = c_{T_1} \frac{d_{T_1}}{d_{T_2}}, \quad (8)$$

где d – плотность растворителя.

Экспериментально реализация метода Эванса выполняется с использованием коаксиальной вставки в ампулу ЯМР для одновременной регистрации спектров раствора парамагнетика и чистого растворителя. Несмотря на простоту и элегантность метода Эванса, получаемые результаты часто имеют значительную погрешность [7, 8]. Причин этому несколько: (а) невозможность получить абсолютно чистое вещество для анализа; (б) различие в плотности растворов с парамагнетиком и без него; (в) невозможность точно определить диамагнитную поправку; (г) межмолекулярные взаимодействия молекул с парамагнитной молекулой приводят к дополнительному химическому сдвигу; (д) возможность частичного испарения растворителя при работе в условиях повышенных температур, приводящая к изменению концентрации.

Все эти источники погрешности приводят к ошибке определения магнитной восприимчивости по методу Эванса до 10-15 %.

1.1.2 Эффекты частичной ориентации молекул в магнитном поле

В общем случае магнитная восприимчивость является симметричным тензором второго ранга, а не скалярной величиной:

$$\chi = \begin{pmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} & \chi_{xz} \\ \chi_{xy} & \chi_{yy} & \chi_{yz} \\ \chi_{xz} & \chi_{yz} & \chi_{zz} \end{pmatrix}. \quad (9)$$

Это означает, что она может принимать разные эффективные значения в зависимости от ориентации объекта в магнитном поле, т.е. обладать анизотропией. Ориентация молекулы, реализующая бóльшее значение магнитной восприимчивости, является более энергетически выгодной в магнитном поле и, соответственно, более заселенной. Таким образом, парамагнитные молекулы в растворе будут ориентированы анизотропно. Это явление приводит к отклонению некоторых наблюдаемых свойств от изотропных значений, вычисленных исходя их равновероятной ориентации молекулы.

С точки зрения ПЯМР эффект частичной ориентации главным образом находит отражение в появлении остаточных дипольных и квадрупольных взаимодействий (RDC и RQC). На остальные ЯМР-характеристики (химический сдвиг, релаксация, магнитная восприимчивость раствора и др.) в большинстве случаев этот эффект влияет крайне слабо, поэтому, как правило, им пренебрегают [9, 10]. Дипольные взаимодействия между ядрами усредняются до нуля в изотропных растворах [11], поэтому связанные с ними расщепления практически никогда не наблюдаются в спектрах ЯМР диамагнитных соединений. Для растворов парамагнитных веществ, демонстрирующих значительную анизотропию магнитной восприимчивости, будет наблюдаться остаточное

дипольное взаимодействие, вызванное частичной ориентацией. В спектрах этот эффект будет проявляться как изменение константы расщепления мультиплета по сравнению с J -константой диамагнитного аналога на следующую величину:

$$\Delta v_{AB} = -S_{LS} \frac{B_0^2}{15kT} \frac{\gamma_A \gamma_B h}{8\pi^2 r_{AB}^3} \left[\Delta\chi_{\text{акс}} (2 \cos^2 \theta - 1) + \frac{3}{2} \Delta\chi_{\text{ром}} \sin^2 \theta \cos 2\phi \right], \quad (10)$$

где S_{LS} – параметр упорядочения, зависящий от внутренней подвижности ядер A и B (принимает значения от 0 до 1), B_0 – внешнее магнитное поле, k – константа Больцмана, T – температура, h – постоянная Планка, r_{AB} – расстояние между ядрами A и B , $\Delta\chi_{\text{акс}}, \Delta\chi_{\text{ром}}$ – аксиальная и ромбическая анизотропии тензора магнитной восприимчивости, θ, ϕ – азимутальный и экваториальный углы в сферической системе координат [12]. Исходя из приведенного выше уравнения следует, что эффект RDC предпочтительнее наблюдать в больших магнитных полях (>14 Т) и для сближенных ядер, таких как гименальные протоны CH_2 или ^{13}C — ^1H . RDC наблюдается даже для эквивалентных ядер, для которых изотропная J -константа не проявляется в спектрах [13].

Для квадрупольных ядер (ядерный спин $I > 1/2$) величина остаточного квадрупольного взаимодействия выражается следующим уравнением:

$$|RQC| = S_{LS} \cdot \left| \frac{e^2 q Q}{h} \cdot \frac{B_0^2}{20\mu_0 k T} \left[\Delta\chi_{\text{акс}} (3 \cos^2 \theta - 1) + \frac{3}{2} \Delta\chi_{\text{ром}} \sin^2 \theta \cos 2\phi \right] \right|, \quad (11)$$

где $\frac{e^2 q Q}{h}$ – константа ядерного квадрупольного взаимодействия, равная 186 кГц для ядра ^2H в sp^2 - C^2H [13] и 174 кГц для sp^3 – C^2H группы в циклогексане- d_{12} [14]; θ – угол между осью наибольшей главной компоненты градиента электрического поля (ГЭП) и главной осью тензора магнитной восприимчивости; ϕ – угол между осью ГЭП и побочной осью тензора магнитной восприимчивости. Например, для группы CH связь $\text{C}-\text{H}$ будет являться осью ГЭП ^2H ядра (для RQC) и одновременно осью для RDC между ядрами ^{13}C и ^1H . Ориентации осей тензора магнитной восприимчивости не обязаны совпадать с осями симметрии молекулы.

Однако, учитывая характеристическое время экспериментов ЯМР, эффективные оси тензора магнитной восприимчивости совпадают с осями симметрии, что можно доказать на основании эквивалентности ядер в спектре ЯМР.

1.1.3 Сверхтонкий сдвиг

По определению химический сдвиг есть резонансная частота ядра в поле определенной величины относительно некоторого общепринятого стандарта. Для диамагнитного соединения диапазоны химических сдвигов ядер в том или ином окружении, как правило, хорошо известны. В спектрах парамагнитных соединений из-за наличия неспаренной электронной плотности эти правила неприменимы, поскольку электроны имеют магнитный момент и создают дополнительное магнитное поле в точке нахождения конкретного ядра. Таким образом, полная напряженность магнитного поля H помимо поля спектрометра H^0 и поля, индуцированного диамагнитными электронами $H^{диа}$, имеет еще один аддитивный член, за который отвечают неспаренные электроны $H^{эфф}$:

$$H = H^0 + H^{эфф} + H^{диа}. \quad (12)$$

В рамках формализма спин-гамильтониана (СГ) слагаемое $H^{эфф}$ возникает из-за наличия сверхтонкого взаимодействия (СТВ) между электронами системы и наблюдаемым ядром в спектрах ЯМР. Полный статический СГ системы [15], который учитывает взаимодействие электрона с ядром, представляется следующей формулой:

$$\hat{H} = g \cdot \mu_B \cdot \vec{S} \cdot \vec{B} - \mu_N \cdot \vec{I} \cdot \vec{B} + \vec{I} \cdot A \cdot \vec{S}, \quad (13)$$

где g – электронный g -фактор, μ_B – магнетон Бора, μ_N – ядерный магнетон, A – тензор СТВ, \vec{I} , \vec{S} – векторы операторов ядерного и электронного спинов соответственно.

На рисунке 1 представлена энергетическая диаграмма для простейшей системы двух спинов $\frac{1}{2}$ с изотропной константой СТВ (поле направлено по оси Z). В такой системе возможно два разрешенных перехода ядерного спина, поэтому в спектре ЯМР должно проявляться два сигнала на частотах ядерного Зеемановского взаимодействия плюс и минус половину изотропной константы СТВ. Поскольку типичные значения констант СТВ электрона с протонами равны нескольким МГц, химический сдвиг таких сигналов должен составлять порядка десятка тысяч миллионных долей. Этого, однако, не происходит, поскольку данные переходы усредняются из-за быстрой электронной релаксации. В результате в спектре ЯМР наблюдается только один средневзвешенный сигнал. Положение этого сигнала смещено относительно частоты ядерного Зеемановского взаимодействия ввиду разной заселенности Крамерсовых дублетов (КД):

$$\nu = \nu_0 + P_1\nu_1 + P_2\nu_2, \quad (14)$$

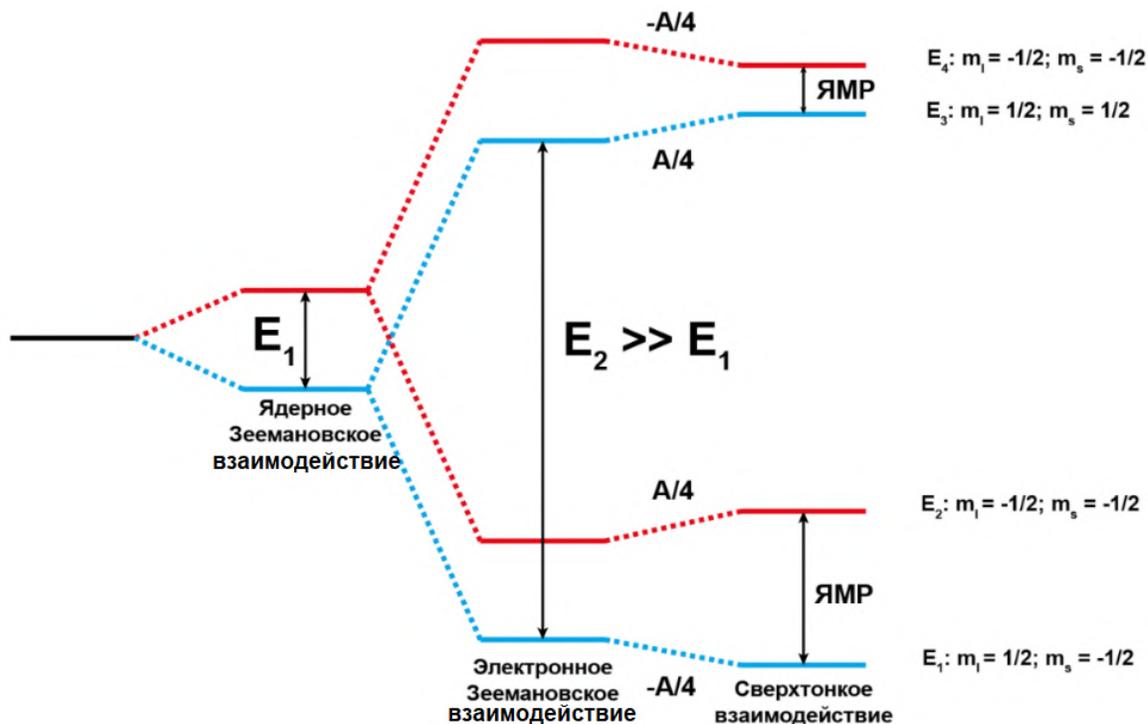


Рисунок 1 – Схема расщепления энергетических уровней для электрона ($S = 1/2$), взаимодействующего с ядром ($I = 1/2$)

где ν – наблюдаемая резонансная частота, ν_0 – резонансная частота в отсутствие эффектов неспаренного электрона, P_1 и P_2 – заселенности первого и второго КД соответственно, ν_1 и ν_2 – резонансные частоты ядер этих КД. В случае систем с большим количеством неспаренных электронов ($S > 1/2$), имеющих i крамеровских дублетов уравнение (14) примет вид:

$$\nu = \nu_0 + \sum_i P_i \nu_i. \quad (15)$$

Следует отметить, что все последующие формулы и модели химического сдвига подразумевают, что рассматривается одно электронное состояние, которое характеризуется своим распределением неспаренной электронной плотности и электронными взаимодействиями. Наиболее общая теория химического сдвига на данный момент, описанная в монографиях [16, 17], дает следующее выражение для химического сдвига, наблюдаемого в спектре ЯМР парамагнитного соединения:

$$\delta_{\text{пара}} = \frac{1}{3} \text{Tr} \left(\frac{A\chi}{\mu_0 \gamma_e \gamma_N \hbar} \right), \quad (16)$$

где χ – тензор магнитной восприимчивости, γ_e – гиромагнитное отношение электрона, γ_N – гиромагнитное отношение ядра, \hbar – приведенная постоянная Планка, μ_0 – магнитная проницаемость вакуума.

Тензор СТВ принято разделять на две составляющие: изотропную и дипольную:

$$A = A^{\text{изо}} \cdot \delta_{ij} + A^{\text{дип}}, \quad (17)$$

где $A^{\text{изо}}$ – след матрицы СТВ, $A^{\text{дип}}$ – дипольная часть матрицы СТВ с нулевым следом, δ_{ij} – символ Кронекера, $i, j = x, y, z$.

Химический сдвиг также принято разделять на две части: контактный и

дипольный, причем сохраняются простые соотношения и аддитивность:

$$\delta_{\text{кон}} + \delta_{\text{дип}} = \frac{A^{\text{изо}} \chi^{\text{изо}}}{\mu_0 \gamma_e \gamma_N \hbar} + \frac{1}{3} \text{Tr} \left(\frac{A^{\text{дип}} \Delta \chi}{\mu_0 \gamma_e \gamma_N \hbar} \right), \quad (18)$$

где $\Delta \chi$ – часть матрицы тензора магнитной восприимчивости с нулевым следом (дипольная), $\delta_{\text{кон}}$ – контактный сдвиг, $\delta_{\text{дип}}$ – дипольный сдвиг.

Таким образом, полный химический сдвиг в спектре соединения включает следующие три вклада:

$$\delta = \delta_{\text{диа}} + \delta_{\text{кон}} + \delta_{\text{дип}}. \quad (19)$$

Вышеприведенные выкладки являются приближенными, на самом деле теория сверхтонкого сдвига более сложна. В последние годы эта теория была значительно развита [18–20]. В частности, даже для систем с $S = 1/2$ существует девять вкладов в сверхтонкий сдвиг [21]. Однако эти дополнительные вклады влияют на значение наблюдаемого сдвига незначительно, поэтому они пока не были определены экспериментально, а только теоретически [21, 22]. Тем более, что другие эффекты, такие как небольшие структурные изменения в растворе, динамические эффекты, влияние среды растворителя могут вызывать более существенные изменения сверхтонкого сдвига. Поэтому для сверхтонкого сдвига, как правило, используется упрощенное выражение (19). Контактный сдвиг обусловлен взаимодействием, которое пропорционально вероятности нахождения неспаренного электрона на ядре, т.е. изотропной константе СТВ [23]. Ее можно выразить через спиновую плотность в точке нахождения ядра ρ_N :

$$A^{\text{изо}} = \frac{\mu_0}{3S} \hbar \gamma_N g_{\text{изо}} \mu_B \rho_N, \quad (20)$$

где $g_{\text{изо}}$ – изотропное значение g -тензора. Стоит отметить, что величина (20) отлична от нуля только в случае примеси s -орбиталей в волновой функции электрона, поскольку только они не имеют узла в точке нахождения ядра. Это может произойти посредством двух механизмов. Во-первых, делокализация

спиновой плотности, принадлежащей атомным орбиталам иона металла (или лиганда в том случае, если лиганд представляет собой радикал), на молекулярные орбитали, локализованные в месте исследуемого ядра. Во-вторых, спиновая поляризация, эффект которой заключается в том, что спиновая плотность поляризует находящиеся рядом орбитали, благодаря чему контактный сдвиг может передаваться по цепочке связей. Однако, как правило, контактный сдвиг становится незначительным при увеличении количества связей между центром локализации неспаренного электрона и ядром до 6-7.

Для систем с $S = 1/2$ и в отсутствии расщепления в нулевом поле (РНП) выражение для элементов тензора магнитной восприимчивости выглядит как:

$$\chi_{ii} = \mu_0 \mu_B g_{ii}^2 \frac{S(S+1)}{3kT}, \quad (21)$$

где $i = x, y, z$.

Таким образом, выражение для контактного сдвига для систем с $S = 1/2$ и в отсутствии РНП принимает вид:

$$\delta_{\text{кон}} = \frac{A^{\text{изо}}}{\hbar} \cdot \frac{g_{\text{изо}} \mu_B S(S+1)}{3\gamma_N kT} = \frac{\mu_0 g_{\text{изо}}^2 \mu_B^2 (S+1)}{9kT} \rho_N. \quad (22)$$

В случае систем с $S > 1/2$ может возникать эффект РНП, при котором снимается вырождение по магнитному квантовому числу M_S в отсутствие внешнего магнитного поля ввиду остаточного спин-орбитального взаимодействия [24]. В этом случае существует приближительное выражение для оценки контактного сдвига:

$$\delta_{\text{кон}} = \frac{A^{\text{изо}}}{\hbar} \cdot \frac{g_{\text{изо}} \mu_B S(S+1)}{3\gamma_N kT} \left[1 - \frac{(2S-1)(2S+3)}{45} \cdot \frac{g_{\parallel} - g_{\perp}}{g_{\text{изо}}} \cdot \frac{D}{kT} \right], \quad (23)$$

где g_{\parallel} и g_{\perp} – продольная и поперечная компоненты g -тензора, D – энергия расщепления в нулевом поле.

Псевдоконтактный сдвиг является следствием диполь-дипольного

взаимодействия неспаренных электронов и ядра [25]. Ввиду быстрого молекулярного движения в растворе это взаимодействие усредняется. Однако из-за наличия магнитной анизотропии усреднение происходит не до нуля, оставляя ненулевой химический сдвиг, называемый дипольным или псевдоконтактным. Магнитная анизотропия имеет аксиальную и ромбическую составляющие:

$$\Delta\chi_{\text{акс}} = \chi_{zz} - \frac{1}{2}(\chi_{xx} + \chi_{yy}), \quad (24)$$

$$\Delta\chi_{\text{ром}} = \chi_{xx} - \chi_{yy}. \quad (25)$$

Для полного описания дипольного сдвига необходимо иметь информацию о тензоре СТВ для каждого ядра. В большинстве же случаев оно неизвестно, поэтому в разных моделях используют ряд допущений. Простейшая модель (модель точечного диполя) допускает, что неспаренная электронная плотность преимущественно сосредоточена на парамагнитном ядре. Такое приближение плохо работает в случае большой делокализации неспаренной плотности, например, в органических радикалах [26]. При таком подходе энергия диполь-дипольного взаимодействия двух магнитных моментов определяется как:

$$E_{\text{дип}} = -\frac{\mu_0 \hbar \gamma_I}{4\pi} \left[\frac{3 \left(\hat{I}, \vec{r} \right) \left(\langle \vec{\mu} \rangle, \vec{r} \right)}{r^5} - \frac{\left(I, \langle \vec{\mu} \rangle \right)}{r^3} \right], \quad (26)$$

где $\langle \vec{\mu} \rangle$ – средний магнитный момент неспаренных электронов, \hat{I} – оператор спина ядра, \vec{r} – вектор, соединяющий электрон и ядро, γ_I – гиромагнитное соотношение ядра.

В другом виде это же выражение можно представить, отделяя пространственную часть от магнитных характеристик, а также учитывая прямую пропорциональность между магнитным моментом электрона и магнитной

восприимчивостью, так что дипольный химический сдвиг представляется в виде:

$$\delta_{\text{дип}} = -\frac{\Delta E^{\text{дип}}}{\hbar\gamma_I B_0} = \frac{1}{4\pi r^5} \vec{k}^T [3\vec{r} \otimes \vec{r}^T - r^2] \chi \vec{k}, \quad (27)$$

где \vec{k} – единичный вектор в направлении внешнего магнитного поля. Выражение внутри прямоугольных скобок – так называемый симметричный дипольный тензор. Вследствие быстрого вращательного движения относительно временной шкалы ЯМР наблюдаемой величиной в спектроскопии ЯМР для жидкостей является усредненный сдвиг. Операция усреднения по сфере дает следующее выражение, впервые полученное Мак Коннеллом [27]:

$$\langle \delta_{\text{дип}} \rangle = \frac{1}{12\pi r^3} \left[\Delta\chi_{\text{акс}} (3\cos^2\theta - 1) + \frac{3}{2}\Delta\chi_{\text{ром}} \sin^2\theta \cos 2\phi \right]. \quad (28)$$

Используя выражение для компонент тензора магнитной восприимчивости, можно получить выражение для дипольного сдвига в случае аксиальной симметрии:

$$\delta_{\text{дип}} = \frac{3\cos^2\theta - 1}{12\pi r^3} \cdot \frac{\mu_0\mu_B^2 S(S+1)}{3kT} \times \\ \times (g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2) \left[1 - \frac{(2S-1)(2S+3)}{15kT} \frac{\left(g_{\parallel}^2 + \frac{1}{2}g_{\perp}^2\right)}{(g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2)} D \right]. \quad (29)$$

Несмотря на все свои достоинства и удобство в практических приложениях, модель точечного взаимодействия имеет один неоспоримый минус. Она не учитывает взаимодействие распределенной плотности неспаренного электрона с наблюдаемыми ядрами. Более общее уравнение, учитывающее этот недостаток, предложено в [28], которое пока не нашло широкого применения в литературе:

$$\nabla^2 \delta_{\text{дип}} = \frac{1}{3} Tr \left(\left[\frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial \vec{r} \partial \vec{r}^T} \right] \chi \right), \quad (30)$$

где $\rho(\vec{r})$ – функция распределения электронной плотности.

Из формулы (28) следует, что дипольный сдвиг легко предсказать на основании геометрии молекулы и магнитной анизотропии. Геометрия может быть установлена при помощи рентгенодифракционного эксперимента над монокристаллическим образцом или квантовохимической оптимизации. Магнитная анизотропия может быть определена следующими способами: (а) магнитометрические измерения над монокристаллическим образцом в различных ориентациях; (б) в отсутствие эффектов РНП определение анизотропии g -тензора при помощи спектроскопии ЭПР; (в) в случае изотропного g -тензора методы измерения энергии РНП (например, ТГц-ЭПР); (г) измерения остаточных дипольных и квадрупольных взаимодействий.

Таким образом, химический сдвиг в спектре ЯМР парамагнитного соединения зависит от ряда факторов, каждый из которых может быть исследован, если известны остальные вкупе с экспериментальным значением сдвига: (а) распределение спиновой плотности в молекуле (контактный сдвиг); (б) геометрия молекулы (дипольный сдвиг); (в) магнитная анизотропия (дипольный сдвиг). Контактный сдвиг редко используется для исследования парамагнитных молекул, поэтому зачастую стоит задача отделения дипольного вклада от остальных. Орбитальный вклад, как правило, оценивается по химическому сдвигу наиболее близкого диамагнитного соединения. В случае комплексов $3d$ -металлов это комплекс с тем же лигандом и с каким-либо родственным диамагнитным ионом металла. А в отсутствие такового используется свободный лиганд.

Константа СТВ, вообще говоря, может быть измерена при помощи спектроскопии ЭПР, однако на практике в молекуле объединено большое количество магнитоактивных ядер с близкими значениями констант. Поэтому, как правило, величину $A_{\text{изо}}$ (или ρ_N) оценивают при помощи квантовохимических расчетов. Это дает возможность установить контактный вклад.

Далее отделенный дипольный вклад может быть использован двумя путями: при известной геометрии комплекса он дает возможность определить

магнитную анизотропию или при известной магнитной анизотропии — геометрию комплекса. На этих двух подходах строятся два вида исследований: структурные и магнитные, о которых более подробно пойдет речь далее.

1.1.4 Ускорение релаксации

Теория ядерной релаксации в парамагнитных молекулах довольно сложна [25] и не является непосредственным объектом диссертационного исследования, поэтому ограничимся лишь общим описанием эффектов, относящихся к данному явлению.

СТВ между магнитными моментами неспаренного электрона и ядра является причиной не только сверхтонкого сдвига, но и эффекта ускорения ядерной релаксации в парамагнитной молекуле. Энергия СТВ флуктуирует случайным образом во времени посредством трех механизмов: (а) молекулярное вращение, меняющее направление вектора \vec{r} в магнитном поле (см. (26)); (б) электронная релаксация, меняющая эффективное значение магнитной анизотропии; (в) химический обмен, приводящий к изменению координат взаимодействующих частиц. Каждый механизм характеризуется временем корреляции соответствующего процесса: время корреляции переориентации τ_r , времена продольной и поперечной электронной релаксации τ_{e1} и τ_{e2} , время пребывания τ_M .

Поскольку СТВ делят на изотропную (контактную) и дипольную (дипольную) части, то и вклады этих взаимодействий в ускорении релаксации также выделяют. Кроме того, существует еще один механизм релаксации, связанный со взаимодействием магнитного момента ядра с усредненным магнитным моментом ансамбля окружающих одноименных молекул. Он называется механизмом Кюри. Таким образом, ускорение релаксации R_i складывается из трех составляющих:

$$R_i = R_i^{\text{кон}} + R_i^{\text{дип}} + R_i^{\text{Кюри}}, \quad (31)$$

где $i = 1, 2$ для продольной и поперечной релаксации. Аналогично складываются соответствующие времена корреляции:

$$\frac{1}{\tau_i} = \frac{1}{\tau_i^{\text{кон}}} + \frac{1}{\tau_i^{\text{дип}}} + \frac{1}{\tau_i^{\text{Кюри}}}. \quad (32)$$

В свою очередь, времена корреляции каждого механизма складываются из времен корреляций процессов, являющихся причиной релаксации по данному механизму. Например, все три механизма (переориентация молекулы, электронная релаксация и химический обмен) приводят к изменению энергии диполь-дипольного взаимодействия между ядром и электроном, то есть вызывают дипольную релаксацию. Это следует из выражения (26). Таким образом, время корреляции этого типа релаксации имеет вид:

$$\tau_i^{\text{дип}} = \tau_r + \tau_{e_i} + \tau_M, \quad (33)$$

где τ_r , τ_{e_i} , τ_M – времена корреляции, соответствующие механизмам переориентации молекулы, электронной релаксации и химического обмена.

В случае контактной релаксации переориентация молекулы в магнитном поле не влияет на величину контактного взаимодействия, так как она связана исключительно с внутримолекулярным строением. Другие механизмы (электронная релаксация и химический обмен) приводят к флуктуациям спинового распределения в молекуле, поэтому влияют на этот вид релаксации:

$$\tau_i^{\text{кон}} = \tau_{e_i} + \tau_M. \quad (34)$$

В основе Кюри-релаксации лежит взаимодействие ядра с электронами за пределами молекулы, поэтому релаксация электронов молекулы не влияет на время корреляции этого типа релаксации. С другой стороны, молекулярное движение и химический обмен приводит к изменению ориентации молекулы

относительно окружающей среды:

$$\tau^{\text{Кюри}} = \tau_r + \tau_M. \quad (35)$$

Дипольную релаксацию, как правило, описывают при помощи уравнений Соломона [25]. При таком подходе учитываются только зеемановское взаимодействие. Иные взаимодействия, в т.ч. анизотропные, такие как РНП, не учитывают, что сильно ограничивает данный подход для анизотропных ионов металлов. В частности, для иона кобальта(II) в высокоспиновом состоянии магнитная анизотропия почти полностью объясняется РНП, а не зеемановским взаимодействием. Тем не менее, для многих переходных ионов, таких как Mn(II), Cu(II) уравнения Соломона применимы. Опуская математические выкладки, ускорения продольной и поперечной релаксаций можно записать следующим образом:

$$R_1^{\text{дип}} = \frac{2}{15} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \cdot \frac{\gamma_I^2 g_{\text{изо}}^2 \mu_B^2 S(S+1)}{r^6} \left(\frac{7\tau_{c_2}^{\text{дип}}}{1 + \omega_S^2 (\tau_{c_2}^{\text{дип}})^2} + \frac{3\tau_{c_1}^{\text{дип}}}{1 + \omega_I^2 (\tau_{c_1}^{\text{дип}})^2} \right), \quad (36)$$

$$R_2^{\text{дип}} = \frac{1}{15} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \cdot \frac{\gamma_I^2 g_{\text{изо}}^2 \mu_B^2 S(S+1)}{r^6} \times \\ \times \left(4\tau_{c_1}^{\text{дип}} + \frac{13\tau_{c_2}^{\text{дип}}}{1 + \omega_S^2 (\tau_{c_2}^{\text{дип}})^2} + \frac{3\tau_{c_1}^{\text{дип}}}{1 + \omega_I^2 (\tau_{c_1}^{\text{дип}})^2} \right), \quad (37)$$

где r – расстояние от ядра до центра локализации спиновой плотности, ω_S и ω_I – Ларморовы частоты электрона и ядра, соответственно.

В рамках этих приближений были получены выражения для ускорений

контактной и Кюри релаксаций:

$$R_1^{\text{кон}} = \frac{2A_{\text{изо}}^2}{\hbar^2} \frac{S(S+1)}{3} \frac{\tau_{c_2}^{\text{кон}}}{1 + (\omega_s - \omega_I)^2 (\tau_{c_2}^{\text{кон}})^2}, \quad (38)$$

$$R_2^{\text{кон}} = \frac{A_{\text{изо}}^2}{\hbar^2} \frac{S(S+1)}{3} \left(\tau_{c_1}^{\text{кон}} \frac{\tau_{c_2}^{\text{кон}}}{1 + (\omega_s - \omega_I)^2 (\tau_{c_2}^{\text{кон}})^2} \right), \quad (39)$$

$$R_1^{\text{Кюри}} = \frac{2}{15} \left(\frac{\mu_o}{4\pi} \right)^2 \cdot \frac{\gamma_i^2 g_{\text{изо}}^4 \mu_B^4 B_0^2 S^2 (S+1)^2}{k^2 T^2 r^6} \frac{\tau_c^{\text{Кюри}}}{1 + \omega_I^2 (\tau_c^{\text{Кюри}})^2}, \quad (40)$$

$$R_2^{\text{Кюри}} = \frac{1}{45} \left(\frac{\mu_o}{4\pi} \right)^2 \cdot \frac{\gamma_i^2 g_{\text{изо}}^4 \mu_B^4 B_0^2 S^2 (S+1)^2}{k^2 T^2 r^6} \left(4\tau_c^{\text{Кюри}} + \frac{3\tau_c^{\text{Кюри}}}{1 + \omega_I^2 (\tau_c^{\text{Кюри}})^2} \right). \quad (41)$$

Отметим, что приведенные выражения для ускорения релаксации по различным механизмам выведены с учетом следующих приближений:

- 1) неспаренный электрон представляет собой точечный магнитный диполь (точечно-дипольное приближение);
- 2) молекулярное движение изотропно;
- 3) молекулярное движение и динамика магнитного момента электрона не скоррелированы;
- 4) электронная релаксация описывается исключительно механизмом Орбаха [25];
- 5) время корреляции ядерной релаксации много меньше времени ядерной релаксации, время корреляции электронной релаксации много меньше времени электронной релаксации (предел Редфилда) [25];
- 6) электронный g -тензор изотропен, а статический гамильтониан описывается исключительно Зеемановским взаимодействием без учета анизотропных эффектов.

Приближения 1-4 выглядят вполне разумными в том смысле, что отклонения от них не вызывают значительных изменений ускорения релаксации [29–31]. Анизотропия g -тензора ядра и электрона также не приводит к значительным

эффектам [32–34], а отклонение от предела Редфилда может существенно влиять на времена релаксации [35]. В условия приближения 6 анизотропные эффекты, такие как РНП или анизотропия тензора СТВ, могут оказывать значительное влияние на времена релаксации. Для их учета в статический гамильтониан должны быть введены соответствующие слагаемые. Опуская подробности, скажем, что анизотропные эффекты так или иначе приводят к угловой зависимости эффекта ускорения релаксации, и этот эффект описывают включением в выражение сферических гармоник [36]. Анизотропные эффекты крайне важно учитывать для ионов металлов, проявляющих высокую магнитную анизотропию, а также для всех мономолекулярных магнитов.

1.2 Применение ПЯМР в структурных исследованиях

Исследования структуры молекулы методом ПЯМР основаны на зависимости некоторых парамагнитных эффектов от координат ядер. В первую очередь это дипольный сверхтонкий сдвиг, зависящий от сферических или полярных (в случае аксиальной симметрии) координат. Для использования дипольного сдвига с этой целью его вклад необходимо отделить от других – контактного и диамагнитного. Другой эффект – это ускорение релаксации. Его величина зависит только от расстояния между ядром и центром локализации электронов в рамках соответствующих допущений (см. раздел 1.1.4). Эффекты RDC и RQC также зависят от сферических или полярных координат векторов связей между парой определенных ядер. Структурные исследования методом ПЯМР можно разделить на две группы: изучение макромолекул и малых молекул. В первом случае используется концепция парамагнитных меток, вводимых в структуру исследуемой молекулы. Индуцированные парамагнитные эффекты при введении метки используются для установления пространственной структуры макромолекулы.

Парамагнитные метки, как правило, используются для изучения белков. Существует несколько подходов введения парамагнитной метки в структуру

молекулы. Для кальций-связывающих белков достаточно просто произвести замену иона Ca^{2+} на парамагнитный ион одного из лантанидов Ln^{3+} , так как эти ионы крайне близки по своим характеристикам: ионный радиус Ca^{2+} составляет 1.00 Å в то время, как для Ln^{3+} это значение колеблется от 0.98 до 1.20 Å, координационные числа этих ионов также схожи: 6 или 7 для иона Ca^{2+} и 7 или 8 для Ln^{3+} [37]. Дополнительный положительный заряд и чуть большее координационное число иона лантанида может привести к отличным стехиометрическим соотношениям. В частности, в парвальбумине два иона Ca^{2+} замещаются одним ионом Ln^{3+} [38]. Такая же ситуация наблюдается для многих других кальций-связывающих белков [39], однако, есть и противоположные примеры, когда один из двух ионов Ca^{2+} замещается на ион Ln^{3+} , не вытесняя второй [40]. Как правило, различия в заряде и координационном числе осложняют простую замену Ca^{2+} - Ln^{3+} [41]. Замене может способствовать введение дополнительного заряженного остатка с помощью сайт-направленного мутагенеза [42]. Аналогичным образом действуют для других пар металлов со схожими характеристиками: $\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ [43], $\text{Mg}^{2+}/\text{Ln}^{2+}$ [44–46].

1.2.1 Комплексы металлов

В случае комплексов металлов исследуется структура лигандов, координированных с парамагнитным ионом, или их межмолекулярные взаимодействия с парамагнитной молекулой. Один из наиболее простых и эффективных способов зафиксировать комплексообразование между ионом металла и лигандом – это анализ спектров ЯМР. Такой подход чаще используется для диамагнитных комплексов, однако в случае парамагнитных он является еще более эффективным. Это связано с тем, что парамагнитный ион металла гораздо сильнее изменяет характеристики сигналов лиганда, чем диамагнитный. Причем количественно изменение этих характеристик зависит от пространственного расположения ядер лиганда, что открывает путь к структурным исследованиям.

Зачастую не стоит задача точно определить структуру комплекса в растворе, а лишь зафиксировать комплексообразование и, возможно, определить

сайты связывания. Подобные задачи часто встречаются при исследовании механизмов химических реакций с участием парамагнитных металлокомплексов в качестве катализаторов [47]. Большая часть таких работ затрагивает исследование эффекта парамагнитного ускорения релаксации ядер субстрата вследствие их межмолекулярного взаимодействия с парамагнитным ионом. Такое взаимодействие вызывает уширение сигналов ядер субстрата, которое количественно анализируется в рамках теории Соломона–Блумбергена–Моргана для оценки межатомных расстояний в растворе [48–50]. Большой пласт работ лежит в области ЯМР-исследований механизмов активации металлоценовых катализаторов железа и кобальта(II) в реакциях полимеризации олефинов различными триалкилалюминиевыми соединениями [51–53].

На рисунке 2 показаны изменения спектра ^1H ЯМР одного из металлоценовых катализаторов при активации различными активаторами [54]. Таким образом, было определено строение промежуточных и конечных комплексов – продуктов взаимодействия катализатора и активатора (см. рисунок 3). Аналогичные исследования были проведены для кобальтоценовых [55, 56] и ванадоценовых катализаторов [57].

Другая часть работ затрагивает определение структуры самого катализатора или любого другого комплекса парамагнитного металла, имеющего практическую значимость, в растворе. Для решения таких задач используется моделирование химических сдвигов ЯМР. Предполагаемая структура комплекса, как правило, берется из данных рентгеноструктурного анализа монокристаллического образца или рассчитывается кантово-химически. Хорошее согласие экспериментальных и смоделированных при помощи уравнений (22) и (28) химических сдвигов позволяет сделать вывод о близости структур в растворе и твердом теле. Показателем достоверности результата служит критерий рассогласования данных R^2 – чем он ближе к единице, тем выше достоверность. Если же значение R^2 далеко от единицы, то структура в растворе отлична от кристаллической. Для визуализации сходимости химических сдвигов строят

диаграмму, на которой точки, принадлежащие функции $y = x$, находятся в полном согласии (см. рисунок 4).

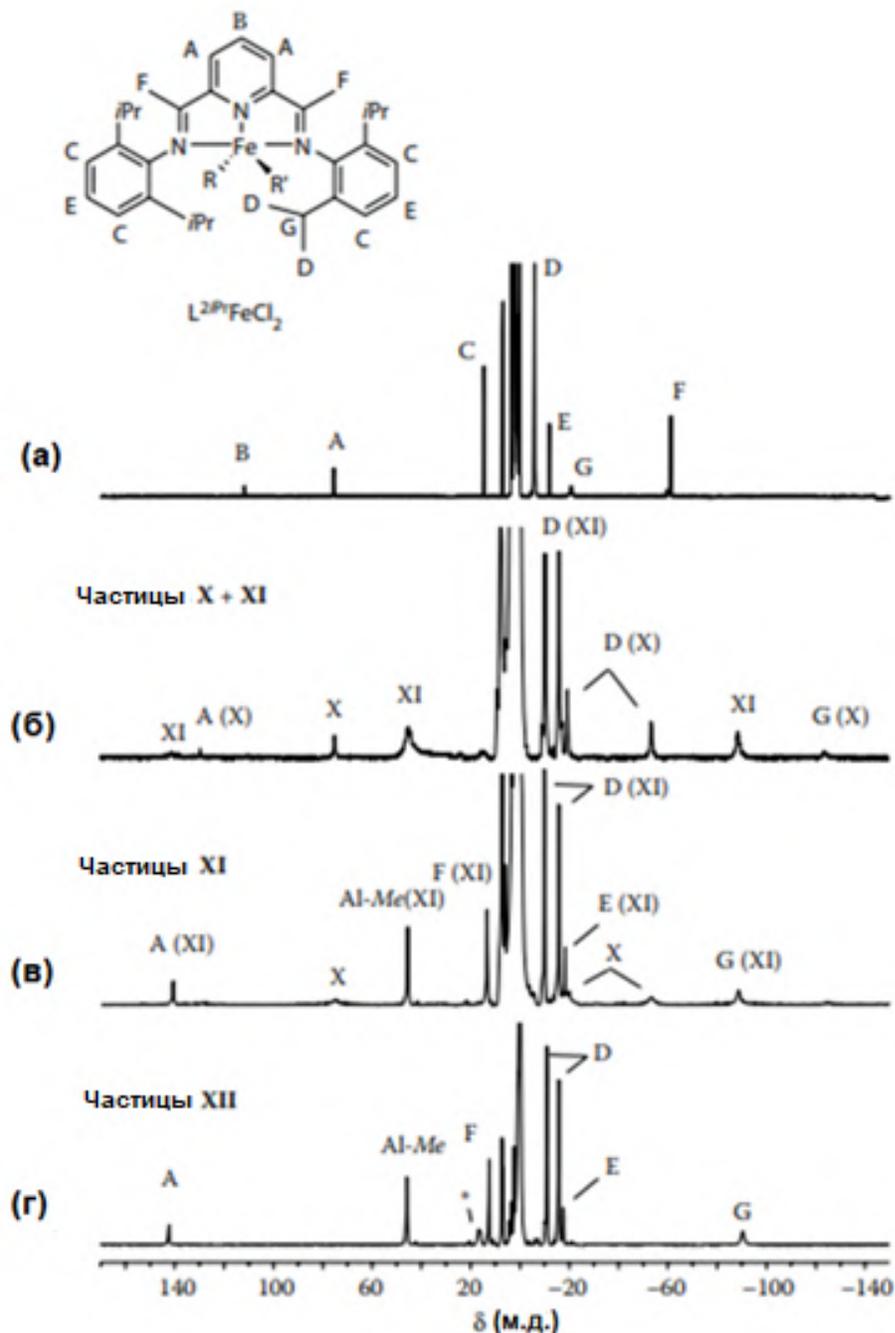


Рисунок 2 – Спектры ЯМР (толуол- d_8 , 296 К) комплекса $Li_2PrFeCl_2$ до и после взаимодействия с разными активаторами [54]: а – до взаимодействия; б – сухой диметилалюмоксан (ДМАО), Al/Fe = 20; в – ДМАО, Al/Fe = 50; г – $AlMe_3/B(C_6F_5)_3$, Fe : Al : B = 1:15:1.1

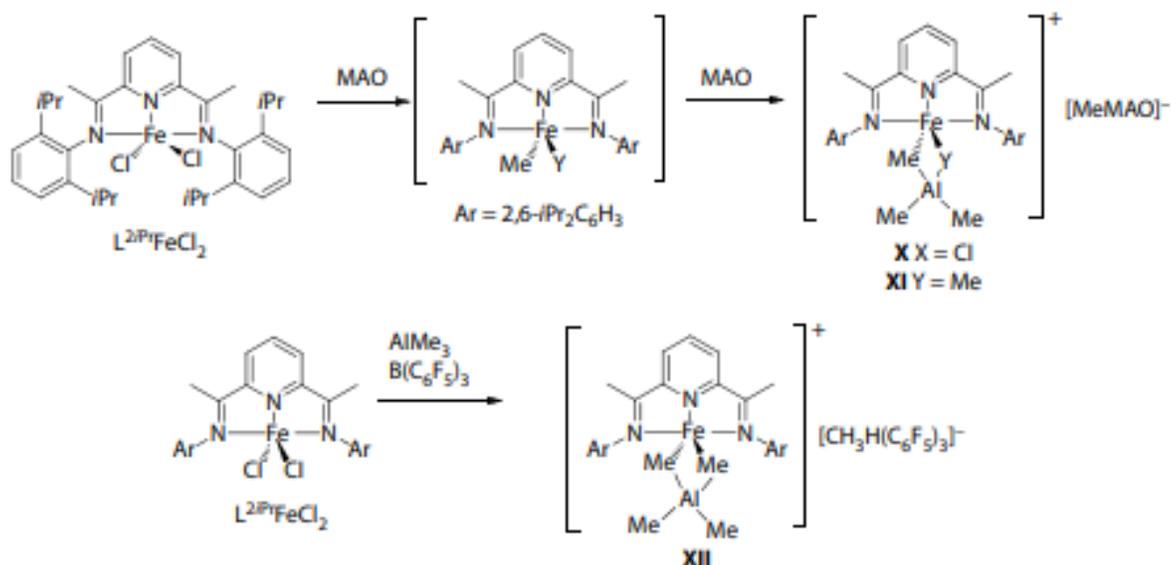


Рисунок 3 – Взаимодействие $\text{Li}_2\text{PrFeCl}_2$ с метилалюмоксаном (MAO) и $\text{AlMe}_3/\text{B(C}_6\text{F}_5)_3$ [54]

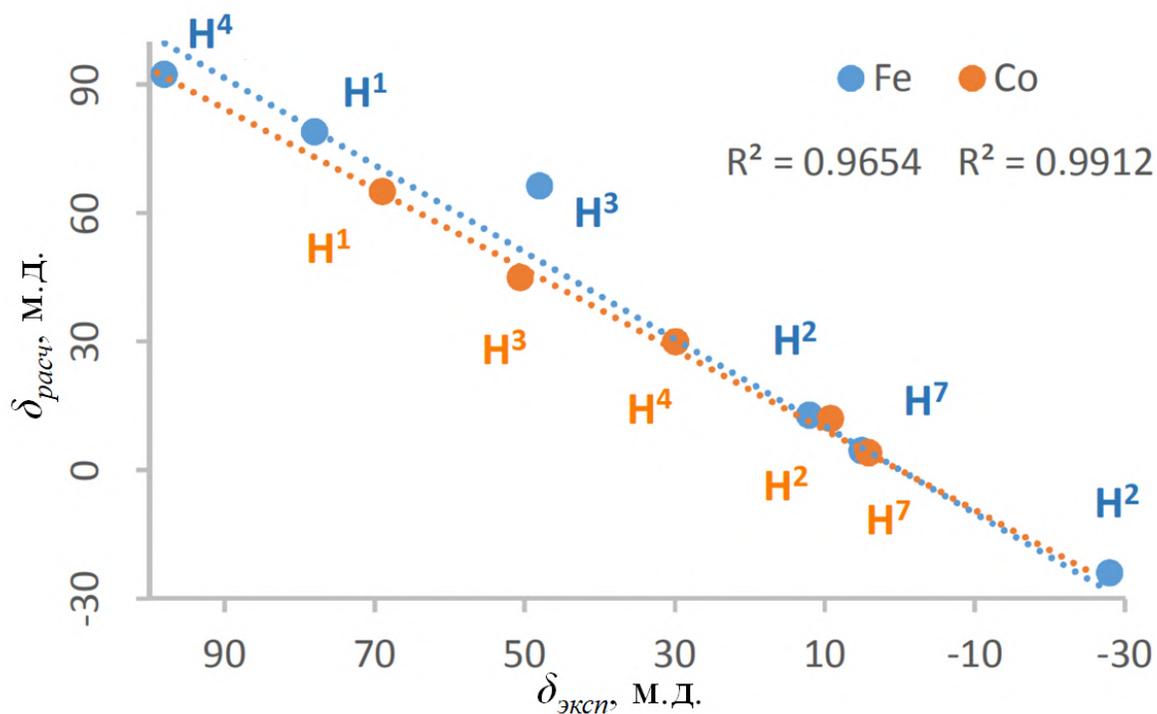


Рисунок 4 – Пример корреляционной диаграммы сходимости экспериментальных и расчетных химических сдвигов для комплексов кобальта(II) и железа(II), а также значения R^2 для них [58]

К моделированию различных компонент химического сдвига подходят разными способами. Диамангнитную составляющую, как правило, берут из данных ЯМР близкого по строению комплекса диамангнитного металла [59] или свободного лиганда [60]. В основном диамангнитная составляющая мала по сравнению с парамагнитной, поэтому возникающие погрешности не оказывают существенного влияния на результат. Некоторые авторы, однако, указывают на влияние этой погрешности в отдельных случаях [61]. Контактный сдвиг рассчитывается при помощи методов квантовой химии, и именно в этой части сосредоточена большая часть погрешности данного метода. Много усилий прилагается для увеличения точности расчета контактного сдвига [59, 62, 63], однако разработанные методы требуют значительных вычислительных ресурсов. Дипольные сдвиги явным образом коррелируют с координатами ядер, поэтому для моделирования этой компоненты химического сдвига в случае ромбической симметрии требуется найти одно или два значения анизотропии тензора магнитной восприимчивости. В случае двух или более магнитоактивных ядер в молекуле найти оптимальные значения анизотропии не представляет сложности. Таким образом, были подтверждены структуры в растворе многих комплексов переходных металлов и лантанидов [64–67], обладающих практической ценностью: катализаторов (комплексы хрома(III) [68–70], кобальта(II) [60, 71, 72] и (III) [73], железа(II) [60, 72]) и мономолекулярных магнитов [74–76].

1.2.2 Ионные пары

Спектроскопия ЯМР является одним из наиболее подходящих методов для исследования структур химических соединений в растворе. В частности, разработан ряд подходов исследования ионных пар в растворе при помощи диффузионно-упорядоченной спектроскопии ЯМР [77] и спектроскопии ЯМР ядерного эффекта Оверхаузера [78]. Указанные подходы позволяют определить взаимное расположение ионов в растворе диамангнитных соединений, но они редко пригодны для парамагнитных ввиду их быстрой ядерной релаксации.

В растворе ионные комплексы переходных металлов могут находиться в нескольких формах, при этом может также наблюдаться динамическое равновесие между этими формами. В сильнополярных растворителях многие ионные комплексы могут полностью диссоциировать, а значит, находиться в состоянии свободных ионов. В других случаях комплексы могут представлять собой ионные пары, которые разделяют на контактные и сольватные. Контактные ионные пары, в свою очередь, разделяют на внешнесферные (рисунок 5А), в которых противоион замещает одну или несколько молекул растворителя, так что катион и анион являются ближайшими соседями, и внутрисферные (рисунок 5Г), в которых противоион образует связь с ионом металла. Сольватные ионные пары разделяют на обобществленные (рисунок 5Б) и разделенные (рисунок 5В).

Каждой из представленных форм существования ионного соединения в

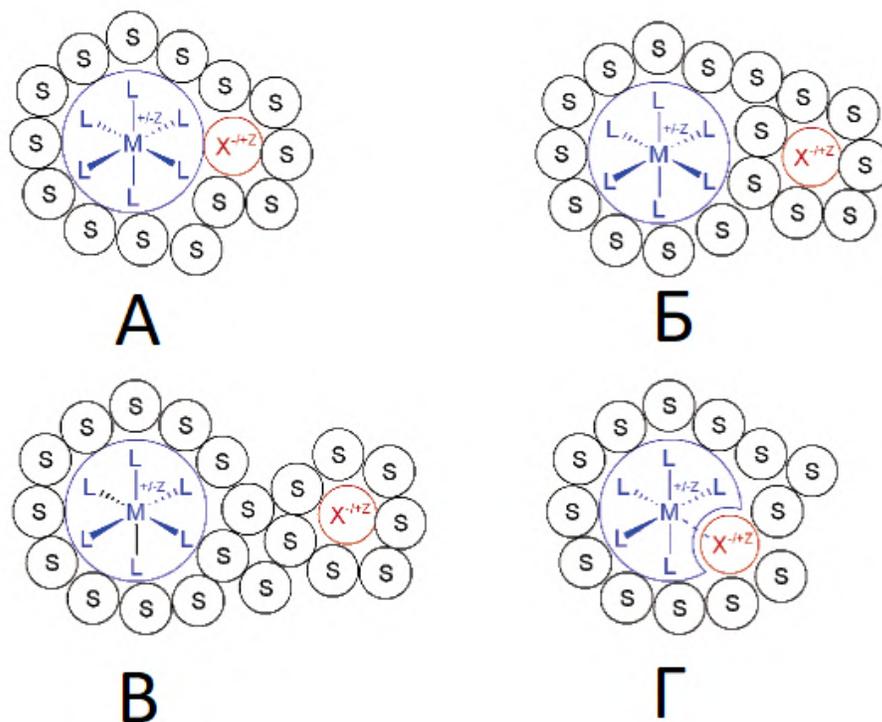


Рисунок 5 – Схематичное изображение ионных пар для комплексов переходных металлов [79]: А – контактная внешнесферная ионная пара; Б – сольватно-обобществленная ионная пара; В – сольватно-разделенная ионная пара; Г – контактная внутрисферная ионная пара

растворе будет соответствовать индивидуальный набор парамагнитных сдвигов ядер противоиона. Например, в случаях контактных ионных пар можно предположить максимальный дипольный сдвиг, так как противоион находится в непосредственной близости к парамагнитному центру. Более того, в этом случае величина сдвига будет изменяться при вариации температуры в соответствии с законом Кюри или Кюри-Вейса. С другой стороны, в случае свободных ионов парамагнитный сдвиг будет отсутствовать, так как независимое движение ионов друг относительно друга приведет к усреднению дипольных взаимодействий. Наконец, в случае сольватных ионных пар может наблюдаться как наличие, так и отсутствие парамагнитного сдвига в зависимости от энергетического профиля распределения противоиона в системе координат центрального иона.

Число работ, посвященных использованию парамагнитного ЯМР для изучения ионных соединений в растворе крайне мало. Большинство из них датируется серединой прошлого века [79–81]. В этих работах используется упрощенная модель свободного вращения противоиона в растворе, что далеко не всегда актуально, ведь ионные соединения могут существовать в виде тесных или сольватно-разделенных ионных пар, в которых такое вращение затруднено. Более поздние работы (см., например, [82]) показывают, что такая модель действительно имеет ограниченную применимость, однако не предлагают более совершенных подходов.

1.2.3 Метки для МРТ и структурной биологии

В настоящее время понимание биологических систем напрямую зависит от возможности визуализировать исследуемые молекулы, а также количественно оценивать получаемые сигналы с наибольшим пространственным и временным разрешением. С этой целью в биологии используются различные метки, находящие свое применение во многих областях. Эти метки могут быть электронными, флуоресцентными или радиометками, и использоваться для визуализации различных биомолекул или комплексов, таких как белки, нуклеиновые кислоты и т.д. Первоначально наибольший интерес в различных

биологических экспериментах при становлении современных методов анализа и детектирования представляли радиоактивные метки, как наиболее простые в обнаружении [83]. Их основным преимуществом является высокая чувствительность, что позволяет использовать небольшие количества вещества. В настоящее время актуальность применения радиоактивных меченных соединений заметно ослабевает. Причиной этому является развитие новых более чувствительных методов, а также повышение требований безопасности со стороны здравоохранения. Использование изотопных меток все больше смещается со стороны радиоактивных в сторону стабильных, некоторые из которых являются взаимозаменяемыми [84]. Однако стабильные изотопы могут применяться в гораздо более широких областях применения и не являются просто заменой радиоизотопов [85]. Данные соединения использовались до появления флуоресцентных молекул, которые в настоящее время являются более актуальными. Сейчас они применяются также для отслеживания конформационных изменений белков, их взаимодействий и местоположения в клетке [86]. Флуоресцентные метки работают в гораздо более вариативных условиях, в том числе для более широкого спектра тканей и очень редко вызывают фотодинамическую токсичность [87]. Стоит отметить, что флуоресценция выделяется и среди оптических методов большим временем жизни возбужденного состояния, которое достаточно велико по сравнению со скоростью различных физических и химических взаимодействий [88]. Так, например, удается получить информацию о вращательном движении, переориентации растворителя, комплексообразовании, переносе протона и передаче энергии возбужденного состояния другому хромофору, что в достаточной мере описывает окружение молекулы [89].

Вклад флуоресцентных меток в клеточную и структурную биологию неоспорим, но даже этот метод имеет свои ограничения, сталкиваясь с более сложными биологическими взаимодействиями. Новым этапом развития данной области можно считать работу по созданию химических меток, которые подобно

флуоресцентным, могут совершить прорыв в понимании функции белков в живых клетках. Именно с помощью химических меток белки способны прикрепляться не к флуорофорам, а к полипептиду, который уже впоследствии претерпевает модификации с помощью органического флуорофора или другого зонда [90]. Впервые такие пептидные метки (FLAsH) были использованы в 1998 году и стали основоположниками для более универсальных соединений, таких как метки на основе триметоприма (TMP) и синаптосомально-ассоциированные белков (SNAP), повышающих селективность и обеспечивающих высококачественную визуализацию внутриклеточных белков [91]. Несмотря на то, что пептидные метки, реагирующие с пептидами, а не с белками, являются менее инвазивными, они все еще не обладают достаточной специфичностью. Так, например, технология FLAsH, показывая высокую эффективность, требует при этом сложных процедур отмывания для удаления зонда из монотиолов внутри клеток [92]. Флуорофорсвязывающие пептидные аптамеры также демонстрируют пониженную специфичность по сравнению с методами, основанными на белковых метках [93]. Более новый подход по созданию меток на основе гексагистидина обладает большей специфичностью, но основан на нековалентном взаимодействии, которое разрушается в течение нескольких минут [94]. Таким образом, именно эти критерии стали фундаментом для создания нового вида меток, которые сочетали бы в себе минимальную инвазивность, небольшой размер и высокую специфичность. За основу данных меток был взят биотин - витамин группы В, который играет важную роль в метаболизме углеводов, жиров и белков. Одним из примеров может служить фермент BirA *E. coli*, который катализирует биотинилирование боковой цепи лизина в консенсусной последовательности «акцепторного пептида» из 15 аминокислот [95]. Было обнаружено, что BirA способен принимать кетоновый аналог биотина в качестве кофактора, что открывает новые возможности для конъюгации белков на поверхности клеток с различными биофизическими зондами. Данный фермент успешно показал себя в качестве метки для белков *in vitro* и на поверхности живых клеток.

В настоящее время целевая (таргетная) терапия и исследования различных меток в биологических системах в режиме реального время является одним из основных интересов в биомедицине. Существует множество различных методов и подходов к изучению данного направления, однако лишь малая часть из них способна предложить малую инвазивность, высокую чувствительность и способность проводить эксперименты *in vivo*. Одним из немногих методов, обладающих перечисленными характеристиками, является спектроскопия ЯМР, которая в медицине известна как МРТ. Использование меток в МРТ улучшает качество и точность диагностических изображений, повышая эффективность и надежность процесса исследования, а также помогает определить конкретный участок тела или органа, что особенно полезно при изучении опухолей, кровеносных сосудов или других специфических областей.

1.2.3.1 Спиновые метки

Информацию об амплитудах и временных масштабах конформационной динамики можно получить при помощи измерения спиновой релаксации практически для всех положений тяжелых атомов в белке. Однако однозначно определить микроскопические механизмы динамических процессов в белке при помощи данного подхода не представляется возможным. Таким образом, для проверки результатов ЯМР и возможности выделить наиболее правдоподобные модели конформационной динамики необходимо прибегать к сравнениям с другими методами. Что касается твердотельного ЯМР, то измерение релаксации исследует те же временные масштабы для внутренних движений в белках, что и эксперименты ЯМР в растворе, но на эксперимент не влияет общая вращательная диффузия. Также данный метод обычно требует включения определенных изотопных меток, следовательно, количество участков, на которых можно проводить измерения, ограничено. Недавний прогресс в изучении однородно меченых белков позволяет исследовать гораздо большее количество сайтов в белках [96]. Наиболее обширное сравнение результатов ЯМР в растворе [97] и твердом состоянии [98] было проведено для стафилококковой нуклеазы.

В кинетике понятие «релаксации» означает время, которое требуется системе для возвращения к равновесию после небольшого возмущения. ЯМР-релаксация качественно отличается от более традиционных экспериментов (таких как эксперименты с температурой или скачком кислотности среды) тем, что степени свободы ядерного спина включают чрезвычайно малые энергии и очень слабо связаны с обычной конформационной динамикой молекулы. Это имеет два важных последствия. Во-первых, химические энергии и динамические свойства системы практически не изменяются из-за переворота спинов, вызванного импульсами, поэтому с химической точки зрения система остается в равновесии на протяжении всего эксперимента. Во-вторых, из-за слабой связи между спиновыми переменными и молекулярным движением, быстрые движения атомов проявляются в медленной релаксации спинов, которую можно легко изучить. Присутствие ЯМР-зондов по всей молекуле предоставляет уникальную возможность исследовать детали динамических флуктуаций [99]. Время возвращения спиновой системы к равновесию определяется магнитными полями, зависящими от времени, которые возникают в каждом атомном ядре и в результате молекулярных движений.

ЯМР-спектроскопия достаточно давно применяется в области определения структуры и динамической характеристики белков, но относительно недавно была заново открыта как более общий биофизический метод с более широким спектром применений. В частности, способность метода обнаруживать, исследовать и характеризовать молекулярные взаимодействия привлекла значительное внимание. Особенно важно это в фармацевтических исследованиях для контроля или лечения конкретных заболеваний путем воздействия на основной молекулярный механизм, где необходим подбор эффективных лигандов для лекарственных средств.

Спиновые метки имеют долгую историю в магнитно-резонансной спектроскопии [100]. Обнаруженные и синтезированные в начале 1960-х годов, они были впервые применены к биологическим системам в конце 1960-х и

в 1970-х годах. Большинство применений связано с ЭПР, который может дать информацию о динамических процессах в диапазоне от миллисекунд до наносекунд [101]. Исследуемыми системами часто были ферменты, но рассматривались также и нуклеиновые кислоты. Применение же спиновых меток в ЯМР-спектроскопии было основано на увеличении скорости релаксации соседних протонов, вызванном парамагнитным центром, так называемом усилении парамагнитной релаксации. Данный метод можно использовать для измерения расстояний до 20\AA , которые слишком велики в условиях экспериментов ядерного эффекта Оверхаузера (NOE) или исследования динамики пептидов и белков.

Для обнаружения взаимодействий белок-лиганд с помощью ЯМР-спектроскопии можно использовать две различные стратегии: наблюдение резонансов белков или лигандов [102]. Первое обычно проводится с помощью изучения спектров $\{^{15}\text{N}, ^1\text{H}\}$ или $\{^{13}\text{C}, ^1\text{H}\}$ гетероядерной одноквантовой корреляционной спектроскопии (HSQC), тогда как наблюдение резонансов лигандов может быть достигнуто, например, с помощью экспериментов по измерению скорости продольной релаксации (T_1) лиганда в присутствии и в отсутствие белка. Несвязанное соединение представляет собой небольшую молекулу, и поэтому релаксирует медленно. Однако если оно связывается с целевым белком, то ведет себя как большая молекула и релаксирует быстро (см. рисунок 6). В обменной системе можно наблюдать резонансы свободного лиганда, но со скоростью релаксации, которая представляет собой средневзвешенное значение скоростей релаксации в свободном и связанном состояниях [103].

Спиновые метки играют решающую роль также в определении глобальной структуры больших белков с ограниченными данными по экспериментам с ядерным эффектом Оверхаузера. Использование метода направленной маркировки спина помогает получить информацию о дистанционных взаимодействиях внутри белка, что, в свою очередь, позволяет определить глобальную структуру. Основой метода служит

направленная маркировка спина (например, использование MTSL (S-(1-оксил-2,2,5,5-тетраметил-2,5-дигидро-1H-пиррол-3-ил)метилметансульфонотиоат), при которой спин-метки вводятся в определенные аминокислотные остатки, которые находятся на поверхности белка и не взаимодействуют с другими остатками внутри него [104].

Отметим несколько важных достоинств метода:

1) Потребность в белке значительно ниже, и белки не нуждаются в изотопной маркировке.

2) Большой молекулярный размер белка не является препятствием. Фактически, большинство методов обнаружения, наблюдающих за резонансами лигандов, лучше работают для более крупных белков.

3) Этот метод позволяет получать точные результаты даже при небольших колебаниях кислотности среды [105].

4) Плохая растворимость соединения не является препятствием, если она не ниже 20 М.

Недостаток метода обнаружения лигандов заключается в том, что обмен между

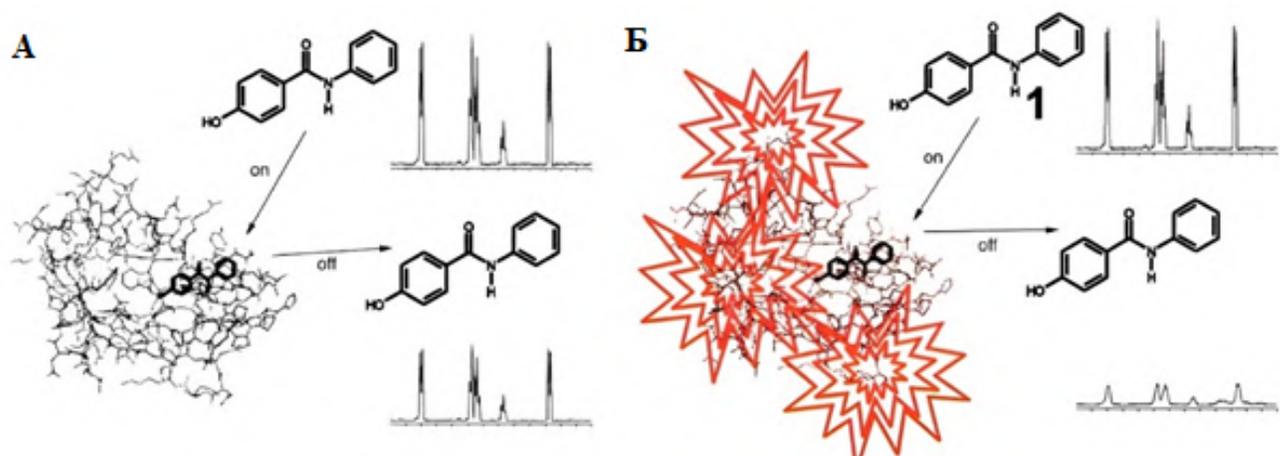


Рисунок 6 – Сравнение двух методов обнаружения взаимодействий [103]: А – в T_1 -эксперименте используется увеличение скорости поперечной релаксации лиганда в связанном состоянии, что приводит к незначительному снижению интенсивности сигнала; Б – интенсивность сигнала резко снижается или полностью гасится за счет усиления парамагнитной релаксации спин-меченого белка в случае метода

связанным состоянием и свободным состоянием должен быть быстрым в масштабе времени химического сдвига. Если связывание сильное, а константа диссоциации настолько мала, что лиганд диссоциирует несущественно в ходе эксперимента, свойства свободного лиганда не усредняются со свойствами связанного, и создается впечатление, что он не диссоциирует.

Чтобы проверить сильное связывание лиганда с помощью методов обнаружения, можно добавить к исследуемому соединению известный слабый лиганд и наблюдать его релаксационные свойства. Если исследуемое соединение действительно прочно связывается с белком, оно блокирует все сайты связывания белка, так что известный слабый лиганд не может больше связываться и релаксирует, как несвязывающее соединение. Это косвенное доказательство прочного связывания исследуемого соединения.

Отметим, что концепция использования спиновых меток для повышения чувствительности ЯМР-спектроскопии использовалась не только в растворе, но и в твердотельном ЯМР. В процессе, называемом динамической ядерной поляризацией, поляризация неспаренных электронов (от спиновых меток, растворенных при высоких концентрациях мМ) передается протонам интересующей биомолекулы. Это повышает чувствительность эксперимента по ЯМР-спектроскопии на два-три порядка [106].

Влияние различных сторонних молекул или спиновых групп на свойства соединений при изучении биологических проблем является актуальным вопросом и по сей день, так как любое внешнее включение в биологическую систему может оказывать сильное влияние. К сожалению, невозможно получить достоверный ответ на вопрос о силе такого влияния, так как каждый случай требует индивидуального рассмотрения. Однако были реализованы различные стратегии, которые позволяют продемонстрировать значимость результатов, полученных при исследовании спиновых меток для невозмущенных систем, и в некоторых случаях степень влияния удалось оценить. Например, использование алкилированного гемоглобина показало, что он все равно обладает

кооперативным связыванием кислорода, что указывает на важные структурные характеристики меченого белка, сходные с немеченым белком. Также было обнаружено, что реакция меченого белка на некоторые органические фосфаты очень похожа на реакцию немеченого белка [107]. Аналогично, связывание трифосфата спин-метки с гемоглобином близко имитирует природный кофактор, участвующий в переносе кислорода [108]. Другой пример связан с включением спин-меченых жирных кислот в фосфолипиды митохондрий нейроспоры, что подтверждает совместимость спин-меток с биологическими структурами [109]. Наконец, было установлено, что аналог аденозинтрифосфата (АТФ) со спин-меткой связывается с дезоксирибонуклеиновой кислотой-полимеразой (ДНК-полимераза) с таким же сродством, как и сам АТФ. Все эти и другие примеры ярко демонстрируют, что спиновые метки являются контролируемыми структурными возмущениями во многих выбранных биохимических сценариях [109].

1.2.3.2 Молекулярные термометры

В спектроскопии ЯМР существует большое разнообразие меток. Одним из классов соединений являются молекулярные термометры – вещества, которые используют для измерения температуры на небольшом участке. Данные метки, содержащие атомы с неспаренными электронами, взаимодействуют с ядрами других соединений, что приводит к изменению параметров и позволяет по спектру ЯМР определить температуру в неизвестной микроскопической области. Молекулярные термометры имеют широкий спектр применений: от исследования наноструктур и жидких кристаллов до биологических систем и промышленности. Они позволяют измерять температуру с высокой точностью и разрешением, а также способны работать в условиях как высоких, так и низких температур.

Одним из достоинств молекулярных термометров является их неразрушающий характер. Они не повреждают исследуемый объект и не требуют прямого контакта с ним. Это делает их особенно полезными для наблюдений в сложных и недоступных средах.

Одним из первых и самых распространенных молекулярных термометров является метиламмоний хлорид свинца (MAPbCl_3). Этот материал достаточно давно зарекомендовал себя, так как обладает существенными преимуществами, такими как высокая чувствительность к температуре и линейная зависимость химического сдвига от температуры в широком диапазоне. Именно это делает MAPbCl_3 одним из идеальных стандартов для калибровки температуры. Например, на основе данного соединения был предложен метод определения химического сдвига ядра свинца на основе частот ядер водорода и углерода метиламмония, которые используются в качестве внутренней эталонной точки. Применяя этот метод, можно предотвратить ошибки, возникающие из-за использования химических сдвигов образцов, которые подвержены влиянию температуры, и получить более стабильный и точный абсолютный термометр [110].

Дальнейшее изучение молекулярных термометров позволило выделить несколько существенных достоинств данного метода:

- 1) Высокая чувствительность к изменению температуры, что позволяет обеспечить более точные измерения.
- 2) Стабильность соединений, что позволяет использовать молекулярные термометры в сильно изменяющихся условиях, таких как большой диапазон изменения температуры, кислотности среды и т.д.
- 3) Низкая токсичность для биологических систем, позволяющая проводить эксперименты на живых организмах.
- 4) Некоторые молекулярные термометры позволяют исследовать помимо изменения температуры сразу нескольких параметров системы, таких как концентрация ионов, pH среды и т.д.
- 5) Достаточное удобство в использовании современных термометров, не требующее сложной подготовки.

Следующим был открыт более функциональный зонд 1,4,7,10-тетраазациклододекан-1,4,7,10-тетраakis (метиленфосфонат) тулия

TmDOTP⁵⁻, который является парамагнитным водорастворимым комплексом, используемым, в частности, в качестве термометра для биологических систем (см. рисунок 7).

Из-за своей низкой токсичности TmDOT⁵⁻ был применен в клиническом магнитном резонансе для измерения температуры тканевых и опухолевых клеток во время операции [112]. Благодаря минимальному нарушению свойств биологических образцов данный молекулярный термометр можно включать в образцы для мониторинга температуры в реальном времени на протяжении всего эксперимента. Это может иметь решающее значение для измерений, чувствительных к изменениям температуры, таких как релаксационные эксперименты.

Его сигналы ¹H, ¹³C и ³¹P имеют сильную температурную зависимость в спектрах ЯМР [113]. По сравнению с более ранними соединениями, например, рассмотренными выше солями ²⁰⁷Pb свинца, а также KBr или ¹¹⁹SnSm₂Sn₂O₇ [114], данное соединение имеет выдающееся термическое разрешение по химическим сдвигам, отличается низкой токсичностью и практически незначительными

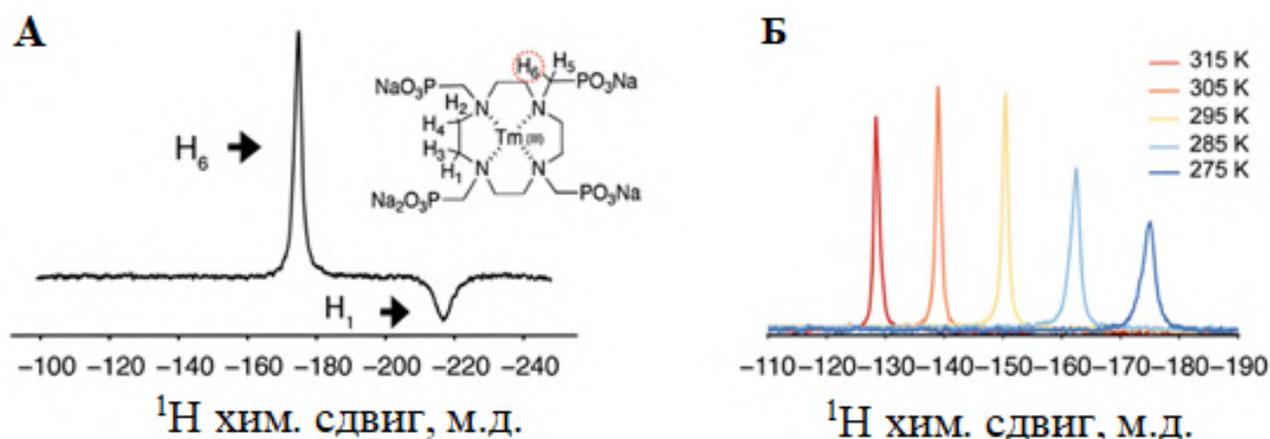


Рисунок 7 – Спектры ¹H ЯМР 25мМ раствора TmDOTP [111]: А – Молекулярная структура TmDOTP с выделенным H₆ и часть спектра; Б – наложение сигналов протона H₆ в TmDOTP, полученных при различных температурах. Все спектры были получены на частоте 900 МГц с частотой MAS 5 кГц. Химический сдвиг отнесен к тетраметилсилану (ТМС) при 0 м.д.

нарушениями свойств образцов. Помимо этого, протонный спектр TmDOTP⁵⁻ более удобен для изучения, так как после растворения вещества в интересующем образце не требуется изменение выборки или настройка зонда [112]. Обнаружение протонов может осуществляться без изменения конфигурации зонда, что позволяет измерять температуру в режиме реального времени во время эксперимента.

Этот молекулярный термометр поддерживает использование твердотельной ЯМР для исследований [112]. Благодаря линейной зависимости от температуры и высокому разрешению TmDOTP⁵⁻, он является идеальным внутренним термометром для твердотельных ЯМР экспериментов в применении к биологическим системам. Он позволяет точно определить температуру в биологическом образце в режиме реального времени благодаря отчетливому химическому сдвигу протона и короткому времени релаксации T_1 .

Следующим интересным достижением в области создания молекулярных термометров можно считать использование металл-органических каркасных структур. Для изучения работы комплекса гадолиния с цеолитоподобным металлоорганическим каркасом (Gd-ZMOF) в качестве магнитно-резонансного (МР) термометра, были проведены исследования *in vivo* на самках мышей с опухолями $4T_1$ с контролем в магнитном поле напряженностью 7 Т (см. рисунок 8). Было отмечено, что у мышей наблюдалось значительное усиление сигнала в высокотемпературной области опухоли, при этом наиболее отчетливо визуализировались сигналы в областях, имеющих температуру около 50°C. Также было количественно проанализировано зависимое от температуры изменение времени релаксации T_1 , которое показало, что Gd-ZMOF имел в 4 раза более высокую термическую чувствительность, чем его аналог – комплекс гадолиния с додекантетрауксусной кислотой (Gd-DOTA). Отличительной особенностью является высокая температурная чувствительность при низких концентрациях, что особенно важно для работы с живыми системами при термотерапии.

Данные результаты представляют собой новый подход к использованию

металл-органических каркасных структур в качестве молекулярных термометров в МР-термометрии [115].

Молекулярные термометры, как уже упоминалось выше, нашли свое применение также в твердотельной спектроскопии ЯМР. Необходимость в использовании данного метода была вызвана тем, что для изучения различных кинетических и термодинамических свойств твердых веществ используется спектроскопия ЯМР при переменной температуре [116]. В данных исследованиях необходимо знать точное значение температуры, которое в стандартных условиях получить очень сложно. Это связано с аппаратными ограничениями, при которых фактическое значение нагрева или охлаждения не всегда совпадает

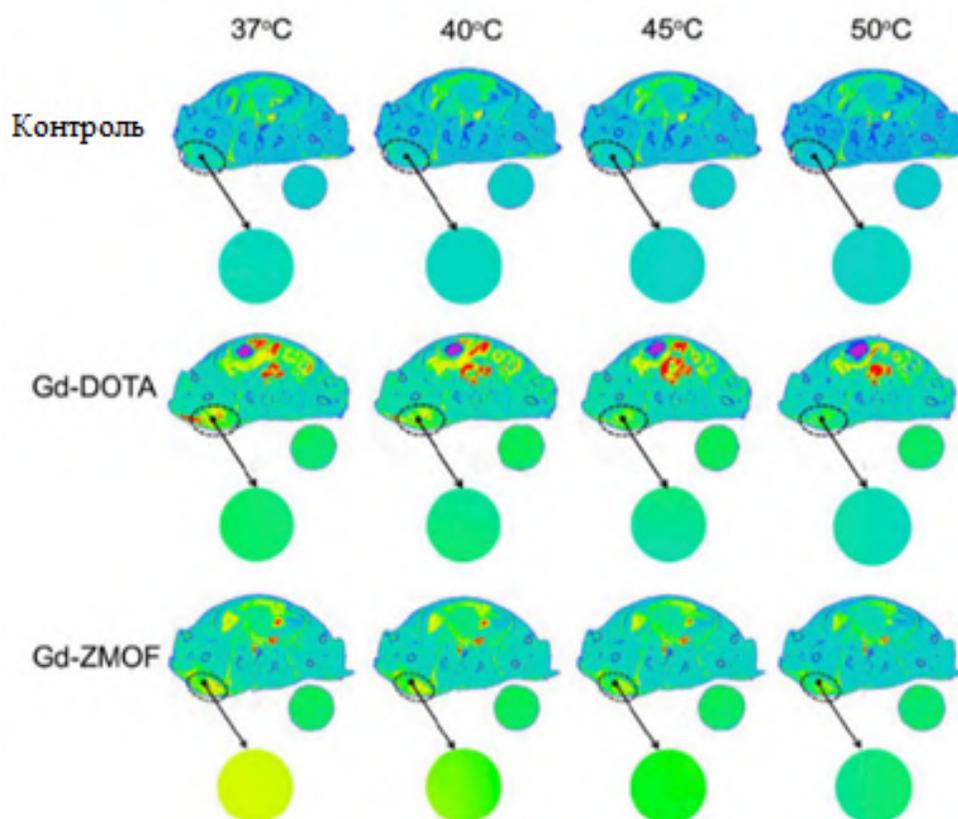


Рисунок 8 – МРТ изображение мышей, имеющих опухоль 4T1, без и с инъекцией Gd-DOTA и Gd-ZMOF. Оптическое волокно было помещено в центр черного круга. В качестве эталона МРТ использовалась вода. Измерения *in vivo* проводились при напряженности магнитного поля 7 Т [115]

с установленным значением на приборе. Так, например, датчик температуры в твердотельном ЯМР должен быть расположен на некотором расстоянии от оборудования, обеспечивающего вращение образца. С аналогичными проблемами, связанными с локальными перепадами температур около или внутри головки зонда для криогенного охлаждения [117], сталкиваются как специалисты по спектроскопии растворов [118], так и специалисты по визуализации [119].

Радиочастотное облучение также может привести к нагреву, особенно при исследовании твердых биологических образцов [120]. Однако в твердотельном ЯМР более актуальным вопросом является нагрев, возникающий из-за газа в приводе и подшипнике, обычно вводимых при температуре окружающей среды во время экспериментов с вращением образца под магическим углом. Данный эффект не всегда является однородным [121], поэтому ему уделяется все больше внимания из-за развития технологий твердотельной ЯМР-спектроскопии, направленных на увеличение частоты вращения под магическим углом [122]. Кроме того, аппаратные ограничения часто препятствуют равномерному распределению газового потока по объему образца, что потенциально может привести к дополнительным температурным градиентам.

Определение переменной температуры является трудозатратным процессом. Обычно, чтобы избежать дополнительных трудностей, используются сигналы веществ, называемых эталонными, химические сдвиги которых будут иметь предсказуемую зависимость от температуры. Также используемые вещества должны обладать высокой чувствительностью изменения химического сдвига от температуры, иметь достаточно узкую ширину линии в спектре и большой диапазон температур. Опираясь именно на эти критерии, стандартным зондом для твердотельного ЯМР был выбран $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, температурная зависимость химического сдвига которого однородна, а диапазон температур для измерений составляет от -130°C до $+150^\circ\text{C}$ [123]. Было продемонстрировано, что нитрат свинца можно использовать в зондах для измерения изменений температуры образца, температурных градиентов, эффектов нагрева и динамики

скачков температуры. Кроме того, поскольку резонансная частота ядра ^{207}Pb чувствительна к изменениям в его локальном окружении, в структурных исследованиях часто проводится ЯМР-анализ ^{207}Pb [124].

Несомненно, молекулярные термометры для ЯМР являются мощным инструментом контроля температуры в микроскопических областях, играющим важную роль как в научных, так и в медицинских исследованиях. Однако молекулярные термометры также имеют некоторые ограничения. Например, они чувствительны к внешним воздействиям, таким как давление и окружающее электромагнитное поле. Кроме того, для проведения измерений требуются сильные магнитные поля и сложная техника, что может создавать сложности и требовать специальной подготовки.

1.2.3.3 Метод PARACEST

Еще одним методом в МРТ, используемым для визуализации биологических процессов в организме, является парамагнитный перенос насыщения через химический обмен (PARACEST) (см. рисунок 9). Открытие агентов PARACEST, т.е. веществ, взаимодействующих с протонами в воде, было сделано в результате исследований, направленных на оптимизацию свойств комплексов гадолиния (III) в качестве контрастных агентов для МРТ. В ходе исследований было обнаружено, что обмен водородом и молекулами воды в лантаноидных (III) производных DOTA [125] может варьироваться при помощи избирательного выбора боковых цепей и ионных радиусов Ln^{3+} . Существуют некоторые факторы, влияющие на обмен в комплексах лантаноидов (III). Например, размер катиона лигандов, структура лигандов и его боковые цепи, а также факторы окружающей среды, такие как изменение растворителя или противоиона. Суть механизма PARACEST заключается в том, что парамагнитный агент связывает воду в своей внутренней сфере координации, и эта связанная вода обменивается с водой в окружающей среде. При насыщении связанной воды радиочастотным импульсом, насыщение переносится на окружающую воду, что приводит к уменьшению интенсивности сигнала воды [126]. Это позволяет

создавать изображения с высоким контрастом, особенно в тех случаях, когда другие методы изображения неэффективны.

PARACEST агенты могут быть специально разработаны с учетом конкретных биологических молекул или процессов, что делает этот метод эффективным инструментом для исследования. Так, например, молекулярный контрастный агент на основе липид-инкапсулированных наночастиц используется для обнаружения фибрина, который является важным компонентом тромбов [127]. Данный агент использует парамагнитный хелат, специально разработанный для обнаружения обменных протонов или связанной воды, который позволяет «включать» и «выключать» контраст при помощи изменения параметров

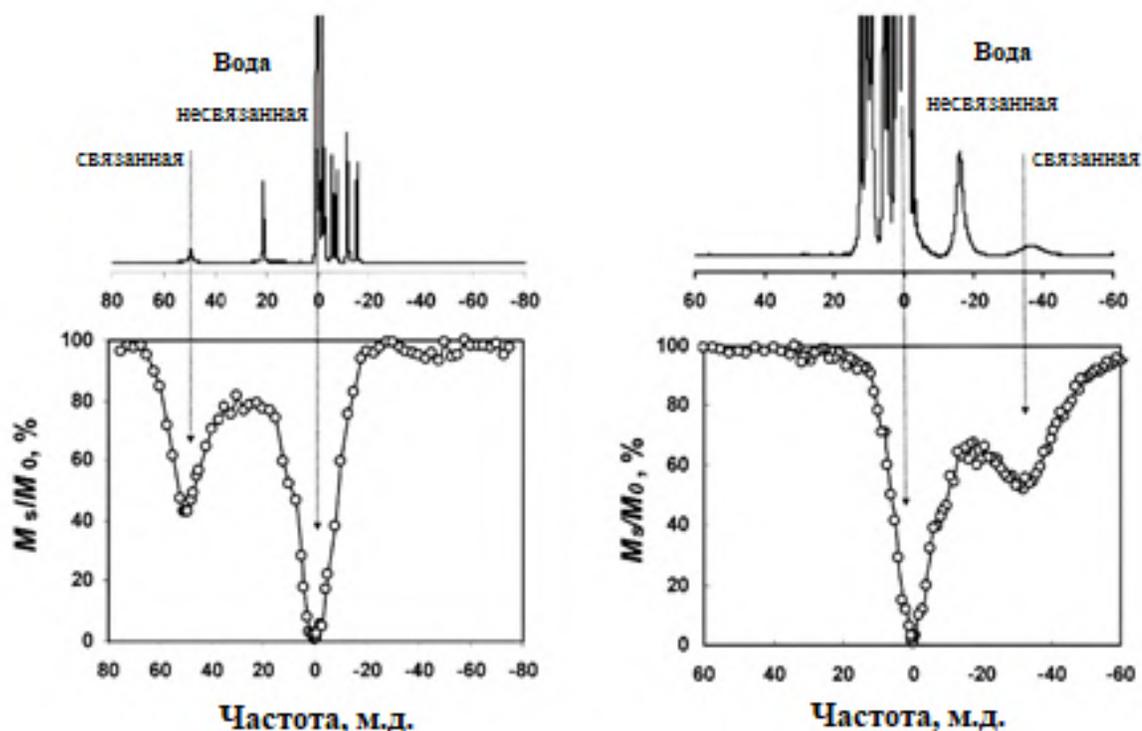


Рисунок 9 – Спектры EuDOTA-4AmCE (слева) и NdDOTA-4AmCE (справа) при 4.7 Т, полученные с помощью импульса предварительного насыщения длительностью 1 с [128]. Спектры ^1H высокого разрешения (500 МГц) комплексов демонстрируют резонансы связанной воды при +50 м.д. (Eu^{3+}) и -32 м.д. (Nd^{3+})

импульсов. Использование PARACEST агента позволило обнаружить фибриновые отложения с высоким контрастом и сигнальным шумом, что свидетельствует о потенциале этих агентов для молекулярной диагностики тромбов и других биомедицинских приложений [129].

Помимо этого, PARACEST агенты предоставляют и другие возможности для применения в медицинской диагностике:

1) Использование для обнаружения и количественной оценки концентрации метаболитов в биологических смесях. Например, для обнаружения и количественной оценки концентрации молочной кислоты в смеси, содержащей как комплексы Ln^{3+} , так и Ln^{3+} -молочную кислоту [130].

2) Использование для измерения pH в биологических системах. Это открывает возможности для мониторинга изменений pH в тканях и органах, что может быть полезно для диагностики различных состояний и заболеваний [131].

3) Использование для создания МР-изображений тканей и органов. Например, они могут быть настроены для обнаружения специфических биологических процессов, таких как обмен между молекулами воды и PARACEST агентами [132].

4) Использование для отслеживания ответа на лечение, так как они могут предоставлять информацию о биохимических процессах в тканях и органах [129].

Стоит отметить, что PARACEST агенты имеют несколько преимуществ перед другими методами на основе МРТ (см. рисунок 10). Во-первых, они позволяют измерять температуру с высоким пространственным разрешением, так как сигнал МРТ, который используется для измерения температуры, получается от воды в объеме, а не от ядра на самом агенте [133]. Во-вторых, PARACEST агенты обладают высокой чувствительностью к изменениям температуры, что позволяет измерять даже небольшие флуктуации. В-третьих, они могут быть специально разработаны для определенных приложений, что позволяет улучшить их чувствительность и специфичность для конкретных задач [134]. В-четвертых, появляется возможность обнаружения и визуализации определенных процессов,

таких как изменение рН, присутствие определенных ионов или протеинов, а также исследование лигандов или метаболитов. Это позволяет исследователям изучать биологические процессы в реальном времени и получать информацию о физиологии и патологии организма [135].

Таким образом, PARACEST агенты представляют собой перспективный инструмент для создания контрастных агентов в области медицинской диагностики, открывая новые возможности для изучения биологических процессов и заболеваний. Однако, несмотря на многообещающий потенциал, PARACEST агенты все еще находятся в процессе разработки и исследования. Использование PARACEST агентов также имеет свои ограничения и проблемы, такие как необходимость знания концентрации агента и возможные ограничения по мощности радиочастотного излучения.

1.2.3.4 Метод PARASHIFT

Одним из методов исследования структуры и свойств материалов, который использует различные парамагнитные комплексы для изменения химического сдвига изучаемого вещества, является метод парамагнитных сдвигов (PARASHIFT). Известно, что химический сдвиг протонных диамагнитных ЯМР-спектров находится в диапазоне 0-12 м.д. Это является проблемой для изучения биологических систем, так как наиболее интенсивные сигналы, такие как вода и жиры, находятся именно в этом диапазоне - 4.7 и 1.3 м.д. соответственно, перекрывая все наблюдаемые сигналы. Если необходимый

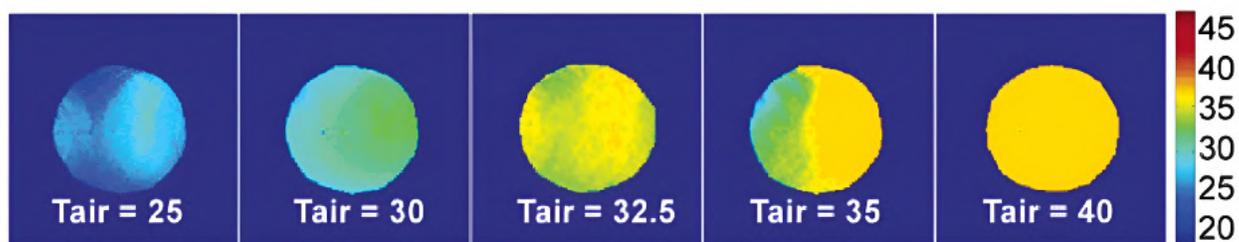


Рисунок 10 – Температурные карты образца (в °С), содержащего 1 мл 10 мМ Eu(II) в воде при рН 7.0 [133]. Температура воздуха указана на каждой панели. Температуры, полученные при визуализации, показаны цветной полосой

сигнал ^1H зонда будет смещен в сторону более сильного или более слабого поля, то можно избежать перекрытия сигналов с вышеупомянутыми веществами. Такой метод селективной визуализации имеет все преимущества магнитного резонанса ^1H . Если поместить регистрируемый резонанс вблизи парамагнитного центра лантанида (III), то его химический сдвиг в теории может быть изменен на величину до 500 м.д (см. рисунок 11).

Стоит выделить фундаментальное отличие данного подхода от вышеупомянутого PARACEST, являющегося непрямым методом обнаружения, так как он подразумевает наблюдение за взаимодействием между комплексом и внешним растворителем, которым является вода, содержащаяся в тканях. Тем временем PARASHIFT позволяет наблюдать за чистым сигналом комплекса, используя парамагнитный сдвиг и изменение времени релаксации вещества [136].

Самым распространенным агентом в данном методе, разрабатываемом уже на протяжении десятилетий [137], являются парамагнитные комплексы ионов трехвалентных лантанидов Ln(III) , демонстрирующие небольшое уширение

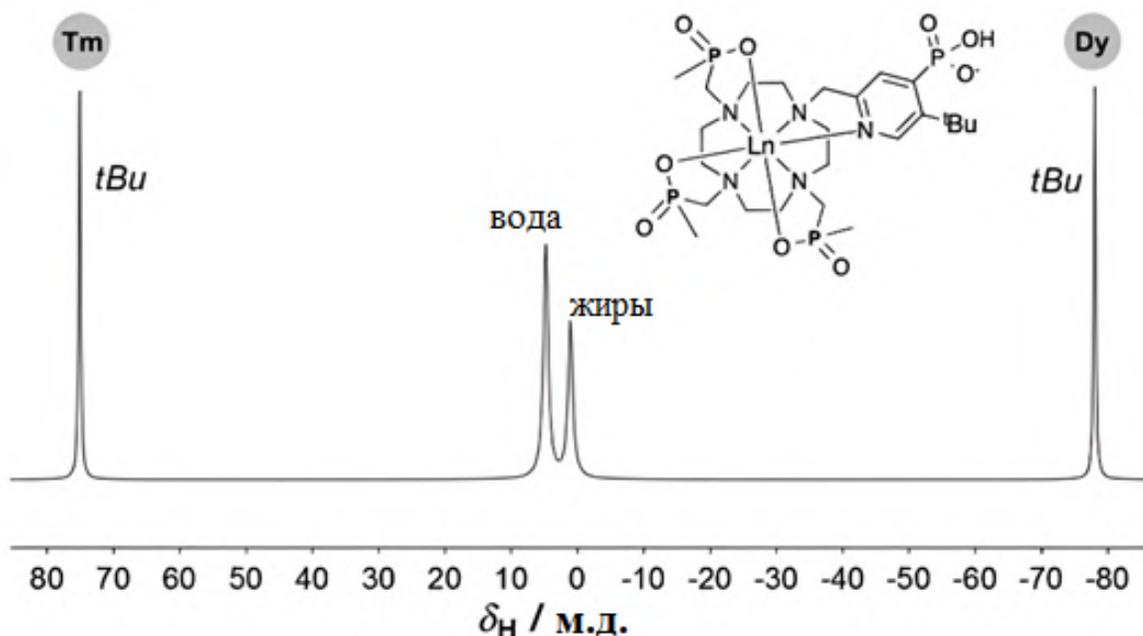


Рисунок 11 – Идеализированная схема, показывающая большое разделение сдвигов в двух комплементарных комплексах PARASHIFT [136]

линии. Чтобы избежать наложение с фоновыми сигналами биологических тканей на практике достаточно обеспечить сдвиг сигналов парамагнитных агентов на величины, порядка 17 м.д. и больше в область сильного поля или 22 м.д. и больше в сторону слабого поля в магнитном поле 7 Т [138]. Существуют различные PARASHIFT агенты на основе Ln(III)-комплексов, используемые для регистрации температуры и содержащие, как правило, атомы Tm(III), Tb(III), Dy(III) [139]. Так, например, комплексы на основе тулия и диспрозия, которые связаны с органическими лигандами, содержащими фосфонатную группу, обладают быстрой релаксацией, что позволяет увеличить интенсивность сигнала в 15-25 раз по сравнению с диамагнитными образцами [140]. Помимо этого, фосфонатная группа находится рядом с трет-бутиловым сигналом, что позволяет иметь дополнительную информацию о pH. Это позволяет одновременно картографировать распределение воды, температуру тканей и уровень pH с использованием двух PARASHIFT комплексов.

Стоит отметить, что другие ядра в сочетании с ионами Ln(III), обладающими парамагнитными свойствами, также использовались в термометрии. Например, сигналы ЯМР ^{31}P сильно изменяются при наличии ионов парамагнитных металлов в непосредственной близости. Улучшение чувствительности термометрии достигается за счет размещения гетероядер на расстоянии 5-7 Å от парамагнитного иона металла [113].

Помимо лантаноидов использовались и комплексы, содержащие Co(II) и Fe(II) с N-метилированным цикленом, которые показали большую температурную зависимость химических сдвигов в протонном спектре, что делает их перспективными для регистрации температуры [141]. Также добавление метильных групп к макроциклическим соединениям циклена открывает новые возможности для размещения дополнительных ядер, таких как ^{19}F , что может быть полезно для изображений методом ЯМР [142]. Еще одним интересным исследованием является создание зондов на основе комплексов кобальта (II), которые обладают большой магнитной анизотропией и могут изменять свой

химический сдвиг при окислении от Co(II) до Co(III). Данные зонды обладают большой чувствительностью и точностью в обнаружении H_2O_2 и пероксидазной активности, что делает их эффективными для медицинской диагностики [143].

Что касается применения непосредственно в биологических целях, то было продемонстрировано, что комплексы на основе диспрозия можно обнаружить у мышей в течение нескольких минут после введения инъекции через хвост дозы порядка 0,1 ммоль/кг [138]. Это делает PARASHIFT полезным методом для исследования биологических систем в живых организмах.

Таким образом, можно выделить несколько преимуществ данного метода: высокая чувствительность при регистрации температуры, а также высокая точность ее измерения; малая инвазивность и возможность комбинирования с другими методами регистрации температуры, что позволяет получать более точные и надежные результаты [144].

PARASHIFT является мощным инструментом для исследования систем при помощи парамагнитных комплексов. Он позволяет получать дополнительную информацию о структуре и свойствах материалов, что может быть актуально в различных научных и медицинских областях.

1.2.3.5 Другие метки

Существует еще множество различных веществ и меток, которые нашли свое применение в различных сферах: от химии и медицины до сельского хозяйства. Некоторые из них являются более универсальными, например, описанные выше молекулярные термометры, чувствительные к изменениям кислотности среды. Еще одним интересным направлением является исследование меток, направленных на идентификацию определенных химических веществ. Так, например, большой интерес представляет исследование гуминовых веществ, так как эти соединения имеют сложный молекулярный состав, но при этом играют важную роль в восстановлении плодородия почвы для выращивания различных сельскохозяйственных культур. Однако с аналитическим определением связана некоторая сложность, так как два наиболее чувствительных метода с высоким

разрешением, использование масс-анализатора ионно-циклотронного резонанса с Фурье-преобразованием [145] и стандартная ЯМР-спектроскопии [146], имеют существенные недостатки. Масс-спектроскопия рассчитана на определение только молекулярной формулы вещества, тогда как одномерная и двумерная спектроскопия ЯМР не пригодна для определения структуры отдельных веществ, входящих в состав смеси.

Данные проблемы можно решить при помощи использования многомерной ЯМР-спектроскопии [147], но возникает задача сложного разделения хроматографически неразделимых смесей, и поэтому требуется некоторая форма «спектроскопического разделения» [148]. В связи с этим возникла идея разработки нового метода ЯМР-спектроскопии с изотопным фильтром [149], которая представляет собой комбинацию изотопного мечения и ЯМР-спектроскопии. Основное отличие данного подхода к созданию меток относительно более старого подхода, который подразумевал нахождение непосредственно сигнала зонда [150], заключается в использовании метки для прямого определения идентичности меченых молекул. Используя различные вещества, например $^{13}\text{CH}_3\text{I}$ для проведения реакции метилирования, можно получить множество коррелированных химических сдвигов отдельных молекул.

Конечно, данная методология имеет большой потенциал не только при проведении реакции метилирования. Возможным альтернативным подходом может быть также использование как соединений, обогащенных изотопом ^{15}N , так и ядер с достаточно высокой чувствительностью, таких как ^{19}F и ^{31}P [151], которые являются многообещающими для идентификации различных функциональных групп.

Дальнейшая разработка этой методологии может создать основу для исследования структуры и функций гуминовых соединений, которые необходимы для понимания механизмов восстановления почвы в сельском хозяйстве [152]. Кроме того, ЯМР-спектроскопия с изотопной фильтрацией может также быть использована для анализа естественных органических веществ в целом, а также

сложных смесей, отличных от тех, которые обычно встречаются в окружающей среде. Это открывает новые возможности для детального анализа веществ и помогает в понимании их свойств и возможных приложений.

Следующим интересным направлением, о котором упоминалось выше, является создание различных рН-метров для работы с биологическими средами. Кислотность среды играет важную роль в большом количестве различных биологических процессов, начиная от простейшего метаболизма клеток и заканчивая серьезными отклонениями, такими как воспаления и образования раковых клеток. Эти факты делают создание высокочувствительных и низкотоксичных сенсоров одной из важнейших задач во многих биологических исследованиях. Однако большинство полученных соединений все еще являются достаточно токсичными или неспецифичными к необходимым белкам. Создание новых видов рН-меток, которые можно будет использовать для изучения кислотности *in vivo* является важной задачей, решение которой приводит к созданию различных новых методов исследования и идентификации.

Одним из ярких примеров создания такого вещества был лантанидхелатный зонд ЯМР CLaNP-7, который обладает способностью прикрепляться к поверхности белков с помощью двух дисульфидных мостиков (см. рисунок 12). Это позволяет зонду стать жестким относительно белковой основы и значительно расширяет его диапазон применения. Одним из важных достоинств CLaNP-7 является его желтый цвет, который представляется удобным индикатором при подготовке образцов. Кроме того, его действие сопоставимо с эффектами предыдущего зонда CLaNP-5 [153]. Однако CLaNP-7 имеет заряд на две единицы ниже (+1), чем у CLaNP-5 (+3), что может снижать его эффективность. Это означает, что изменение поверхностного потенциала после прикрепления CLaNP-7 может быть меньше, чем в случае CLaNP-5.

Помимо этого, когда CLaNP-5 связывается с поверхностью белка, дополнительный заряд меняет электростатический потенциал, что может влиять на молекулярные взаимодействия с лигандами и белками. Комплексы CLaNP-7

обладают другой магнитной восприимчивостью по сравнению с комплексами CLaNP-5, при этом их естественный цвет позволяет удобно обнаруживать меченный белок. Также взаимодействие CLaNP-7 со смежным гистидиновым остатком вызывает изменение тензора магнитной восприимчивости и напрямую зависит от pH ($pK_a \approx 7$), что позволяет использовать его в качестве метки для определения кислотности среды [154].

Еще одним шагом получения pH-меток для изучения кислотности в организме *in vivo* является работа по синтезу серии α -аминофосфонатов. Данные вещества представляют интерес для биомедицинских исследований, так как отличаются необходимой высокой чувствительностью и низкой токсичностью. Анализ основан на получении и изучении ^{31}P ЯМР-спектров при изменении кислотности среды различных внеклеточных системах, известных как среда Кребса-Хенселейта, и определения pK_a [155].

Важным условием для использования экзогенного соединения в качестве pH-зонда при использовании для ^{31}P ЯМР-спектроскопии в биологической системе является наличие относительно низкого времени спин-решеточной релаксации. Это позволяет получать максимальное количество спектров в течение ожидаемых биологических изменений, таких как показатели pH и

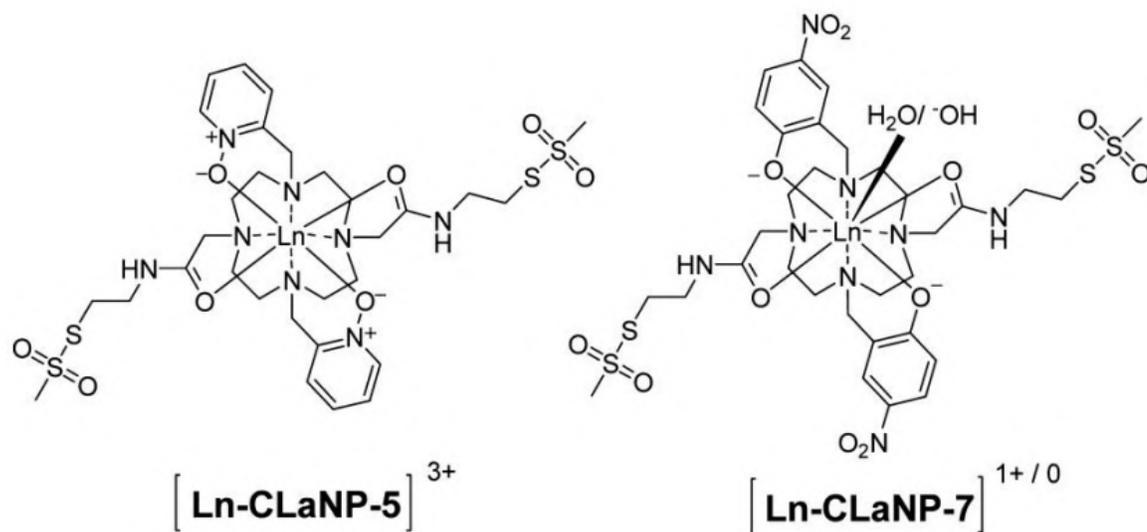


Рисунок 12 – Структура CLaNP-5 и CLaNP-7 [154]

концентрации фосфорилированных метаболитов, при приемлемых условиях насыщения. Обычно, в случае изолированных перфузируемых органов, время накопления для каждого блока спектра ЯМР ^{31}P не должно превышать 3-5 минут. Известно также, что при различных экспериментальных условиях [156] значения времени релаксации фосфорилированных метаболитов различаются и значительно сокращаются во внутриклеточной среде.

Наиболее современным подходом к созданию высокоспецифичных зондов является их поляризация, достигнуть которую можно разными способами. Одним из самых распространенных способов считается использование динамической поляризации ядер (ДПЯ), которая приводит к передаче поляризации от поляризующего агента (обычно низкотемпературного катализатора) к исследуемым ядерным спинам. Наиболее интересным применением данной технологии можно считать метаболическую визуализацию $[1-^{13}\text{C}]$ пирувата, $[1-^{13}\text{C}]$ лактата и $[1-^{13}\text{C}]$ аланин, которую проводили практически в режиме реального времени на различных животных с использованием визуализации химического сдвига ^{13}C (лактат и аланин быстро образуются из введенного гиперполяризованного пирувата в ходе стадий, катализируемых одним ферментом) [157] (см. рисунок 13).

Долгое время именно ЯМР-спектроскопия была единственным методом, позволяющим неинвазивно изучать метаболические превращения пирувата, однако из-за низкой чувствительности метода можно было получить информацию только в стационарных условиях. Конечно, интерес в медицинской сфере представляет только информация о распределении, локализации и скорости метаболизма вещества в течение первой минуты после инъекции, которую получить не представлялось возможным. Использование метода гиперполяризации позволило поляризовать $^{13}\text{C}_1$ на 10–15% в растворе пирувата с концентрацией до 0.3 М. Внутривенное введение раствора крысам и свиньям позволяет визуализировать распределение пирувата и картировать его основные метаболиты лактат и аланин в течение 10 с. Таким образом решилась проблема

молекулярной визуализации в реальном времени с помощью МРТ.

Концентрации эндогенного пирувата в плазме составляют от 0.1 до 0.2 мМ, и поэтому в настоящее время их сложно исследовать с помощью традиционных методов протонной ЯМР-спектроскопии. Еще одной проблемой для изучения метаболизма пирувата и его скорости в клинически интересных временных рамках является высокий фоновый шум при регистрации протонного спектра. Гиперполяризованный пируват решает эту проблему, в таком случае появляется возможность проводить мониторинг метаболических превращений пирувата *in vivo*. В данном методе метка обогащается $^{13}\text{C}_1$ (0.79 ммоль/кг), и спектры ЯМР ^{13}C регистрируются с момента инъекции в течение 50 с. После введения пируват-метки в нижний отдел брюшной полости крысы можно проследить динамику продукции его основных продуктов метаболизма лактата и аланина, а также скорость исчезновения сигнала ЯМР ^{13}C .

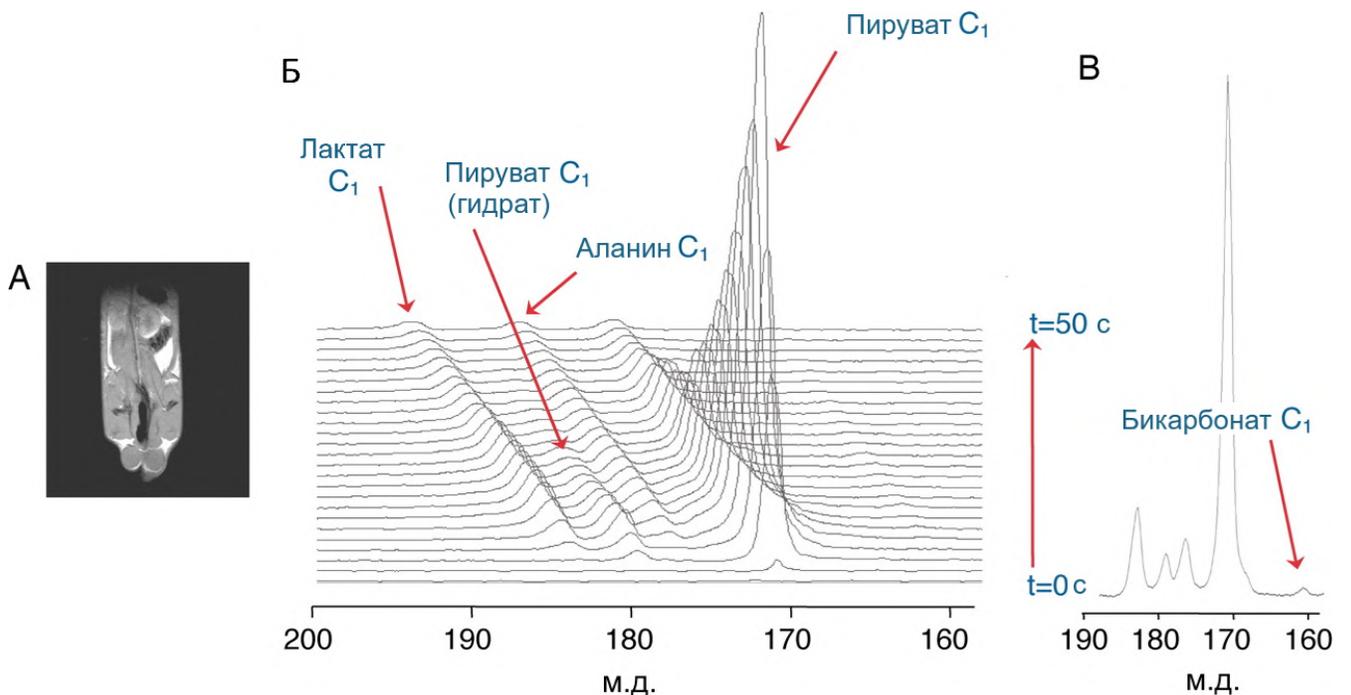


Рисунок 13 – Метаболическое образование лактата и аланина после введения $^{13}\text{C}_1$ -пирувата [157]: А – изображение МРТ; Б – спектры ^{13}C ЯМР, полученные с временным интервалом 3 с; В – фрагмент спектра

Использование динамической поляризации ядер предлагает различные новые методы для визуализации ядер, которые раньше считались непригодными для ЯМР спектроскопии из-за низкой чувствительности. Так одним из привлекательных решений является достижение поляризации на ядре ^{89}Y , которое не используется в качестве метки при стандартном проведении эксперимента ввиду его небольшого магнитного момента, низкой восприимчивости и длительного времени релаксации T_1 . [158]. Однако данное ядро является привлекательным в качестве потенциального зонда для визуализации и спектроскопии *in vivo*, так как оно имеет спиновое квантовое число $1/2$, а ширина его линии в спектре ЯМР составляет всего лишь 3-5 Гц. Другой изотоп иттрия, ^{90}Y (период полураспада 2.7 дня), является привлекательным радиоизотопом для терапии рака, поскольку он испускает электроны высокой энергии (в среднем 0.93 МэВ), которые обеспечивают относительно глубокое проникновение в ткани, необходимое для лечения более крупных опухолей. [159] Длительное время релаксации изотопа ^{89}Y также является важным фактором, обеспечивающим перспективу применения данного ядра в качестве зонда для МРТ. Кроме того, широкий диапазон химических сдвигов для ^{89}Y означает, что контрастные агенты, чувствительные к различным биологическим и химическим средам, могут служить в качестве датчиков важных биологических метаболизм.

1.3 Применение ПЯМР в исследовании магнитных свойств

1.3.1 Спиновые переключатели (спин-кроссоверы)

Ионы переходных металлов с электронными конфигурациями d_4 – d_7 могут находиться в состояниях, характеризующихся различными значениями полного спинового момента электрона (спиновыми состояниями). Различные спиновые состояния ионов переходных металлов в комплексах характеризуются, в первую очередь, различной электронной структурой, то есть распределением электронной плотности в молекуле. Как следствие, пространственная структура таких состояний также различна. При определенных внешних обстоятельствах

возможно явление спинового перехода - процесса изменения спинового состояния иона металла. Спиновый переход рассматривается как полезный эффект в различных областях практического применения (сенсоры [160, 161], агенты МРТ [162], «умные» материалы [163], устройства памяти [164]), поэтому привлекает внимание ученых в области химии, физики и инженерии.

Существует несколько методов исследования спинового состояния комплексов металлов, и все они основаны на экспериментальном измерении некой характеристики, различающейся для предполагаемых спиновых состояний. Так, самым употребительным методом является магнитометрия, измеряющая намагниченность образца — характеристику, напрямую связанную с эффективным магнитным моментом молекулы. Для многих комплексов металлов именно спиновый момент является основным вкладом в общий орбитальный момент, поэтому различить спиновые состояния при помощи метода магнитометрии является тривиальной задачей. Существует и ряд других методов, не являющихся предметом пристального рассмотрения данного обзора, поэтому ограничимся лишь их упоминанием: рентгеноструктурный анализ [165], оптическая спектроскопия [166, 167], ИК-спектроскопия [168], мёссбауэровская спектроскопия [169], спектроскопия электронного парамагнитного резонанса [170].

Спектроскопия ЯМР также используется для исследования спинового состояния в виде метода Эванса, который подобно магнитометрии способен измерять намагниченность образца (см. раздел 1.1.1). Другой ЯМР-подход состоит в прямом наблюдении и анализе сигналов исследуемого комплекса в спектрах ЯМР. Впервые такой подход был применен в 1965 г. [171]. В этой работе авторы исследовали тетрагональный комплекс никеля(II), для которого впервые предложили описывать наблюдаемые контактные сдвиги с учетом заселенности обоих спиновых состояний иона никеля(II): низкоспинового $S = 0$

и высокоспинового $S = 1$, т.е.

$$\delta_i = -A_i \frac{\gamma_e}{\gamma_H} \frac{g\beta S(S+1)}{kT \left(\exp\left(\frac{\Delta F}{kT}\right) + 3 \right)}, \quad (42)$$

где A_i – изотропная константа СТВ, ΔF - изменение свободной энергии между состояниями $S = 0$ и $S = 1$. Авторы предположили, что заселенности спиновых состояний подчиняются распределению Больцмана, а процесс изменения спинового состояния на молекулярном уровне является быстрым в шкале времени ЯМР, что приводит к средневзвешенному значению химического сдвига:

$$\delta = \delta_{BC}\gamma_{BC} + \delta_{HC}\gamma_{HC}. \quad (43)$$

Величина СТВ, как правило, экспериментально неизвестна, поэтому, несмотря на свою фундаментальность, уравнение (42)-(43) имеет слабую практическую полезность. Единственным способом теоретической оценки константы СТВ является квантовохимический расчет [62]. Такой подход позволяет смоделировать наблюдаемые химические сдвиги при помощи уравнения (42) [59, 172].

Впоследствии был предложен и ряд других подходов, основанных на экспериментальных данных. Один из них базируется на эмпирических корреляциях между спиновым состоянием и наблюдаемыми значениями химического сдвига в спектрах ЯМР для определенного класса соединений. Так, в работе [173] была выявлена корреляция между химическим сдвигом ^{15}N ЯМР свободного лиганда и спиновым состоянием соответствующего комплекса железа(II). Более того, ключевое значение химического сдвига возможно рассчитать достаточно точно при помощи квантовохимических расчетов DFT. Таким образом, данный подход проявляет работоспособность даже в отсутствие экспериментальных данных ЯМР. Поскольку химический сдвиг во многом зависит от распределения электронной плотности, следующим логическим

шагом было обнаружение зависимости спинового состояния от эффективного заряда ядра, образующего координационную связь с ионом металла [174, 175]. Также была найдена корреляции между спиновым состоянием и значением химического сдвига ядра самого комплекса [176]. Очевидно, что недостатком таких подходов является ограниченная работоспособность только внутри определенного класса соединений. Более общий подход предполагает анализ температурной зависимости наблюдаемого химического сдвига комплекса при анализе температурно-индуцируемого спинового перехода. Такой подход стал активно использоваться для исследования комплексов железа(II), начиная с 80х годов [177]. В его основе лежит гипотеза о линейной зависимости парамагнитного сдвига от обратной температуры, что следует из закона Кюри:

$$\delta(T) = \frac{C}{T}, \quad (44)$$

где C – константа Кюри.

При этом используется модель идеального раствора, в которой константа равновесия между спиновыми состояниями и их заселенности подчиняются распределению Больцмана [178]:

$$K = \frac{\gamma_{BC}}{\gamma_{HC}} = \exp\left(\frac{-\Delta H + T\Delta S}{RT}\right), \quad (45)$$

где ΔH , ΔS – энтальпия и энтропия спинового перехода.

Учитывая, что низкоспиновое состояние иона железа(II) диамагнитно, температурная зависимость наблюдаемого химического сдвига задается следующим уравнением [179]:

$$\delta(T) = \delta_{\text{диа}} + \left(\frac{C}{T}\right) \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{-\Delta H + T\Delta S}{RT}\right)}. \quad (46)$$

С применением данного подхода было исследовано спиновое равновесие

различных координационных комплексов железа(II) [177, 179–181], однако для некоторых комплексов данный подход оказался неработоспособным, что создало предпосылки для его модификации. Причиной неприменимости вышеописанного подхода является отклонение от линейной Кюри-зависимости (44), которая справедлива для изолированного электрона. В случае иона железа(II) высокоспиновое состояние характеризуется четырьмя неспаренными электронами, поэтому наличие анизотропных эффектов расщепления в нулевом поле или/и примешивание низколежащих возбужденных состояний может приводить к отклонению от линейной зависимости [182]. В настоящее время применяется два подхода для учета данных эффектов. Первый подход подразумевает ограниченность диапазона температур, в котором проводятся эксперименты ЯМР; обычно это не больше 100 К. В таком узком диапазоне отклонение от линейного характера зависимости зачастую не наблюдается. При этом для учета отклонения от линейности за пределами этого диапазона добавляется свободный член [183]:

$$\delta(T) = C_1 + \frac{C_2}{T}, \quad (47)$$

$$\delta(T) = \delta_{\text{диа}} + \frac{C_1 + \frac{C_2}{T}}{1 + \exp\left(\frac{\Delta H - T\Delta S}{RT}\right)}. \quad (48)$$

Такой подход продемонстрировал свою эффективность для широкого разнообразия комплексов железа(II) [183–185].

Второй, более общий подход подразумевает прямой учет возбужденного состояния [182]:

$$\delta = \frac{C}{T} \left(W_1 C_1^2 + W_2 C_2^2 e^{\frac{-\Delta E}{k_B T}} \right) / \left(W_1 + W_2 e^{\frac{-\Delta E}{k_B T}} \right), \quad (49)$$

где W_1, W_2 – веса основного и возбужденного состояния; C_1, C_2 – коэффициенты, учитывающие спиновую плотность основного и возбужденного состояний, ΔE – разница в энергии между основным и возбужденным состояниями. Более подробно данный подход описан в [182, 186, 187] вместе с примерами применения.

Первый подход, по сути, является сокращенной версией второго, в котором учитывается только первый член разложения экспоненты в степенной ряд. Помимо химического сдвига, как функции спинового состояния, существует и другая характеристика в спектре ЯМР, способная выполнять аналогичную роль, — время релаксации. С точки зрения спиновой динамики эксперимента ЯМР спиновое равновесие является одним из случаев химического равновесия между двумя формами: низкоспиновой и высокоспиновой, у каждой из которых положение сигнала наблюдаемого ядра характеризуется определенным значением химического сдвига. Уравнение, описывающее поведение намагниченности ядра для такого равновесия, задается системой обыкновенных дифференциальных уравнений Блоха-МакКоннела [188]. В зависимости от отношения разниц частот сигналов к эффективной константе равновесия в спектре ЯМР может наблюдаться либо два отдельных сигнала (медленный обмен), либо один сигнал, положение которого зависит от константы равновесия при заданных условиях (быстрый обмен). В случае быстрого обмена [189] ширина наблюдаемого сигнала выражается следующим уравнением:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2,[BC]}} \gamma_{BC} + \frac{1}{T_{2,[HC]}} \gamma_{HC} + (1 - \gamma_{BC}) \gamma_{BC} \frac{\Delta\omega^2}{k_{ex}}, \quad (50)$$

где $T_{2,[BC]}, T_{2,[HC]}$ – времена поперечной релаксации высокоспинового и низкоспинового состояний, γ_{BC} – доля высокоспинового состояния, $k_{ex} = k_{HC \rightarrow BC} + k_{BC \rightarrow HC}$ – частота обмена между спиновыми состояниями (Гц), $\Delta\omega$ – разница химических сдвигов для двух состояний (Гц).

Аппроксимация экспериментальных времен релаксации ядер в рамках модели (50) позволяет не только определить заселенности спиновых состояний, но

и изучить кинетику спинового равновесия. Примеры применения такого подхода описаны в [183–185].

Таким образом, в настоящее время разработаны подходы исследования спинового равновесия комплексов железа(II), а также его энергетических и кинетических параметров при помощи спектроскопии ЯМР. Случаи других переходных ионов практически не проработаны ввиду их большей редкости и сложности необходимой модели, которая должна учитывать большую магнитную анизотропию и парамагнитную природу низкоспинового состояния.

1.3.2 Мономолекулярные магниты

Мономолекулярные магниты (МММ) [190, 191] – это бистабильные соединения, проявляющие свойства макроскопических магнитов уже на уровне одной единственной молекулы. Основным свойством МММ является сохранение приобретенной в магнитном поле намагниченности после выключения поля, то есть единичная молекула ведет себя подобно постоянному магниту. Данные уникальные свойства МММ определяют перспективы их практического применения в создании устройств высокоплотного хранения информации на молекулярном уровне [192], молекулярной спинтроники [193], магнитооптики [194], а также в качестве кубитов квантовых компьютеров [195].

При наложении магнитного поля на МММ спиновое квантовое число M_S принимает наиболее энергетически выгодное значение ($-S$), что соответствует ориентации вектора намагниченности "по полю". После выключения поля индуцируемая таким образом намагниченность может сохраняться некоторое время ввиду наличия энергетического барьера U для процесса изменения ориентации вектора намагниченности.

Основным необходимым условием существования барьера U является отрицательное значение энергии расщепления в нулевом поле D (согласно формализму СГ), так как именно в этом случае прямой переход между состояниями $M_S = -S$ и $M_S = +S$ (или $M_J = -J$ и $M_J = +J$) формально

запрещен правилами отбора, и для релаксации намагниченности (перехода $M_S = -S \rightarrow M_S = +S$) необходимо преодолеть барьер U . Наибольшие барьеры перемагничивания демонстрируют комплексы лантанидов [190], поэтому именно этот класс соединений наиболее интересен с точки зрения МММ.

1.3.2.1 Комплексы лантаноидов

Электронная структура основного состояния свободного иона лантаноида представляет собой набор вырожденных $2J + 1$ уровней (где J - квантовое число полного углового момента электрона). Возникающие в координационных комплексах металлов эффекты кристаллического поля лигандов, как правило, значительно слабее, чем спин-орбитальное взаимодействие, поскольку атомные f -орбитали иона лантаноида слабо вовлечены в образование связывающих молекулярных орбиталей. Тем не менее, именно кристаллическое поле снимает вырождение $2J + 1$ уровней, и определяет, таким образом, магнитные свойства соединения. В настоящее время различные магнитные свойства комплексов лантаноидов широко востребованы в ключе разнообразных практических применений настоящего и будущего: МММ [190], парамагнитные зонды [196–199], сдвигающие и релаксационные агенты [200–202], *in vivo* сенсоры температуры и рН в МРТ [200, 203, 204], элементы квантовых компьютеров [193]. Таким образом, изучение параметров поля лигандов комплексов лантаноидов является важной задачей с точки зрения вышеперечисленных практических применений [205, 206].

Традиционным методом определения структуры электронных уровней комплексов лантаноидов является люминесцентная спектроскопия [207–209]. Тонкая структура полос в спектрах люминесценции возникает вследствие расщепления кристаллическим полем лигандов, и, соответственно, может использоваться для определения электронных уровней основного состояния. Однако во многих случаях сигнал в спектре люминесценции недостаточно разрешен для наблюдения тонкой структуры, что делает данный подход неприменимым для исследования МММ.

Впервые методы спектроскопии ЯМР и магнитометрии были использованы для определения параметров поля лигандов комплексов лантаноидов группой Н. Ишикавы в 2003 г. [210]. В этой работе исследовались фталоцианиновые анионные комплексы ионов лантаноидов LnPc_2^- (см. рисунок 14) – первые представители МММ на основе комплексов лантаноидов [211, 212]. Для описания наблюдаемых свойств авторы использовали гамильтониан, описывающий параметры поля лигандов через операторы Стивенса [213]:

$$\hat{H}_{LF} = \sum_{q=0}^2 B_2^q \hat{O}_2^q + \sum_{q=0}^4 B_4^q \hat{O}_4^q + \sum_{q=0}^6 B_6^q \hat{O}_6^q, \quad (51)$$

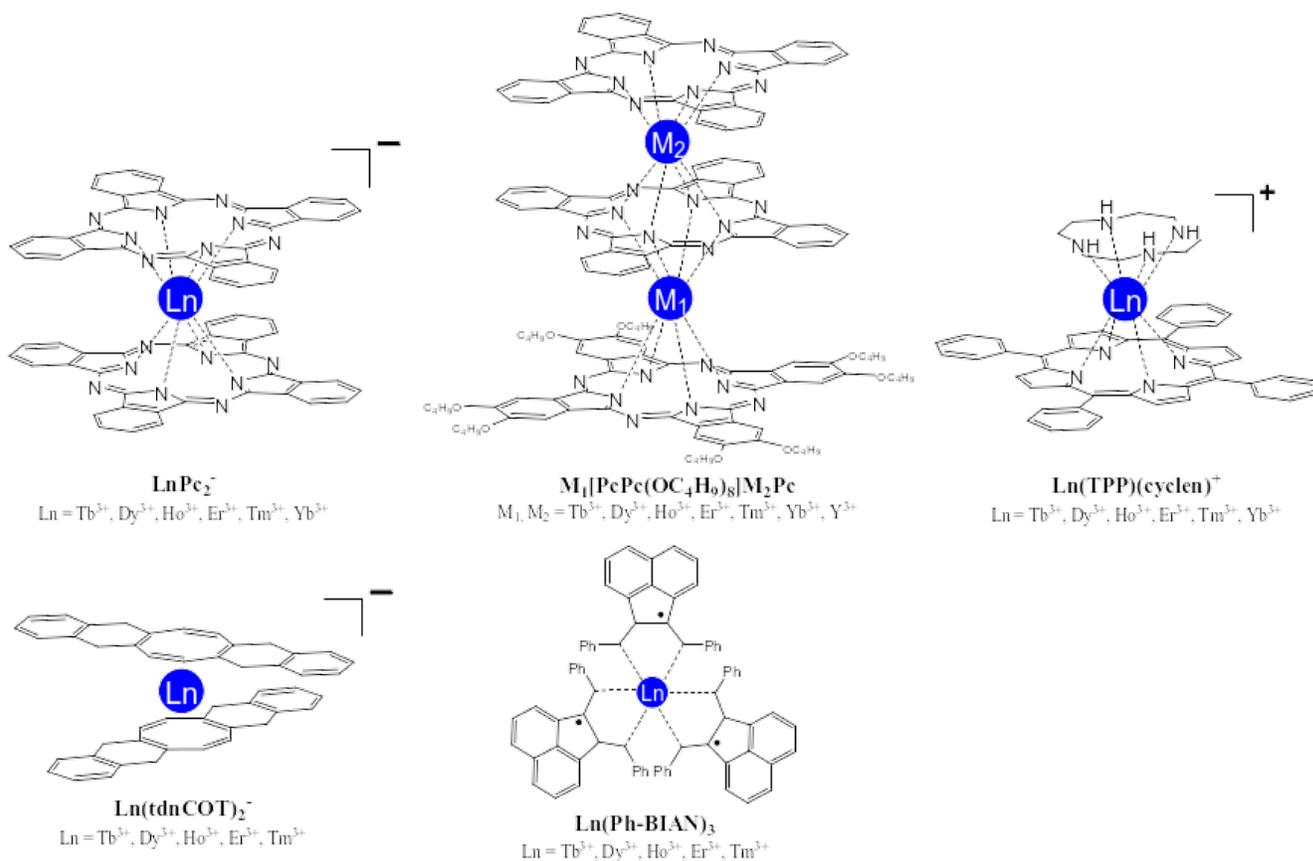


Рисунок 14 – Мономолекулярные магниты на основе фталоцианиновых комплексов ионов лантаноидов [210]

где $\widehat{O}_i^q, i = 2, 6$ – полиномиальные функции операторов полного момента $\widehat{J}_z, \widehat{J}_+, \widehat{J}_-$, табулированные в [214].

Для различной симметрии кристаллического поля лигандов набор параметров будет отличаться. Так, например, в случае комплексов LnPc_2^- , обладающих симметрией D_{4d} , гамильтониан значительно упрощается:

$$\widehat{H}_{LF}^{D_{4d}} = B_2^0 \widehat{O}_2^0 + B_4^0 \widehat{O}_2^0 + B_6^0 \widehat{O}_6^0. \quad (52)$$

Кроме того, авторами было сделано важное допущение, что все параметры поля линейно зависят от количества f -электронов (n) в ряду изоструктурных комплексов лантаноидов от f^8 (Tb^{3+}) до f^{13} (Yb^{3+}):

$$B_k^q(n) = a_k^q + b_k^q(n - n_0). \quad (53)$$

где n_0 - среднее значение числа f -электронов в ряду изучаемых ионов.

Справедливость этого допущения авторами работы строго не доказывается и обосновывается тем, что в ряду лантаноидов параметры поля должны изменяться регулярно в зависимости от количества f -электронов. Данное допущение, однако, имеет важное значение для точности определения параметров поля, так как сокращает количество неизвестных параметров с $3N$ (N - количество изучаемых изоструктурных комплексов) до 6, и позволяет решить проблему избыточной параметризации, показанную в [215, 216]. Необходимо отметить, что это допущение подвергается сомнению некоторыми авторами [217].

Суть подхода состоит в многомерной оптимизации параметров кристаллического поля, описывающих экспериментальные данные, полученные методами спектроскопии ЯМР и магнитометрии, наилучшим образом. Эти два метода являются родственными в рамках решения данной задачи, так как позволяют определить экспериментально некоторые компоненты тензора магнитной восприимчивости χ . В то время как порошковая магнитометрия измеряет изотропное значение этого тензора $\bar{\chi}$, в спектрах ЯМР содержится

информация об анизотропии этого тензора $\Delta\chi_{\text{акс}}$, $\Delta\chi_{\text{ром}}$ (см. (24) и (25)).

$$\chi = \frac{\chi_{xx} + \chi_{yy} + \chi_{zz}}{3}. \quad (54)$$

В общем случае химический сдвиг ядра парамагнитного соединения в спектрах ЯМР можно разделить на три вклада: диамагнитный, контактный и дипольный (19). Диамагнитный вклад возникает из-за экранирования ядер электронными облаками, то есть его можно рассматривать как классический химический сдвиг диамагнитного соединения. Остальные два вклада имеют парамагнитную природу, то есть возникают при взаимодействии магнитных моментов неспаренного электрона и ядра (СТВ). Контактный сдвиг появляется вследствие делокализации неспаренного электрона с парамагнитного иона металла на ядро через систему молекулярных орбиталей, и, таким образом, пропорционален спиновой плотности (электронной плотности неспаренного электрона) в месте расположения ядра (22). Следует заметить, что выражение (22) верно в случае ряда допущений; более подробно этот вопрос обсуждается в обзоре [218].

Псевдоконтактный (дипольный) сдвиг возникает вследствие диполь-дипольного взаимодействия магнитных моментов неспаренного электрона и ядра (28). Таким образом, зная величину дипольного сдвига и координаты ядер из структуры молекулы, несложно вычислить значения параметров анизотропии тензора χ ($\Delta\chi_{\text{акс}}$, $\Delta\chi_{\text{ром}}$).

Необходимо отметить, что авторы пренебрегли влиянием контактного сдвига для комплексов LnPc_2^- [210]. Действительно, ввиду слабого участия f -электронов в образовании связей "металл-лиганд" (по сравнению, например, с d -электронами переходных ионов), значительной делокализации спиновой плотности на ядра лиганда не происходит [219]. Однако было показано, что для некоторых комплексов лантаноидов (в т.ч. и фталоцианиновых [220]) контактный вклад в химический сдвиг может быть значительным [221]. Таким образом, вопрос учета контактного вклада для комплексов лантаноидов остается дискуссионным.

Компоненты тензора χ (χ_{zz} , χ_{yy} , χ_{xx}) связаны с уровнями энергии и, соответственно, с параметрами гамильтониана (51) через уравнения Ван-Флека [222]. Оптимизация параметров кристаллического поля проводилась до наилучшего совпадения экспериментальных и рассчитанных значений (данные магнитометрии) и $\Delta\chi_{\text{акс}}$ (данные ЯМР).

Важно отметить, что авторы [223] показали, что использование данных только одного из двух методов также приводит к проблеме избыточной параметризации, то есть экспериментальные данные одинаково хорошо описываются довольно широким набором параметров, что делает невозможным точное определение энергий электронных уровней. В частности, использование только данных одного из методов приводит к погрешности определения параметров a_2^0 , a_4^0 , a_6^0 (см. уравнение (53)) приблизительно в 60 %, 25 %, 22 % соответственно (по данным магнитометрии), и 5 %, 10 %, 20 % (по данным ЯМР). Только в случае моделирования данных сразу двух методов разброс параметров a_2^0 , a_4^0 , a_6^0 резко падает (соответствующие погрешности составили около 1 %, 2 % и 3 %), что демонстрирует достоверность результата. Он показал важную роль данных спектроскопии ЯМР в исследовании электронной структуры комплексов лантаноидов.

Полученные значения параметров поля лигандов позволили определить энергии электронных уровней основного состояния [210] (см. рисунок 15). В частности, только для комплекса TbPc_2^- из всех изученных нижний КД соответствует наибольшему значению $m_J = \pm 6$, что говорит о значительной магнитной анизотропии, направленной вдоль оси симметрии C_4 . При этом энергия второго КД составляет 436 см^{-1} , что гораздо больше kT даже при комнатной температуре, то есть свойства комплекса TbPc_2^- почти полностью определяются нижним КД. Данный результат полностью соответствует данным об эффективности фталоцианиновых комплексов лантаноидов как МММ. Поскольку магнитная анизотропия и большая энергия второго КД приводит к значительному барьеру перемагничивания, следует ожидать, что

именно комплексы Tb^{3+} будут обладать наилучшими свойствами МММ. Действительно, для диамагнитно-разбавленных комплексов $LnPc_2^-$, допированных Y^{3+} , эффективные барьеры перемагничивания для комплексов Tb^{3+} гораздо выше, чем для аналогичных комплексов Dy^{3+} ($U_{Dy} = 28 \text{ см}^{-1}$, $U_{Tb} = 230 \text{ см}^{-1}$ ($x_Y = 25$) [211], $U_{Dy} = 31 \text{ см}^{-1}$, $U_{Tb} = 260 \text{ см}^{-1}$ ($x_Y = 2$) [224]). Аналогичная картина наблюдается для трехядерных комплексов [224, 225], а также для других фталоцианиновых комплексов [226].

При рассмотрении гетеро-биметаллических комплексов $Ln[PcPc(OC_4H_9)_8]YpC$ и $Y[PcPc(OC_4H_9)_8]LnPc$ (рисунок 14) наличие иона иттрия снижает симметрию комплекса по сравнению с $LnPc_2^-$ до группы C_4 . В результате в гамильтониане (51) присутствуют дополнительные слагаемые ($q = 4$) [214]:

$$\hat{H}_{LF}^{C_4} = B_2^0 \hat{O}_2^0 + B_4^0 \hat{O}_4^0 + B_4^4 \hat{O}_4^4 + B_6^0 \hat{O}_6^0 + B_6^4 \hat{O}_6^4. \quad (55)$$

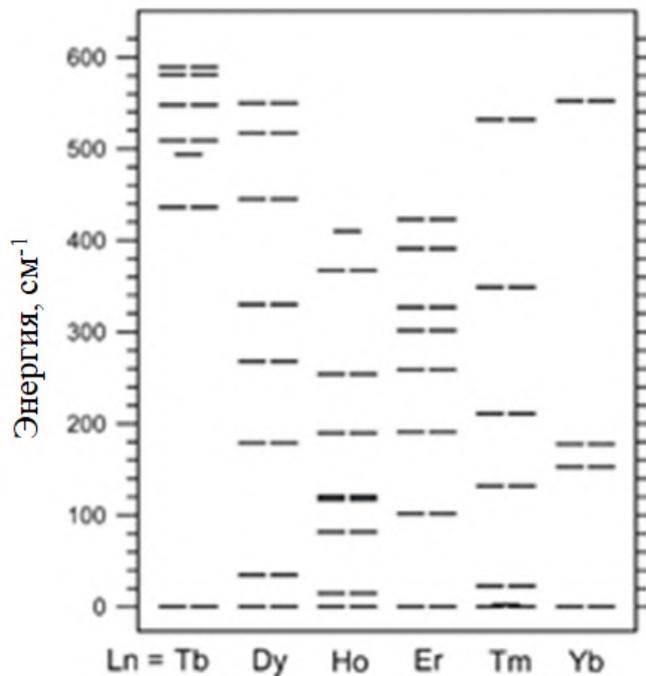


Рисунок 15 – Электронная структура основного состояния комплексов $LnPc_2^-$ [196]

Использование аналогичного подхода к анализу данных ЯМР и магнитометрии позволило однозначно определить параметры кристаллического поля комплексов $\text{Ln}[\text{PcPc}(\text{OC}_4\text{H}_9)_8]\text{YpC}$ [227] и $\text{Y}[\text{PcPc}(\text{OC}_4\text{H}_9)_8]\text{LnPc}$ [228]. При этом значения слагаемых B_4^4 и B_6^4 в гамильтониане кристаллического поля (55) оказались ненулевыми, что имеет важные последствия для электронной структуры комплексов: электронные уровни не соответствуют чистым состояниям m_J , а представляют собой линейную комбинацию различных состояний m_J , что открывает дополнительные пути релаксации намагниченности в случае использования этих комплексов как МММ [229].

На основании данных об электронной структуре комплексов $\text{Ln}[\text{PcPc}(\text{OC}_4\text{H}_9)_8]\text{YpC}$ и $\text{Y}[\text{PcPc}(\text{OC}_4\text{H}_9)_8]\text{LnPc}$, были исследованы биметаллические гомоядерные комплексы $\text{Ln}[\text{PcPc}(\text{OC}_4\text{H}_9)_8]\text{LnPc}$ (см. рисунок 14), содержащих два парамагнитных иона металла [228]. При описании таких комплексов необходимо учитывать электрон-электронное взаимодействие между двумя парамагнитными ионами Ln^{3+} , которое включает дипольное и обменное взаимодействия:

$$\hat{H} = \hat{H}_{LF}^{M_1} + \hat{H}_{LF}^{M_2} + \hat{V}_{M_1M_2}^{\text{дип}} + J_{ex} \left(\hat{J}_1 \cdot \hat{J}_2 \right). \quad (56)$$

Поскольку параметры поля лигандов для гетероядерных комплексов были определены ранее, а дипольное взаимодействие зависит от взаимного расположения ионов лантаноидов, которое известно из структуры комплекса, первые три слагаемых в (56) известны. Что касается обменного взаимодействия (четвертое слагаемое), авторы работы [228] предположили, что оно пренебрежимо мало. Отличное согласие рассчитанных таким образом значений χT с экспериментальными подтвердили сделанное предположение и позволили впервые подробно изучить $f - f$ электронное взаимодействие в комплексах лантаноидов.

Схожие по симметрии порфириновые комплексы лантаноидов также представляют интерес как перспективные МММ [230, 231]. Однако для

серии катионных комплексов $\text{Ln}(\text{TPP})(\text{cyclen})^+$ (см. рисунок 14) при помощи спектроскопии ЯМР было показано, что электронная структура этих комплексов значительно отличается от фталоцианиновых аналогов [232]. В частности, энергия второго КД комплекса $\text{Tb}(\text{TPP})(\text{cyclen})^+$ значительно ниже (150 см^{-1} по сравнению с 436 см^{-1} для TbPc_2^-), а в случае комплекса $\text{Dy}(\text{TPP})(\text{cyclen})^+$ нижнему КД соответствуют состояния $m_J = \pm 11/2$, в противоположность фталоцианиновым комплексам, для которых $m_J = \pm 13/2$. Более низкое значение энергии второго КД и меньшее значение $|m_J|$ нижнего КД говорит о меньшей магнитной анизотропии и, соответственно, худших свойствах как МММ. Действительно, сравнение аналогичных комплексов, содержащих фталоцианиновый и порфириновый лиганды, показывает, что барьеры перемагничивания для последних меньше [233].

В то время как фталоцианиновые и порфириновые комплексы лантаноидов обладают относительной конформационной жесткостью, зачастую большой радиус иона лантаноида и, как следствие, большое пространство в координационной сфере, способствует конформационной лабильности лигандов комплекса. Нередко при изучении структуры комплексов лантаноидов в растворе возникает проблема интерпретации данных ввиду активной конформационной динамики и различных структурных изменений [234, 235]. Следует отметить, что данная проблема стоит наиболее остро именно для парамагнитных соединений, так как в них величина сдвига сильно зависит от координат ядер (см. (28)). Таким примером могут служить двухпалубные комплексы на основе замещенных тетраоктатетраенидных лигандов, в которых присутствуют насыщенные конформационно-лабильные углеводородные фрагменты. В работе [236] при помощи анализа парамагнитных спектров ЯМР было показано, что комплексы $[\text{Ln}(\text{tdnCOT})_2]^-$ (см. рисунок 14) существуют в растворе в форме двух конформеров, в которых лиганд tdnCOT пространственно выгнут (экзо-конформер) или вогнут (эндо-конформер) относительно другого лиганда в комплексе. Учет обеих конформаций комплексов (54% экзо-конформера

при комнатной температуре) позволил достоверно определить значения $\Delta\chi_{\text{акс}}$, необходимые для изучения электронной структуры. Кроме того, авторы работы, в отличие от ранних работ [210, 215, 227, 228], учитывали также контактный вклад в химический сдвиг. Действительно, ранее было показано, что этот вклад значителен для подобных комплексов [221]. Таким образом, использовалось следующее уравнение, определяющее общее значение химического сдвига:

$$\delta_{\text{набл}}^{i,j} = \delta_{\text{диа}}^{i,j} + \delta_{\text{кон}}^{i,j} + \delta_{\text{дип}}^{i,j} = \delta_{Y^{3+}}^i + \frac{\mu_B}{3kT\gamma^i} \frac{A^i}{h} \langle S_Z \rangle^j + \frac{1}{12\pi} G^i \Delta\chi_{ax}^j, \quad (57)$$

где индексы i и j относятся к ядру, для которого наблюдается сигнал ЯМР, и к иону лантаноида соответственно; $\delta_{Y^{3+}}^i$ – химический сдвиг ядра i в аналогичном диамагнитном комплексе иттрия(III); A^i – константа СТВ ядра i , G^i – геометрический фактор ядра i , $\langle S_Z \rangle^j$ – ожидаемое значение z-проекции квантового числа S лантаноида j .

Это допущение обосновывается изоструктурностью изучаемых комплексов [237, 238], по этой же причине геометрические факторы ядер G^i приняты одинаковыми для комплексов всех ионов лантаноидов. Значения $\langle S_Z \rangle^j$ для каждого иона взяты из литературы [239, 240]. Необходимо отметить, что возможны случаи, когда значения сильно отличаются от литературных [241], поэтому это допущение следует аккуратно применять при анализе данных ЯМР комплексов лантаноидов.

С другой стороны, авторы использовали альтернативный элегантный путь нахождения значений $\Delta\chi_{\text{акс}}$, косвенно подтвердив правомерность использованных допущений. Этот подход состоит в анализе ^2H спектров ЯМР дейтерированных аналогов, в которых сигналы расщепляются ввиду RDC ядер дейтерия. Величина RDC напрямую связана со значением анизотропии $\Delta\chi_{\text{акс}}$ [75, 221, 238]:

$$|\Delta\nu_Q| = \left| \frac{(e^2qQ/h) B_0^2}{20\mu_0kT} (3 \cos^2 \theta - 1) \Delta\chi_{\text{акс}} \right|, \quad (58)$$

где $\Delta\nu_Q$ – наблюдаемое расщепление сигнала, Гц; Q – константа квадрупольного взаимодействия, Гц.

Найденные значения $\Delta\chi_{\text{акс}}$ по данным двух независимых методов оказались одинаковыми в пределах погрешности измерений, что можно считать подтверждением их достоверности. Полученные значения авторы работы [236] использовали для нахождения параметров поля лигандов, однако данные магнитометрии не были включены в анализ. Несмотря на то, что в [215] была обозначена проблема избыточной параметризации при использовании данных ЯМР без данных магнитометрии, авторы работы [236] это не обсуждают.

Полученные энергии электронных уровней основного состояния комплексов $[\text{Ln}(\text{tdnCOT})_2]^-$ (см. рисунок 16) показали, что наибольшей магнитной анизотропией обладают комплексы Er^{3+} и Tm^{3+} , имеющие максимальные значения $|m_J|$ ($\pm 15/2$ и ± 6 соответственно) нижнего КД. Результаты оказались в хорошем согласии с ранее посчитанными уровнями в рамках метода CASSCF [242, 243]. Данный результат выбивается из привычных представлений о том, что зачастую наиболее анизотропными ионами являются Tb^{3+} и Dy^{3+} [244]. Действительно, значительная магнитная анизотропия комплексов Er^{3+} и Tm^{3+} подтверждается их МММ-поведением [245]: барьер перемагничивания для

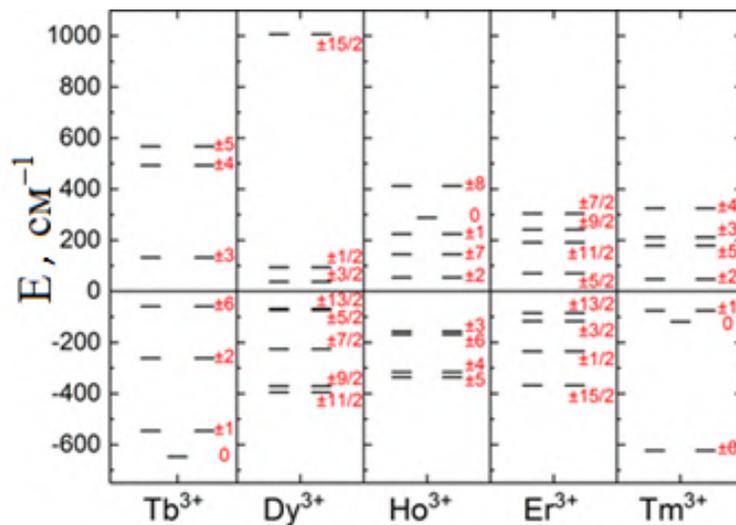


Рисунок 16 – Уровни энергии основного состояния $[\text{Ln}(\text{tdnCOT})_2]^-$ [236]

комплекса $\text{Er}[\text{COT}]_2^-$ составил 286 К, в то время как для комплекса $\text{Dy}[\text{COT}]_2^-$ – только 11 К [243]. В частности, показано, что для $\text{Dy}[\text{COT}]_2^-$ вероятность перехода между уровнями нижнего КД на 6 порядков больше, чем для $\text{Er}[\text{COT}]_2^-$ [243]. Для $\text{Dy}[\text{COT}]_2^-$ этот переход является основным путем релаксации намагниченности. Самый эффективный процесс релаксации для $\text{Er}[\text{COT}]_2^-$ затрагивает уровни второго и третьего КД ($m_J = \pm 13/2$ и $\pm 1/2$), которые имеют энергию 175 см^{-1} и 194 см^{-1} соответственно, что хорошо совпадает с экспериментальным барьером перемагничивания в 199 см^{-1} .

Другим интересным классом с точки зрения парамагнитного ЯМР являются комплексы, образованные радикалами в качестве лигандов. Как правило, спектры ЯМР органических радикалов очень плохо разрешены из-за крайне быстрой ядерной релаксации, что делает спектроскопию ЭПР более удобным методом для их изучения. Однако комплексы, образованные такими лигандами и парамагнитным ионом металла, демонстрируют значительно более медленную ядерную релаксацию, что делает метод ЯМР вполне применимым. Таким образом, радикальная природа лиганда не только не мешает применять спектроскопию ЯМР для исследования электронной структуры металлокомплексов, но и делает возможным применять ЯМР для исследования этих радикалов как таковых, что невозможно, когда они находятся в свободном виде.

Общее выражение для наблюдаемого химического сдвига i -го ядра должно учитывать влияние как парамагнитного иона лантаноида j , так и неспаренного электрона лиганда:

$$\delta_{\text{набл}}^{i,j} = \delta_{\text{диа}}^i + \delta_{RC}^i + \delta_{RPC}^i + \delta_{MC}^{i,j} + \delta_{MPC}^{i,j}, \quad (59)$$

где индексы RC и RPC относятся к контактному и дипольному сдвигам соответственно, индуцируемым радикалом, индексы MC и MPC – к аналогичным сдвигам, индуцируемым парамагнитным ионом.

Неспаренный электрон радикала, как правило, сильно делокализован по всей молекуле лиганда, в результате чего анализ индуцируемых им химических

сдвигов значительно усложняется, так как требует знания распределения спиновой плотности в молекуле. Простым способом обойти подобные затруднения является использование изоструктурного комплекса с диамагнитным ионом металла (La^{3+} , Lu^{3+} , Y^{3+}), в сдвигах которого содержатся сдвиги, индуцированные неспаренным электроном радикала:

$$\delta_{\text{набл}}^{i, Y^{3+}} = \delta_{\text{диа}}^i + \delta_{RC}^i + \delta_{RPC}^i. \quad (60)$$

Таким образом, выражение (59) значительно упрощается:

$$\delta_{\text{набл}}^{i,j} = \delta_{\text{набл}}^{i, Y^{3+}} + \delta_{MC}^{i,j} + \delta_{MPC}^{i,j} = \delta_{\text{набл}}^{i, Y^{3+}} + \frac{\mu_B}{3kT\gamma^i} \frac{A^i}{h} \langle S_Z \rangle^j + \frac{1}{12\pi} G^i \Delta\chi_{ax}^j. \quad (61)$$

Необходимо, однако, отметить ряд замечаний, вытекающих из этого допущения. Во-первых, такой подход применим только в случае изоструктурных комплексов, в которых распределение неспаренного электрона радикала одинаково. Во-вторых, наблюдение сигналов радикального комплекса с диамагнитным ионом металла может оказаться затруднительным ввиду быстрой ядерной релаксации.

Тем не менее, в работе [246] описанный подход был успешно применен к радикальным комплексам $\text{Ln}(\text{Ph-BIAN})_3$ (см. рисунок 14). Значения $\Delta\chi_{\text{акс}}$ для этих комплексов были определены с использованием (61). Авторы также отмечают, что радикальная природа лигандов может усилить делокализацию неспаренных f -электронов и, соответственно, привести к значительным контактными сдвигам, которые были оценены при помощи квантовохимических расчетов в рамках теории функционала электронной плотности с использованием функционалов B3LYP и TPSSh. Независимая оценка значений $\Delta\chi_{\text{акс}}$ по данным RDC с ядрами ^2H привела к тем же результатам в пределах погрешности измерений. Кроме того, полученные значения $\Delta\chi_{\text{акс}}$ находятся в хорошем соответствии с теоретически предсказанными [247].

Таким образом, спектроскопия ЯМР в ее парамагнитной вариации может

успешно использоваться для изучения разнообразных комплексов лантаноидов: анионных, катионных и нейтральных; моно- и биметаллических, а также содержащих органические радикалы. Спектроскопия ЯМР позволяет исследовать структуру в растворе, которая может отличаться от кристаллической ввиду конформационной динамики. Одной из главных возможностей ЯМР является возможность изучения электронной структуры комплексов и, соответственно, объяснения и предсказания их магнитных свойств, которые важны для многих практических применений.

1.3.2.2 Комплексы переходных металлов

В отличие от комплексов лантаноидов, комплексы $3d$ -переходных металлов не так удобны для изучения методом ЯМР по ряду причин. Во-первых, времена ядерной релаксации для многих переходных ионов намного короче, что делает спектры менее разрешенными. Во-вторых, периодичность свойств в комплексах лантаноидов позволяет сократить количество неизвестных параметров в моделях, описывающих экспериментальные данные ЯМР. В случае $3d$ -переходных металлов некоторые ионы имеют предпочтительные характеристики для ЯМР, а некоторые – нет (см. рисунок 17). В-третьих, поскольку электронные

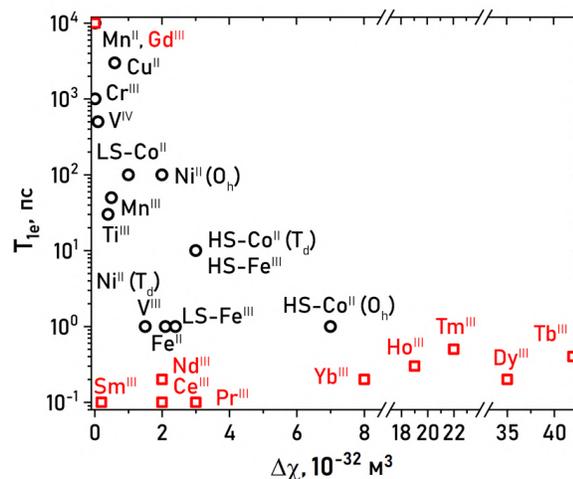


Рисунок 17 – Типичные значения времен электронной релаксации T_{1e} и анизотропии тензора магнитной восприимчивости $\Delta\chi$ ионов [248]: красные квадраты – лантаноиды, черные кружки – переходные металлы

свойства переходных ионов различаются сильнее, комплексы разных металлов редко бывают изоструктурными. В-четвертых, существенный вклад атомных d -орбиталей иона металла в молекулярные орбитали (МО) комплекса означает значительную делокализацию спиновой плотности, что приводит к существенным (иногда доминирующим) контактными сдвигам, ошибка расчета которых методами квантовой химии бывает большой [75, 249–251]. Все это приводит к тому, что работы, посвященные ЯМР парамагнитных комплексов переходных металлов, очень немногочисленны.

В случае низко анизотропных ионов (Cr^{III} , Mn^{II} , Cu^{II} , V^{IV} и др.), в которых преобладают контактные сдвиги, проблема неточности их квантовохимического расчета выходит на первый план [250]. Для таких ионов на данный момент не найдено способа достаточно точно определять параметры электронной структуры по данным ЯМР [69].

Большинство исследований МММ при помощи спектроскопии ЯМР связано с подтверждением строения изучаемого МММ в растворе, но не с исследованием магнитных свойств [252–254]. Помимо работ автора диссертации, к настоящему моменту существует крайне ограниченное количество публикаций о применении метода ЯМР для исследования магнитных свойств МММ [59, 69, 248, 255, 256].

Показательный пример успешного применения спектроскопии ЯМР – изучение комплекса железа(II) [256], в котором наблюдается рекордное значение химического сдвига для протонов (порядка 10000 м.д.). По данным спектроскопии ЭПР в терагерцовом диапазоне, магнитометрии и спектроскопии ЯМР авторы статьи смогли определить скорость электронной релаксации. Более того, ими было показано, что из-за большой ромбичности системы подавляется ядерная релаксация для ядер, связанных непосредственно с ионом железа(II), что делает их наблюдаемыми даже при столь больших сдвигах.

В работах [69, 248] был использован подход определения параметров СГ, аналогичных применяемому для комплексов лантанидов. Для изучаемых

комплексов хрома(III) и железа(I) диамагнитные сдвиги были оценены по значениям диамагнитных аналогов, а контактные - рассчитаны квантовохимически. Дипольные сдвиги были определены, как результат вычитания из наблюдаемого значения сдвига контактной и диамагнитной составляющих. Значения анизотропии тензора магнитной восприимчивости были оптимизированы, исходя из дипольных сдвигов и геометрии комплекса, полученной методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Для определения параметров СГ комплекса железа(I) были использованы приближенные выражения, связывающие анизотропию со значениями g -тензора и тензора расщепления в нулевом поле [248]:

$$\Delta\chi_{\text{акс}} = -W \left[g_{zz}^2 D_z - \frac{g_{xx}^2 D_x + g_{yy}^2 D_y}{2} \right], \quad (62)$$

$$\Delta\chi_{\text{ром}} = -W [g_{xx}^2 D_x - g_{yy}^2 D_y], \quad (63)$$

$$W = \frac{\mu_0 \mu_B S(S+1)(2S-1)(2S+3)}{30(kT)^2}, \quad (64)$$

где g_{ii} , D_i ($i = x, y, z$) — компоненты g - и D -тензоров соответственно.

В результате были получены значения $D = 55.8 \text{ см}^{-1}$ и $E/D = 0.15$, в то время как по данным других методов эти значения составляют $D = 20 \text{ см}^{-1}$ и $E/D = 0.01$ [257]. Такое расхождение объясняется тем, что данные ЯМР были смоделированы только при одной температуре. Кроме того, исследователи отмечают возможную погрешность в квантовохимическом расчете контактного сдвига.

В работе [69] предлагается схожий подход к анализу дипольных сдвигов комплекса хрома(III). Значение сдвига разделяется на две компоненты, природа

которых связана с анизотропией g -тензора и тензора РНП:

$$\delta_{\text{дип}} = \delta_{\text{дип}}^g + \delta_{\text{дип}}^D, \quad (65)$$

$$\delta_{\text{дип}}^g = \frac{\mu_0}{4\pi} \cdot \frac{\mu_B^2 S(S+1)}{9kT} \cdot \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \cdot (g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2), \quad (66)$$

$$\delta_{\text{дип}}^D = -\frac{\mu_0 \mu_B^2 S(S+1)(2S-1)(2S+3)}{4\pi \cdot 135k^2T^2} \cdot \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \left(g_{\parallel}^2 - \frac{1}{2}g_{\perp}^2 \right) \cdot D_z. \quad (67)$$

При помощи такого подхода для ряда циклопентадиенильных комплексов хрома(III) с кватертным спиновым состоянием $S = 3/2$ комбинация спектроскопии ЭПР и ЯМР позволила доказать сравнительно большое расщепление в нулевом поле $D > 3 \text{ см}^{-1}$, ранее не наблюдавшееся для подобных комплексов [69]. Интересной особенностью в данном случае является то, что несмотря на значительную магнитную анизотропию, дипольный сдвиг относительно мал, поскольку вклады от расщепления нулевого поля и g -фактора компенсируют друг друга и химический сдвиг в основном определяется контактным вкладом.

Таким образом, существуют лишь единичные частные примеры применения парамагнитной спектроскопии ЯМР для исследования магнитных свойств комплексов $3d$ -металлов. При этом не разработано общего подхода к интерпретации данных ПЯМР в случае различных переходных ионов.

1.3.3 Парамагнитная спектроскопия радикалов

Свободные радикалы широко исследуются методом ЭПР-спектроскопии из-за относительно медленной релаксации (около 10^{-7} с). Теоретические расчеты [258] показывают, что для нитроксильных радикалов следует ожидать частота сигналов в спектрах ЯМР порядка 100-1000 Гц, что является приемлемым для обнаружения, хотя и требует высокой концентрации образца. Таким образом, они плохо подходят для ЯМР-спектроскопии. Тем не менее в работах [20, 258–260] были исследованы спектры ЯМР ряда нитроксильных радикалов (см. рисунок 18). DFT-расчеты их спектров ^1H и ^{13}C показывают достаточно хорошее

согласие с экспериментом (см. рисунок 19). В частности, смоделированные и экспериментальные спектры для бутирата 4-гидрокси-ТЕМПО показаны на рисунке 20. В целом, число работ, посвященных ЯМР свободных радикалов крайне ограничено ввиду сложности получения и интерпретации данных, а также их малой информативности.

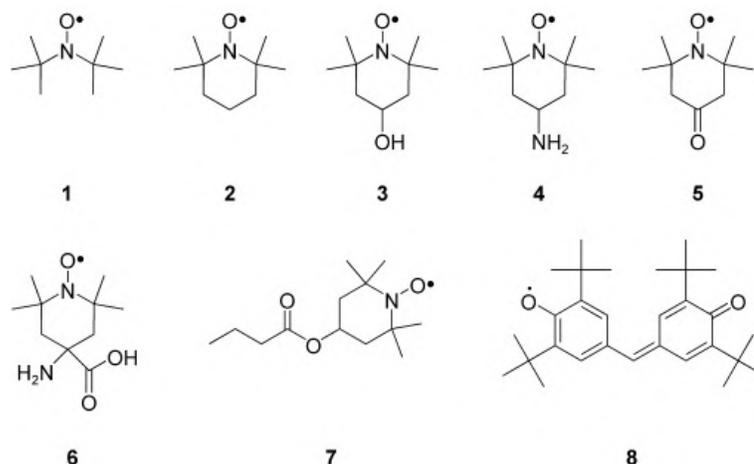


Рисунок 18 – Нитроксильные радикалы [258]: 1 – ди-трет-бутилнитрокид; 2 – 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТЕМПО); 3 – 4-гидрокси-ТЕМПО; 4 – 4-амино-ТЕМПО; 5 – 4-оксо-ТЕМПО; 6 – 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-окси-4-амино-4-карбоновая кислота; 7 – 4-гидрокси-ТЕМПО бутират

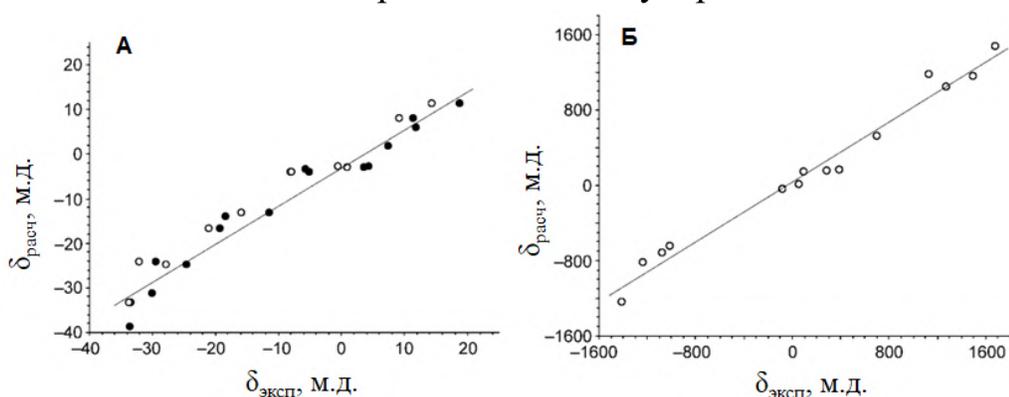


Рисунок 19 – Экспериментальные данные в сравнении с расчетными химическими сдвигами для нитроксидов 1–5 [258]: А – химический сдвиг ^1H ЯМР. Параметры линейной корреляции $\delta_{calc} = a\delta_{exptl} + b$ составляют $a=0.85$, $b=-3.3$ м.д. ($R^2=0.954$); Б – химический сдвиг ^{13}C ЯМР. Параметры $a=0.79$, $b=36.8$ м.д. ($R^2=0.979$)

Комбинация парамагнитного металла и лиганда, содержащего неспаренный электрон (радикал) может привести к спектру ЯМР с более высоким разрешением, чем это было бы в случае с диамагнитным металлом. Сочетание трех органических радикал-лигандов с парамагнитным ионом металла может показаться невыгодным, поскольку органические радикалы обычно трудно исследовать методом ЯМР из-за их очень широких резонансных линий. На ширину линий в ЯМР-спектрах парамагнитных молекул сильно влияет скорость релаксации электронов (например, Mn^{2+} , Gd^{3+}), что вызывает чрезвычайно быструю релаксацию ядер ЯМР и увеличение ширины линии

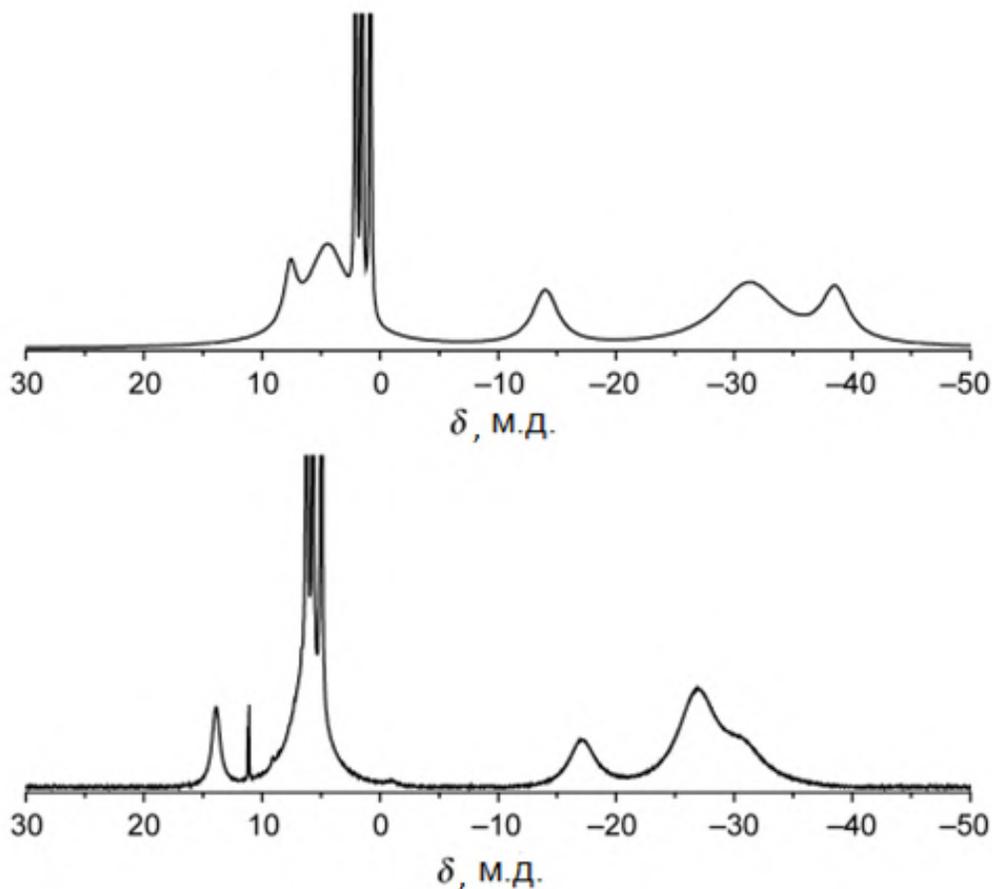


Рисунок 20 – Спектры ЯМР 1H радикала 7 (600 МГц) при температуре 290 К [20]: сверху – расчетный; снизу – экспериментальный

ЯМР за пределами обнаружения. Но если органический радикал сочетается с парамагнитным металлом, неспаренные электроны на металле влияют на релаксацию неспаренного электрона лиганда. Это увеличивает скорость релаксации электронов и, в свою очередь, уменьшает уширение линий ядер ЯМР. В то же время взаимодействие ЯМР-ядер с неспаренными электронами металла приводит к дополнительному уширению. Однако если ион металла демонстрирует высокие скорости электронной релаксации, то общее уширение линии меньше по сравнению с сигналами ЯМР чисто лигандных парамагнитных соединений. Следовательно, ЯМР-детектируемость органических радикалов может быть улучшена путем координации их с парамагнитными металлами.

Так, были получены и изучены комплексы анионные Ph-BIAN-лиганды (Ph-BIAN = бис-(фенилимино)-аценафтенхинон) с парамагнитными ионами лантанидов и диамагнитным иттрием (см. рисунок 21) [246]. Исследуемые системы представляют собой пример такого случая, о чем свидетельствует тот факт, что ширина линий ЯМР значительно больше для комплекса иттрия, чем для комплексов парамагнитных лантанидов, при этом некоторые сигналы не обнаруживаются (см. рисунок 22). Аналогичные выводы были сделаны для серии фталоцианиновых комплексов иттрия, тербия и диспрозия(III) [261]. Таким образом, ЯМР-детектируемость органических радикалов может быть улучшена путем координации их с парамагнитными металлами.

1.4 Смежные методы исследования магнитных свойств

Существует ряд физико-химических методов исследования вещества в магнитном поле, родственных парамагнитной спектроскопии ЯМР. Рассмотрим в этой главе основы методов спектроскопии ЭПР и магнитометрии, уделив особое внимание тем аспектам, которые имеют отношение к результатам, полученным в данной диссертационной работе.

Спектроскопия ЭПР опирается на поглощения энергии в результате разрешенных переходов между электронными уровнями, обусловленными

эффектом Зеемана. Под воздействием электромагнитного излучения с частотой ν может происходить резонансное поглощение энергии, описываемое уравнением:

$$\hbar\nu = g\mu_g B_0, \quad (68)$$

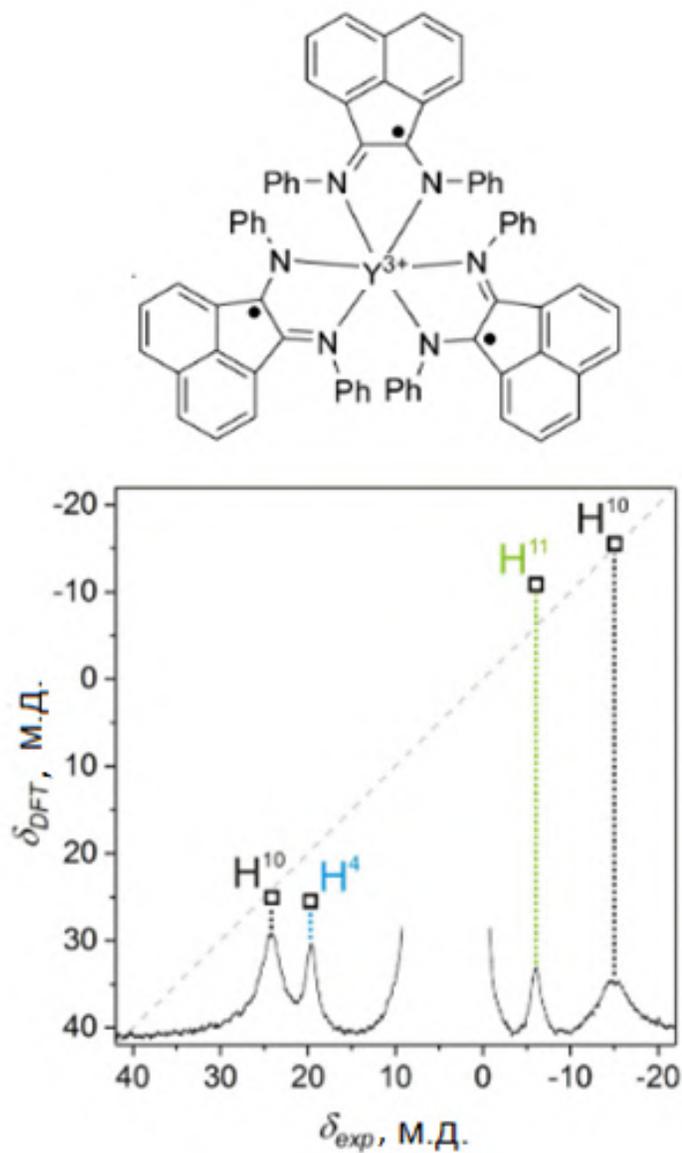


Рисунок 21 – Рассчитанные (DFT, TPSSh) и экспериментальные химические сдвиги комплекса иттрия при 296.2 К, содержащие 19.5% кватертного состояния [246]

где g – g -фактор, зависящий от электронной структуры соединения и наличия магнитной анизотропии. Для свободного электрона значение g -фактора равно $g=2.0023$, однако в случае комплексов переходных металлов из-за спин-орбитального взаимодействия это значение может отличаться. Более того, в несферическом лигандном окружении g -фактор следует описывать тензором второго ранга.

В большинстве случаев спектры регистрируются при облучении образца радиочастотным полем в микроволновом диапазоне (частотные диапазоны обозначаются буквами латинского алфавита: X-диапазон – 9 ГГц, Q-диапазон

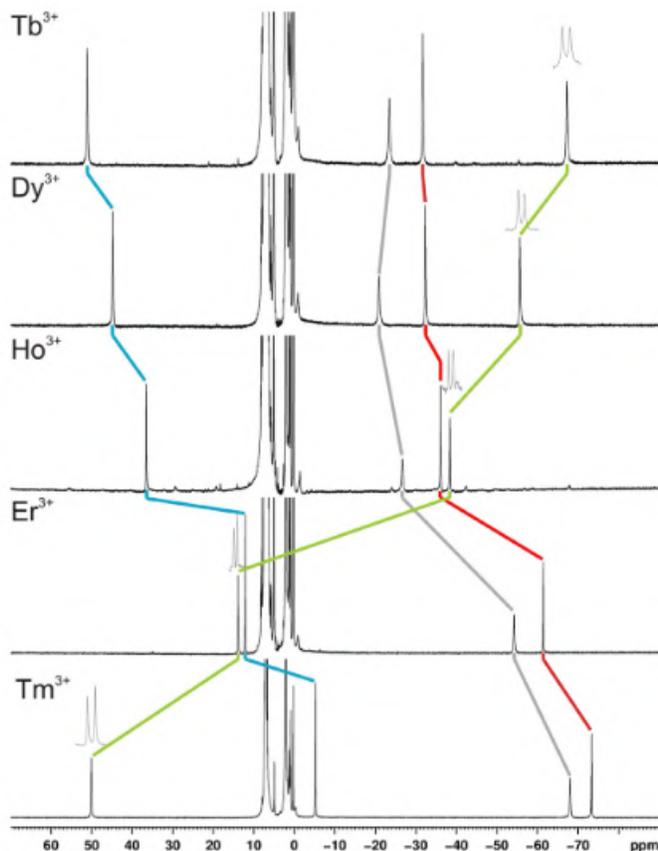


Рисунок 22 – Спектры ^1H ЯМР (15.1 T, 296 K, $[\text{D}_8]$ -толуол соединений $\text{Ln}(\text{Ph-BIAN})_3$ (сверху вниз: $\text{Ln} = \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$) со вставками, показывающими RQC-расщепление сигнала ^2H ЯМР в частично дейтерированных аналогах. Цветные линии иллюстрируют сдвиги сигналов, возникающих от идентичных ядер [246]

– 33 ГГц, W-диапазон – 95 ГГц) при изменении внешнего магнитного поля (так называемая СВ-ЭПР спектроскопия). В последнее время также часто используется спектроскопия ЭПР в дальнем инфракрасном диапазоне от 10 см^{-1} до 700 см^{-1} (ТГц-ЭПР). Этот метод позволяет детектировать более высокоэнергетические переходы, которые обычно можно наблюдать между дублетами Крамерса при наличии соответствующей величины расщепления в нулевом поле [262, 263]. Особенностью применения этого метода является то, что указанный частотный диапазон также соответствует низкоэнергетическим колебательным переходам. Для разделения резонансных сигналов различной природы обычно регистрируют спектр при нескольких значения магнитного поля. Таким образом выделяют электронные переходы, так как их энергия зависит от магнитного поля, а колебательные – нет.

При наличии в молекуле ядер с ненулевым спиновым числом возможно явление СТВ, которое подробно описано выше. В спектрах ЭПР СТВ проявляется как расщепление спектральных линий, в то время как в спектрах ЯМР СТВ приводит к парамагнитному сдвигу сигналов. Однако необходимо заметить, что при исследовании СТВ эти два метода не конкурируют, а дополняют друг друга, так как при помощи ЯМР возможно детектировать СТВ порядка 0.01-10 МГц, а для спектроскопии ЭПР этот диапазон составляет примерно 10-1000 МГц.

На положение резонансных линий в спектре ЭПР также оказывает влияние спин-орбитальное взаимодействие (СОВ). В случае умеренных величин СОВ его можно описывать в рамках теории возмущения спинового момента. Такая концепция называется расщепление в нулевом поле [24]. В этом случае СГ, описывающий энергии электронных уровней, соответствующих переходам, возбуждаемых в эксперименте ЯМР, будет выглядеть следующим образом:

$$\hat{H} = \mu_B \vec{B} g \cdot \hat{S} + \hat{S} \cdot D \cdot \hat{S} + \hat{S} \cdot A \cdot \hat{I}. \quad (69)$$

В случае, если СОВ является доминирующим взаимодействием, следует

учитывать его напрямую:

$$\hat{H} = \sigma \lambda \hat{L} \cdot \hat{S} + \mu_B \vec{B} \left(-\sigma \hat{L} + g_e \hat{S} \right) + \sum_{k=2,4,6\dots} \sum_{q=-k}^k B_k^q \hat{O}_k^q \left(\hat{L} \right) + \hat{S} \cdot A \cdot \hat{I}, \quad (70)$$

где σ – коэффициент понижения, λ – величина СОВ, \hat{L} – оператор электронного углового момента, B_k^q – коэффициенты, $\hat{O}_k^q \left(\hat{L} \right)$ – эрмитовы операторы углового момента. Третье слагаемое в (70) отражает влияние кристаллического поля лигандов комплекса на угловой момент.

Магнитометрия – это метод прямого измерения намагниченности образца в магнитном поле. Существует большое количество вариантов технической реализации магнитометрического эксперимента (весы Фарадея, магнитометр Фонера, сверхпроводящий квантовый интерферометр-магнитометр (СКВИД)). Кроме того, различают измерения в постоянном магнитном поле (dc-магнитометрия), а также с добавлением переменного поля (ac-магнитометрия). Последняя вариация исполнения актуальна в случае исследования релаксации намагниченности, что востребовано для исследования МММ [264].

Магнитометрический эксперимент также можно описывать СГ, исключив незначимое в данном случае слагаемое СТВ:

$$\hat{H} = \mu_B \vec{B} g \cdot \hat{S} + \hat{S} \cdot D \cdot \hat{S}, \quad (71)$$

$$\hat{H} = \sigma \lambda \hat{L} \cdot \hat{S} + \mu_B \vec{B} \left(-\sigma \hat{L} + g_e \hat{S} \right) + \sum_{k=2,4,6\dots} \sum_{q=-k}^k B_k^q \hat{O}_k^q \left(\hat{L} \right). \quad (72)$$

Измеряемая в ходе эксперимента намагниченность является частной производной энергии по магнитному полю, что дает возможность моделирования данных магнитометрии в рамках формализма СГ. Независимо от типа используемого магнитометра, как правило, производится измерение намагниченности при разных значениях приложенного магнитного поля и

температуры образца. Зачастую в экспериментах используют небольшие магнитные поля, неспособные вызвать насыщение намагниченности, поэтому считают, что намагниченность зависит от поля линейно и угол наклона касательной к указанной зависимости называют магнитной восприимчивостью χ . Магнитометрия в переменном поле является, без всякого сомнения, основным для исследования свойств МММ. Именно наблюдение необычной антифазной (несинфазной, мнимой, см. ниже) компоненты магнитной восприимчивости в нулевом приложенном магнитном поле для первого примера МММ фактически привело к возникновению всей области мономолекулярного магнетизма. В отличие от магнитометрии в постоянном поле, образец помещают в небольшое (как правило, не более 10 Эрстед) переменное магнитное поле (при необходимости в присутствии внешнего постоянного поля), вызывающее зависимость магнитного момента образца от времени, детектируемую при помощи приемных катушек (аналогичных градиометрам, используемым в dc-магнитометрии). Главным преимуществом ac-магнитометрии по сравнению с dc-методами является простота исследования спиновой динамики за счет изменения частоты переменного магнитного поля. Так, использование низких частот приведет к тому, что намагниченность образца будет зависеть от приложенного поля точно также, как и в dc-эксперименте. В этом случае значение магнитной восприимчивости пропорционально углу наклона кривой зависимости намагниченности образца от напряженности внешнего магнитного поля. Однако, если образец обладает значительными временами магнитной релаксации, увеличение частоты переменного магнитного поля может привести к тому, что намагниченность образца не изменяется синфазно с напряженностью внешнего поля. Иными словами, спиновая динамика образца может отставать от изменений внешнего поля. Математически такое отставание представляют в виде величины магнитной восприимчивости χ и фазового сдвига φ , который представляет собой разницу в фазах осцилляций внешнего поля и намагниченности образца. Поскольку намагниченность в данном случае может быть представлена в

виде комплексной величины, чаще всего говорят о синфазной (вещественной, in-phase) χ' и несинфазной (мнимой, out-of-phase) χ'' компонентах магнитной восприимчивости.

2 Исследование спинового состояния и равновесия ионов $3d$ -переходных металлов в комплексах при помощи новых подходов парамагнитной спектроскопии ЯМР

Как следует из литературного обзора, в последние годы идет непрерывное развитие методов на основе спектроскопии ЯМР для анализа спинового состояния и спинового равновесия комплексов переходных металлов. Каждый из разработанных подходов проявляет наибольшую эффективность для ограниченного круга соединений и типа экспериментальных данных. Более того, для переходных ионов, кроме железа(II), подходов почти не разработано. Настоящий раздел работы посвящен разработке новых подходов парамагнитной спектроскопии ЯМР и применению их для исследования спинового состояния и спинового равновесия комплексов железа(II), кобальта(II) и железа(III), показанных ниже (см. рисунки 23-26, табл. 1-3).

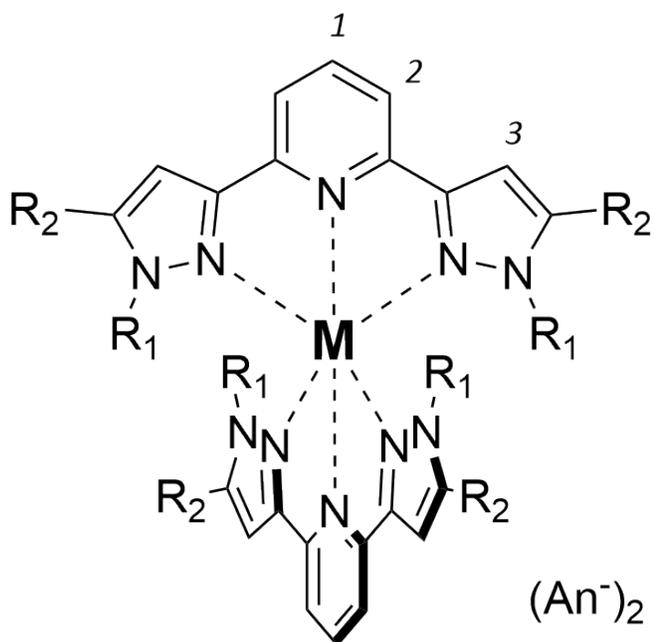
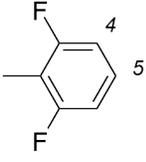
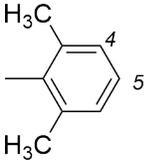
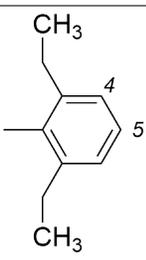
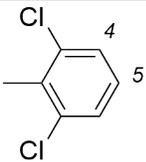
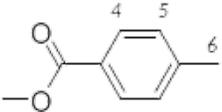
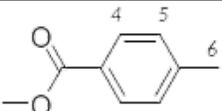
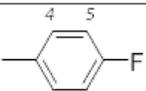


Рисунок 23 – Общая формула исследованных комплексов. Обозначения представлены в таблице 1

Таблица 1 – Структура исследованных комплексов, общая формула которых показана на рисунке 23

№ комплекса	M	R ₁	R ₂	An
1	Fe ²⁺		OH	ClO ₄
2	Fe ²⁺		OH	ClO ₄
3	Fe ²⁺		OH	ClO ₄
4	Fe ²⁺		OH	ClO ₄
5	Fe ²⁺	Ph	OH	OTf
6	Fe ²⁺	Ph	OAc	OTf
7	Fe ²⁺	Ph	OAc	BF ₄
8	Fe ²⁺	H		BF ₄
9	Fe ²⁺	H	NH ₂	ClO ₄
10	Co ²⁺	H		ClO ₄
11	Co ²⁺	H		ClO ₄
12	Co ²⁺	H	NH ₂	ClO ₄
13	Co ²⁺	Ph	OH	ClO ₄

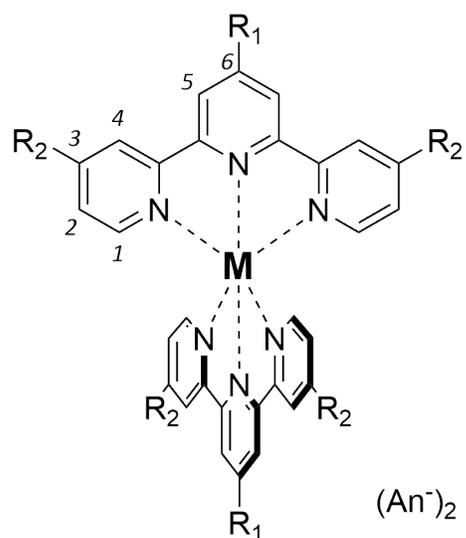


Рисунок 24 – Общая формула исследованных комплексов. Обозначения представлены в таблице 2

Таблица 2 – Строение исследованных комплексов, общая формула которых показана на рисунке 24

№ комплекса	M	R ₁	R ₂	An
14	Fe ²⁺	H	H	OTf
15	Fe ²⁺	t-Bu	t-Bu	OTf
16	Fe ²⁺	Py	H	OTf
17	Co ²⁺	H	H	OTf
18	Co ²⁺	t-Bu	t-Bu	OTf
19	Co ²⁺	Py	H	OTf

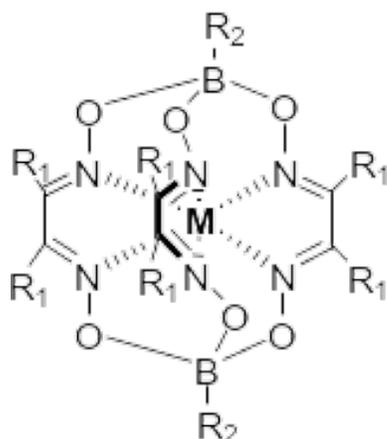
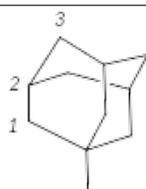
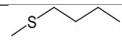


Рисунок 25 – Общая формула исследованных комплексов. Обозначения представлены в таблице 3

Таблица 3 – Строение исследованных комплексов, общая формула которых показана на рисунке 25

№ комплекса	M	R ₁	R ₂
20	Co ²⁺	Cl	
21	Co ²⁺		Ph
22	Co ²⁺	Cl	Ph
23	Co ²⁺	Cl	n-Bu
24	Co ²⁺	Br	n-Bu

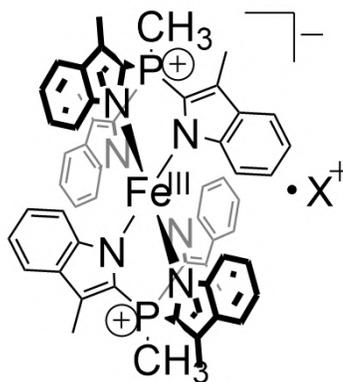


Рисунок 26 – Строение комплексов 25 (X = K) и 26 (X = PPh₄)

2.1 Комплексы железа

Как было показано в разделе 1.3.1, одним из наиболее распространенных подходов определения заселенностей спиновых состояний для комплексов железа(II) является анализ отклонения температурной зависимости химического сдвига от линейной зависимости Кюри-типа, характерной для чистого высокоспинового состояния. Недостатком такого подхода является сложность его применения в случае, если экспериментально доступный температурный диапазон не захватывает линейный участок зависимости. В этом случае константа Кюри становится параметром модели, что может привести к избыточной параметризации и, соответственно, к неточности определения заселенности спиновых состояний.

В рамках диссертационного исследования для данного подхода были предложены две альтернативы, продемонстрировавшие свою работоспособность для исследования спинового перехода ряда комплексов железа(II), для которых стандартный подход неэффективен.

Спиновый переход был исследован для серии комплексов железа(II) 1-4 с 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридиновыми производными в качестве лигандов (см. рисунок 27). Для комплекса 1 наблюдается линейная температурная зависимость химических сдвигов, что свидетельствует о высокоспиновом состоянии в температурном диапазоне 235-345 К (см. рисунок 27А). Для комплексов 2-4 температурная зависимость не имеет линейных участков, что говорит о наличии спинового перехода (см. рисунок 27 Б-Г). Такие же выводы можно сделать из данных магнитной восприимчивости, полученных по методу Эванса (см. рисунок 28).

Для комплексов 2-4 проблематично определить доли спиновых состояний при помощи стандартных подходов. При использовании данных химических сдвигов необходимо провести сравнение с линейным участком на температурной зависимости, соответствующей чистому высокоспиновому состоянию, который не наблюдается для изучаемых комплексов. В случае метода Эванса требуется знать

значение магнитной восприимчивости для чистого высокоспинового состояния, то есть также температурный диапазон эксперимента должен охватывать чистое высокоспиновое состояние.

Для данной серии родственных комплексов было предложено

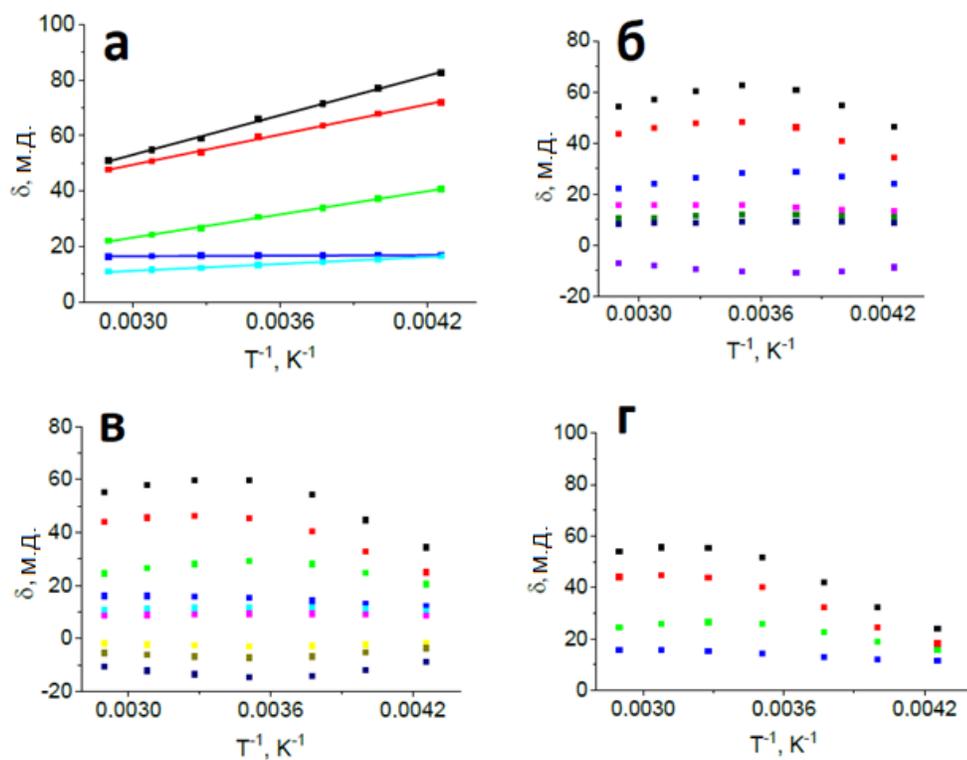


Рисунок 27 – Температурная зависимость химического сдвига 1H для комплексов железа(II) [265]: а – 1; б – 2; в – 3; г – 4

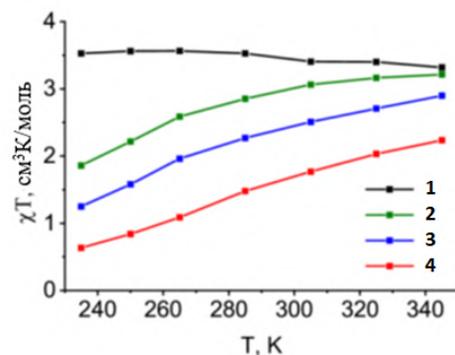


Рисунок 28 – Температурная зависимость значений χT комплексов 1-4 по данным метода Эванса [266]

использовать комплекс 1 в качестве соединения сравнения, находящееся в чистом высокоспиновом состоянии. Следовательно, долю высокоспинового состояния для комплексов 2-4 η_{BC} предлагается вычислять в виде:

$$\eta_{BC} = \frac{\chi}{\chi_1}, \quad (73)$$

где χ и χ_1 - значения магнитной восприимчивости для комплексов 2-4 по данным метода Эванса и для комплекса 1 следующим образом:

$$\eta_{BC} = \frac{\delta^{\text{пар}}}{\delta_1^{\text{пар}}}, \quad (74)$$

где $\delta^{\text{пар}}$ и $\delta_1^{\text{пар}}$ – значения парамагнитного сдвига протона 3 комплексов 2-4 и для комплекса 1 соответственно. Значение парамагнитного сдвига было вычислено, как разница между наблюдаемым химическим сдвигом комплекса и аналогичным значением для соответствующего свободного лиганда. Протон 3 был выбран для анализа по следующим причинам: (а) его абсолютное значение парамагнитного сдвига велико по сравнению с диамагнитной составляющей, что приводит к уменьшению погрешности, вызванной использованием свободного лиганда в качестве диамагнитного аналога, (б) полярные координаты этого протона предполагают минимальное влияние дипольного вклада в химический сдвиг, что снижает влияние анизотропных эффектов на точность определения доли высокоспинового состояния.

Данные обоих подходов (метод Эванса и химический сдвиг) согласуются между собой. Так, например, видно, что при температуре 345 К по данным метода Эванса значение магнитной восприимчивости комплекса 2 крайне близко к значению для комплекса 1, то есть комплекс 2 находится практически полностью в высокоспиновом состоянии (см. рисунок 28). К тем же выводам можно прийти и в случае анализа химических сдвигов: значения сдвигов протонов комплекса 2 при этой температуре также крайне близки к значениям для комплекса 1 (см. рисунок 27).

При помощи предлагаемого подхода была вычислена доля высокоспинового состояния для комплексов 2-4 в диапазоне температур 235-345 К (см. рисунок 29). С использованием модели идеального раствора были найдены термодинамические параметры спинового перехода для каждого комплекса (см. таблицу 4). Температуры такого перехода, оцененные на основе данных спектроскопии ЯМР, составляют 241 К, 256 К и 269 К для 2, 3 и 4 соответственно. Хотя наблюдаемое изменение температуры напрямую не коррелирует с объемами трех орто-заместителей, тем не менее, оно связано с их стерическим влиянием на спиновое состояние иона металла. Как следует из данных рентгеноструктурного анализа, этильные группы в 2 расположены таким образом, что их метильные группы направлены от иона металла. Соответственно, по стерическому эффекту они ближе к фрагменту $-CH_2-$, в результате чего этильная группа оказывается между метильной группой и атомом хлора в их способности вызывать температурно-индуцированный спиновый переход в комплексах с N,N'-замещенными 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами (Me < Et < Cl). Последняя, в свою очередь, полностью соответствует классическим представлениям о стабилизации ВС состояния объемными заместителями в данном положении

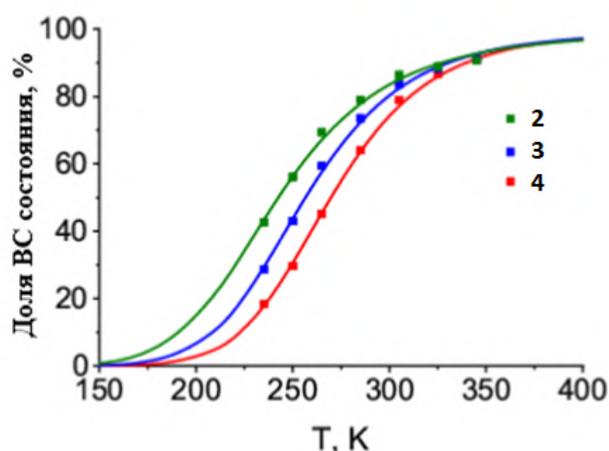


Рисунок 29 – Температурная зависимость доли высокоспинового состояния для комплексов железа(II) [265]: зеленый – 2; синий – 3; красный – 4. Сплошные линии соответствуют аппроксимации в рамках модели идеального раствора

N-гетероциклического лиганда.

Одним из способов анализа значений химических сдвигов сигналов в спектрах ЯМР парамагнитных соединений является моделирование на основе квантовохимических расчетов геометрии и распределения спиновой плотности в изучаемой молекуле. Мы предложили использовать этот метод для анализа спин-переходных комплексов и определения долей спиновых состояний в них. Суть подхода состоит в моделировании наблюдаемых химических сдвигов в пространстве параметров электронной структуры парамагнитного высокоспинового состояния и доли этого состояния. В рамках такого подхода значение химического сдвига будет средневзвешенным по долям спиновых состояний [267, 268]:

$$\delta = \delta_{BC}\eta_{BC} + \delta_{HC}\eta_{HC}. \quad (75)$$

Химический сдвиг низкоспинового состояния иона железа(II) имеет диамагнитную природу, а высокоспинового - также и парамагнитную:

$$\delta_{BC} = \delta_{\text{диа}} + \delta_{\text{к}} + \delta_{\text{д}}, \quad (76)$$

где $\delta_{\text{диа}}$, $\delta_{\text{к}}$, $\delta_{\text{д}}$ – диамагнитный, контактный и дипольный вклады в химический сдвиг соответственно.

Контактный вклад зависит от распределения спиновой плотности в молекуле, которую предлагается вычислять при помощи квантовохимического расчета. Дипольный вклад зависит от координат ядер и значения аксиальной

Таблица 4 – Термодинамические параметры спинового перехода комплексов железа(II) 2-4 [265]

	2	3	4
$T_{1/2}, \text{K}$	256	241	269
$\Delta H, \text{кДж/моль}$	21.2	17.3	24.2
$\Delta S, \text{Дж}\cdot\text{K/моль}$	82.6	71.6	89.9

анизотропии тензора магнитной восприимчивости $\Delta\chi_{\text{акс}}$:

$$\delta_{\text{д}} = \frac{1}{12\pi r^3} [\Delta\chi_{\text{акс}} (3 \cos^2 \theta - 1)]. \quad (77)$$

Таким образом, наблюдаемый химический сдвиг спин-переходного комплекса выражается следующим уравнением:

$$\delta = \delta_{\text{диа}} + \eta_{\text{BC}} \left\{ \delta_{\text{к}} + \frac{1}{12\pi r^3} [\Delta\chi_{\text{акс}} (3 \cos^2 \theta - 1)] \right\}. \quad (78)$$

При помощи моделирования наблюдаемых химических сдвигов предлагается определять долю ВС состояния η_{BC} . Данный подход был применен для исследования ряда комплексов железа(II) в различных спиновых состояниях в условиях полноты экспериментальных данных разной степени.

Для комплексов 5-7 наблюдается линейная температурная зависимость химического сдвига, что свидетельствует о чистом ВС состоянии в диапазоне 240-330 К (см. рисунок 30). Аналогичные выводы можно сделать, основываясь на данных метода Эванса и магнитометрии (см. рисунок 31) – значения χT постоянны в широком диапазоне температур и соответствуют ожидаемым значениям для ВС состояния иона железа(II); снижение значений при низких температурах является следствием эффекта расщепления в нулевом поле и не

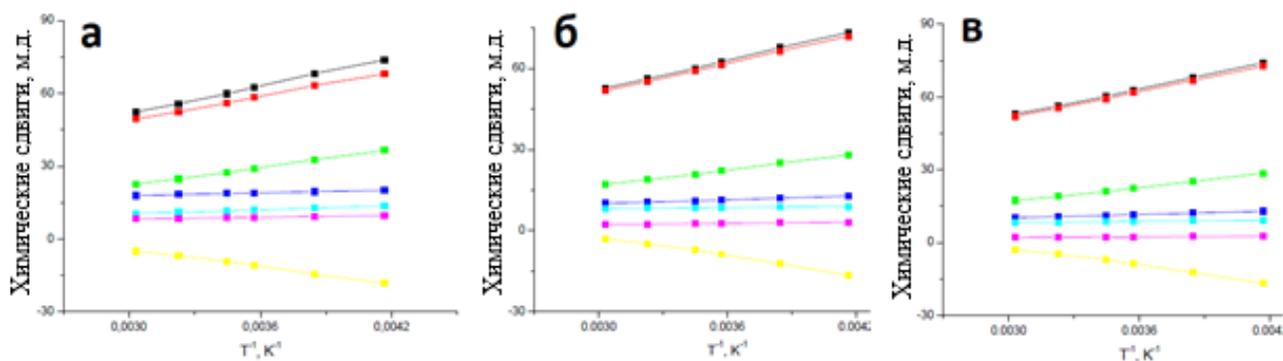


Рисунок 30 – Температурная зависимость химического сдвига ^1H для комплексов железа(II) [269]: а – 5; б – 6; в – 7

свидетельствует об изменении спинового состояния [269, 270].

В рамках разработанного подхода были проведены квантовохимические расчеты контактного сдвига протонов комплексов 5-7 и смоделированы наблюдаемые химические сдвиги с использованием уравнения (78) в предположении, что доля ВС состояния равна 100% (см. рисунок 32). Сходимость экспериментальных значений с расчетными составила $R^2 > 0.98$, что говорит об адекватности модели. Таким образом, предлагаемый подход приводит к идентичным выводам о чистом высокоспиновом состоянии, что подтверждает его работоспособность.

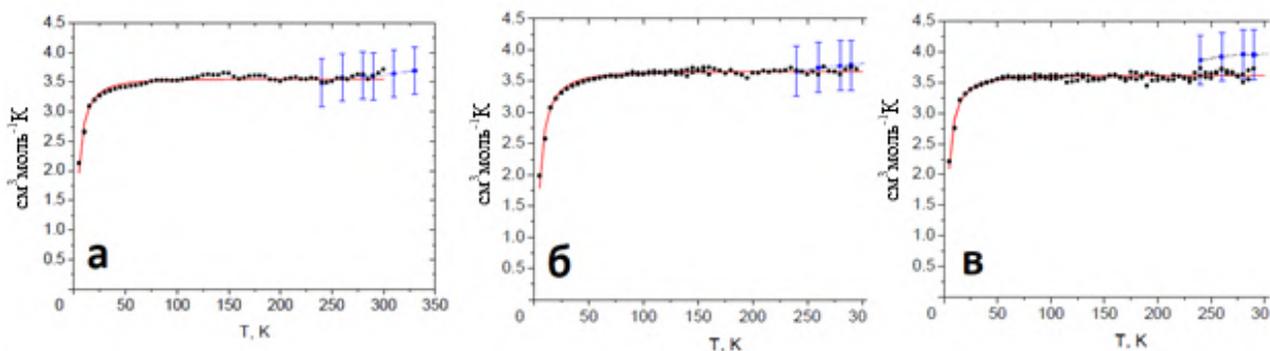


Рисунок 31 – Температурная зависимость значений χT по данным магнитометрии (черные квадраты) и метода Эванса (синие круги) для комплексов [269]: а – 5; б – 6; в – 7. Красной линией показана аппроксимация экспериментальных данных магнитометрии

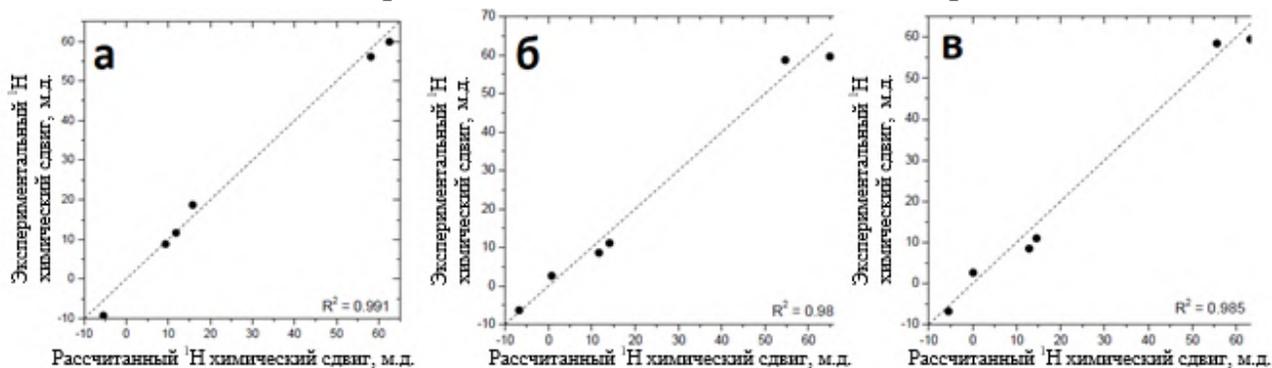


Рисунок 32 – Корреляционная диаграмма экспериментальных и смоделированных химических сдвигов ^1H комплексов железа(II) [269]: а – 5; б – 6; в – 7

Рассмотрим пример применения предлагаемого подхода в случае, когда комплексы находятся в смешанном спиновом состоянии. Для комплекса 8 наблюдается линейная зависимость химических сдвигов в диапазоне температур 285-345 К, а в диапазоне 235-285 К — отклонение от линейности, что говорит о начинающемся спиновом переходе (см. рисунок 33а). Таким образом, для комплекса 8 можно определить доли ВС состояния при помощи трех методов: (а) метода Эванса, (б) по отклонению от линейной зависимости, (в) разработанного подхода на основе квантовохимического расчета. Все три подхода приводят к схожим значениям доли высокоспинового состояния в пределах оценки их погрешностей (см. рисунок 33б). При этом достоверность третьего подхода обеспечивается хорошей ($R^2 > 0.97$) сходимостью экспериментальных и расчетных значений (см. рисунок 34б).

Для исследования спинового состояния комплекса 9 был зарегистрирован спектр ^1H ЯМР в растворе ацетонитрила- d_3 при температуре 293 К (см. рисунок 35). В нем наблюдаются сигналы в диапазоне от 0 до 60 м.д.,

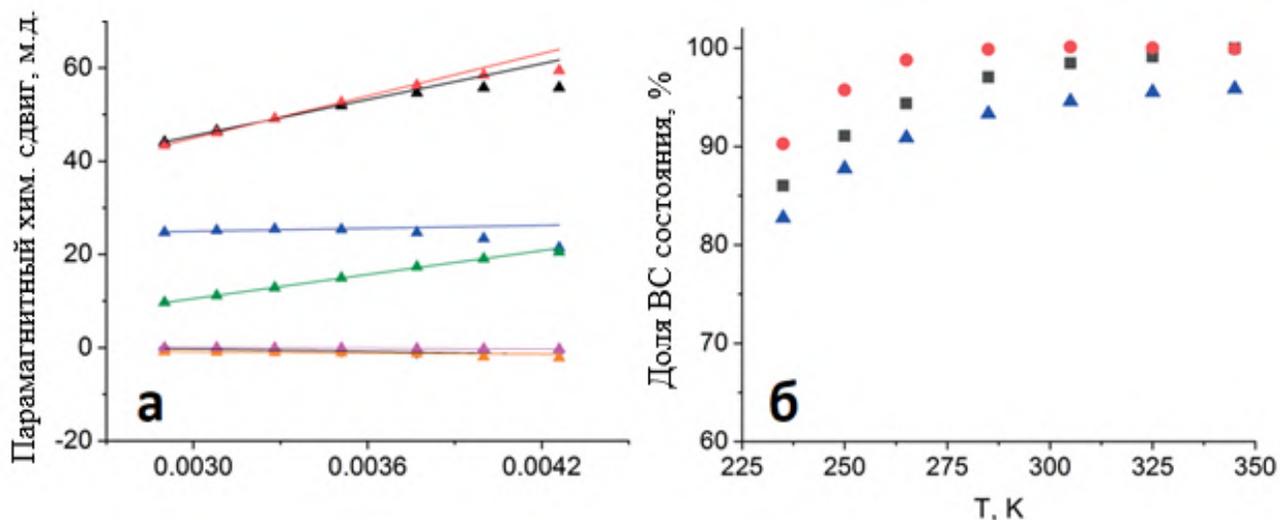


Рисунок 33 – Данные ЯМР для комплекса 8 [271]: а – температурная зависимость химического сдвига ^1H ; б – доля высокоспинового состояния по данным метода Эванса (черные квадраты), по отклонению от линейной зависимости от обратной температуры (красные круги), по данным оригинального подхода на основе квантовохимического расчета (синие треугольники)

что явно указывает на высокоспиновое состояние иона железа(II) в изучаемом комплексе. Значения химических сдвигов были смоделированы в рамках предлагаемого подхода (см. рисунок 36). Из рисунка 36 видно, что большая часть протонов хорошо соответствует модели, что подтверждает высокоспиновое состояние комплекса. Тем не менее, хорошо видно, что для протона Н¹ (см. таблицу 1 для нумерации) наблюдается существенная расхожимость

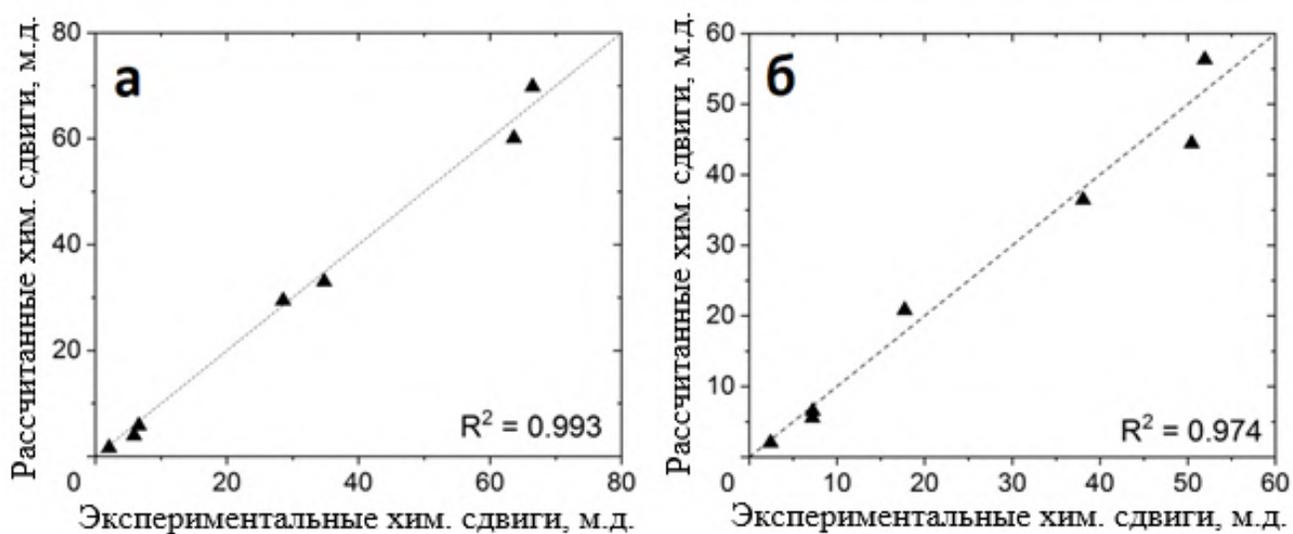


Рисунок 34 – Корреляционные диаграммы экспериментальных и смоделированных химических сдвигов ¹Н комплекса 8 при следующих параметрах [271]: а – T = 235 К, $\eta_{HS} = 0.83$, $\Delta\chi_{акс} = 1.04 \cdot 10^{-31} \text{м}^3$; б – T = 345 К, $\eta_{HS} = 0.96$, $\Delta\chi_{акс} = 5.40 \cdot 10^{-32} \text{м}^3$

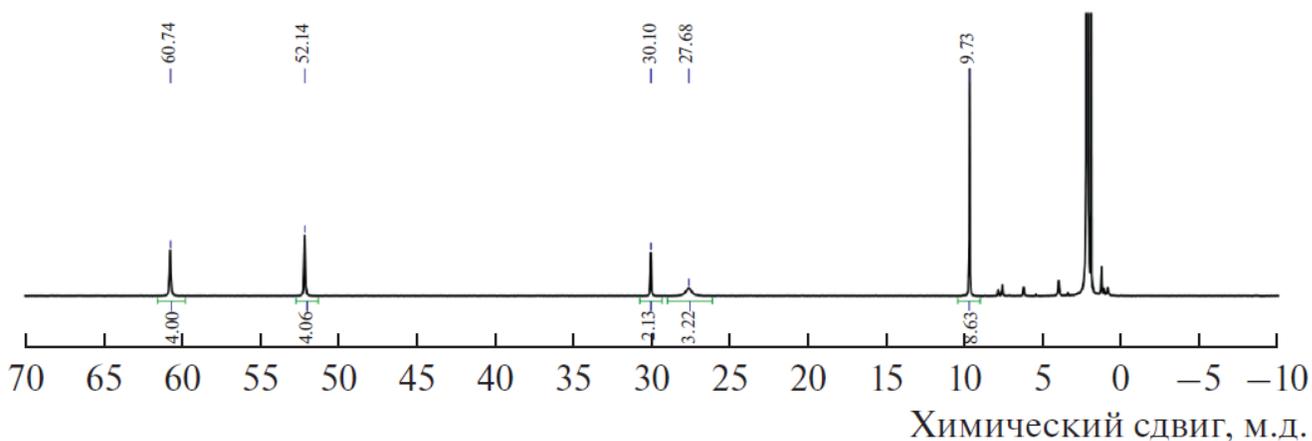


Рисунок 35 – Спектр ¹Н ЯМР комплекса 9 (600 МГц, 293 К) [266]

экспериментального и смоделированного значений. Как будет показано в главе 3, данный эффект является систематическим для терпиридиновых комплексов переходных металлов.

Таким образом, было исследовано спиновое состояние девяти комплексов железа(II) при помощи стандартных методов ЯМР, а также с применением разработанного нами подхода, основанного на квантовохимических расчетах контактного вклада в химический сдвиг. Показано, что разработанный подход не уступает по точности известным методам (метод Эванса, анализ отклонения температурной зависимости химического сдвига от линейной). Предлагаемый подход имеет ряд преимуществ: (а) он не требует обязательного наблюдения температурного диапазона, в котором изучаемый комплекс находится в чистом высокоспиновом состоянии, для формирования значения сравнений; (б) он не требует температурного ряда экспериментальных данных, а может определять доли спиновых состояний для индивидуальной температуры; (в) допускает наличие примесей, в т.ч. парамагнитных. С использованием разработанного

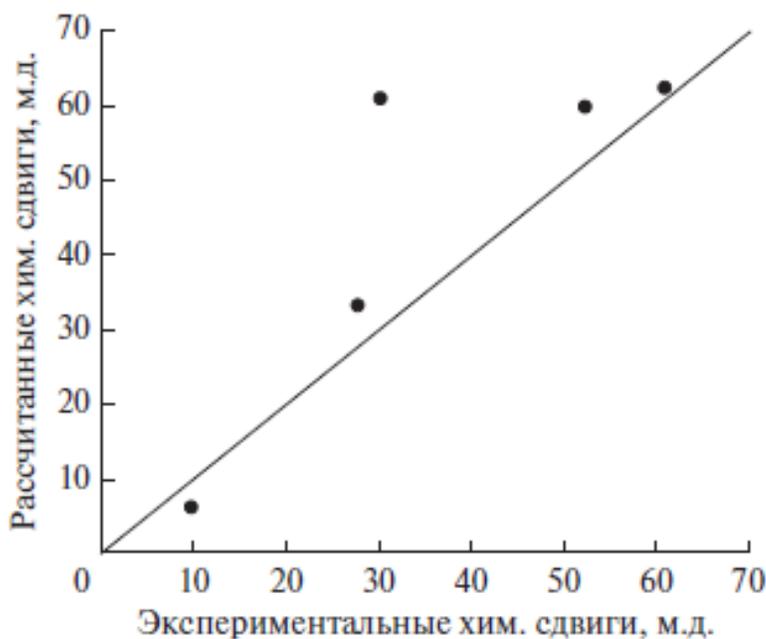


Рисунок 36 – Корреляционная диаграмма экспериментальных и смоделированных химических сдвигов ^1H комплекса 9 [266]

метода выявлена корреляция типа «структура-свойство» для серии комплексов железа(II) с N,N'-замещенными 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами, проявляющими спиновый переход.

2.2 Комплексы кобальта

Низкоспиновое (НС) состояние иона кобальта(II) (d_7), в отличие от железа(II) (d_6), является парамагнитным ($S = 1/2$) также как и ВС ($S = 3/2$). В этой связи выражения для наблюдаемого химического сдвига спин-переходных комплексов кобальта(II) будут следующими:

$$\delta = \delta_{\text{диа}} + (\delta_{\text{к,НС}} + \delta_{\text{д,НС}}) \eta_{\text{НС}} + (\delta_{\text{к,ВС}} + \delta_{\text{д,ВС}}) \eta_{\text{ВС}}. \quad (79)$$

Учитывая, что анизотропия тензора магнитной восприимчивости иона кобальта(II) в НС состоянии много меньше, чем для ВС, дипольным сдвигом НС фракции можно пренебречь [203]:

$$\delta = \delta_{\text{диа}} + \delta_{\text{кон,НС}} (1 - \eta_{\text{ВС}}) + \left\{ \delta_{\text{кон,ВС}} + \frac{1}{12\pi r^3} [\Delta\chi_{\text{акс}} (3 \cos^2 \theta - 1)] \right\} \eta_{\text{ВС}}. \quad (80)$$

Это связано с полным спином $S = 1/2$ для НС состояния, при котором отсутствуют анизотропные эффекты расщепления в нулевом поле, а также с отсутствием низколежащих возбужденных состояний. С другой стороны, у ВС состояния иона кобальта(II), как правило, наблюдается наибольшая магнитная анизотропия среди переходных металлов [272].

Используя выражение (80), были смоделированы химические сдвиги комплексов кобальта(II) 17-19 [273]. В качестве диамагнитной составляющей были выбраны значения химических сдвигов изоструктурных диамагнитных комплексов железа(II) 14-16. Контактные сдвиги НС и ВС были рассчитаны квантовохимически после соответствующей оптимизации геометрии комплексов в каждом спиновом состоянии (см. экспериментальную часть). Наблюдаемые

сдвиги удастся описать только смешанным спиновым состоянием, но не каким-либо из индивидуальных. При этом значения сходимости R^2 составили от 0.97 до 0.99 (см. рисунок 37). Таким образом, были вычислены оптимальные значения доли ВС состояния в доступном температурном диапазоне 240 - 330 К (см. рисунок 38). Значения согласуются с данными, полученными по методу Эванса (см. экспериментальную часть), что подтверждает эффективность разработанного подхода (см. рисунок 38).

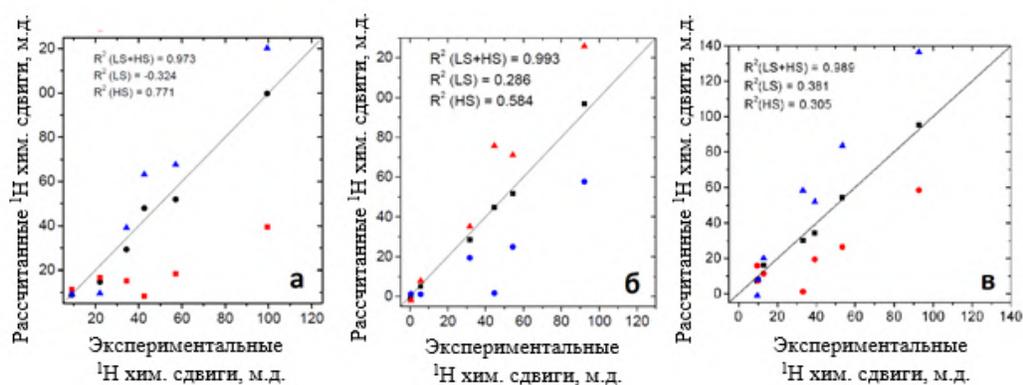


Рисунок 37 – Корреляционные диаграммы экспериментальных и смоделированных химических сдвигов ¹H комплексов, полученные из предположения чистого высокоспинового состояния (синий), чистого низкоспинового состояния (красный) и смешанного спинового состояния (черный) [273]: а – 17; б – 18; в – 19

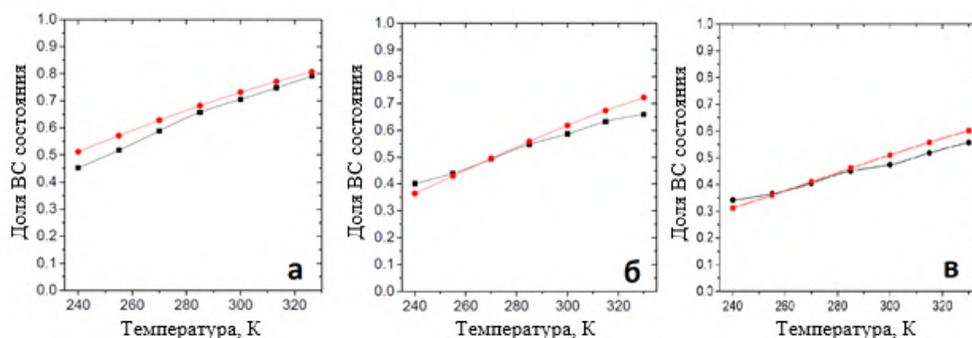


Рисунок 38 – Температурная зависимость доли ВС состояния для комплексов, полученных по данным метода Эванса (черный) и при помощи оригинального подхода (85) (красный) [273]: а – 17; б – 18; в – 19

Аналогичным образом было исследовано спиновое состояние серии других комплексов кобальта(II) 10-13. Для комплексов 10 и 11 моделирование химических сдвигов в температурном диапазоне 235-345 К с использованием уравнения (80) приводит к наилучшей сходимости ($R^2 > 0.98$) при реализации чистого ВС состояния (см. рисунок 39).

К таким же выводам о чистом ВС состоянии комплексов 10 и 11 можно прийти в результате анализа экспериментов, проведенных традиционными методами. Так, по данным магнитометрии в кристаллическом состоянии и метода

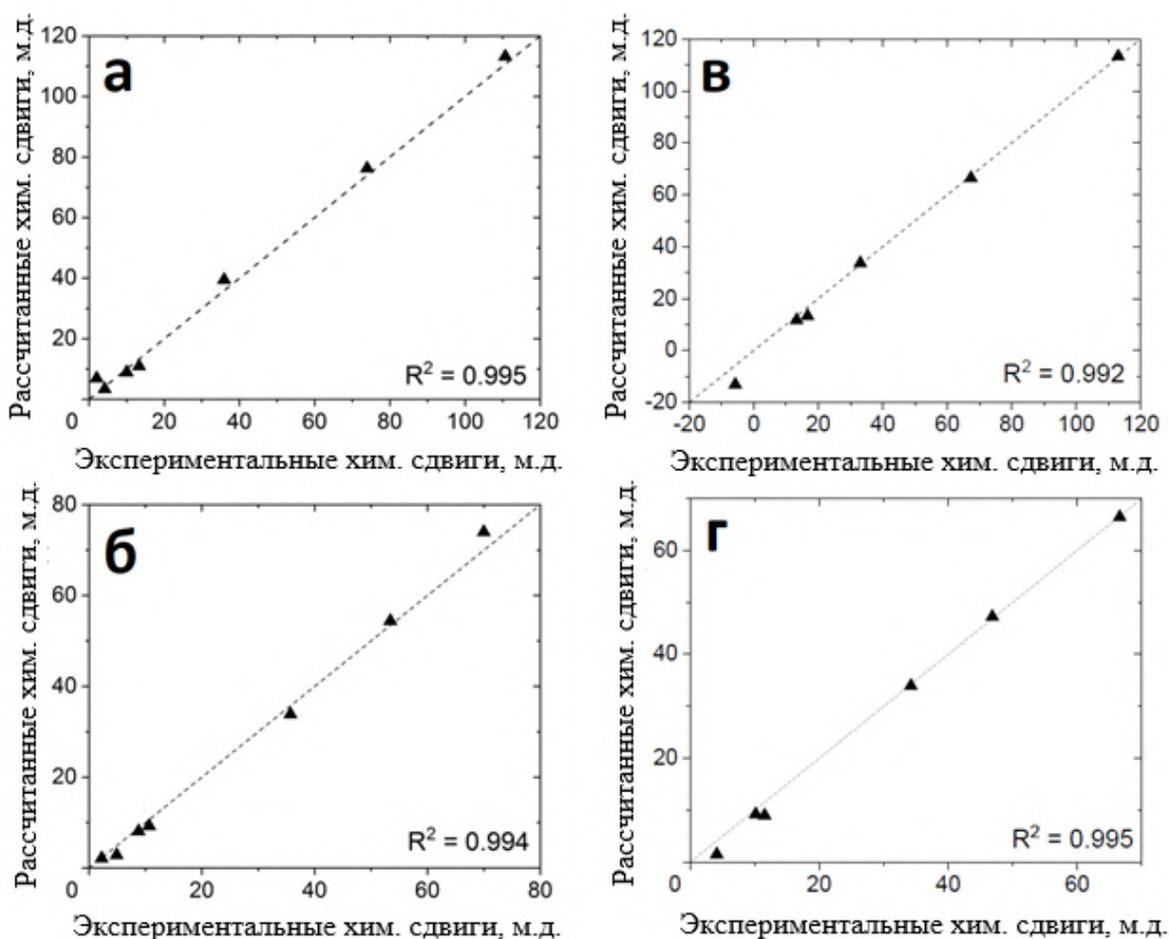


Рисунок 39 – Корреляционные диаграммы экспериментальных и смоделированных химических сдвигов ^1H для комплексов 10 и 11 [271]: а – комплекс 10, $T = 235$ К, $\Delta\chi_{\text{акс}} = 1.19 \cdot 10^{-31} \text{ м}^3$; б – 10, $T = 345$ К, $\Delta\chi_{\text{акс}} = 3.20 \cdot 10^{-32} \text{ м}^3$; в – комплекс 11, $T = 235$ К, $\Delta\chi_{\text{акс}} = 1.56 \cdot 10^{-31} \text{ м}^3$; г – 11, $T = 345$ К, $\Delta\chi_{\text{акс}} = 4.70 \cdot 10^{-32} \text{ м}^3$

Эванса в растворе значения магнитной восприимчивости находятся в диапазоне $\chi T \in [2.5; 3.0]$ см³К/моль до температуры 350 К (см. рисунок 40). Таким образом, значения χT соответствуют ВС состоянию иона кобальта(II). С точки зрения метода анализа химических сдвигов относительно температуры наблюдается четкая линейная зависимость, что также указывает на чистое ВС состояние комплексов 10 и 11 (см. рисунок 41).

Аналогично было доказано существование комплексов 12 и 13 в чистом

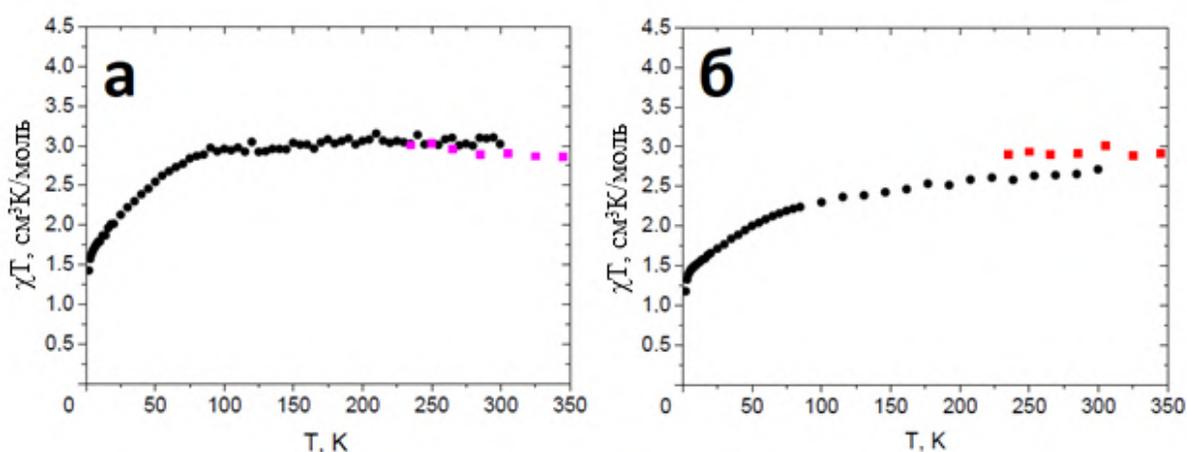


Рисунок 40 – Температурная зависимость значений χT для комплексов по данным магнитометрии (черный) и метода Эванса (цветной) [271]: а – 10; б – 11

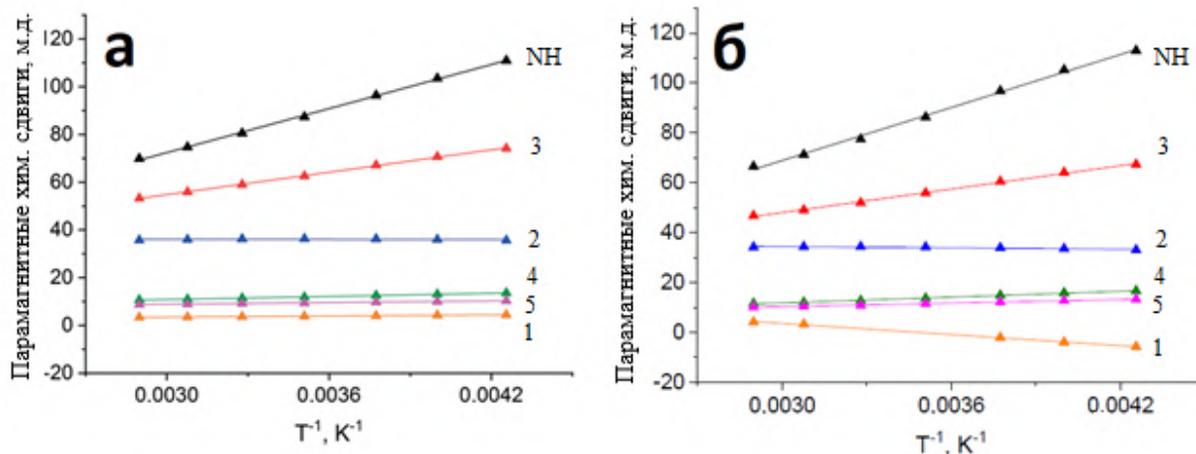


Рисунок 41 – Температурная зависимость химического сдвига ¹H для комплексов [271]: а – 10; б – 11

ВС состоянии при комнатной температуре (293 К). Моделирование химических сдвигов этих комплексов наилучшим образом соответствует эксперименту при доле ВС состояния 100% (см рисунки 42, 43). Одновременно была показана работоспособность предлагаемого подхода на гетероядрах. Для комплекса 13 были смоделированы химические сдвиги как ядер ^1H , так и ^{13}C (см. рисунок 43б).

2.2.1 Клатрохелаты

Отдельным классом N_6 -координационных комплексов металлов являются

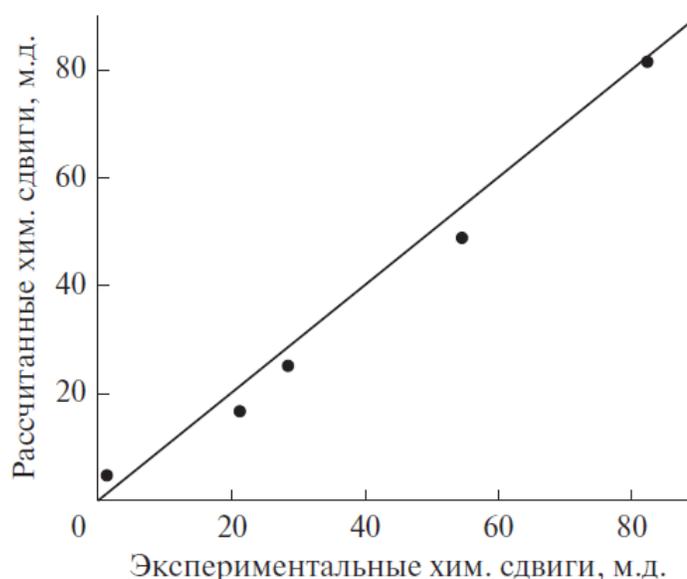


Рисунок 42 – Корреляционная диаграмма экспериментальных и смоделированных химических сдвигов ^1H для комплекса 12 [266]

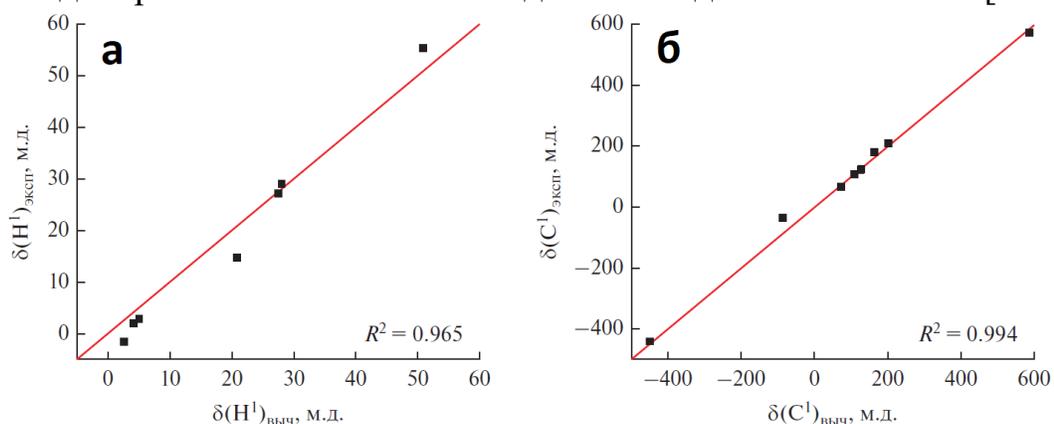


Рисунок 43 – Корреляционные диаграммы экспериментальных и смоделированных химических сдвигов для комплекса 13 [270]: а – ^1H ; б – ^{13}C

клатрохелаты — макробициклические трисдиоксиматные комплексы [274, 275]. Ввиду уникального конформационно-жесткого строения трехмерного лиганда клатрохелата, который в значительной мере изолирует ион металла от влияния внешних факторов, данный класс соединений проявляет высокую термодинамическую и кинетическую устойчивость. Синтетическая доступность клатрохелатов позволяет модифицировать их функциональными химическими группами для достижения необходимых свойств. Благодаря этому клатрохелаты рассматриваются в качестве перспективных молекулярных платформ для дизайна и синтеза ингибиторов транскрипции нуклеиновых кислот, компонентов устройств спинтроники [276], магнитных материалов и др.

Для комплекса 20 были зарегистрированы ^1H спектры ЯМР в дейтерированных дихлорометане и бензоле (см. рисунок 44). По данным квантовохимических расчетов контактные сдвиги протонов комплекса 20 пренебрежимо малы (<0.1 м.д.), что связано с отсутствием сопряженности связей в алмагантильном заместителе и, как следствие, с неэффективностью процесса спиновой делокализации. Пренебрегая контактными сдвигами, выражение для моделирования экспериментальных химических сдвигов преобразуется

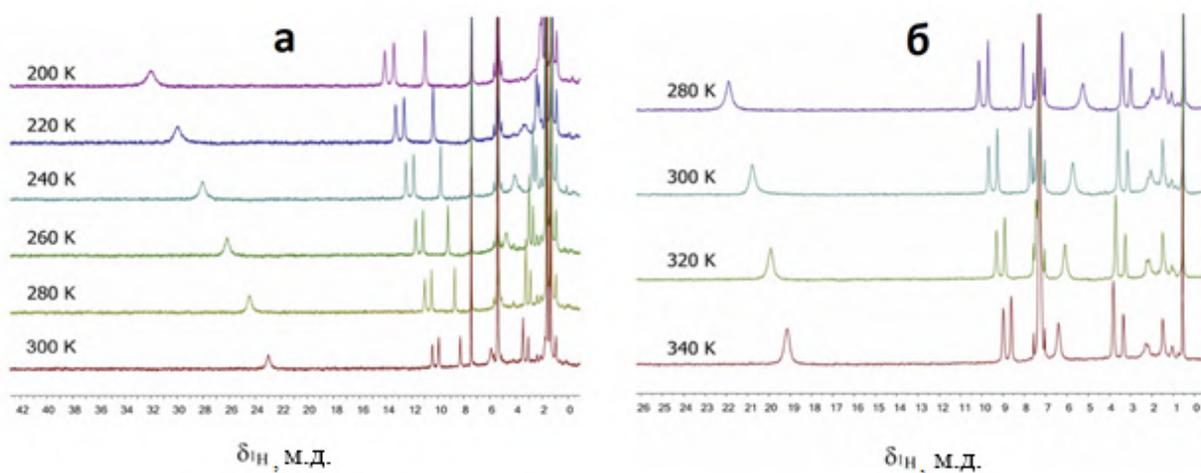


Рисунок 44 – ^1H спектры ЯМР комплекса 20 в разных растворителях [277]: а – $-\text{CD}_2\text{Cl}_2$; б – $\text{бензол-}d_6$

следующим образом:

$$\begin{aligned} \delta &= \delta_{\text{диа}} + \delta_{\text{дип,НС}}\eta_{\text{НС}} + \delta_{\text{дип,ВС}}\eta_{\text{ВС}} = \\ &= \delta_{\text{диа}} + \frac{1}{12\pi r_{\text{НС}}^3} [\Delta\chi_{\text{акс,НС}} (3 \cos^2 \theta_{\text{НС}} - 1)] \cdot (1 - \eta_{\text{ВС}}) + \\ &\quad + \frac{1}{12\pi r_{\text{ВС}}^3} [\Delta\chi_{\text{акс,ВС}} (3 \cos^2 \theta_{\text{ВС}} - 1)] \eta_{\text{ВС}}, \quad (81) \end{aligned}$$

где нижние индексы ВС и НС означают принадлежность соответствующей величины комплексу в том или ином спиновом состоянии. Геометрия комплекса в ВС и НС состояниях различается, однако разброс координат ядер относительно центрального иона комплекса, как правило, не превышает 1%. Сделаем разумное допущение, что вариации в координатах ядер в разных спиновых состояниях незначительным образом повлияют на результирующий химический сдвиг по сравнению с эффектом анизотропии $\Delta\chi_{\text{акс}}$ и доли ВС состояния $\eta_{\text{ВС}}$:

$$\begin{aligned} \delta &= \delta_{\text{диа}} + \frac{1}{12\pi r_{\text{НС}}^3} (3 \cos^2 \theta_{\text{НС}} - 1) [\Delta\chi_{\text{акс,НС}} (1 - \eta_{\text{ВС}}) + \Delta\chi_{\text{акс,ВС}}\eta_{\text{ВС}}] = \\ &= \delta_{\text{диа}} \frac{3 \cos^2 \theta_{\text{НС}} - 1}{12\pi r_{\text{НС}}^3} \Delta\chi_{\text{эфф}}, \quad (82) \end{aligned}$$

где $\Delta\chi_{\text{эфф}}$ — некоторое эффективное значение анизотропии тензора магнитной восприимчивости, взвешенное по заселенностям спиновых состояний:

$$\Delta\chi_{\text{эфф}} = \Delta\chi_{\text{акс,НС}} (1 - \eta_{\text{ВС}}) + \Delta\chi_{\text{акс,ВС}}\eta_{\text{ВС}}. \quad (83)$$

При этом заселенность ВС состояния может быть выражена следующим образом:

$$\eta_{\text{ВС}} = \frac{\Delta\chi_{\text{акс,НС}} - \Delta\chi_{\text{эфф}}}{\Delta\chi_{\text{акс,НС}} - \Delta\chi_{\text{акс,ВС}}}. \quad (84)$$

Значения $\Delta\chi_{\text{эфф}}$ комплекса 20 были найдены по данным РСА, исходя из координат протонов. Для оценки значений анизотропии чистых НС и ВС

состояний ($\Delta\chi_{\text{акс,НС}}$ и $\Delta\chi_{\text{акс,ВС}}$) использовался подход, аналогичный комплексам железа 1-4. Было выбрано два известных аналогичных гексахлороксиматных комплекса со следующими заместителями в апикальном положении: $-F$ [272] и $-n - C_4H_9$ [278]. Первый комплекс находится в чистом ВС состоянии, а второй – в НС. Для них ранее были найдены параметры СГ: $g_{xx} - g_{yy} = 2.2$, $g_{zz} = 2.4$, $D = -65 \text{ см}^{-1}$ для первого [272] и $g_{xx} = 2.03$, $g_{yy} = 2.10$, $g_{zz} = 2.20$ для второго [278]. Используя их, были вычислены значения анизотропии тензора магнитной восприимчивости для чистых ВС и НС состояний. Величина $\Delta\chi_{\text{эфф}}$ для комплекса 20 принимает промежуточные значения между НС и ВС состояниями, что указывает на спиновый переход (см. рисунок 45а). Заселенности ВС состояния были рассчитаны по уравнению (84) для обоих растворителей (см. рисунок 45б).

Клатрохелаты считаются конформационно-жесткими комплексами, не подверженными сильному влиянию окружения на геометрию [279, 280], однако интересной особенностью комплекса 20 оказалось существенное влияние природы растворителя на спиновое состояние иона кобальта(II) [281]. Поэтому клатрохелаты 21-24 тоже были исследованы в различных растворителях:

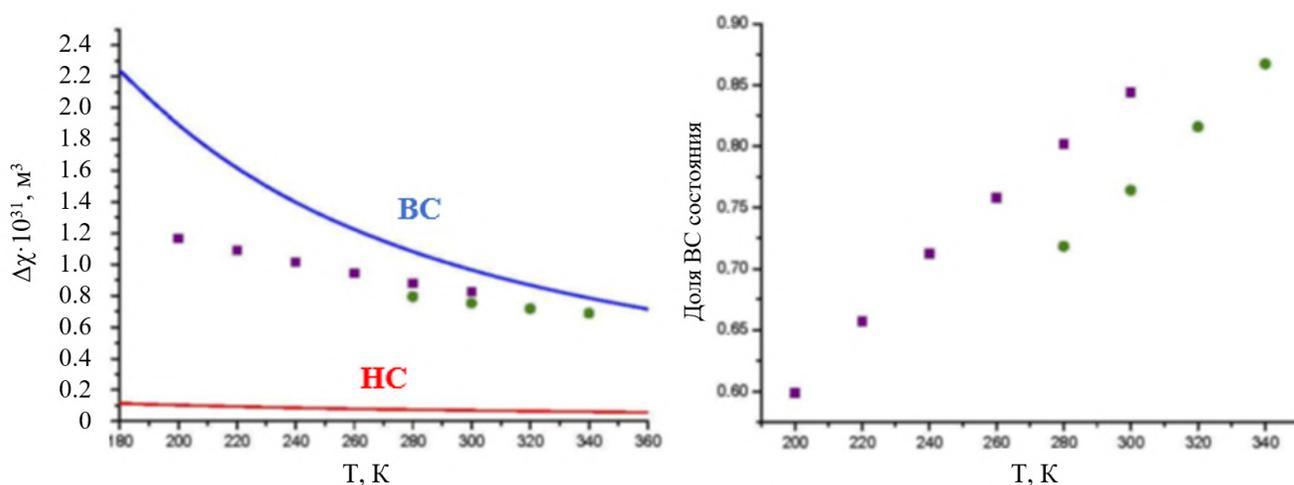


Рисунок 45 – Температурная зависимость магнитных свойств комплекса 20 [277]: а – анизотропии тензора магнитной восприимчивости в CD_2Cl_2 (фиолетовый) и бензоле- d_6 (зеленый), а также зависимости индивидуальных спиновых состояний: ВС (синий) и НС (красный); б – доли ВС состояния в CD_2Cl_2 (фиолетовый) и бензоле- d_6 (зеленый)

хлороформе, бензоле, ацетонитриле и дихлорметане. Значения химических сдвигов протонов комплекса 21 также существенно различаются в разных растворителях (см. рисунок 46), что указывает на систематическую природу данного эффекта для клатрохелатов.

Обычно при анализе спинового равновесия методом парамагнитной ЯМР-спектроскопии используется закон Кюри, из которого следует, что

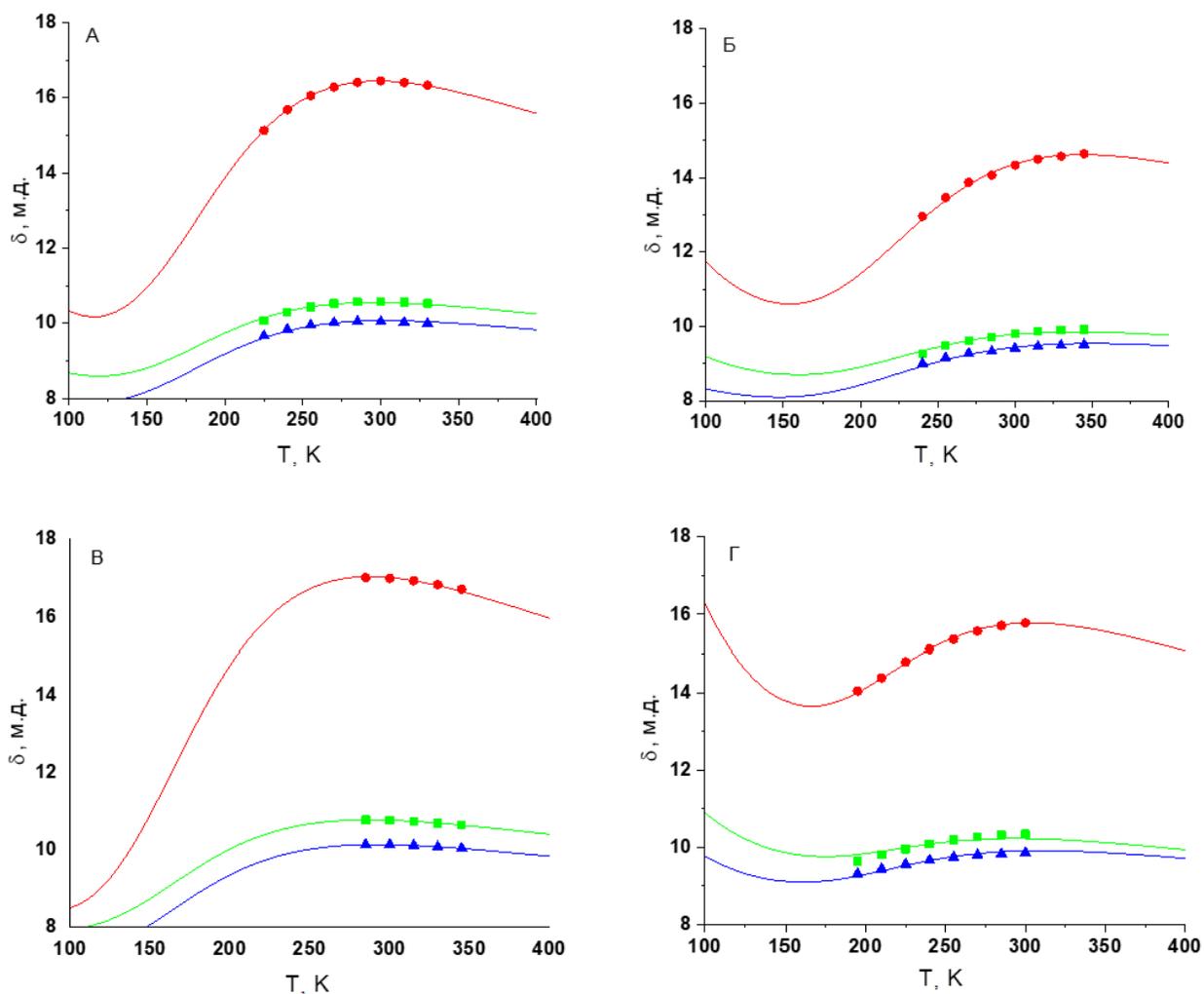


Рисунок 46 – Температурная зависимость химических сдвигов δ в ^1H ЯМР-спектрах комплекса 21 в различных растворителях [281]: А – CDCl_3 ; Б – CD_3CN ; В – C_6D_6 ; Г – CD_2Cl_2 . Показаны данные для следующих протонов его макробициклической молекулы: орто-Ph (красные круги), мета-Ph (зеленые квадраты) и пара-Ph (синие треугольники). Сплошные линии соответствуют аппроксимации с использованием уравнения (87)

температурная зависимость парамагнитного сдвига подчиняется следующему уравнению:

$$\delta^{\text{пар}} = \frac{C}{T}. \quad (85)$$

Тем не менее, далее в главе 3 будет показано, что для комплексов кобальта(II) в ВС состоянии уравнение (85) справедливо только в случае контактного сдвига в их ЯМР-спектрах. Температурная зависимость дипольного сдвига описывается квадратичным уравнением, что является следствием расщепления в нулевом поле:

$$\delta^{\text{дип, ВС}} = \frac{A}{T} + \frac{B}{T^2}. \quad (86)$$

В случае НС состояния иона кобальта(II) уравнение (85) справедливо для обоих вкладов в величину парамагнитного сдвига, так как для состояния с $S = 1/2$ понятие расщепления в нулевом поле неприменимо. Таким образом, для комплексов кобальта(II) экспериментально наблюдаемое значение химического сдвига предлагается описывать следующим образом:

$$\delta_T = \delta^{\text{диа}} + \frac{a}{T} + \left(\frac{b}{T} + \frac{c}{T^2} \right) \cdot \frac{\exp\left(\frac{-\Delta H + T\Delta S}{RT}\right)}{1 + \exp\left(\frac{-\Delta H + T\Delta S}{RT}\right)}, \quad (87)$$

где a , b , c — параметры модели. Модель становится решаемой при регистрации спектров для трех различных температур, что вполне приемлемо для рутинных экспериментов ЯМР.

С помощью уравнения (87) были смоделированы химические сдвиги комплекса 21 в разных растворителях (см. рисунок 46), найдены заселенности спиновых состояний (см. рисунок 47) и термодинамические параметры спинового перехода $1/2 \rightarrow 3/2$ (см. таблицу 5).

Наблюдается корреляция между полярностью растворителя и термодинамическими параметрами вышеупомянутого спинового равновесия: при увеличении диэлектрической проницаемости растворителя растет энтальпия

перехода ΔH и температура полуперехода $T_{1/2}$, что может быть связано с возрастанием зарядов на донорных атомах азота макробициклического лиганда при его взаимодействии с молекулами полярного растворителя (см. рисунок 48). Увеличение зарядов приводит к усилению связей «металл-лиганд» и, соответственно, к стабилизации НС состояния.

Анализ спектров ^1H ЯМР комплексов 22-24 в широком температурном диапазоне 225-330 К в растворе хлороформа показал, что температурная

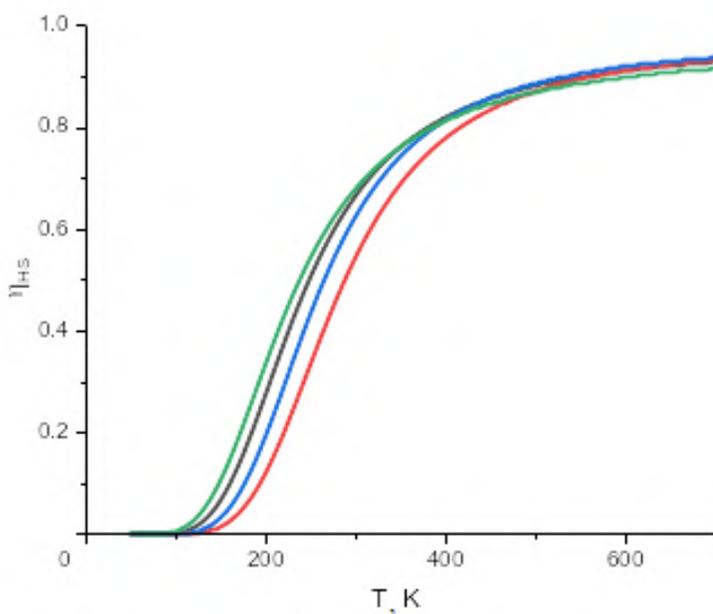


Рисунок 47 – Зависимость заселенности ВС состояния комплекса 21 в CDCl_3 (черный цвет), CD_3CN (красный цвет), C_6D_6 (зеленый цвет) и CD_2Cl_2 (синий цвет) [281]

Таблица 5 – Термодинамические параметры спинового перехода $1/2 \rightarrow 3/2$ для комплекса 21 в различных растворителях [281]

Растворитель	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(К·моль)
CDCl_3	8.2	33.3
CD_3CN	10.8	37.5
C_6D_6	7.1	30.2
CD_2Cl_2	9.6	36.5

зависимость химических сдвигов (см. рисунок 49) не демонстрирует признаков спинового перехода, так как хорошо описывается квадратичным уравнением:

$$\delta_i = \frac{a_i}{T} + \frac{b_i}{T^2}. \quad (88)$$

Ранее было показано [282], что подавляющее большинство комплексов

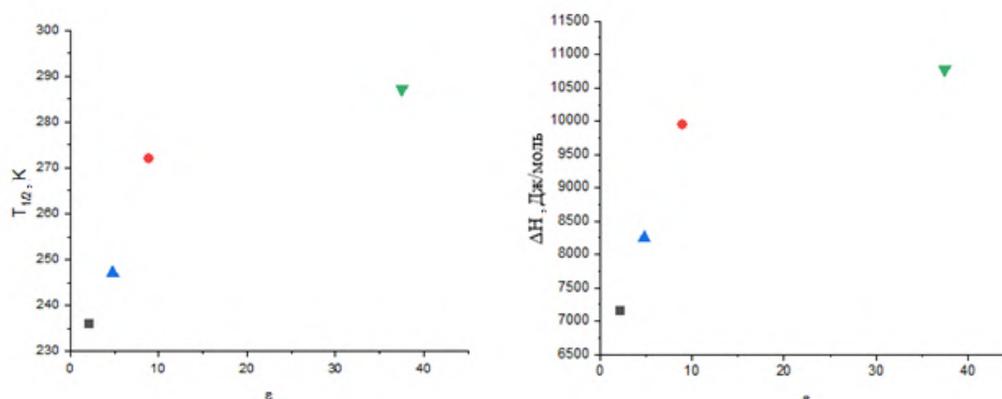


Рисунок 48 – Влияние диэлектрической проницаемости растворителя на термодинамические характеристики спинового равновесия в растворах комплекса 21 в CDCl_3 (треугольники), CD_3CN (перевернутые треугольники), C_6D_6 (квадраты) и CD_2Cl_2 (круги) [281]: слева – энтальпия ΔH ; справа – температура полуперехода $T_{1/2}$

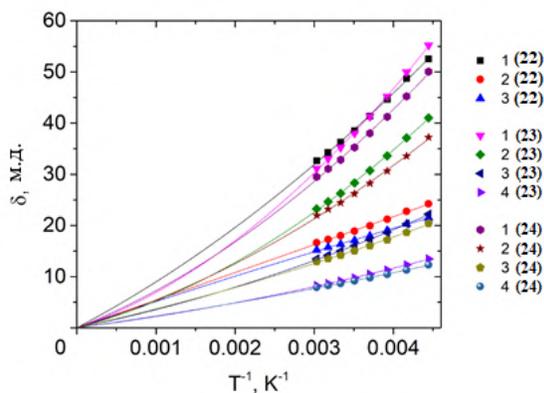


Рисунок 49 – Температурная зависимость химических сдвигов δ протонов комплексов 22-24. Нумерация протонов соответствует рисунку 25. В скобках указан номер комплекса. Сплошные линии соответствуют аппроксимации (88)

переходных металлов, находящихся в индивидуальном спиновом состоянии, подчиняются данному уравнению.

Температурные зависимости химических сдвигов в других растворителях (бензол, ацетонитрил и дихлорметан) также не продемонстрировали признаков спинового перехода, однако абсолютные значения парамагнитных сдвигов сильно различаются в зависимости от природы растворителя. Для примера приведем сравнение значений химического сдвига протона 1 комплекса 24 в различных растворителях (см. рисунок 50). Видно, что при 240 К химические сдвиги в ацетонитриле и хлороформе различаются почти в 1.5 раза (65.97 м.д. и 45.22 м.д. соответственно).

Поскольку парамагнитные сдвиги являются отражением электронной структуры молекулы, можно сделать вывод, что последняя крайне зависима от природы растворителя для данного класса комплексов. С целью количественного сравнения наблюдаемых эффектов были вычислены значения анизотропии магнитной восприимчивости в параметрическом пространстве температуры и

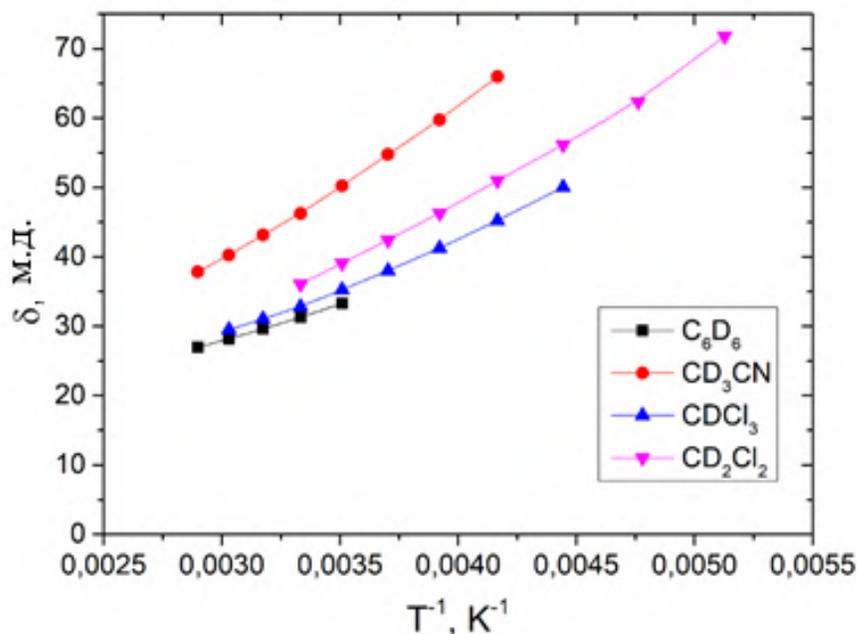


Рисунок 50 – Температурная зависимость протона 1 комплекса 24 в различных растворителях

растворителей с использованием следующего уравнения:

$$\delta_i^d = \delta_i^{\text{диа}} + \delta_i^{\text{кон}} + \frac{1}{12\pi r_i^3} \Delta\chi_{\text{акс}} (3 \cos^2 \theta_i - 1). \quad (89)$$

Применяя разработанный ранее метод ППС [283], который подробно описан в следующей главе, можно сделать вывод, что контактный вклад является незначительным для протонов всех комплексов апикального заместителя. Наиболее показательным это выглядит для комплекса 21 (см. рисунок 51), так как в комплексах 22-24 отсутствуют другие протоны, для которых контактный сдвиг существенен. Из рисунка 51 видно, что протоны апикального заместителя демонстрируют практически идентичные зависимости ППС, но в тоже время

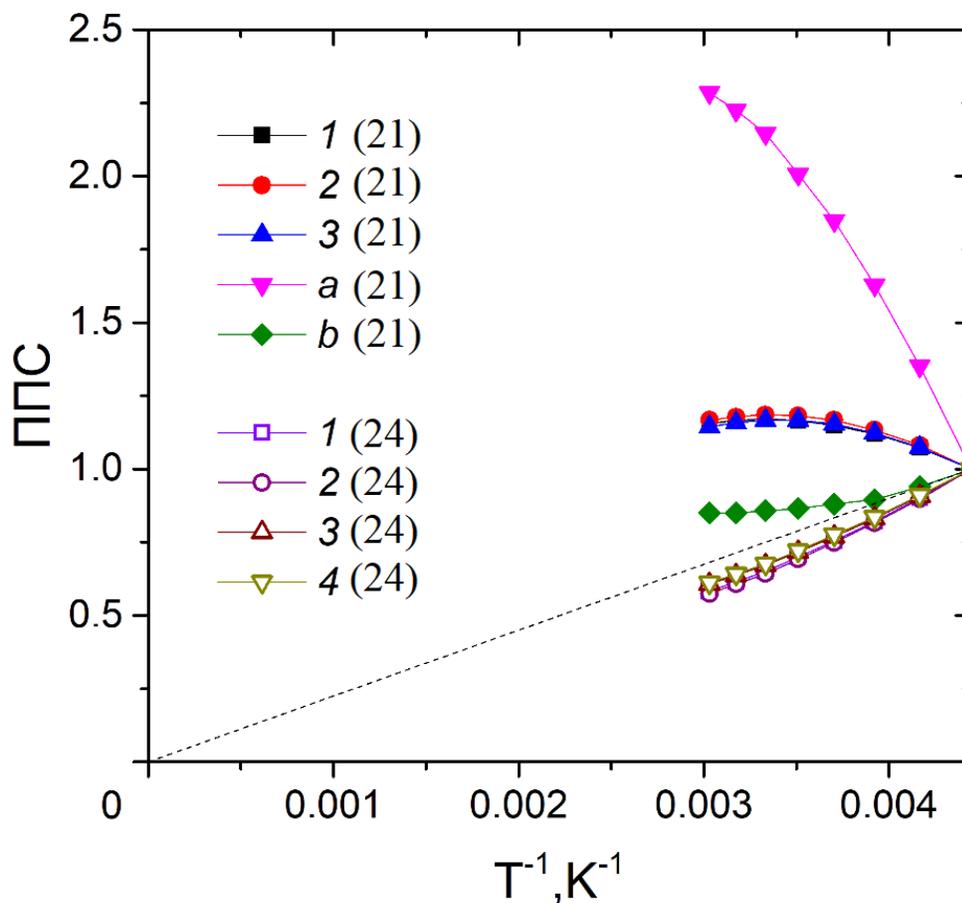


Рисунок 51 – Температурная зависимость приведенных парамагнитных сдвигов для протонов комплексов 21 и 24 в растворе хлороформа [281]

сильно отличаются от данных для протонов a и b (см. рисунок 25 для нумерации). Это означает, что соотношение контактного и дипольного сдвигов для протонов апикального заместителя идентичное. Учитывая неэквивалентность этих протонов и сильное различие абсолютных значений химического сдвига для них, наиболее вероятным выводом является практически полная дипольная природа наблюдаемого парамагнитного сдвига. В противном случае мы имеем дело с маловероятным совпадением одинаковой доли контактного вклада сразу для трех ядер. Этот вывод также подтверждается квантовохимическими расчетами, по данным которых действительно контактные сдвиги пренебрежимо малы (см. таблицу 6). Диамагнитные сдвиги взяты из аналогичных диамагнитных комплексов железа(II) [284–287]. Таким образом, с использованием (89) были вычислены значения анизотропии тензора магнитной восприимчивости для комплексов 22-24 (см. рисунок 52).

Наблюдается тенденция увеличения анизотропии при увеличении полярности среды, которая хорошо аппроксимируется логарифмическим уравнением (см. рисунок 53). Влияние полярности растворителя на магнитные свойства комплексов в первую очередь связано со структурными различиями. Наиболее значимым эффектом, проявляющимся в комплексах кобальта(II) в высокоспиновом состоянии, является динамический эффект Яна-Тейлера [288, 289], который приводит к снижению симметрии системы и, как следствие, уменьшению расщепления в нулевом поле. Для исследования влияния искажения геометрии на магнитные свойства системы были проведены расчеты комплекса

Таблица 6 – Контактные сдвиги (м.д.) комплексов 22-24 при температуре 300 К, рассчитанные квантовохимически

Комплекс	Протон			
	1	2	3	4
22	1.12	-0.42	0.46	неприменимо
23	-2.93	0.70	-0.01	-0.09
23	-2.91	0.64	-0.01	-0.10

22 методом полного конфигурационного пространства CASSCF с теорией возмущения второго порядка NEVPT2 для искаженной геометрии комплекса с углом N-Co-N $\theta = 72.0^\circ$ и идеальной геометрией близкой к тригональной призмы с углом $\theta = 78.5^\circ$ (см. рисунок 54). Для идеальной призмы расчетные значения g -факторов составили $g_\perp = 1.99$, $g_\parallel = 3.03$ и расщепление в нулевом поле $D = -87.1 \text{ см}^{-1}$. В то время как для искаженной геометрии $g_\perp = 2.10$, $g_\parallel = 2.39$ и расщепление $D = -22.0 \text{ см}^{-1}$. Рассчитанные параметры электронной

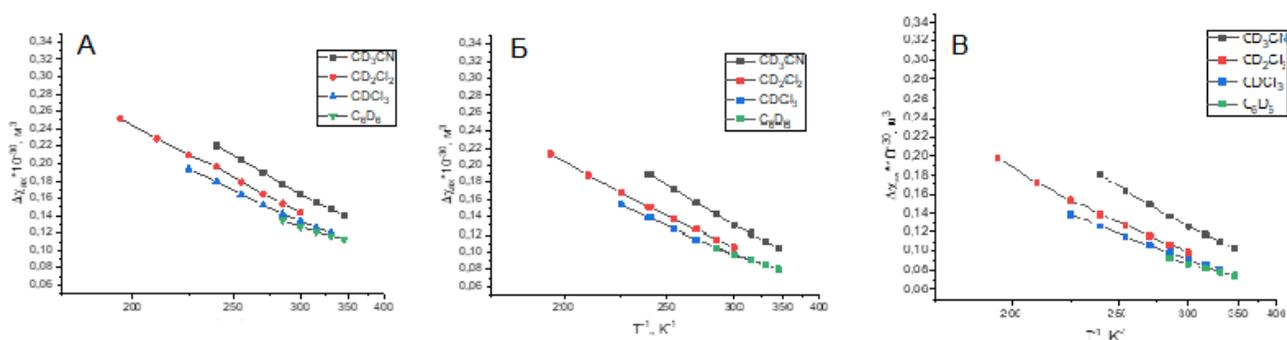


Рисунок 52 – Температурная зависимость анизотропии комплексов в различных растворителях: А – 22; Б – 23; В – 24

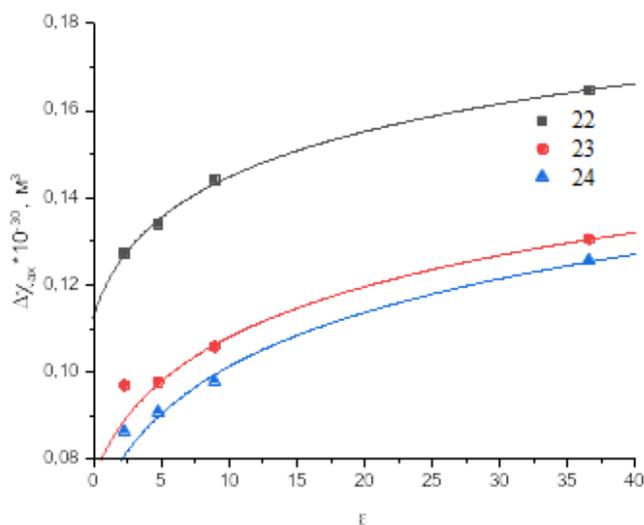


Рисунок 53 – Зависимость анизотропии от полярности растворителя для комплексов 22–24. Сплошные линии соответствуют логарифмической функции $f(\epsilon) = a - b \cdot \ln(\epsilon - c)$, где a, b, c — параметры

структуры позволили смоделировать значения анизотропии тензора магнитной восприимчивости для различных геометрий. Действительно, в случае идеального полиэдра $\Delta\chi = 4.19 \cdot 10^{-30} \text{м}^3$ и $1.01 \cdot 10^{-30} \text{м}^3$ — для искаженной.

Таким образом, понижение наблюдаемой анизотропии магнитной восприимчивости в растворителях различной полярности в первую очередь связано со структурными искажениями полиэдра. Как следует из рисунка 53, аксиальные анизотропии увеличиваются с увеличением диэлектрической проницаемости, что можно связать со стабилизацией идеального полиэдра за счет специфических взаимодействий растворитель-комплекс.

2.3 Комплексы железа(III)

Особняком стоит довольно малочисленный класс спин-переходных комплексов на основе иона железа(III) [290], для которых ранее не был разработан и применен метод определения заселенности спиновых состояний при помощи анализа парамагнитных химических сдвигов.

Особенностью иона железа(III) является то, что, как и в случае кобальта(II), оба спиновых состояния являются парамагнитными: HS ($S = 1/2$) и HS ($S = 5/2$).

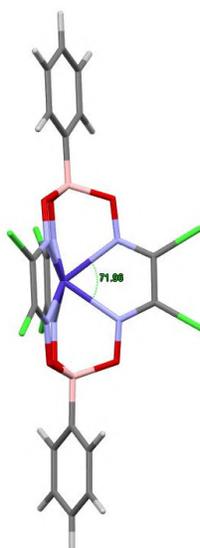


Рисунок 54 – Схематичное изображение угла N-Co-N в молекуле комплекса 22

Однако НС состояние железа(III) может проявлять значительную магнитную анизотропию благодаря низколежащим возбужденным состояниям, в отличие от кобальта(II) [203]. Таким образом, упрощение, сделанное для комплексов кобальта(II) 17-19, о незначительном дипольном сдвиге НС состояния неприменимо в случае железа(III). В случае комплексов железа(III) предлагается пользоваться наиболее общей моделью, учитывающей все составляющие химического сдвига обоих спиновых состояний:

$$\begin{aligned} \delta &= \delta_{\text{диа}} + \left\{ \delta_{\text{кон,НС}} + \frac{1}{12\pi r^3} [\Delta\chi_{\text{акс,НС}} (3 \cos^2 \theta - 1)] \right\} \eta_{\text{НС}} + \\ &\quad + \left\{ \delta_{\text{кон,ВС}} + \frac{1}{12\pi r^3} [\Delta\chi_{\text{акс,ВС}} (3 \cos^2 \theta - 1)] \right\} \eta_{\text{ВС}} = \\ &= \delta_{\text{диа}} + \delta_{\text{кон,НС}} (1 - \eta_{\text{ВС}}) + \delta_{\text{кон,ВС}} \eta_{\text{ВС}} + \frac{1}{12\pi r^3} (3 \cos^2 \theta - 1) \Delta\chi_{\text{эфф}}, \quad (90) \end{aligned}$$

где $\Delta\chi_{\text{эфф}}$ определяется выражением:

$$\Delta\chi_{\text{эфф}} = \Delta\chi_{\text{акс,НС}} \cdot (1 - \eta_{\text{ВС}}) + \Delta\chi_{\text{акс,ВС}} \eta_{\text{ВС}}. \quad (91)$$

С применением этого подхода были изучены новые комплексы железа(III) 25 и 26 [291]. Для этих комплексов была измерена изотропная магнитная восприимчивость в растворе по методу Эванса в широком температурном диапазоне (см. рисунок 55), а также зарегистрированы спектры ^1H ЯМР (см. рисунки 56, 57).

Измеренные значения эффективного магнитного момента для комплексов 25 и 26 складываются из значений чистых спиновых состояний с учетом их заселенностей в условиях быстрого обмена:

$$\mu_{\text{эфф}} = \mu_{\text{НС}} \eta_{\text{НС}} + \mu_{\text{ВС}} \eta_{\text{ВС}}. \quad (92)$$

Таким образом, заселенность ВС состояния можно найти следующим образом:

$$\eta_{HC} = \frac{\mu_{эфф} - \mu_{HC}}{\mu_{BC} - \mu_{HC}}. \quad (93)$$

Проблема точности метода Эванса для определения заселенности спиновых состояний состоит в том, что в отсутствие близких по строению комплексов, находящихся в чистых спиновых состояниях, проблематично оценить значения μ_{HC} и μ_{BC} . Как правило, в этом случае ориентируются на чисто спиновые значения, что оправданно в случае железа(III), так как влияние спин-орбитального взаимодействия для него не очень сильно. Поэтому для комплексов 25 и 26 значения μ_{HC} и μ_{BC} были выбраны как 1.73 М.Б. и 5.92 М.Б. соответственно. В результате были получены заселенности ВС состояния в зависимости от температуры (см. рисунок 58). Отметим, что наблюдается явный

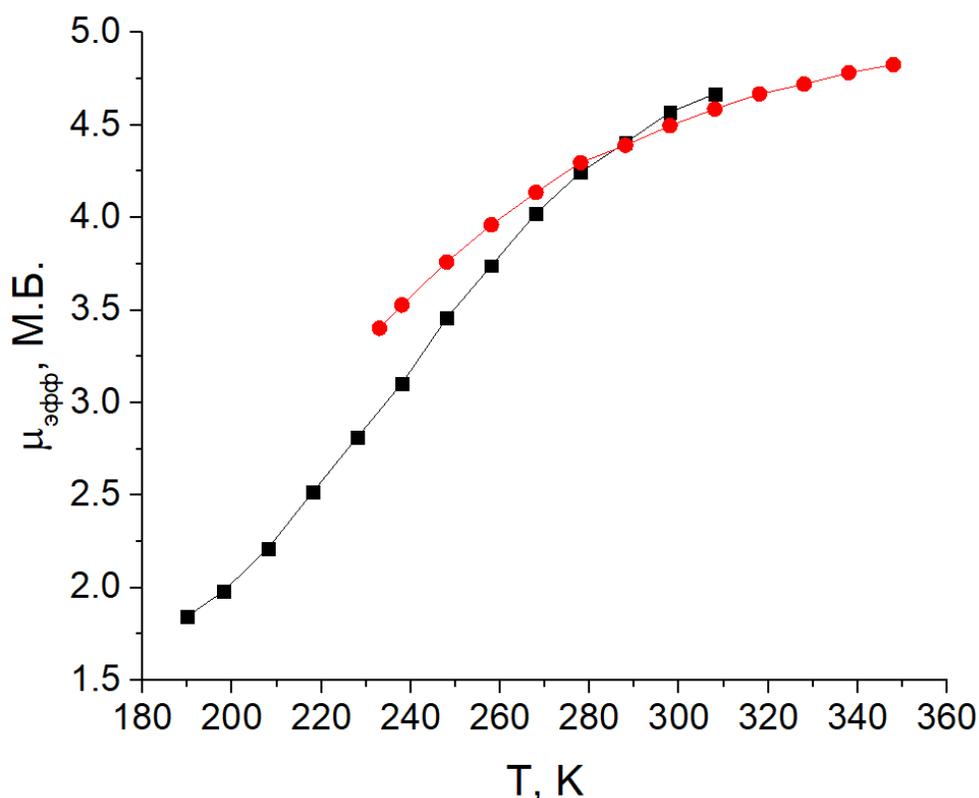


Рисунок 55 – Температурная зависимость эффективного магнитного момента комплексов 25 (черный) и 26 (красный) по данным метода Эванса [291]

температурно-индуцируемый спиновый переход, являющийся первым примером N6-координированного комплекса железа(III).

Химические сдвиги комплексов 25 и 26 были смоделированы с использованием уравнения (90). Для примера показана сходимость экспериментальных и рассчитанных значений для обоих комплексов при одной из температур (см. рисунок 59). Моделирование также позволило найти

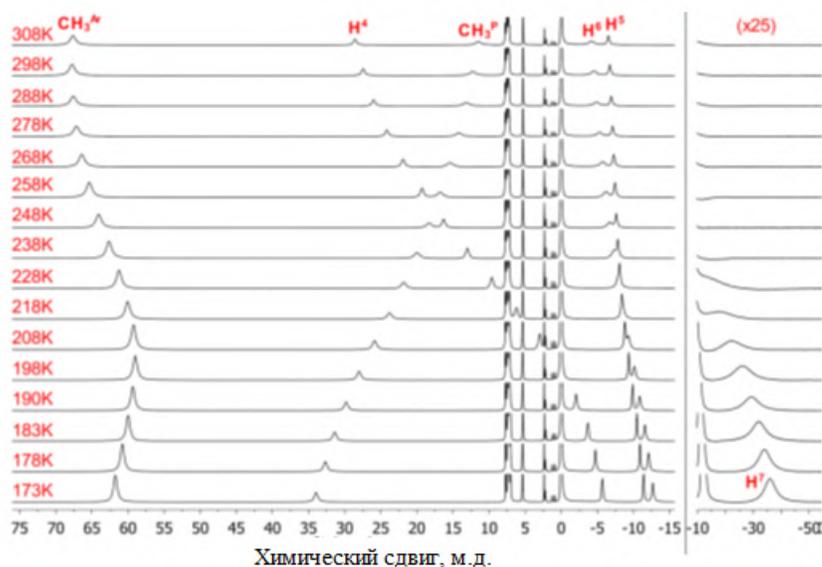


Рисунок 56 – Спектры ^1H ЯМР комплекса 25 в диапазоне температур 173-308 К [291]

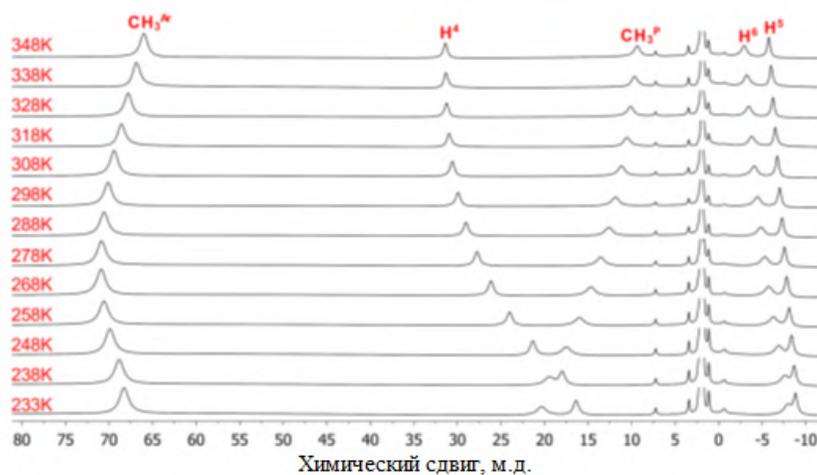


Рисунок 57 – Спектры ^1H ЯМР комплекса 26 в диапазоне температур 233-348 К [291]

оптимальные значения доли ВС состояния, при которых сходимость наилучшая.

Как можно видеть из рисунка 59, результаты, полученные при помощи метода Эванса и разработанной модели анализа химических сдвигов, достаточно близки для того, чтобы сделать вывод об эффективности предлагаемого подхода. Различия в результатах двух методов связаны с их неотъемлемыми погрешностями. Источники погрешности метода Эванса обсуждались в литературном обзоре. Что касается, разработанного метода, то основным

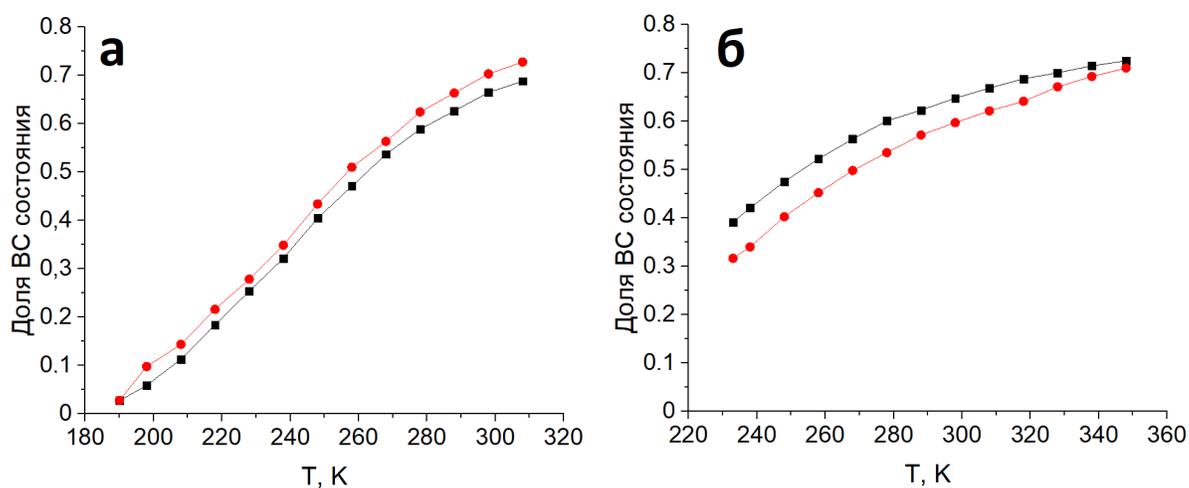


Рисунок 58 – Температурная зависимость доли высокоспинового состояния для комплексов по данным метода Эванса (черный), с использованием оригинального подхода анализа химических сдвигов (красный) [291]: а – 25; б – 26

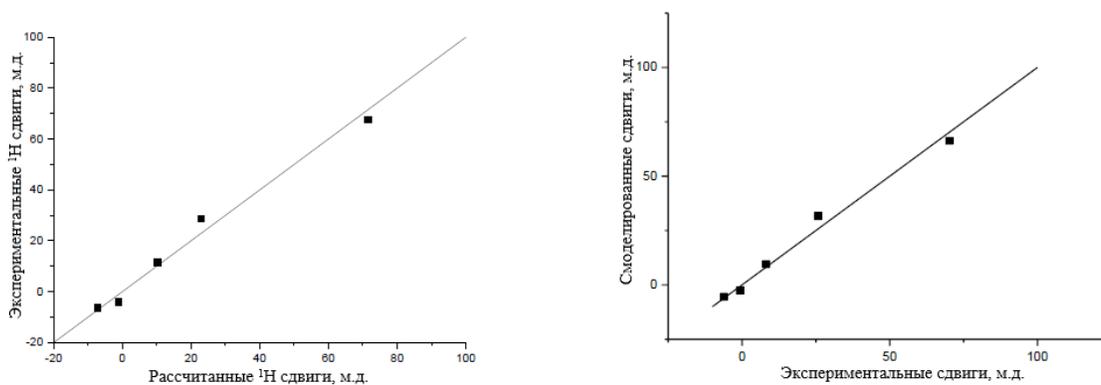


Рисунок 59 – Корреляционные диаграммы экспериментальных и смоделированных химических сдвигов ¹Н для комплексов 25 при Т = 308 К (слева) и 26 при Т = 348 К (справа) [291]

источником погрешности является ошибка квантовохимического расчета распределения спиновой плотности.

3 Использование нового метода приведенных парамагнитных сдвигов для решения задач парамагнитной спектроскопии ЯМР комплексов 3d-переходных металлов

3.1 Теоретическая часть

В области спектроскопии ЯМР диамагнитных соединений существует множество подходов, позволяющих проводить полный анализ экспериментальных данных даже в довольно сложных случаях, таких как биологические макромолекулы (белки [292], ДНК и РНК [293], липиды [294]). Используемый при этом инструментарий достаточно широк. Он включает в себя огромное разнообразие импульсных последовательностей [295], двумерных и многомерных корреляций [296], методов машинного обучения [297].

Спектроскопия ЯМР парамагнитных соединений, будучи более молодой и узкоспециализированной областью, не обогатилась столь внушительным инструментарием, позволяющим проводить анализ экспериментальных данных в практически автоматическом режиме. Другой причиной недостатка разнообразия подходов в области ПЯМР являются сами свойства парамагнитной спиновой системы, не способствующие удобству манипуляции в рамках известных импульсных последовательностей. В первую очередь, это высокая скорость ядерной релаксации, которая в некоторых случаях не позволяет наблюдать сигналы отдельных ядер молекулы, а также ограничивает применение некоторых импульсных последовательностей, содержащих в себе длительный этап переноса когерентности. Ведутся работы в направлении модификации таких импульсных последовательностей с целью достижения их работоспособности для парамагнитных молекул [298], однако такая модификация приводит к уменьшению эффективности методики. Во-вторых, широкий диапазон химических сдвигов (до тысячных долей) приводит к непригодности классических импульсов, так как они не могут обеспечить одновременное равномерное возбуждение всех сигналов спектра, что необходимо для

переноса когерентности во многих двумерных и многомерных корреляциях. Соотнесение сигналов в спектрах ПЯМР также является нетривиальной задачей, так как их характеристики зависят от геометрии молекулы и распределения спиновой плотности. Эти характеристики исследуемой молекулы, как правило, определяют при помощи квантовохимического расчета, который может демонстрировать значительную погрешность, учитывая каскад различных допущений, заключенный в нем. Безусловно, современное развитие квантовой химии позволяет приблизиться к точному описанию любой молекулярной системы, однако сложность и трудоемкость работы для каждого отдельного случая может стать препятствием к широкому распространению такого подхода. Подробный обзор современных подходов к анализу спектров ПЯМР дан в главе 1.

В данной главе приводится описание нового метода ППС, а также его применение для решения ряда задач, связанных с анализом данных ЯМР серии парамагнитных комплексов переходных металлов. Как будет показано далее, предлагаемый подход позволил решить ряд задач ПЯМР в тех случаях, когда традиционные методы неэффективны, а именно:

- 1) производить однозначное соотнесение сигналов в спектре;
- 2) более точно разделять составляющие парамагнитного сдвига;
- 3) более точно определять магнитные и структурные характеристики исследуемого комплекса в растворе.

Основная идея метода ППС состоит в анализе температурной зависимости наблюдаемого химического сдвига сигнала в спектре. Химический сдвиг парамагнитного соединения имеет две сверхтонкие составляющие: контактную и дипольную. Причиной контактного сдвига является перераспределение спиновой плотности атомных орбиталей парамагнитного иона металла на исследуемое ядро через систему молекулярных орбиталей. Причиной дипольного вклада является диполь-дипольное взаимодействие магнитных моментов электрона и ядра (см. раздел 1.1.3.). Таким образом, в основе этих двух вкладов лежат

различные физические явления, что, в частности, может отражаться в виде различия температурных зависимостей этих эффектов. Для проверки данной гипотезы было проведено моделирование температурных зависимостей обоих вкладов в рамках формализма СГ. Для моделирования была выбрана серия разнообразных комплексов переходных металлов, для которых параметры модели СГ уже известны из данных других экспериментальных методов. Этот набор данных был дополнен крайними возможными значениями параметров модели для увеличения области пространства параметров:

$$\hat{H} = D \left(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} \hat{S}^2 \right) + \mu_B B \cdot g \cdot \hat{S} + A_{\text{изо}} \hat{I} \cdot \hat{S}, \quad (94)$$

$$\hat{H} = \sigma \lambda \hat{L} \cdot \hat{S} + \Delta \left(3 \hat{L}_z^2 - \hat{L}^2 \right) + \mu_B B \left(-\sigma \hat{L} + g \hat{S} \right) + A_{\text{изо}} \hat{I} \cdot \hat{S}, \quad (95)$$

где D – энергия расщепления в нулевом поле; \hat{S} и \hat{L} – операторы электронного спинового и орбитального моментов, \hat{S}_z и \hat{L}_z – операторы проекций электронного спинового и орбитального моментов на ось z ; \hat{I} – оператор спинового момента ядра; B – величина внешнего магнитного поля, равная 14.1 Тл в данных расчетах, что соответствует спектрометру ЯМР с ларморовской частотой по протонам 600 МГц; μ_B – магнетон Бора; g – электронный g -тензор; $A_{\text{изо}}$ – изотропное значение тензора СТВ; λ – константа спин-орбитального взаимодействия; σ – понижающий фактор; Δ – параметр кристаллического поля. Для модельных расчетов использовалось значение $A_{\text{изо}} = 1$ МГц.

Для учета спин-орбитального взаимодействия были использованы две различные модели: концепция расщепления в нулевом поле (94), где это взаимодействие рассматривается, как возмущение спинового момента [24] и расширенная модель, учитывающая спин-орбитальное взаимодействие в явном виде (95).

Численная диагонализация представленных СГ позволяет определить уровни энергии системы, которые используются для вычисления контактного и дипольного сдвигов. Контактный сдвиг рассчитывался напрямую, как разница

между средневзвешенной резонансной частотой ядра (в приближении быстрой динамики) и Ларморовой частотой при заданном значении магнитного поля :

$$\delta_{\text{кон}} = \frac{\sum \nu_i \exp(-E_i/kT)}{\sum \exp(-E_i/kT)} - \nu_0, \quad (96)$$

где ν_i – частота i -го дублета Крамерса; E_i – энергия i -го дублета Крамерса; ν_0 – ларморовская частота ядра в отсутствие взаимодействия с неспаренными электронами.

Для моделирования температурной зависимости дипольного сдвига использовалось значение аксиальной анизотропии тензора магнитной восприимчивости, так как это единственная величина, зависящая от температуры, от которой зависит дипольный сдвиг:

$$\Delta\chi_{\text{акс}} = \chi_{zz} - \frac{\chi_{xx} - \chi_{yy}}{2}, \quad \Delta\chi_{aa} = \frac{N_A kT}{10} \frac{\partial^2}{\partial B_a^2} \ln \left(\sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \right), \quad (97)$$

где $a - x, y, z$; E_i – энергия i -го уровня.

Результаты моделирования (см. рисунок 60) показали, что во всем пространстве параметров в диапазоне температур 200-400 К, используемых для жидкостного ЯМР, наблюдается следующая закономерность: зависимость контактного и дипольного сдвигов зависят от обратной температуры в соответствии с линейным и полиномиальным законами, соответственно:

$$\delta_{\text{кон}}(T) = aT^{-1}, \quad (98)$$

$$\delta_{\text{дип}}(T) = b_1 T^{-1} + b_2 T^{-2}. \quad (99)$$

В литературе обсуждались и более сложные зависимости, содержащие члены T^{-2} [182] и T^{-3} [305] для контактного и дипольного сдвигов соответственно, однако эти члены пренебрежимо малы при относительно высоких температурах (>50 К) [306].

Поскольку в методе ППС важна именно температурная зависимость, а не абсолютное значение или знак парамагнитного сдвига, предлагается ввести понятие приведенного парамагнитного сдвига. При температуре T он вычисляется, как отношение значений сдвига при данной температуре к минимальной температуре $T_{\text{мин}}$, при которой имеются экспериментальные данные:

$$\Delta_{\text{пар}}(T) = \frac{\delta_{\text{пар}}(T)}{\delta_{\text{пар}}(T_{\text{мин}})}. \quad (100)$$

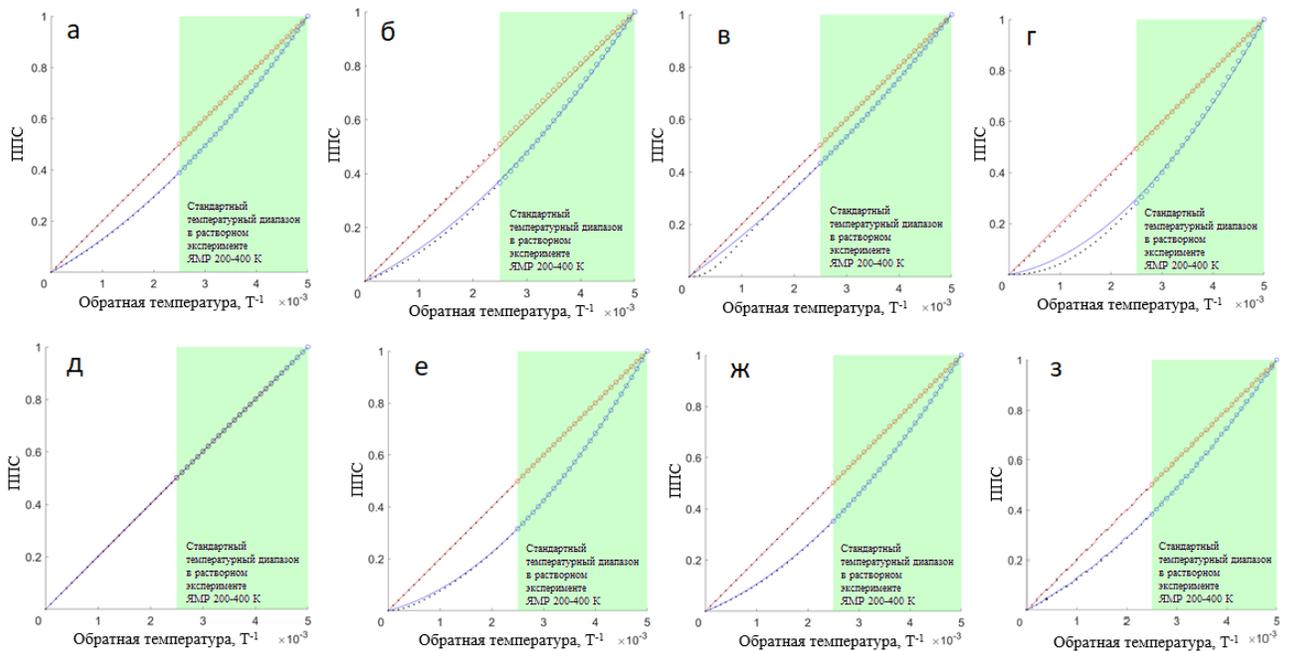


Рисунок 60 – Зависимости контактного (красный) и дипольного (синий) сдвигов от обратной температуры, вычисленные в рамках СГ (94) или (95) в зависимости от указанных параметров для ряда случаев, описанных в литературе [283]: (а) Co^{2+} , $S = 3/2$, $g_x = g_y = 2.30$, $g_z = 2.17$, $D = +12.7 \text{ см}^{-1}$ [299]; (б) Co^{2+} , $S = 3/2$, $g_x = g_y = 2.22$, $g_z = 2.86$, $D = -95 \text{ см}^{-1}$ [300]; (в) Co^{2+} , $S = 3/2$, $g = 2.06$, $L = 1$, $\lambda = -161 \text{ см}^{-1}$, $\sigma = 1.35$, $\Delta = 663 \text{ см}^{-1}$ [301]; (г) Co^{2+} , $S = 3/2$, $g = 2$, $L = 1$, $\lambda = -136 \text{ см}^{-1}$, $\sigma = 1.25$, $\Delta = -502 \text{ см}^{-1}$ [302]; (д) Fe^{3+} , $S = 1/2$, $g_x = g_y = 2$, $g_z = 3$; (е) Fe^{3+} , $S = 1/2$, $g_x = g_y = g_z = 2$, $L = 1$, $\lambda = -460 \text{ см}^{-1}$, $\sigma = 0.2$, $\Delta = -1000 \text{ см}^{-1}$; (ж) Fe^{2+} , $S = 2$, $g_x = 2.02$, $g_y = 2.00$, $g_z = 2.08$, $D = -7.28 \text{ см}^{-1}$ [303]; (з) Fe^{2+} , $S = 2$, $g_x = g_y = 2.18$, $g_z = 2.023$, $D = +11.34 \text{ см}^{-1}$ [304]. Точками обозначены рассчитанные значения, а сплошные линии соответствуют выражениям (98) и (99)

Аналогичным образом введем приведенный контактный и дипольный сдвиги:

$$\Delta_c(T) = \frac{\delta_c(T)}{\delta_c(T_{\text{мин}})} = T_{\text{мин}} T^{-1}, \quad (101)$$

$$\Delta_{\text{дип}}(T) = \frac{\delta_{\text{дип}}(T)}{\delta_{\text{дип}}(T_{\text{мин}})} = T_{\text{мин}} T^{-1} + b(T^{-2} - T_{\text{мин}}^{-1} T^{-1}), \quad (102)$$

где b – кривизна температурной зависимости дипольного сдвига, которая является единым параметром для всех ядер в парамагнитном комплексе. После ряда алгебраических преобразований уравнение для температурной зависимости ППС приобретает вид:

$$\Delta_{\text{пар}}(T) = \begin{cases} \left(T_{\text{мин}} - \frac{\eta b}{T_{\text{мин}}} \right) T^{-1} + \eta b \cdot T^{-2}, & \text{если } \delta^{\text{кон}} \cdot \delta^{\text{дип}} \geq 0, \\ \left(T_{\text{мин}} - \frac{\eta b}{T_{\text{мин}}(2\eta - 1)} \right) T^{-1} + \frac{\eta b}{2\eta - 1} \cdot T^{-2}, & \text{если } \delta^{\text{кон}} \cdot \delta^{\text{дип}} < 0, \end{cases} \quad (103)$$

где η - абсолютная доля дипольного сдвига:

$$\eta = \frac{|\delta_{\text{дип}}(T_{\text{мин}})|}{|\delta_{\text{дип}}(T_{\text{мин}})| + |\delta_{\text{кон}}(T_{\text{мин}})|}. \quad (104)$$

Такая форма выражения (104) необходима для отражения того, что на кривизну температурной зависимости парамагнитного сдвига влияет именно соотношение абсолютных значений составляющих сдвига, но не их знак. Из уравнений (103) следует, что экспериментальная температурная зависимость парамагнитного сдвига должна описываться в виде:

$$\Delta_{\text{пар}}(T) = AT^{-1} + BT^{-2}, \quad (105)$$

где A и B — экспериментально наблюдаемые параметры.

Дальнейшие преобразования уравнений (103), (105) приводят к выражению

для абсолютной доли дипольного сдвига η :

$$\eta_i = \begin{cases} \frac{B_i}{b}, & \text{если } B_i \in [0; b], \\ \frac{B_i}{2B_i - b}, & \text{если } B_i \in [-\infty; 0] \cup [b; +\infty]. \end{cases} \quad (106)$$

Оно позволяет определить значение η для каждого ядра в молекуле, используя параметр b из (102). Этот параметр может быть определен из температурной зависимости ППС для ядра, характеризующегося подавляющим дипольным характером парамагнитного сдвига. Как правило, такие ядра и парамагнитный центр разделены более, чем пятью химическими связями. Доказать дипольный характер для нескольких ядер можно путем сравнения их температурных зависимостей ППС: если они идентичны, то тоже самое можно сказать и о характере парамагнитного сдвига. В выражении (106) B_i – квадратичный параметр экспериментально наблюдаемой температурной зависимости ППС для i -го ядра; параметр b – аналогичный параметр для ядра с подавляющим дипольным характером сдвига, который одинаков для всех ядер рассматриваемой молекулы (см. (102)). Таким образом, аппроксимация экспериментальной температурной зависимости ППС позволяет определить доли дипольного и контактного сдвигов.

Дальнейшее алгебраическое преобразование уравнений (100)-(106) приводит к выражению для наблюдаемого парамагнитного сдвига, которое можно использовать для моделирования экспериментальных значений:

$$\delta_{\text{пар}}(T) = (A \cdot T^{-1} + B \cdot T^{-2}) \cdot \frac{(3 \cos^2 \theta - 1) \Delta\chi(T_{\text{мин}}) \cdot b}{12\pi r^3 \cdot B}. \quad (107)$$

Описанный выше подход к моделированию парамагнитных сдвигов применим в его количественном варианте только в том случае, когда известен параметр кривизны температурной зависимости ППС дипольного сдвига. Как правило, большая часть комплексов металлов содержит ряд магнитных

ядер, удаленных от парамагнитного центра на достаточное расстояние, чтобы использовать их температурную зависимость в качестве дипольной. Однако, если рассматриваемая молекула мала и не содержит таких ядер, то метод ППС может применяться как качественный подход, который решает некоторые задачи по соотношению сигналов в спектре, определения знака магнитной анизотропии и направления главной магнитной оси. Соответствующие примеры применения будут приведены далее.

Вид экспериментальной температурной зависимости ППС (107) можно разделить на два случая: выпуклая форма (вторая частная производная $\frac{\partial^2 \Delta_{\text{пар}}(T)}{\partial (T^{-1})^2} > 0$) и вогнутая ($\frac{\partial^2 \Delta_{\text{пар}}(T)}{\partial (T^{-1})^2} < 0$) (см. рисунок 61). Дальнейшее алгебраическое преобразование уравнений (100)-(106) приводит к выводу о том, что в случае выпуклой зависимости ППС знаки общего парамагнитного сдвига и его дипольной составляющей одинаковы, и наоборот, в случае вогнутой зависимости – разные. Таким образом, простой визуальный анализ

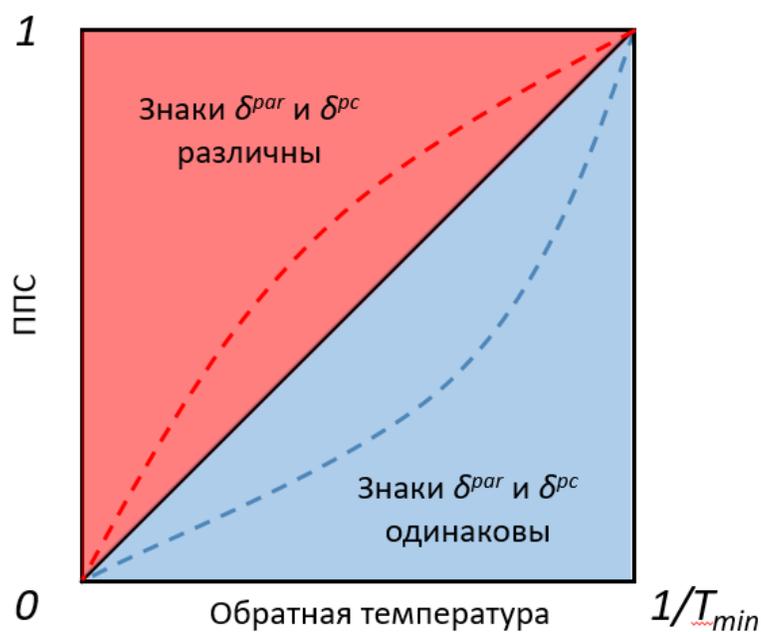


Рисунок 61 – Схематичное изображение двух видов температурной зависимости ППС [283]

экспериментальной температурной зависимости ППС позволяет определить знак дипольного сдвига, который связан с локализацией ядра в системе координат тензора магнитной восприимчивости, а также со знаком анизотропии этого тензора.

3.2 Применение метода ППС для решения задач ПЯМР

Описанный в предыдущем разделе метод ППС был использован для решения ряда задач ПЯМР для серии разнообразных комплексов переходных металлов (см. рисунок 62). Проведено сравнение с традиционным методом, основанном на квантовохимическом расчете контактного сдвига при решении ряда задач.

Одна из первых необходимых задач, встающих при анализе спектров ЯМР парамагнитных соединений – это соотнесение сигналов. Как было показано выше, существует большое разнообразие подходов к соотнесению сигналов, которые проявляют эффективность в различных обстоятельствах. Покажем на нескольких примерах, как работает метод ППС при решении задачи соотнесения сигналов в тех случаях, когда традиционные подходы оказываются неэффективными. В качестве первого примера рассмотрим комплекс железа(III) 27 (см. рисунок 63). При соотнесении сигналов в спектре ^1H ЯМР DFT-методом возникает неоднозначность, так как рассчитанные значения химических сдвигов протонов 4 и 5 практически одинаковые (-13.0 м.д. и -12.8 м.д.). При этом сигналы в спектре, соответствующие этим протонам, также схожи как по положению (-10.83 м.д. и -6.85 м.д.), так и по ширине ($\text{FWHM} = 76$ Гц и 70 Гц). Таким образом, DFT-метод не позволяет корректно соотнести данные сигналы.

Если обратиться к температурной зависимости ППС этих сигналов, то можно увидеть, что данные сильно различаются: зависимость для одного из них (красные круги на рисунке 64) проходит выше диагональной линии, что указывает на различные знаки дипольного и общего парамагнитного сдвига. Поскольку из спектра нам известно, что общий парамагнитный сдвиг отрицательный, то,

следовательно, дипольный сдвиг для этого сигнала положительный. Для другого сигнала (черные квадраты на рисунке 64) имеем обратную ситуацию – дипольный сдвиг отрицателен. В целом знак дипольного сдвига определяется положением

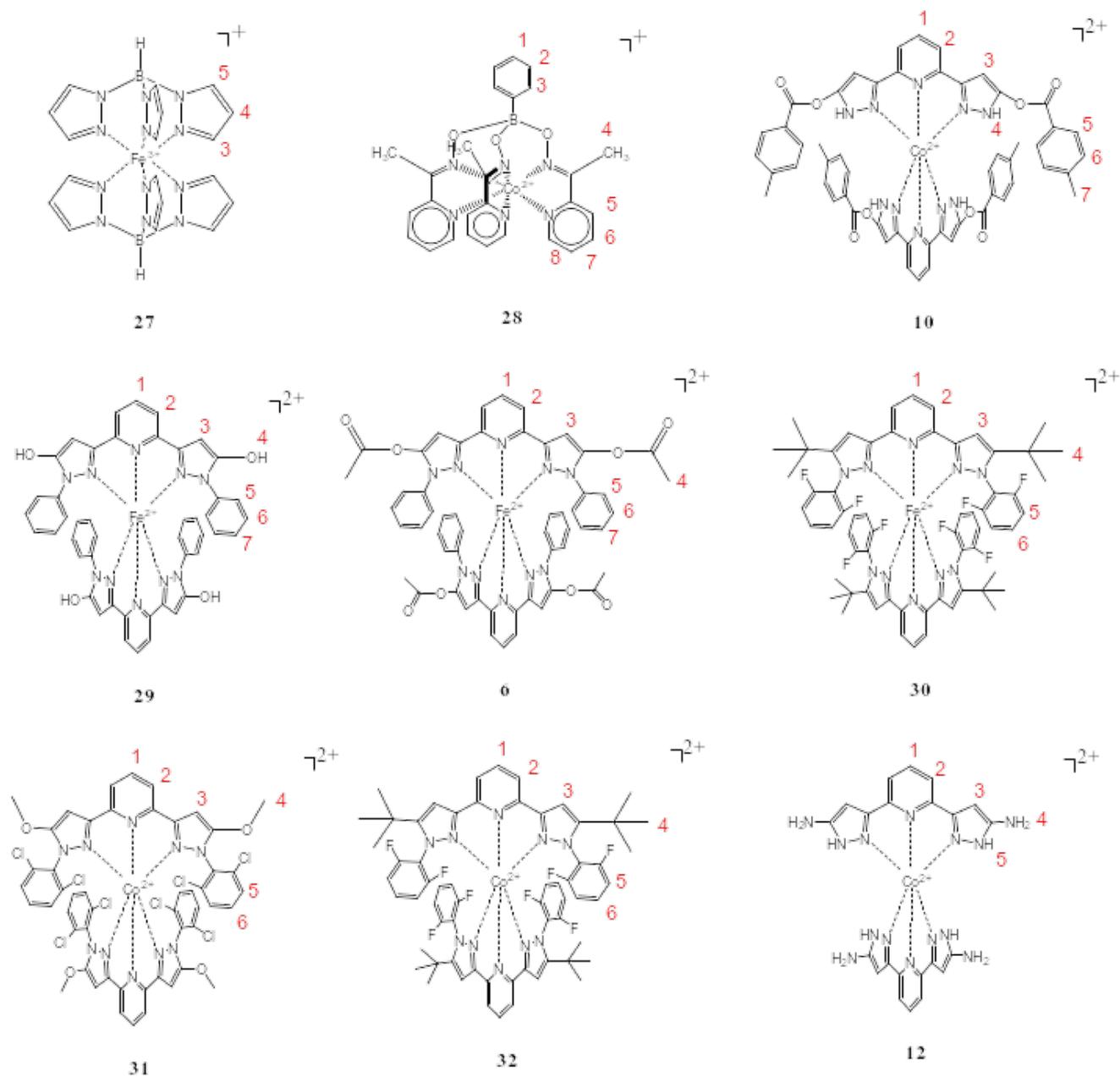


Рисунок 62 – Строение исследованных комплексов металлов

ядра относительно иона металла по уравнению:

$$\delta_{\text{дип}} = \frac{\Delta\chi_{\text{акс}} (3 \cos^2 \theta - 1)}{12\pi r^3}, \quad (108)$$

где θ - угол между главной магнитной осью, совпадающей с осью симметрии

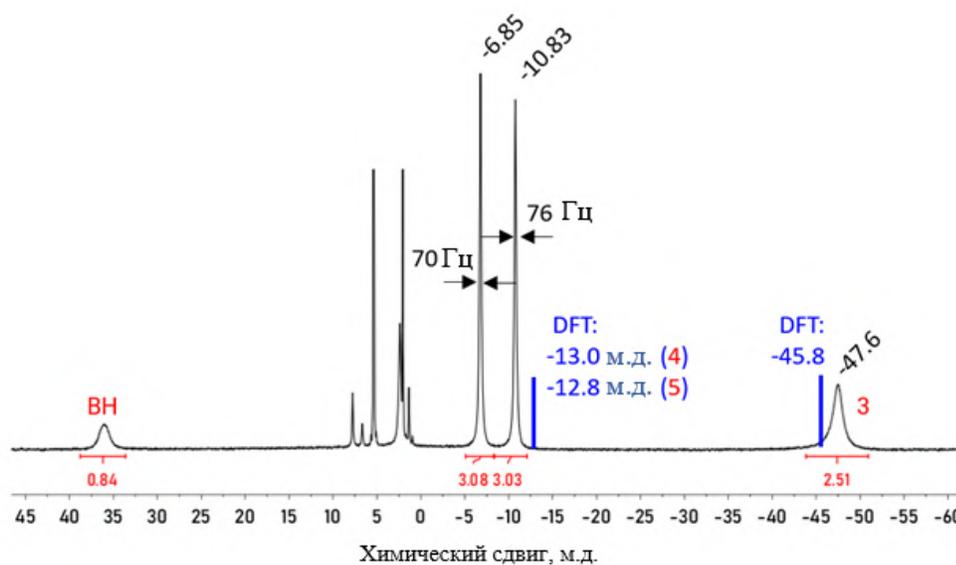


Рисунок 63 – Спектр ^1H ЯМР комплекса 27 при температуре 293 К [283]

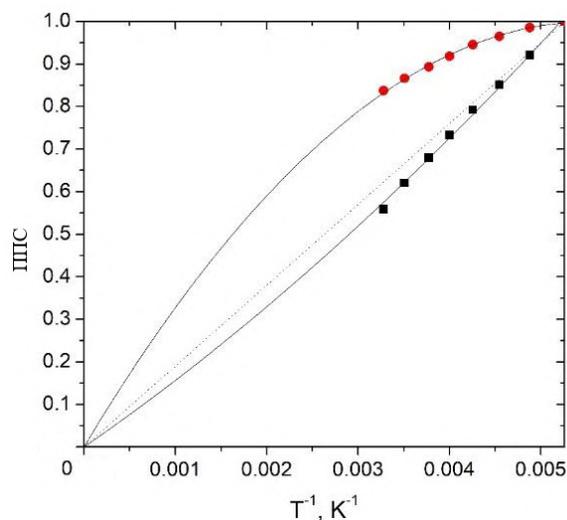


Рисунок 64 – Температурная зависимость ППС сигналов при -6.85 м.д. (красные круги) и -10.83 м.д. (черные квадраты), соответствующих протонам 4 и 5 комплекса 27 [283]

наивысшего порядка, и радиус-вектором, соединяющим ион металла и рассматриваемое ядро.

При $\theta < 54.7^\circ$ знак дипольного сдвига совпадает со знаком $\Delta\chi_{\text{акс}}$, а при $\theta > 54.7^\circ$ – не совпадает. Знак для комплекса 27 положителен, о чем свидетельствует положительный парамагнитный сдвиг протона ВН, лежащего на оси симметрии. Структура комплекса говорит о том, что угол θ составляет 64.2° для ядра 4 и 32.9° для ядра 5, то есть знак дипольного сдвига отрицателен в первом случае и положителен во втором. Таким образом, можно сделать строгое соотнесение первого сигнала (красные круги) протону 5, и второго сигнала ядру 4.

Смоделированные парамагнитные сдвиги всех протонов комплекса 27 показаны на рисунке 65. Видно, что сходимость обоих методов примерно одинаковая, однако напомним, что метод ППС позволил сделать строгое соотнесение сигналов.

В качестве второго примера рассмотрим один из комплексов кобальта(II) 28, принадлежащих к другому классу соединений (см. рисунок 66). В первую

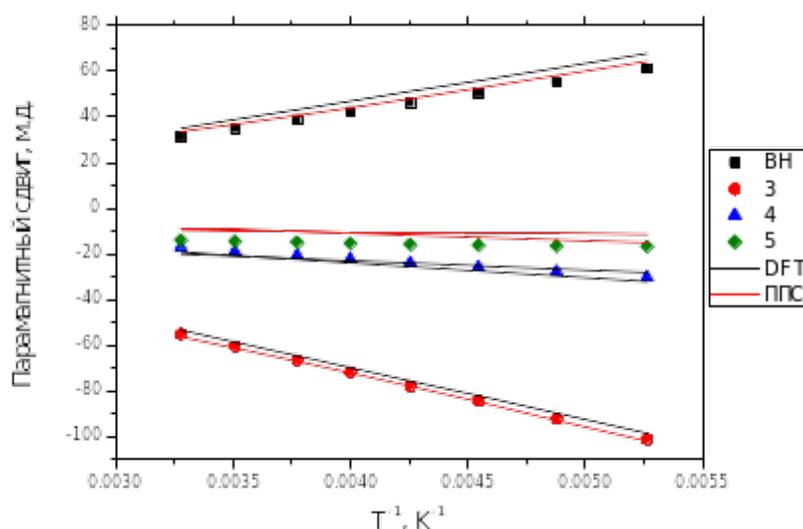


Рисунок 65 – Температурная зависимость парамагнитного сдвига протонов комплекса 27, а также моделирование его экспериментальных значений методами DFT и ППС [283]

очередь стоит отметить, что при анализе спектров ЯМР DFT-методом возникает неоднозначность в соотношении двух сигналов, которые имеют близкие значения парамагнитного сдвига (6.82 м.д. и -10.89 м.д.) и парамагнитного уширения ($\text{FWHM} = 29$ Гц и 23 Гц). Моделирование DFT-методом показало, что ядро 5 имеет значение парамагнитного сдвига -3.97 м.д. (293 K), что находится практически посередине между двумя приведенными выше значениями. Таким образом, в данном случае полной однозначности в соотношении сигналов DFT-метод не дает.

При построении температурной зависимости ППС (см. рисунок 67) можно обнаружить, что для протонов 1, 2 и 3 наблюдаются практически идентичные зависимости, что говорит об одинаковом соотношении контактного и дипольного вкладов. Учитывая, что эти ядра находятся на значительном удалении от иона кобальта, можно предположить, что природа парамагнитного сдвига чисто дипольная. Если же предположить контактный вклад ненулевым, то он должен

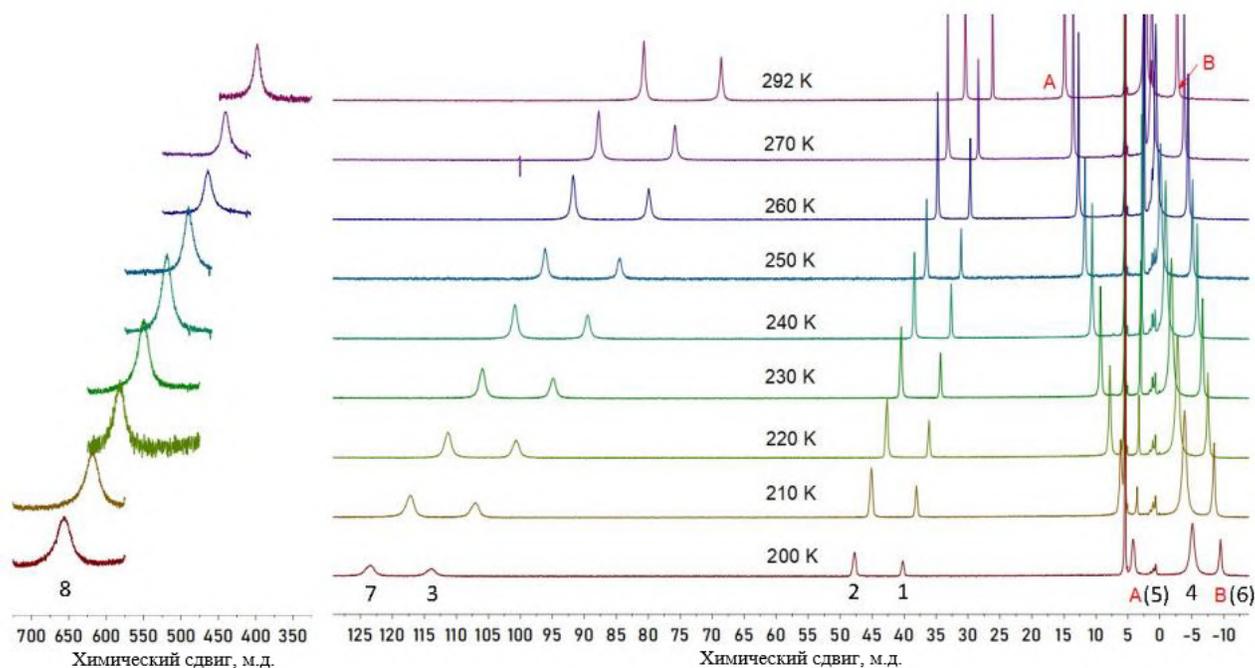


Рисунок 66 – Спектры ЯМР ^1H при переменной температуре комплекса 28 в растворе CD_2Cl_2 (300 МГц) [283]

быть одинаковым по отношению к дипольному для всех ядер, что выглядит достаточно маловероятным. Таким образом, будем использовать температурную зависимость ППС для этих протонов как чисто дипольную, что дает нам величину b в уравнении (107). Далее данные всех остальных протонов при всех имеющихся температурах (200-293 К) можно смоделировать лишь одним параметром $\Delta\chi(T_{\text{мин}})$, что исключает избыточную параметризацию. Результаты этого моделирования представлены на рисунке 68, а также для сравнения показано моделирование DFT-методом. На правой части рисунка 68 в увеличенном

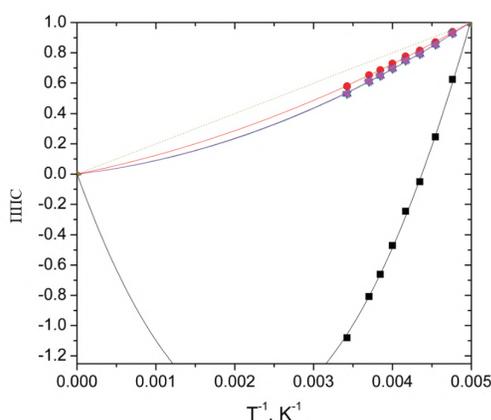


Рисунок 67 – Температурная зависимость ППС для сигналов 'А' (■) и 'В' (●) и сигналов ядер 1 (▲), 2 (▼), 3 (▼) комплекса 28 [283]. Сплошные линии – аппроксимация экспериментальных данных полиномом второго порядка ($R^2 > 0.999$)

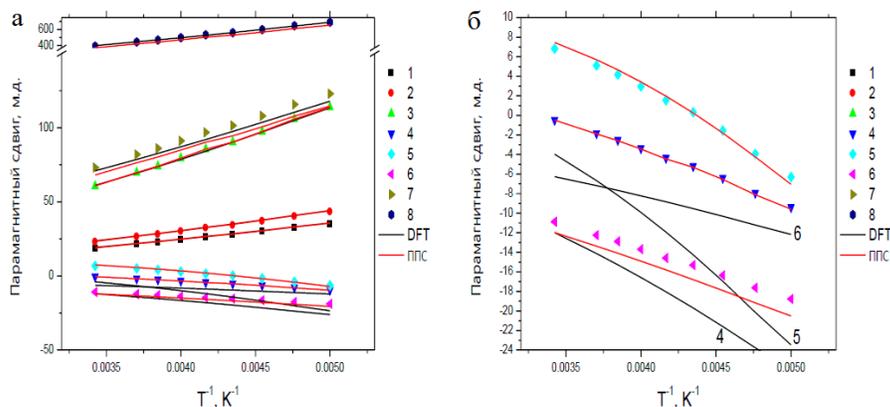


Рисунок 68 – Температурная зависимость парамагнитного сдвига протонов комплекса 28, а также моделирование экспериментальных значений методами DFT и ППС [283]: а – общий вид; б – фрагмент в увеличенном масштабе

масштабе показаны данные для протонов 4, 5 и 6. Хорошо видно, что DFT-метод не дает возможности определить какой сигнал к какому ядру относится, не говоря уже о точности моделирования. Такая проблема, в частности, возникает и для метильных групп (протоны 4), конформационная динамика которых не позволяет корректно использовать статичные координаты из рентгеноструктурного анализа; данная проблематика обсуждалась в литературе ранее [307]. При этом метод ППС предоставляет более точное моделирование и не оставляет сомнений в соотношении сигналов.

Для другого комплекса кобальта(II) 10 метод ППС показал себя эффективным для более точного установления магнитных свойств. При использовании традиционного подхода моделирования химических сдвигов сходимость экспериментальных и расчетных значений составила $R^2 = 0.99$ при значении анизотропии тензора магнитной восприимчивости $-6.49 \cdot 10^{-32} \text{м}^3$ при 235 К (см. рисунок 69а, черный).

Обращаясь к данным температурной зависимости ППС (см. рисунок 70), можно заметить, что протоны фенильного заместителя демонстрируют

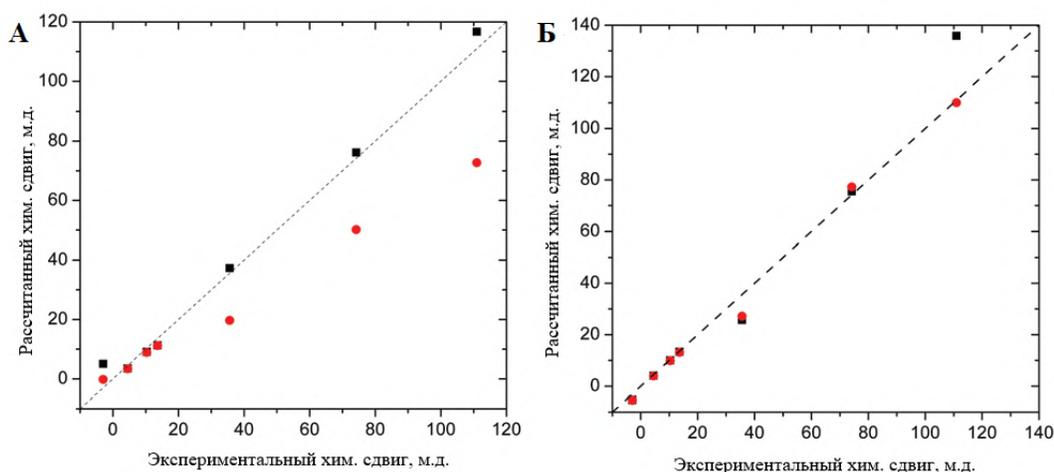


Рисунок 69 – Химические сдвиги ^1H комплекса 10 при 235 К в сравнении с оценками, полученными на основе квантовохимических расчетов (черные квадраты) и подхода ППС с использованием уравнения (107) (красные кружки) при различных значениях $\Delta\chi$ [283]: А – $\Delta\chi = -6.49 \cdot 10^{-32} \text{м}^3$; Б – $\Delta\chi = -10.57 \cdot 10^{-32} \text{м}^3$

практически идентичные данные. Это, как и в примере выше, говорит о чистой дипольной природе этих протонов. Таким образом, из данных ядер 5-7 получим параметр кривизны дипольного сдвига, что дает возможность количественно смоделировать наблюдаемые химические сдвиги всех протонов комплекса 10. При использовании значения $\Delta\chi = -6.49 \cdot 10^{-32} \text{м}^3$, полученного из метода DFT, сходимость экспериментальных и расчетных данных оказывается неудовлетворительной (см. рисунок 69а, красные круги). Оптимальным значением анизотропии по данным метода ППС является величина $\Delta\chi = -10.57 \cdot 10^{-32} \text{м}^3$ (см. рисунок 69б, красные круги). При этом, использование этого значения не сильно ухудшает сходимость при использовании данных DFT о контактных сдвигах (см. рисунок 69б, черные квадраты); наибольшее отклонение наблюдается для протонов 2 и 4 – тех ядер, для которых вклад контактного сдвига наибольший,

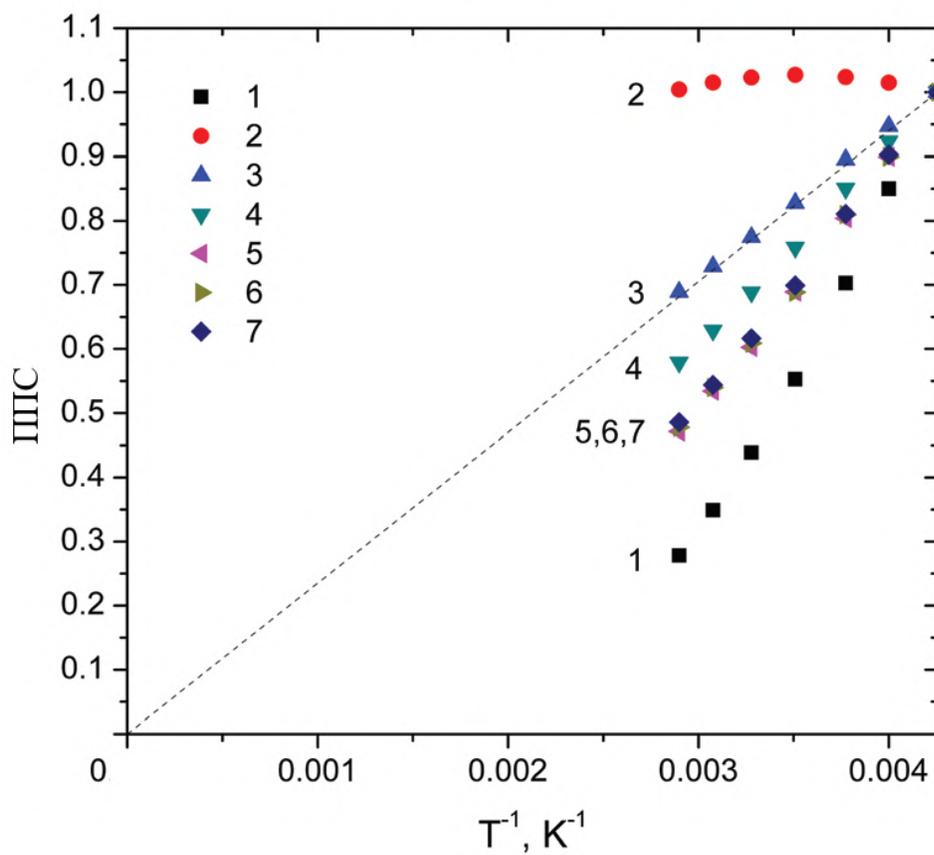


Рисунок 70 – Температурная зависимость ППС для ядер комплекса 10 [283]

что и приводит к ухудшению сходимости из-за погрешностей вычисления этой величины при помощи DFT. Примечательно, что скорректированная величина $\Delta\chi$ почти на 50% больше, чем значение, полученное на основе метода DFT. Таким образом, показано, что метод ППС может быть эффективен для уточнения значения анизотропии тензора магнитной восприимчивости в случаях доминирования контактного вклада для ряда протонов комплекса, вызывающего погрешности квантовохимического моделирования.

Ярким примером неточностей квантовохимического расчета является комплекс 29. Сходимость экспериментальных и рассчитанных DFT-методом парамагнитных сдвигов неудовлетворительна ($R^2 = 0.828$) при оптимальном значении анизотропии $5.94 \cdot 10^{-32} \text{м}^3$ и температуре 240 К (см. рисунок 70, черные квадраты). Наибольшее отклонение наблюдается для протона 1, для которого по данным DFT-расчета контактный сдвиг составляет значительную долю в 65%, хотя известно эмпирическое правило, что при наличии 5-6 и более химических связей между ядром и парамагнитным центром контактный вклад становится пренебрежимо мал. Действительно, при анализе температурной зависимости ППС становится понятно, что все наиболее удаленные ядра (1, 5, 6 и 7) демонстрируют схожие зависимости, что говорит о близкой комбинации контактного и дипольного вкладов (см. рисунок 71). С учетом удаленности этих ядер от кобальта логично предположить, что природа парамагнитного сдвига для них близка к чисто дипольной, а существенный контактный вклад по данным DFT-расчета является ошибкой. При исключении из рассмотрения протона 1 сходимость экспериментальных и расчетных значений резко увеличивается ($R^2 = 0.978$), при этом оптимальное значение анизотропии также претерпевает существенные изменения $\Delta\chi = 10.18 \cdot 10^{-32} \text{м}^3$ (см. рисунок 72, красные круги). Таким образом, на примере комплекса 29 показано, что метод ППС позволяет выявить возможные погрешности DFT-расчета и учесть их при моделировании химических сдвигов.

Схожая картина наблюдается и для родственных комплексов 6 и

30. Сходимость экспериментальных сдвигов и смоделированных в рамках классического DFT-подхода для комплекса 6 крайне слабая (см. рисунок 73), что отражает критерий R^2 менее 0.8. Наибольшее рассогласование наблюдается для протонов 1, 2 и 6. В частности, для протонов 1 и 2, согласно

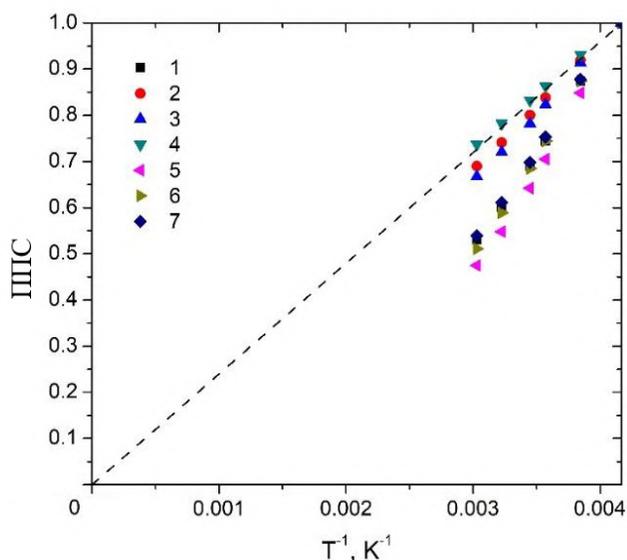


Рисунок 71 – Температурная зависимость ППС для ядер комплекса 29 [283]

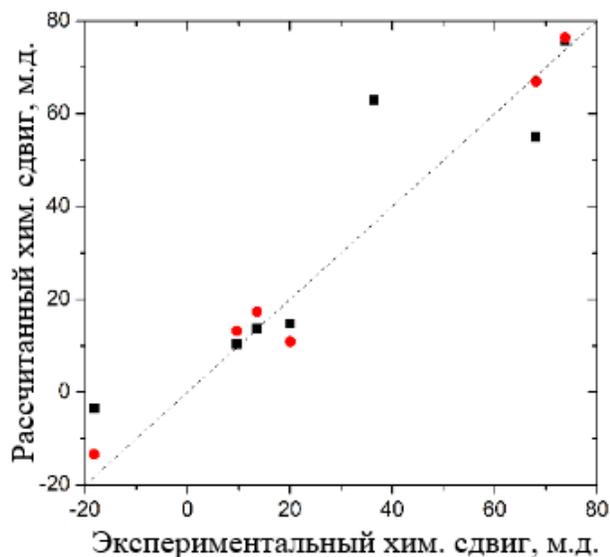


Рисунок 72 – Химические сдвиги 1H комплекса 29 при 240 К в сравнении с оценками из квантовохимических расчетов (черные квадраты) и после учета протона 1 (красные кружки) [283]

DFT-расчету, наблюдается значительный контактный сдвиг (28.8 м.д. и 25.9 м.д. соответственно). Если для протона 2 это не вызывает удивления, так как он находится ближе к иону железа(II), то в случае протона 1 этот результат неожиданный ввиду наличия пяти химических связей между ним и ионом Fe. Подобная несостыковка наблюдалась и для родственного комплекса железа 29.

Изучение температурной зависимости ППС (см. рисунок 74А) подтверждает указанные сомнения в точности DFT-расчета. Действительно, величины ППС для протона 1 и для протонов фенильной группы (5,6,7) лежат в одной области. Это означает, что доля контактного сдвига в общем сдвиге для этих ядер близка. Можно предположить, что столь удаленные от иона Fe протоны

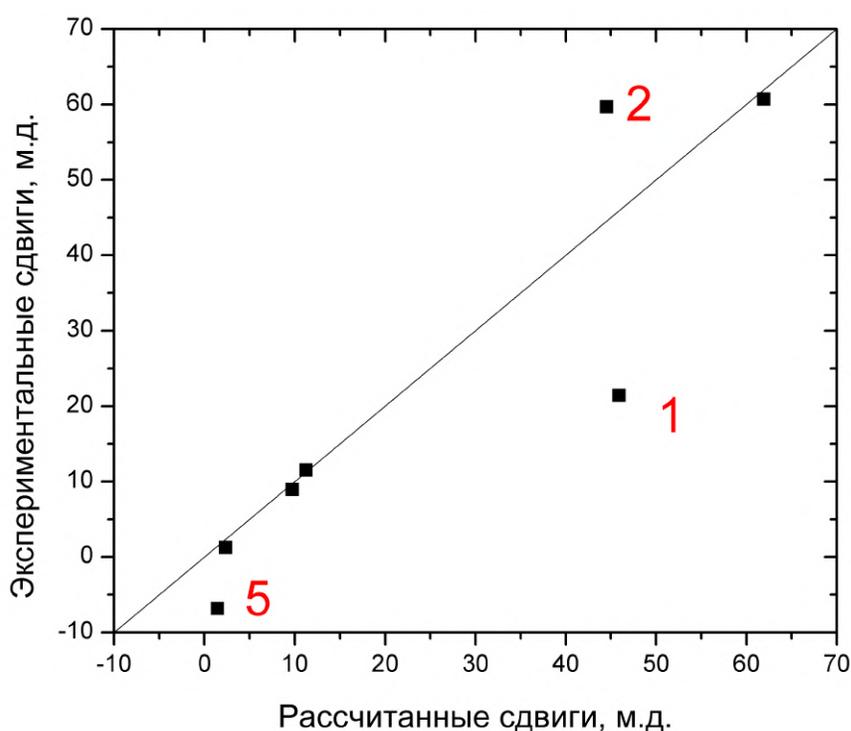


Рисунок 73 – Корреляционная диаграмма экспериментальных и рассчитанных классическим подходом химических сдвигов ^1H ЯМР для комплекса 6 при комнатной температуре 293 К [283]. Критерий рассогласования $R^2 = 0.79$, оптимальное значение параметра модели $\Delta\chi = 3.7 \cdot 10^{-32}\text{м}^3$. Цифры красного цвета указывают на номер ядра, которому соответствует данная точка на графике

6 и 7 будут иметь крайне маленький контактный сдвиг, что дополнительно подтверждается DFT-расчетом, который привел к хорошей сходимости этих ядер. По данным этого расчета доля контактного сдвига для протона 6 составляет 8% (знаки контактного и дипольного сдвигов разные) и для протона 7 – 15% (знаки одинаковые). Зависимость ППС для протона 1 лежит между зависимостями для протонов 6 и 7. Расчет в рамках модели ППС показывает, что доля контактного сдвига для протона 1 не превышает 5%.

Если заложить долю контактного сдвига для протона 1 в 5%, то сходимость экспериментальных и расчетных сдвигов резко увеличивается (см. рисунок 74Б), что демонстрирует величина критерия $R^2 = 0.98$. Можно видеть, что протоны 2 и 5, химические сдвиги которых ранее сходились плохо, теперь моделируются хорошо. При этом значение анизотропии магнитной восприимчивости также резко изменилось с $\Delta\chi = 3.7 \cdot 10^{-32} \text{ м}^3$ (классический подход) на $\Delta\chi = 7.9 \cdot 10^{-32} \text{ м}^3$.

Таким образом, значение магнитной анизотропии, полученное при помощи

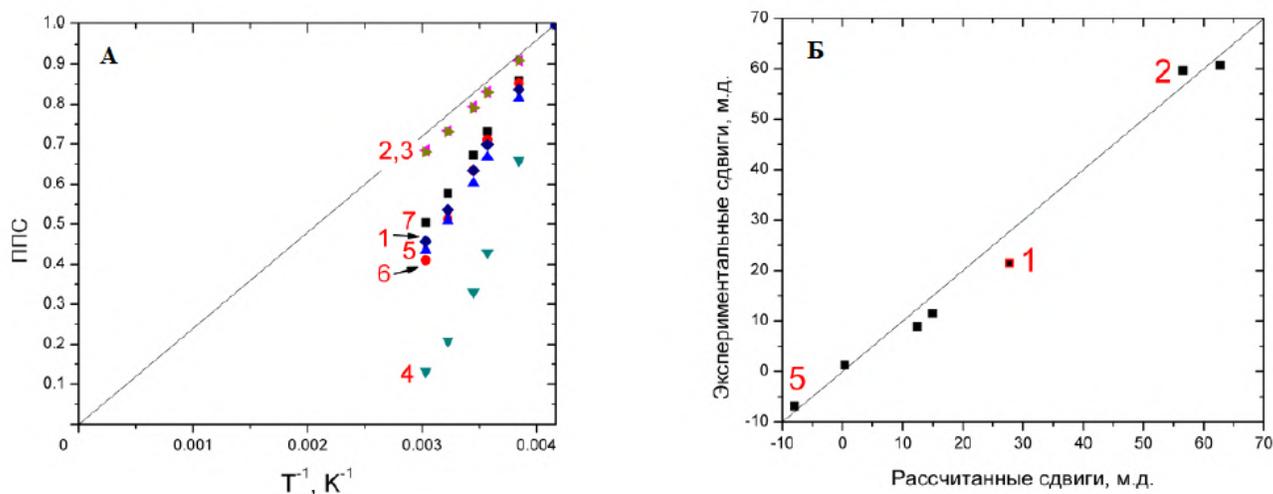


Рисунок 74 – Данные ЯМР для комплекса 6 [283]: А – температурная зависимость ППС; Б – корреляционная диаграмма для комплекса 6 при комнатной температуре 292 К с учетом контактного вклада для протона 1 в 5%, полученного из анализа зависимости ППС. Критерий рассогласования $R^2 = 0.98$, оптимальное значение параметра модели $\Delta\chi = 7.9 \cdot 10^{-32} \text{ м}^3$. Цифры красного цвета указывают на номер ядра, которому соответствует данная точка на графике

классического подхода описания данных ЯМР, занижено более, чем в 2 раза из-за неточности расчета распределения спиновой плотности на некоторых ядрах. Метод ППС позволяет вскрыть эти неточности и получить более точное значение анизотропии.

При моделировании экспериментальных химических сдвигов комплекса 30 протон 1 воспроизводится хуже остальных (см. рисунок 75А). Как и в случае комплексов 6 и 29, DFT-расчет завышает значение контактного сдвига для этого ядра. Эта неточность хорошо видна на температурной зависимости ППС (см. рисунок 76), на которой протоны 1 и 6 ведут себя практически идентично, то есть доля контактного сдвига для этих ядер очень близка. Протон 6 является наиболее удаленным от иона железа ядром, поэтому следует ожидать достаточно маленького контактного вклада. Действительно, расчетные данные говорят только о 8% доли этого вклада, что приводит к хорошей сходимости экспериментального сдвига (см. рисунок 75А). Коррекция доли контактного сдвига также до 8%

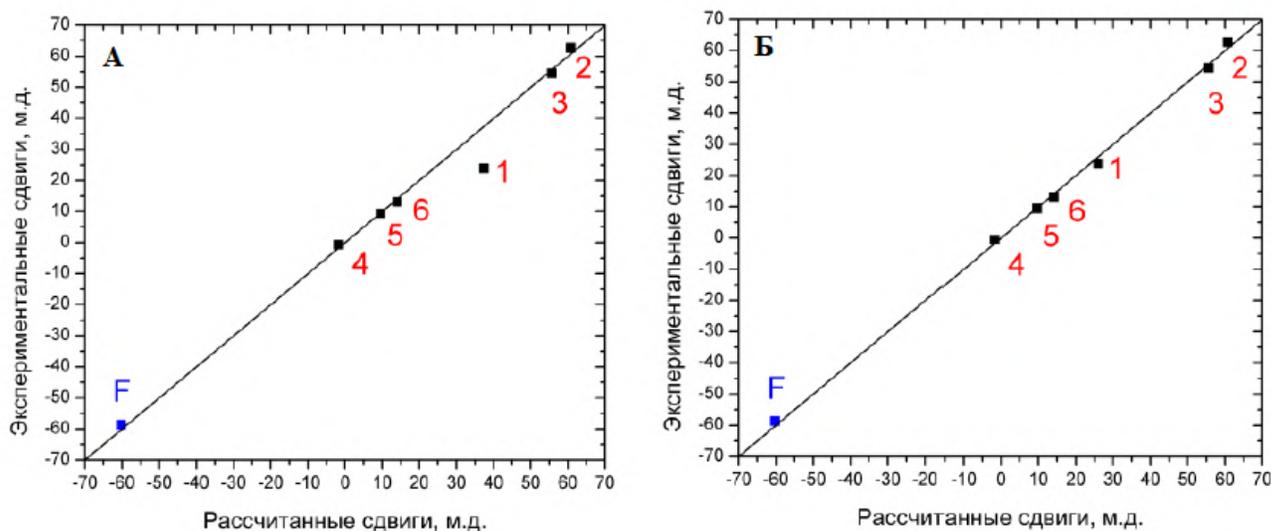


Рисунок 75 – Корреляционные диаграммы при комнатной температуре 292 К для ядер комплекса 30 [283]: А – по данным классического подхода; Б – с учетом доли контактного вклада для протона 1 в 8 %, полученного из анализа ППС. Цифры красного цвета указывают на номер ядра, которому соответствует данная точка на графике, буква F указывает на ядро ^{19}F

для протона 1 приводит уже к очень хорошему соответствию рассчитанных и экспериментальных сдвигов (см. рисунок 75Б).

Таким образом, на примерах комплексов железа(II) 6, 29, 30 было показано, что DFT-расчеты имеют систематическую ошибку завышения контактного сдвига для протона в пара-положении пиридинового фрагмента. Метод ППС позволяет выявить данную ошибку расчета и избежать погрешности в определении магнитных свойств посредством анализа данных ЯМР.

В случае комплекса 31 для протона 2 наблюдается интересная картина: химический сдвиг с температурой почти линейно увеличивается, а не уменьшается, как это следует из классической модели в соответствии с законом Кюри (см. рисунок 77). Обычно отклонение от закона Кюри связывают со структурными изменениями, в частности, спиновым переходом [308]. Однако

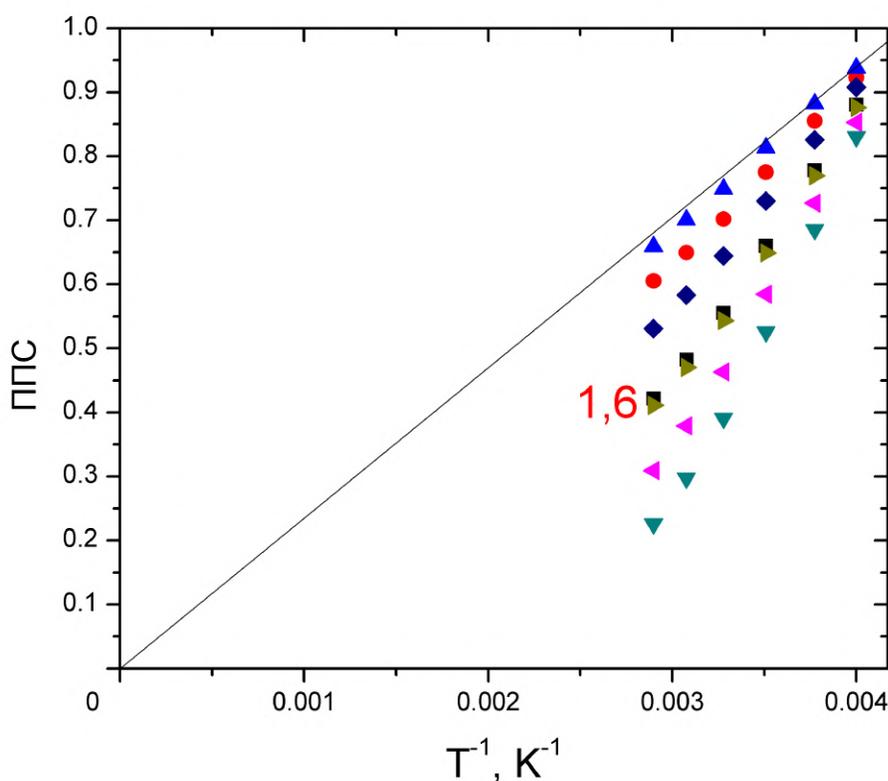


Рисунок 76 – Температурная зависимость ППС для ядер комплекса 30 [283]

в этом случае все наблюдаемые ядра должны были бы вести себя аналогично, чего не наблюдается для комплекса 31. Классическая модель, основанная на законе Кюри, не может объяснить такой картины. Метод ППС предсказывает такое поведение протона 2, как для ядра с примерно равным соотношением контактного и дипольного сдвига по модулю, но имеющими разный знак. В данном случае расчет показал, что абсолютная доля дипольного сдвига составляет 45.5%, а контактного – 54.5%. На рисунке 78 слева представлена температурная зависимость химического сдвига протона 2 и его моделирование при помощи классического подхода и метода ППС. Справа представлена зависимость ППС для демонстрации уникальности протона 2.

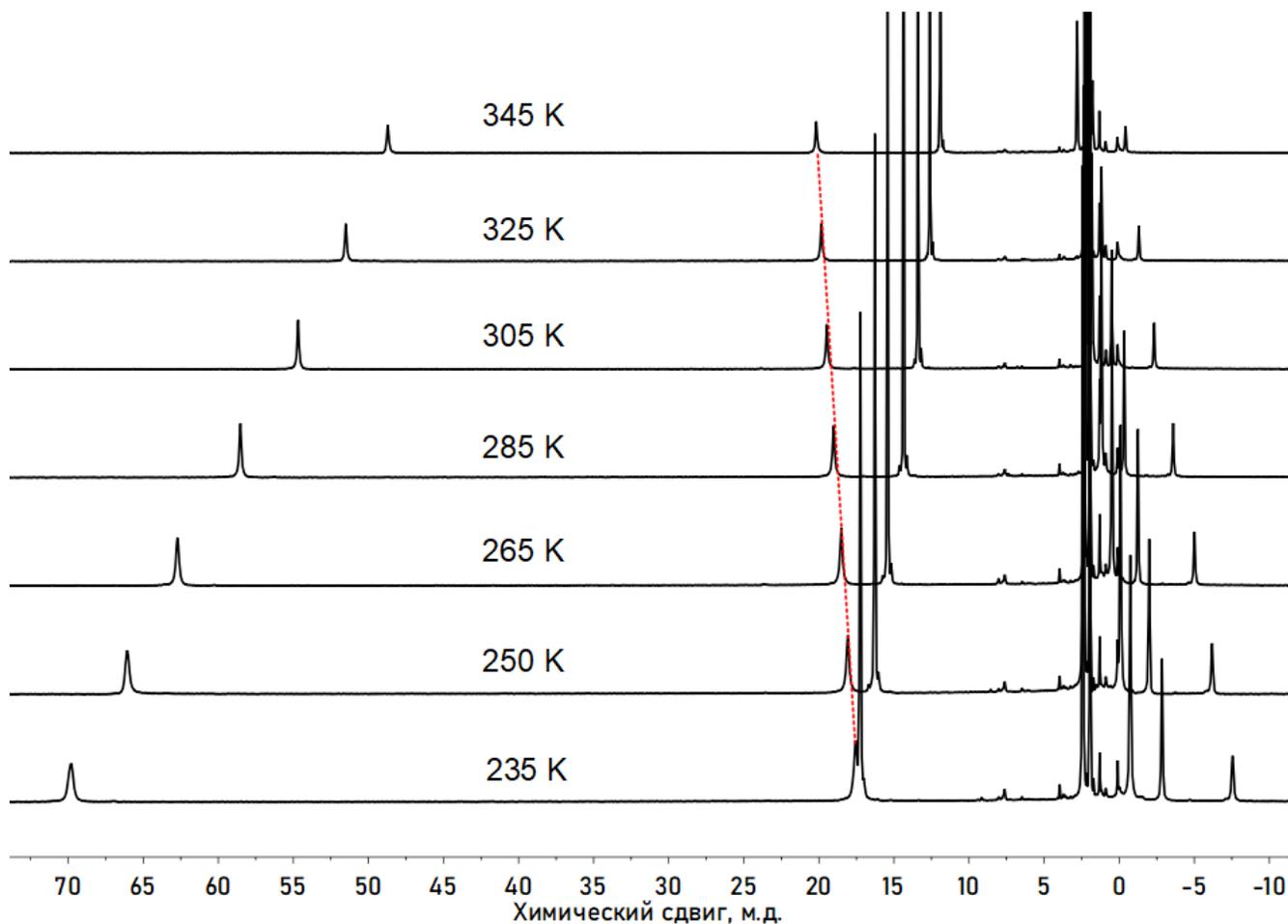


Рисунок 77 – Температура-зависимые спектры ^1H ЯМР для комплекса 31. Красной линией отмечен сигнал протона 2 [283]

В случае комплексов 32 и 12 классический подход достаточно точно моделировал экспериментальные сдвиги (см. рисунок 79). По результатам моделирования были получены значения магнитной анизотропии $\Delta\chi = -8.66 \cdot 10^{-32} \text{ м}^3$ и $-9.09 \cdot 10^{-32} \text{ м}^3$ для комплексов 32 и 12 соответственно (значения приведены при $T = 235 \text{ К}$).

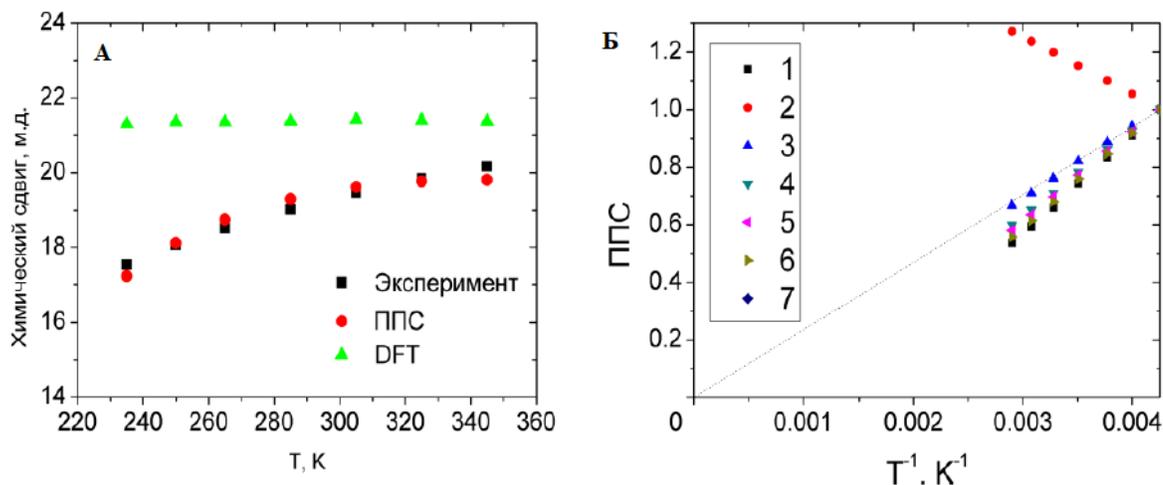


Рисунок 78 – Температурная зависимость данных ЯМР комплекса 31 [283]: А – температурная зависимость химического сдвига протона 2, экспериментальные значения и смоделированные в рамках классического подхода и ППС; Б – температурная зависимость ППС для ядер комплекса

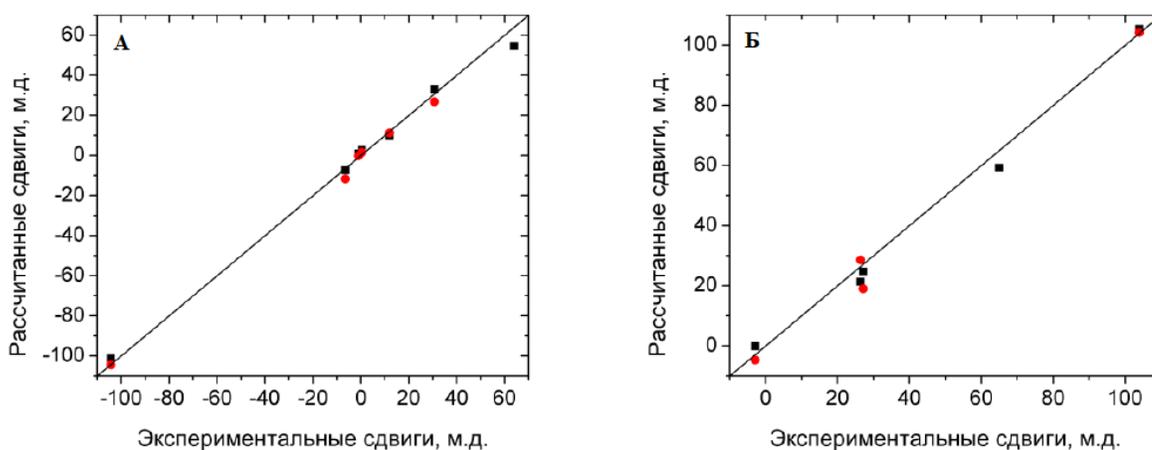


Рисунок 79 – Корреляционные диаграммы при $T = 235 \text{ К}$ в рамках классического подхода (черные квадраты) и ППС (красные круги) [283]: А – для комплекса 32; Б – для комплекса 12

Моделирование в рамках подхода ППС привело к схожим значениям анизотропии и критериям согласия расчета с экспериментом, что можно видеть на рисунке 79. Так, для комплекса 32 получено значение $\Delta\chi = 8.48 \cdot 10^{-32} \text{м}^3$, а для комплекса 12 – $\Delta\chi = -8.13 \cdot 10^{-32} \text{м}^3$. Таким образом, можно констатировать, что для этих комплексов оба метода могут быть с успехом применены для анализа данных парамагнитного ЯМР.

Протон 3 не показан для обоих комплексов в случае метода ППС, так как природа его парамагнитного сдвига почти полностью контактная, то есть метод ППС неприменим для него.

4 Исследования магнитных свойств комплексов 3d-переходных металлов с помощью новых подходов парамагнитной спектроскопии ЯМР

Традиционные физико-химические методы исследования парамагнитных веществ в магнитном поле, такие как магнитометрия и спектроскопия ЭПР, зачастую ставят своей задачей определение параметров химической структуры, электронной структуры, магнитных свойств исследуемого молекулярного соединения или материала. К сожалению, интересующие физические величины редко могут быть измерены напрямую. Как правило, они определяются косвенно – путем описания экспериментальных данных методами определенными моделями, в которых параметрами служат искомые величины. Именно поэтому, работы по разработке новых подходов в рамках оговоренных физико-химических методов продолжают проводиться. Ярким примером тому является спектроскопия ЭПР в ближнем ИК-диапазоне (спектроскопия ТГц-ЭПР) [309]. Спектроскопия ЯМР является родственным физико-химическим методом, однако объектом ее внимания являются ядра, а не электроны. Тем не менее, электронно-ядерные взаимодействия косвенно также позволяют получить информацию об электронной и химической структурах, а также о макроскопических магнитных свойствах.

Косвенный подход определения искомых величин всегда опирается на адекватность модели и однозначность результатов моделирования. При этом в литературе не встречается примеров анализа достоверности моделирования данных магнитных методов для извлечения тех или иных физических величин. В данной работе впервые выполнен такой анализ на примере комплекса 33 (см. рисунок 80). Для этого комплекса был получен большой объем данных магнитных методов, включая магнитометрию в постоянном и переменном полях, спектроскопия ЭПР в X- и Q-диапазона, спектроскопию ТГц-ЭПР, спектроскопию ЯМР (см. рисунок 81).

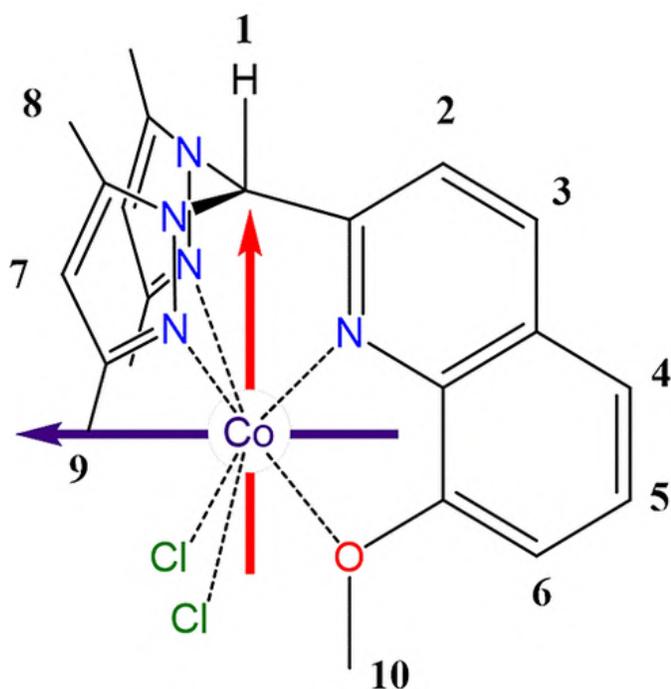


Рисунок 80 – Химическая структура комплекса 33 [282]. Стрелки соответствуют направлению главной (красная стрелка) и второстепенной (фиолетовая стрелка) магнитных осей. Третья ось (не показана) ортогональна двум другим осям. Группы протонов пронумерованы для ясности при обсуждении спектров ЯМР

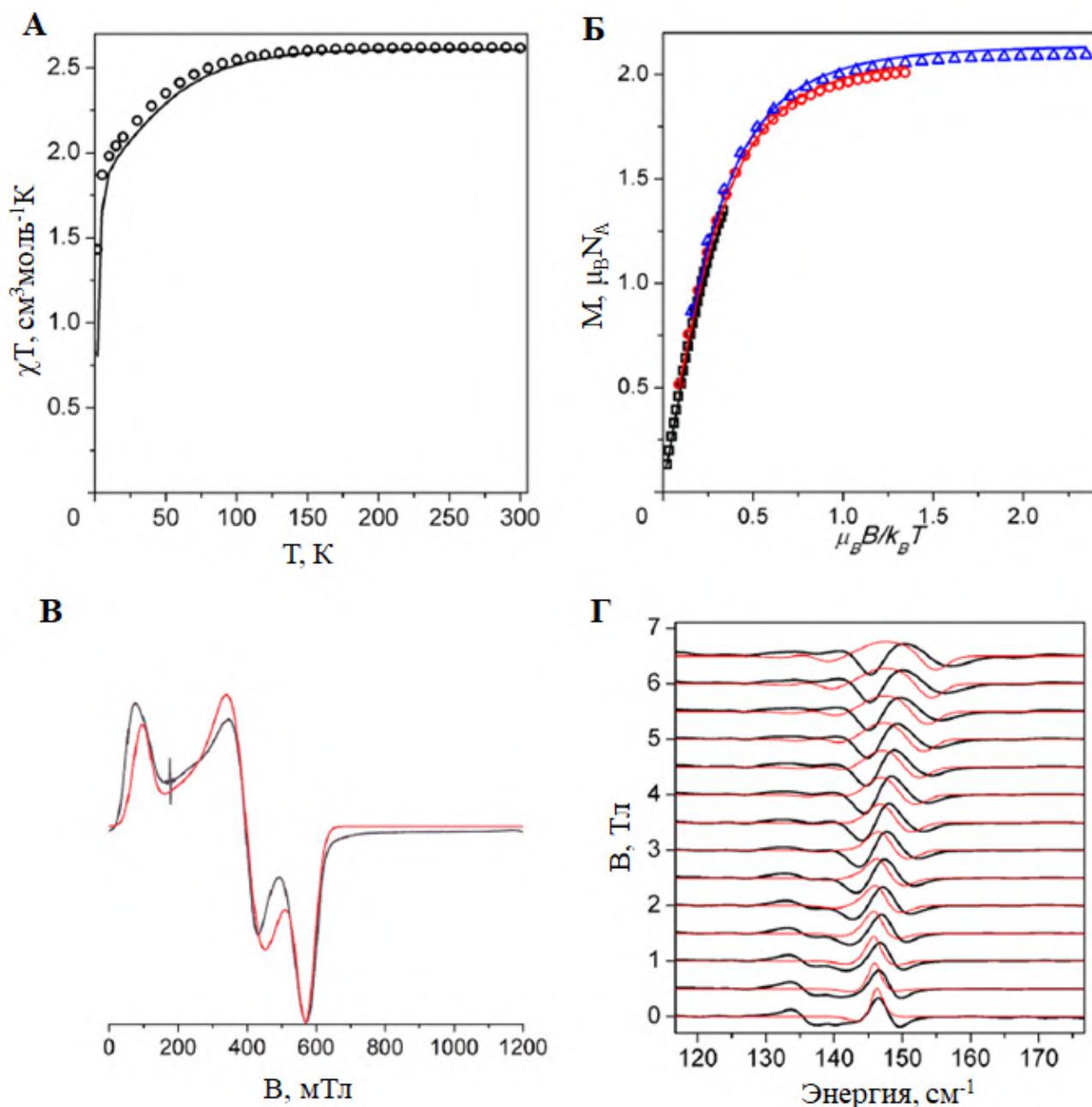


Рисунок 81 – Данные магнитных методов для комплекса 33 [282]: А – температурная зависимость изотропной магнитной восприимчивости (черные точки) и ее аппроксимация (сплошная линия); Б – температурная зависимость намагниченности, измеренная во внешнем постоянном магнитном поле величиной 1 Тл (квадратики), 4 Тл (кружки) и 7 Тл (треугольники) и их аппроксимации (сплошные линии); В – экспериментальные (черная линия) и аппроксимированные (красная линия) спектры ЭПР в X-диапазоне; Г – спектры ТГц-ЭПР с разделением магнитного поля, измеренные в различных внешних магнитных полях (черные линии) и их симуляции (красные линии). Для моделирования спектров ТГц-ЭПР значение $D = -67,45 \text{ см}^{-1}$ было жестко задано

Значения магнитной восприимчивости (см. рисунок 81а) и намагниченности (см. рисунок 81б) по данным магнитометрии указывают на ВС состояние комплекса 33 без изменения спинового состояния в температурном диапазоне до 300 К. Значение $\chi T = 2.6 \text{ см}^3 \text{ К/моль}$ при 300 К значительно больше, чем ожидается для спинового момента для иона с $S=3/2$ ($1.87 \text{ см}^3 \text{ К/моль}$), что указывает на сильное спин-орбитальное взаимодействие. В рамках формализма расщепления в нулевом поле спин-орбитальное взаимодействие рассматривается, как возмущение спинового момента [24]:

$$\hat{H} = D \left(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} \hat{S}^2 \right) + E \left(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2 \right) + \mu_B \cdot B \cdot g \cdot \hat{S}, \quad (109)$$

где D и E – аксиальные и ромбические параметры РНП, g -тензор предполагается коллинеарным тензору РНП. Параметры D и E определяют энергию КД в нулевом магнитном поле. В случае ВС иона кобальта(II) можно вести речь только об энергии второго КД:

$$\Delta E = |2D| \sqrt{1 + 3 \left(\frac{E}{D} \right)^2}. \quad (110)$$

На рисунке 81г показаны разностные спектры ЭПР в ТГц-диапазоне, в которых наблюдался единственный сигнал, положение которого зависело от величины внешнего магнитного поля. Данный сигнал при 146.7 см^{-1} относится к электронному переходу между КД $S = 1/2 \leftrightarrow S = 3/2$ и определяет энергию второго КД.

Как правило, ВС комплексы кобальта(II) в N_6 -лигандном окружении не демонстрируют сигналы в спектрах ЭПР в X- и Q-диапазонах [310]. Отрицательное значение расщепления в нулевом поле в таких комплексах приводит к тому, что нижним КД является состояние $S=\pm 3/2$, а переходы $S=-3/2 \leftrightarrow S=+3/2$ запрещены правилами отбора. Тем не менее для комплекса 33 наблюдается четкий сигнал в спектре ЭПР, содержащий три линии со следующими эффективными значениями g -фактора: $g_{1\text{эфф}} = 8.12$, $g_{2\text{эфф}} =$

1.76, $g_{z\text{эфф}} = 1.22$ (см. рисунок 81в). Это может наблюдаться при большом значении ромбичности E , в этом случае переходы $S=-3/2 \leftrightarrow S=+3/2$ становятся частично разрешены. Причем, чем больше показатель ромбичности, тем больше интенсивность сигнала в спектре ЭПР, что подтверждают расчеты [282] (см. рисунок 82).

Все перечисленные экспериментальные данные были смоделированы в рамках формализма расщепления в нулевом поле (109). Оптимальными параметрами СГ, при которых достигается наименьшее значение среднеквадратичного отклонения между экспериментальными и расчетными данными: $g_x = 1.99$, $g_y = 2.26$, $g_z = 2.66$, $D = -67.2\text{см}^{-1}$, $E/D = -0.253$.

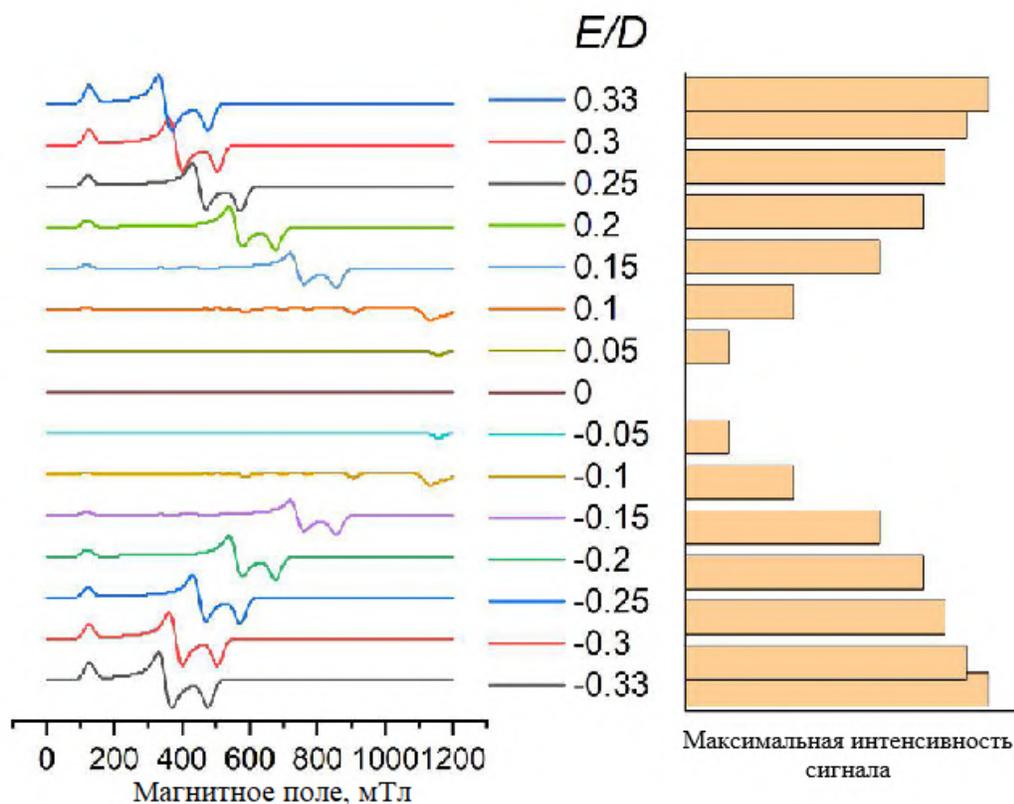


Рисунок 82 – Симулированные спектры ЭПР спиновой системы $g_x = g_y = g_z = 2$, $D = -70\text{см}^{-1}$ с различной ромбичностью тензора РНП E в рамках СГ (109) [282]. Условия симуляции следующие: $T = 10\text{ К}$, $\nu = 9.75\text{ ГГц}$. Справа для ясности показана максимальная интенсивность сигнала, рассчитанная как максимальное значение y

Для проверки однозначности полученного решения было проведено сканирование критерия рассогласования σ в пространстве параметров модели. На рисунке 83 приведены двумерные проекции указанного пространства, на которых четко виден глобальный минимум, соответствующий указанным параметрам СГ и наименьшему возможному значению σ . Таким образом, можно сделать вывод, что при наличии такого набора экспериментальных данных возможно однозначное определение параметров СГ.

Однако реальность такова, что во многих случаях спектры ЭПР комплексов кобальта(II) не содержат сигналов ввиду термодинамического запрета на переход $S=-3/2 \leftrightarrow S=+3/2$. С другой стороны, возможности по техническому доступу

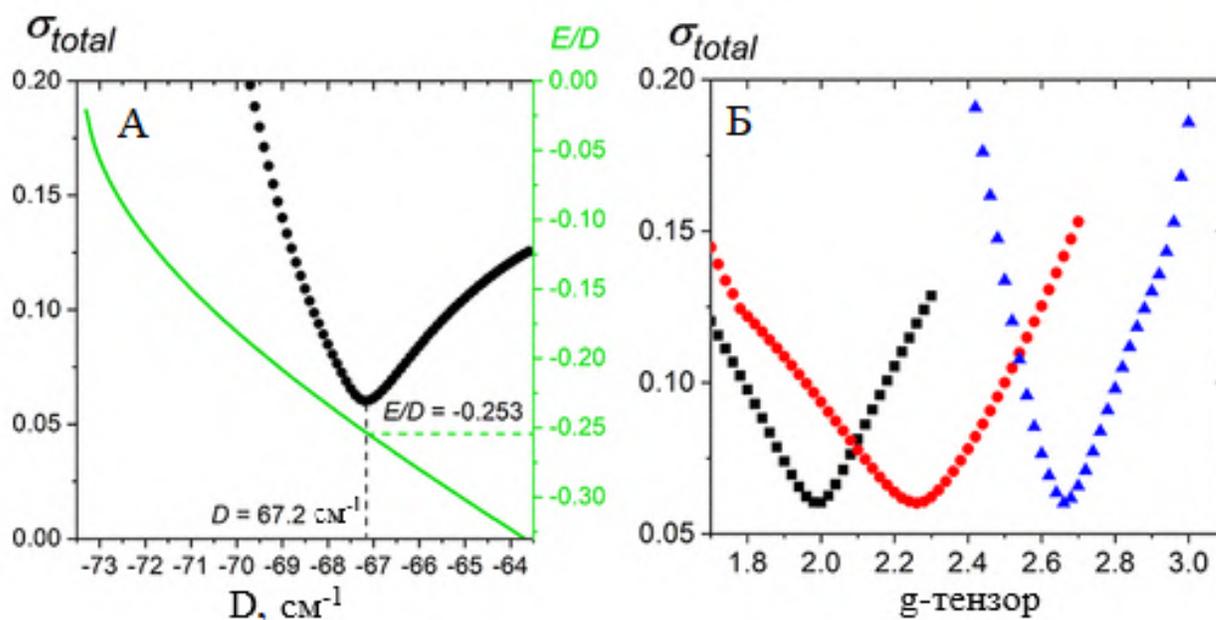


Рисунок 83 – Зависимости критериев расходимости σ_{total} от различных параметров СГ по данным одновременного моделирования спектра ЭПР в X-диапазоне, магнитометрии и ТГц-ЭПР [282]: А – черные кружки показывают зависимость от аксиального параметра РНП D (левая ось), зеленая линия — соответствующее значение E/D (правая ось), рассчитанное по спектрам ТГц-ЭПР с использованием выражения (110); Б – зависимость от собственных значений g -тензора g_x (черные квадраты), g_y (красные кружки) и g_z (синие треугольники)

к экспериментам в рамках спектроскопии ТГц-ЭПР могут быть также сильно ограничены. Таким образом, зачастую исследователю приходится иметь дело с недостатком экспериментальных данных, что может привести к неоднозначности решения. Покажем это на примере, когда доступны только данные магнитометрии без данных ЭПР. В этом случае двумерные проекции зависимости критерия рассогласования для комплекса 33 будут выглядеть следующим образом (см. рисунок 84).

Из рисунка 84 видно, что экспериментальные данные могут быть описаны одинаково хорошо широким набором параметров g_x и g_y . Зависимость критерия рассогласования от параметра ромбичности E/D также ничтожно мала, что не позволяет определить этот параметр однозначно. Для параметра D возможно лишь приблизительно оценить диапазон вероятных значений, при которых критерий рассогласования не превышает неприемлемых величин. Для параметра

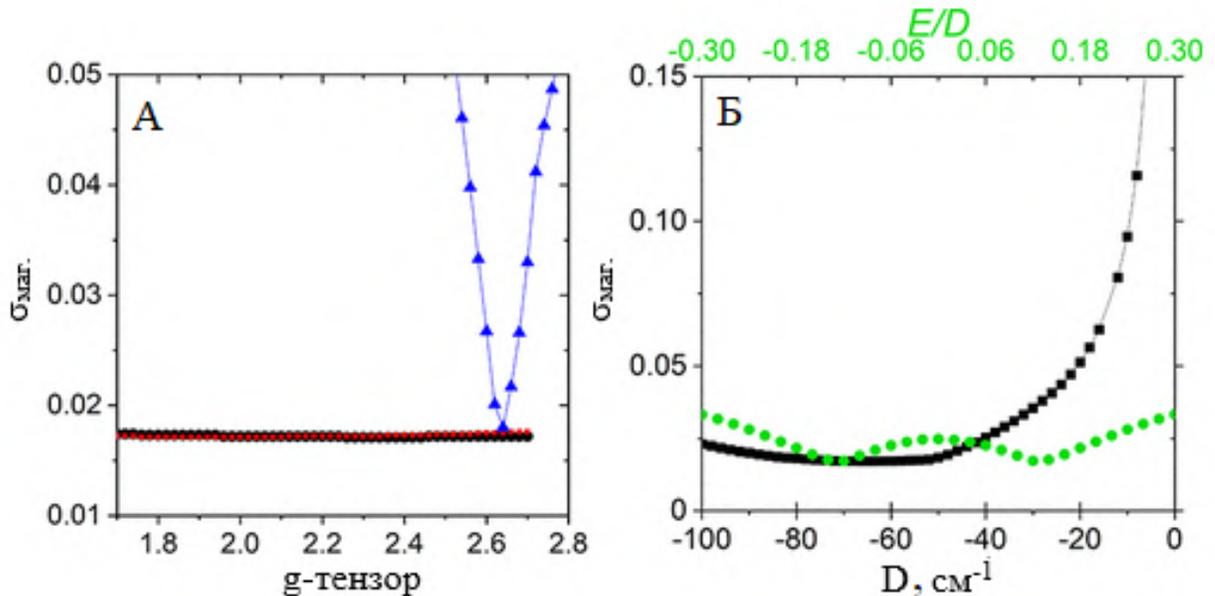


Рисунок 84 – Критерий рассогласования данных магнитометрии σ_{mag} как функция используемых параметров СГ (109) [282]: А – собственных значений g -тензора g_x (черные квадраты), g_y (красные круги) и g_z (синие треугольники); Б – аксиального (D , черные квадраты) и ромбического (E/D , зеленые кружки) параметров тензора РНП. Сплошные линии – ориентиры

g_z наблюдается четкий глобальный минимум. Следовательно, эта величина может быть найдена однозначно.

Рассмотрим другой распространенный в практике случай, когда исследователю доступны данные магнитометрии и спектроскопии св-ЭПР , но недоступны данные ТГц-ЭПР. Тогда становится возможным определить однозначно сразу несколько параметров СГ $g_x, g_y, g_z, E/D$, так как для них наблюдается глобальный минимум на зависимости критерия рассогласования (см. рисунок 85). Что касается параметра D , то для него наблюдается более размытый минимум, что позволяет оценить лишь возможный диапазон. Все сказанное выше сведено в таблице 7.

Таким образом, показано, что для однозначного определения параметров СГ необходимы экспериментальные данные многих методов, которые не всегда могут быть доступны в силу различных причин, поэтому разработка новых

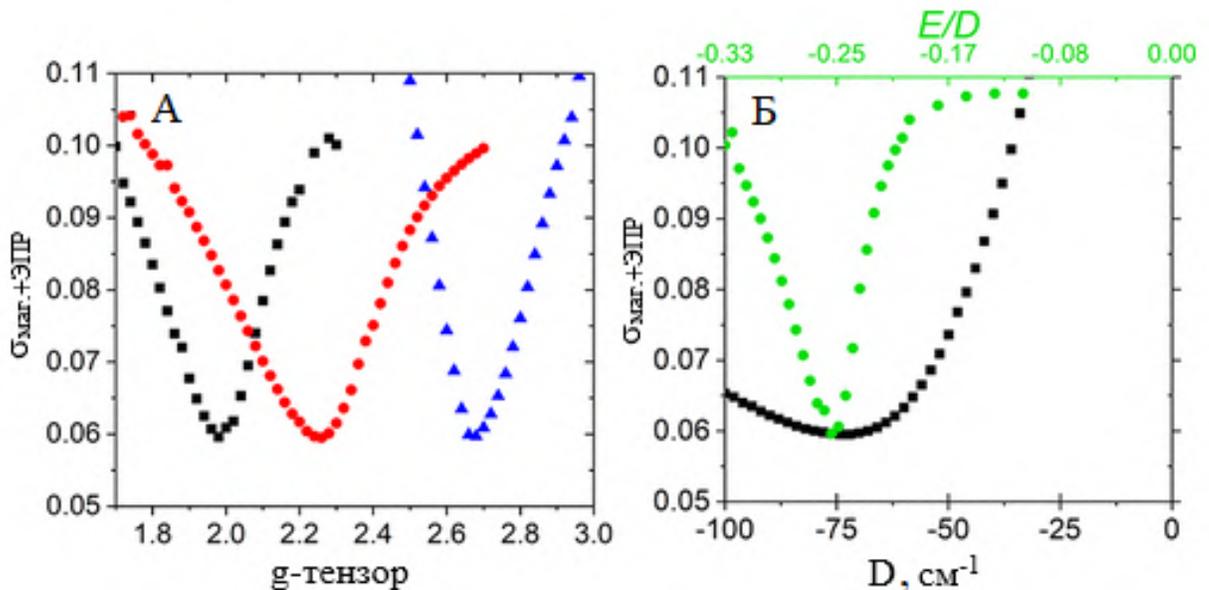


Рисунок 85 – Критерии рассогласования одновременной аппроксимации данных ЭПР в X-диапазоне и магнитометрии СГ (109) в зависимости от используемых параметров [282]: А – собственные значения g -тензора g_x (черные квадраты), g_y (красные кружки), g_z (синие треугольники); Б – параметры D (аксиальный РНП; черные квадраты) и E/D (ромбический РНП; зеленые кружки).

подходов, в т.ч. и в рамках спектроскопии ЯМР, является актуальной научной задачей.

Как показано в литературном обзоре, стратегия определения параметров СГ через данные ЯМР базируется на определении значения анизотропии тензора магнитной восприимчивости, которое связано с уровнями энергии через уравнения Ван-Флека. Для надежного определения анизотропии важно корректно учесть контактный сдвиг ядра, а также его координаты в растворе. Контактный сдвиг, как правило, оценивается при помощи квантовохимических расчетов, содержащих в себе массу приближений. Координаты ядер в растворе могут не соответствовать координатам по данным РСА или квантовохимических расчетов в случае конформационной динамики молекулы. Таким образом, можно сделать вывод, что для более точного определения значения анизотропии тензора магнитной восприимчивости необходимо выбирать ядра, принадлежащие конформационно-жесткому молекулярному фрагменту и имеющие незначительный контактный сдвиг. В качестве подтверждения данной гипотезы было исследовано два представителя класса клатрохелатов 34 и 35, имеющие в апикальном положении холестерольный заместитель (см. рисунок 86). Особенностью этого молекулярного фрагмента является то, что по большей части он конформационно-жесткий, но при этом достаточно объемный. Это дает возможность найти ядра, которые далеко удалены от парамагнитного иона, т.е.

Таблица 7 – Точность определения параметров магнитных взаимодействий с применением различных комбинаций методов для комплекса 33 [282]

Параметр	Магнитометрия	Магнитометрия + X-диапазон ЭПР	Магнитометрия + X-диапазон ЭПР + ТГц-ЭПР
$D, \text{см}^{-1}$	Неопределим	от -94 до -60	-67.2
E/D	Неопределим	-0.253	-0.253
g_x	Неопределим	1.99	1.99
g_y	Неопределим	2.26	2.26
g_z	2.66	2.66	2.66

имеют незначительный контактный сдвиг, но при этом сохраняют постоянные координаты благодаря конформационной жесткости.

Учитывая строение молекул 34 и 35, можно предположить, что протоны 18-19, 21-27, ядра углерода 21-27 могут иметь координаты в растворе, отличные от структуры РСА ввиду свободного вращения вокруг связи С–С. Также, учитывая близость протонов 1-7 и ядер углерода 1-9, 19 к парамагнитному центру, можно предположить, что контактный вклад для них будет существенным. Действительно, остальные ядра холестерольного фрагмента описываются дипольным сдвигом и геометрией молекулы, полученной из РСА, с высочайшей

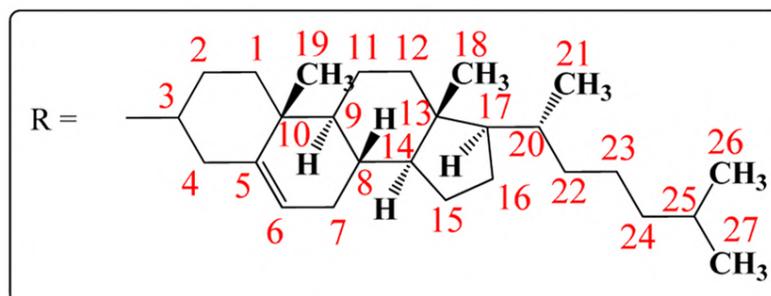
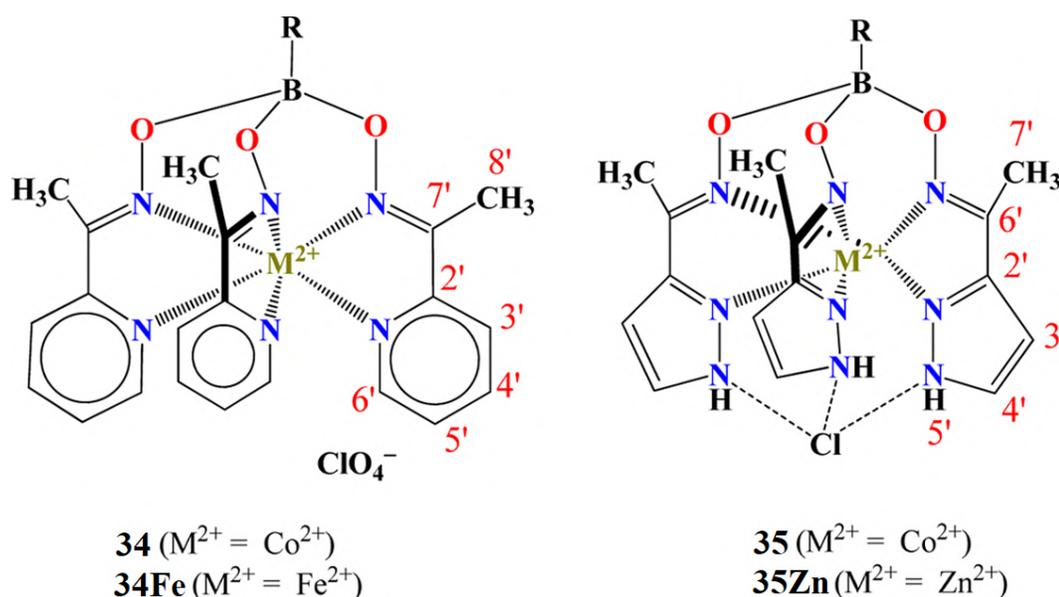


Рисунок 86 – Строение комплексов 34 и 35, а также их диамагнитных аналогов 34Fe и 35Zn [251]

точностью (см. рисунок 87).

Значения анизотропии тензора магнитной восприимчивости составили $\Delta\chi = 2.2404 \cdot 10^{-31} \text{ м}^3$ для комплекса 34 и $2.536 \cdot 10^{-31} \text{ м}^3$ для 35 и были найдены

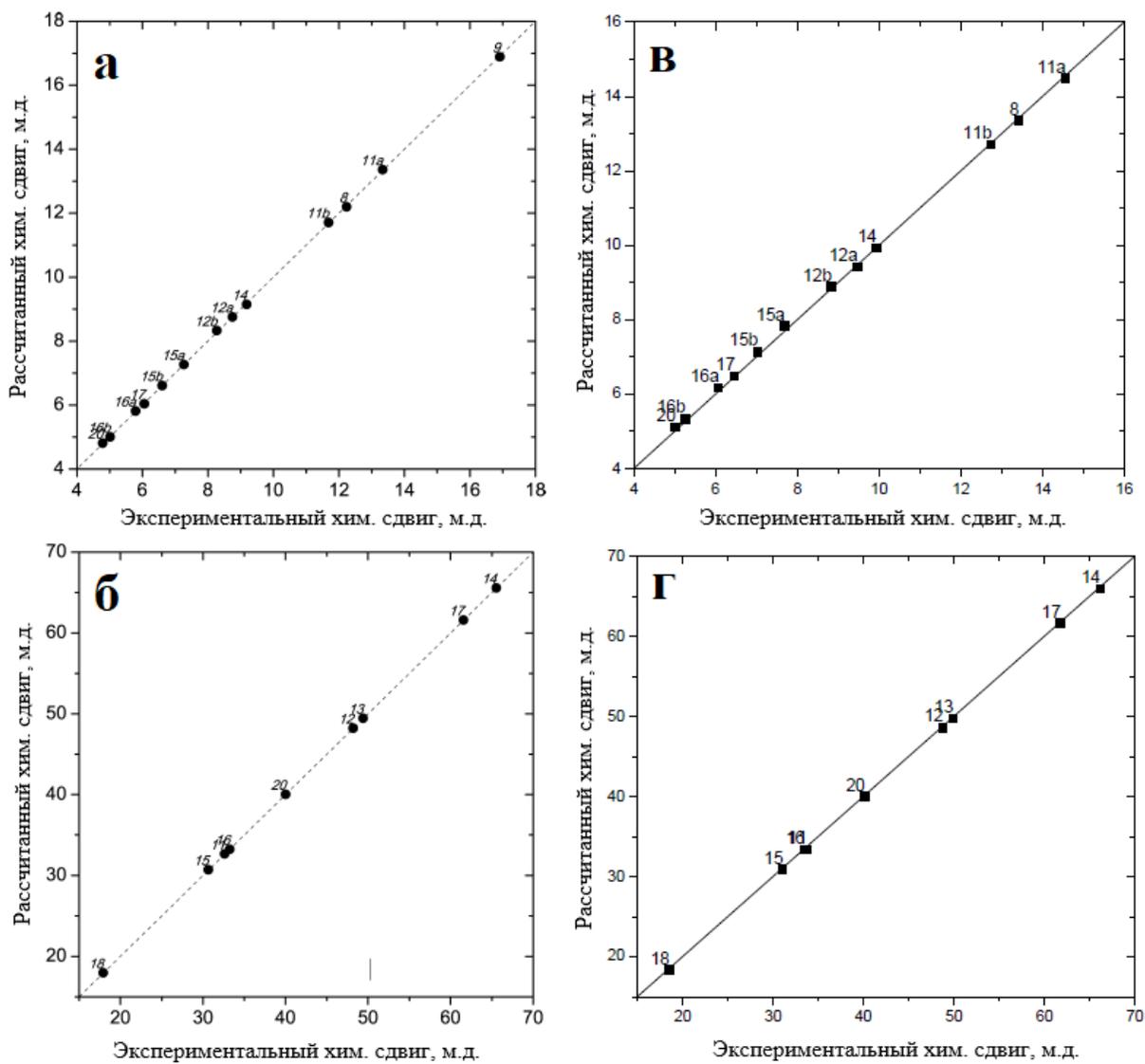


Рисунок 87 – Корреляционные диаграммы экспериментальных и смоделированных химических сдвигов комплексов 34 и 35 [251]: а – ядра ^1H комплекса 34, $R^2 > 0.999$; б – ^{13}C комплекса 34, $R^2 > 0.999$; в – ^1H комплекса 35, г – ^{13}C комплекса 35

по следующему уравнению:

$$\delta = \delta_{\text{диа}} + \frac{\Delta\chi_{\text{акс}} (3 \cos^2 \theta - 1)}{12\pi r^3}. \quad (111)$$

В качестве диамагнитного вклада $\delta_{\text{диа}}$ использовались химические сдвиги изоструктурных диамагнитных аналогов ^{34}Fe и ^{35}Zn . Химические сдвиги остальных ядер комплексов 34 и 35, которые претерпевают конформационную динамику и/или имеют существенный контактный вклад, были смоделированы с использованием уравнения (89).

Действительно, согласие экспериментальных и расчетных данных для этих ядер гораздо ниже (см. рисунок 88). Таким образом, критически важно выбирать ядра для анализа для повышения точности определения анизотропии тензора магнитной восприимчивости, поскольку этот параметр

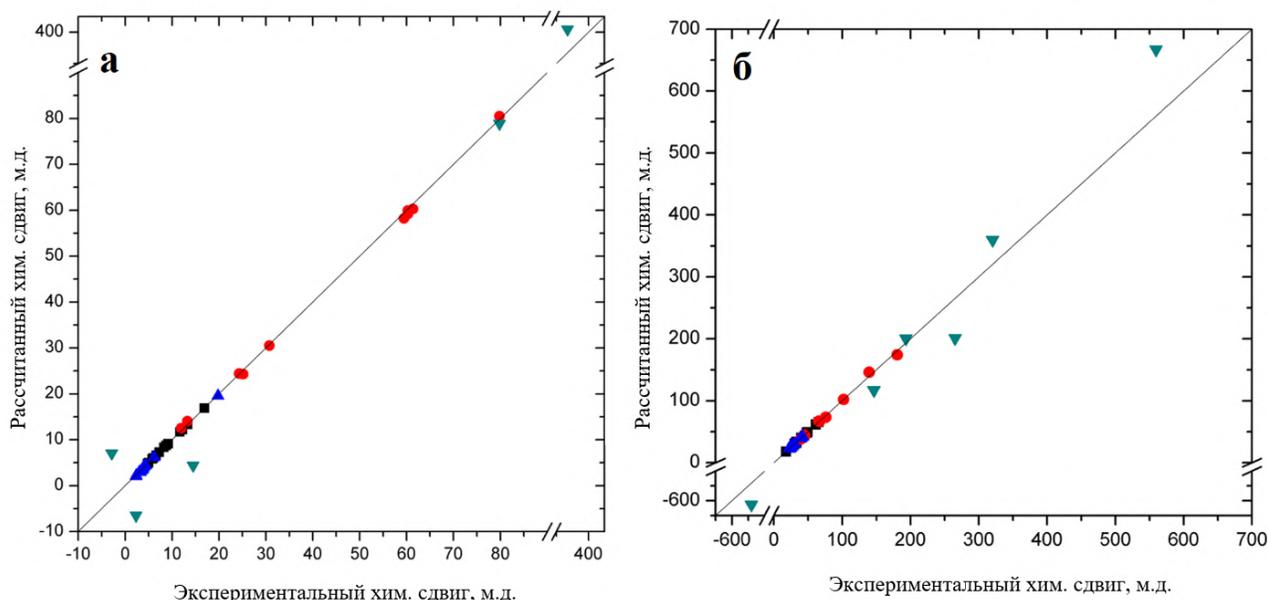


Рисунок 88 – Графики корреляции экспериментальных и расчетных химических сдвигов для комплекса 34 [251]: а – ^1H ; б – ^{13}C . Черные квадраты обозначают «хорошие» ядра; красные точки – ядра со значительным контактным вкладом в их химические сдвиги; синие треугольники – ядра, обладающие некоторой конформационной динамикой; голубые треугольники – ядра лиганда, близкие к иону кобальта(II)

важен не только как отражение электронной структуры молекулы, но и области структурной биологии для применения парамагнитных комплексов в качестве парамагнитных меток (см. раздел 1.3.4). В ходе работы был обнаружен комплекс кобальта(II) 36, демонстрирующий наибольшее значение анизотропии среди всех комплексов переходных металлов, исследованных методом ЯМР – $3.45 \cdot 10^{-31} \text{м}^3$ при 293 К (см. рисунок 89) [311]. В частности, для большинства комплексов кобальта(II) – наиболее анизотропного иона переходных металлов – это значение лежит в интервале $3-7 \cdot 10^{-32} \text{м}^3$ [312], а для наиболее анизотропных комплексов, известных к настоящему моменту, оно достигает $2.0-2.5 \cdot 10^{-31} \text{м}^3$ [250]. Значения анизотропии были определены путем моделирования химических сдвигов протонов 1 и 2 выражением (112). Протон 3, претерпевающий значительную конформационную динамику ввиду лабильности соответствующего молекулярного фрагмента, был исключен из рассмотрения.

Столь большая магнитная анизотропия позволяет рассматривать комплекс 36 в качестве перспективной парамагнитной метки для структурной биологии или сдвигающего агента и даже сенсора температуры в МРТ. Это связано с

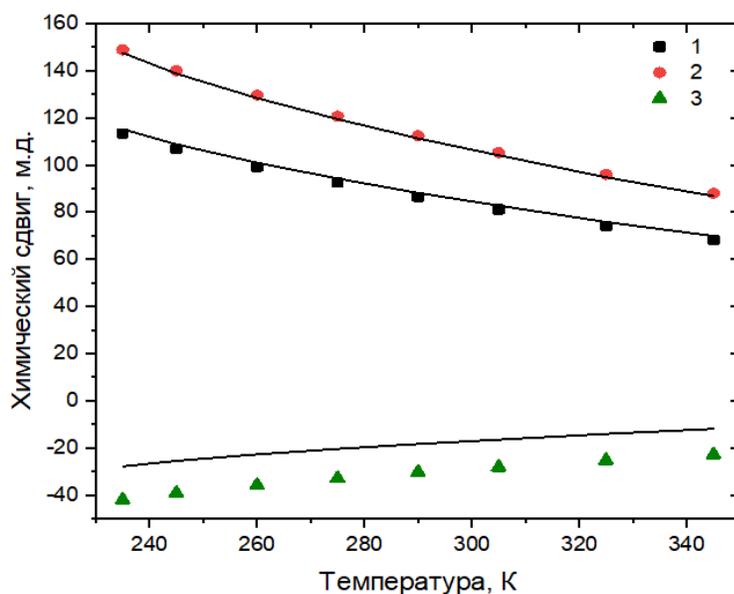
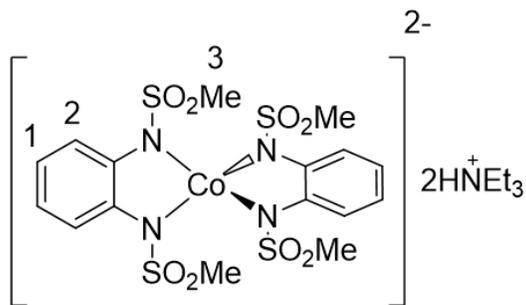


Рисунок 89 – Строение комплекса 36 и температурная зависимость химических сдвигов его ядер ^1H ЯМР [311]. Точки — эксперимент, линии — моделирование

тем, что бóльшая магнитная анизотропия парамагнитного соединения приводит к появлению более сильных парамагнитных сдвигов в спектре ЯМР, что позволяет исследовать макромолекулы бóльшего размера и легче детектировать сигнал в МРТ даже при низкой концентрации агента, а в случае сенсора – более точно определять температуру *in vivo*. При этом следует заметить, что многие магнитно-анизотропные комплексы химически нестабильны в растворе. Однако при использовании спектроскопии ЯМР химическая стабильность комплекса в данном фазовом состоянии подтверждается де-факто, что является важным преимуществом метода.

Анизотропия тензора магнитной восприимчивости связана с параметрами СГ через уравнения Ван-Флека. Спин-гамильтониан, будучи оператором энергии, определяет уровни энергии основного состояния исследуемого соединения, что, в свою очередь, определяет некоторые наблюдаемые магнитные свойства. В частности, одним из наиболее бурно развивающихся классов магнитных материалов являются МММ. Для них важным параметром является энергетический барьер перемагничивания, определяемый энергией уровней основного состояния. Самыми перспективными МММ являются соединения, демонстрирующие наибольшую энергию РНП, приводящую к высокому барьеру перемагничивания. Как правило, для оценки энергии РНП из данных ПЯМР используют приближенные уравнения, выведенные для каждого частного случая, притом, что таких работ в принципе очень мало в литературе [59, 69, 248, 255, 256].

В рамках диссертационной работы предлагается новый подход анализа данных ПЯМР. Намагниченность следует рассматривать, как частную производную энергии по магнитному полю:

$$M_i = -\frac{1}{\mu_B} \frac{\partial E}{\partial B_i}, \quad (112)$$

где B – магнитное поле, $i = x, y, z$.

Учитывая n -ное количество энергетических уровней состояния электронных спинов в молекуле, намагниченность с учетом заселенностей

этих уровней в соответствии со статистикой Больцмана выражается следующим образом:

$$M_i = -\frac{1}{Z\mu_B} \sum_{n=1}^m \frac{\partial E_n}{\partial B_i} e^{-\frac{E_n}{kT}}, \quad (113)$$

$$Z = \sum_{n=1}^m e^{-\frac{E_n}{kT}}. \quad (114)$$

Альтернативно выражение (113) можно упростить:

$$M_i = \frac{kT}{\mu_B} \frac{\partial \ln Z}{\partial B_i}. \quad (115)$$

Компоненты тензора магнитной восприимчивости при этом выражаются следующим образом:

$$\begin{aligned} \chi_{ij} = \frac{\partial M_i}{\partial B_j} &= \frac{N_A}{10kTZ^2} \left[Z \left(\sum_{n=1}^m \frac{\partial E_n}{\partial B_i} \frac{\partial E_n}{\partial B_j} e^{-\frac{E_n}{kT}} - kT \sum_{n=1}^m \frac{\partial^2 E_n}{\partial B_i \partial B_j} e^{-\frac{E_n}{kT}} \right) - \right. \\ &\quad \left. - \left(\sum_{n=1}^m \frac{\partial E_n}{\partial B_i} e^{-\frac{E_n}{kT}} \right) \left(\sum_{n=1}^m \frac{\partial E_n}{\partial B_j} e^{-\frac{E_n}{kT}} \right) \right] = \\ &= \frac{N_A kT}{10} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial B_i \partial B_j}, \quad (116) \end{aligned}$$

где $i, j = x, y, z$, N_A – число Авогадро.

Энергии E_n состояний спинового (полного) момента электрона – это собственные значения СГ. Как правило, используется концепция РНП:

$$\hat{H} = \mu_b \vec{B} g \cdot \hat{S} + \hat{S} \cdot D \cdot \hat{S}. \quad (117)$$

Поскольку тензор D имеет нулевой след и, соответственно, определяется

двумя собственными значениями, то выражение (117) можно переписать:

$$\hat{H} = \mu_b \vec{B} g \cdot \hat{S} + D \left(\hat{S}_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right) + E \left(\frac{\hat{S}_+^2 - \hat{S}_-^2}{2} \right), \quad (118)$$

где $D = \frac{3}{2}D_z$ и $E = \frac{D_x - D_y}{2}$, $\hat{S}_+ = \hat{S}_x + i\hat{S}_y$, $\hat{S}_- = \hat{S}_x - i\hat{S}_y$, $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$ – проекции оператора спинового момента. Параметр D – скалярная величина, называемая энергией расщепления в нулевом поле, однако ее не следует путать с тензором РНП D .

Для МММ одним из важнейших параметров является энергетический барьер перемагничивания, влияющий на время сохранения намагниченности. Этот барьер определяется параметром энергии РНП в случае целого спинового квантового числа S :

$$U = DS^2. \quad (119)$$

В случае полуцелого числа S

$$U = D(S^2 - 1/4). \quad (120)$$

Соответственно, энергии выражаются следующим уравнением:

$$E_n = \langle \psi_n | \hat{H} | \psi_n \rangle, \quad (121)$$

где ψ_n – собственные функции СГ.

Как описано выше, наблюдаемый дипольный сдвиг зависит от анизотропии тензора магнитной восприимчивости, то есть может быть смоделирован уравнениями (24), (25) и (116). Такое моделирование экспериментальных величин, получаемых из спектров ЯМР, может позволить определить параметр энергии РНП – ключевую характеристику эффективности МММ. Следует отметить, что в отличие от прошлых работ [59, 69, 248, 255, 256], разработанный подход является универсальным, не содержит частных допущений и может

использоваться для любых ионов переходных металлов. Рассмотрим примеры применения этого подхода.

Ранее было показано, что бор-сшитые псевдоклатрохелаты являются одними из наиболее эффективных МММ среди комплексов переходных металлов [277, 313–317]. Магнитные свойства комплекса 37 (см. рисунок 90) были исследованы как стандартными магнитными методами, так и при помощи спектроскопии ЯМР. В спектре ^1H ЯМР наблюдается десять отчетливых сигналов, подтверждающих строение комплекса в растворе и указывающие на существование псевдо-оси симметрии третьего порядка, проходящей через атомы кобальта и бора (см. рисунок 90). Следовательно выражение (77) для дипольного

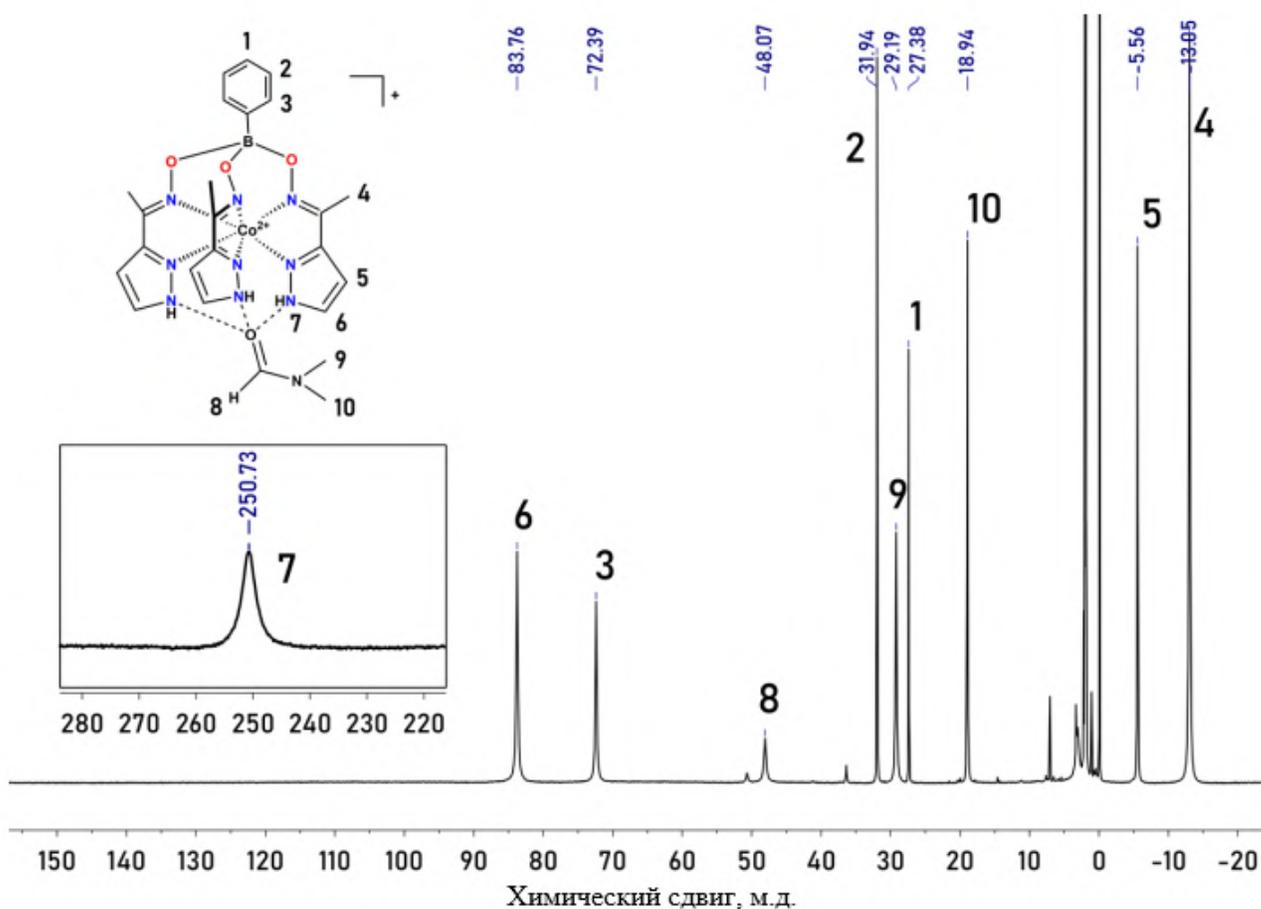


Рисунок 90 – Спектр ЯМР ^1H комплекса 37 в растворе d_3 -ацетонитрила при температуре 293 К [318]

сдвига упрощается.

Дипольные сдвиги для комплекса 37 были получены при помощи стандартного подхода. При этом сходимость экспериментальных и расчетных сдвигов была удовлетворительной (см. рисунок 91). Полученные значения анизотропии тензора магнитной восприимчивости в температурном диапазоне 245-335 К представлены на рисунке 92. Также для комплекса 37 были получены значения магнитной восприимчивости и намагниченности при помощи метода статической магнитометрии (см. рисунок 92). Данные ЯМР и магнитометрии были смоделированы одновременно при помощи СГ (118) в рамках формализма РНП, в результате чего были получены параметры магнитных взаимодействий: $g_{\perp} = 2.21$, $g_{\parallel} = 3.02$, $D = -85 \text{ см}^{-1}$.

В соответствии с формулой (120) для комплекса 37 следует ожидать барьера перемагничивания, равного удвоенному значению энергии РНП, то есть 170 см^{-1} , что указывает на перспективы этого комплекса как крайне эффективного

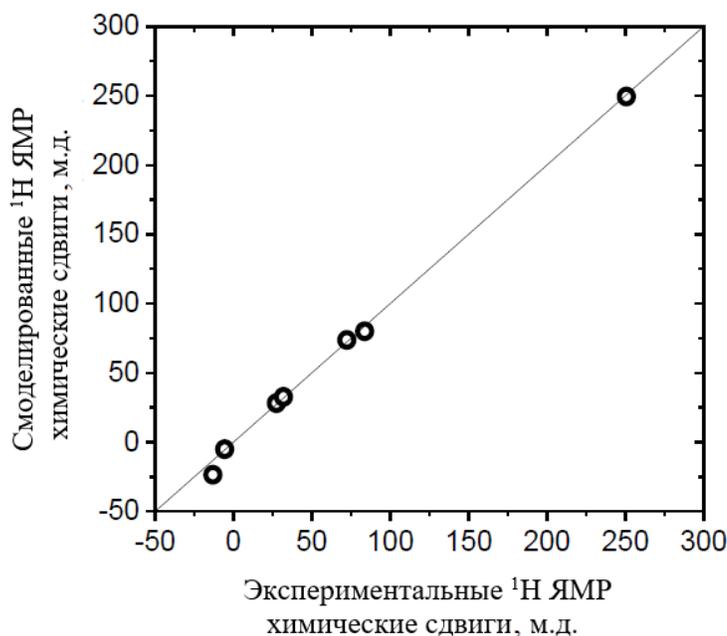


Рисунок 91 – График корреляции рассчитанных химических сдвигов с экспериментально измеренными для комплекса 37 при 20°C [318]. Критерий рассогласования R^2 равен 0.997

МММ. По данным динамической магнитометрии для комплекса 37 наблюдается медленная релаксация намагниченности до 20 К (в нулевом поле) и до 22 К (в приложенном постоянном магнитном поле) (см. рисунок 93).

Значения действительной и мнимой частей магнитной восприимчивости были смоделированы в рамках модели Дебая, в результате чего были получены времена релаксации намагниченности (см. рисунок 94):

$$\chi'(\nu) = \chi_S + (\chi_T - \chi_S) \frac{1 + (\nu\tau)^{1-\alpha} \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{1 + 2(\nu\tau)^{1-\alpha} \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + (\nu\tau)^{2-2\alpha}}, \quad (122)$$

$$\chi''(\nu) = (\chi_T - \chi_S) \frac{(\nu\tau)^{1-\alpha} \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{1 + 2(\nu\tau)^{1-\alpha} \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + (\nu\tau)^{2-2\alpha}}, \quad (123)$$

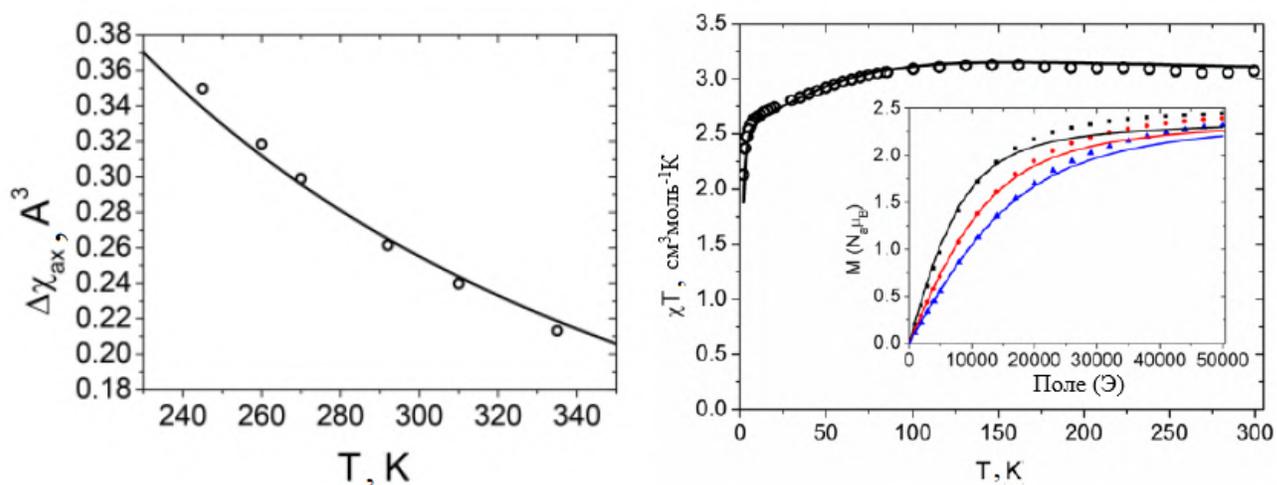


Рисунок 92 – Данные магнитных методов для комплекса 37 [318]: слева – температурная зависимость магнитной восприимчивости на один ион кобальта(II) во внешнем постоянном поле 5000 Э; справа – экспериментальные значения аксиальной анизотропии тензора магнитной восприимчивости $\Delta\chi_{\text{акс}}$ d_3 -ацетонитрильного раствора при различных температурах. Сплошные линии на обоих графиках соответствуют моделированию СГ (118) со следующими параметрами: $g_{\perp} = 2.21$, $g_{\parallel} = 3.02$, $D = -85 \text{ см}^{-1}$. На вставке: магнитолевые зависимости намагниченности комплекса 37 при 2 К (квадратики), 3 К (кружки) и 4 К (треугольники)

где ν – частота внешнего поля, α – параметр, указывающий на количество механизмов релаксации: $\alpha = 0$ свидетельствует о единственном Орбаховском процессе, $\alpha > 0$ предполагает наличие других процессов.

Полученные времена релаксации смоделированы с учетом возможных механизмов релаксации: квантовое туннелирование, прямой механизм,

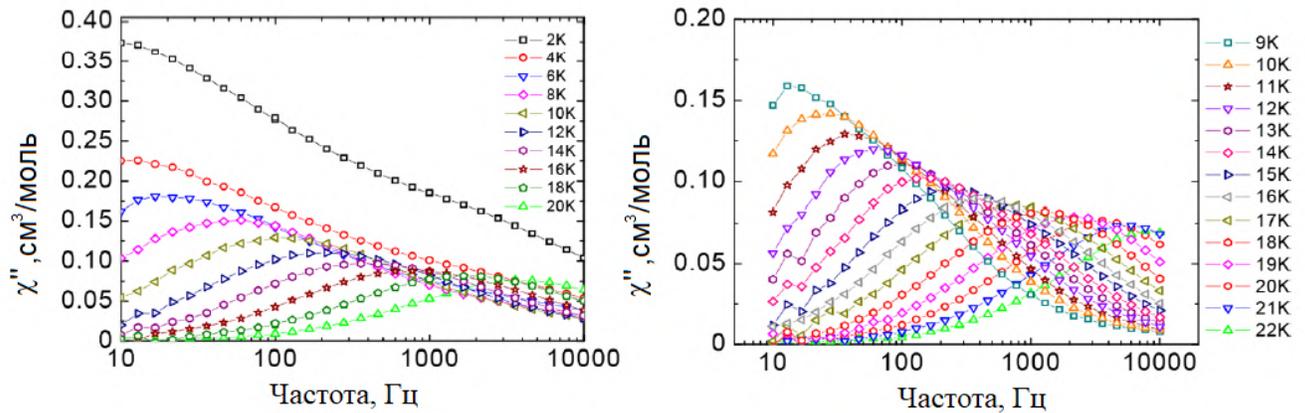


Рисунок 93 – Частотная зависимость мнимой компоненты магнитной восприимчивости χ'' для комплекса 37 [318]: слева – в нулевом поле; справа – в приложенном постоянном магнитном поле 1000 Э

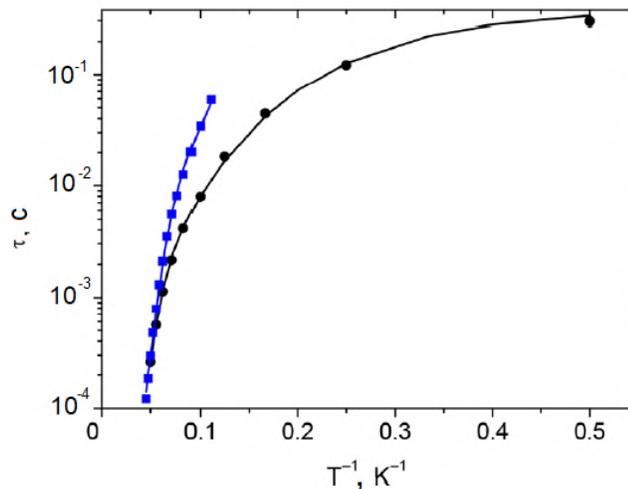


Рисунок 94 – Аррениусовский график зависимости $\ln \tau$ от T^{-1} времени релаксации намагниченности τ для мелкокристаллического образца комплекса 37 [318]: кружки – в отсутствие внешнего постоянного поля; квадраты – при воздействии постоянного поля 1000 Э. Их аппроксимация по уравнению (124) показана сплошными линиями

Рамановский механизм, механизм Орбаха:

$$\tau^{-1} = A + \tau^{-1} \exp\left(\frac{U}{kT}\right) + CT^n. \quad (124)$$

Оптимальные параметры модели показаны в таблице 8.

Наблюдаемое значение эффективного барьера перемагничивания 128.6 см^{-1} несколько меньше ожидаемого, полученного из данных ЯМР и статической магнитометрии (170 см^{-1}), что может быть связано с влиянием побочных механизмов релаксации (квантовое туннелирование, прямой механизм, Рамановский механизм).

Для родственного комплекса 38 (см. рисунок 95) в 2016 г. было получено значение РНП $D = -87 \text{ см}^{-1}$ [319]. Спустя четыре года в 2020 г. были зарегистрированы спектры ЭПР в терагерцовом диапазоне для одного из полиморфов этого комплекса, позволяющие напрямую наблюдать энергию межкрамерсова перехода $M_S = 1/2 \leftrightarrow M_S = 3/2$, соответствующего РНП [320]. Спектры ТГц-ЭПР содержали (см. рисунок 96а) большое число линий, которые в подавляющем большинстве имели колебательную природу. Для обнаружения интересующих нас сигналов магнитно-дипольной природы, соответствующих барьеру перемагничивания для высокоспинового иона кобальта(II) ($S = 3/2$), использовался стандартный подход, заключающийся в делении полученных спектров ТГц-ЭПР при выбранных значениях магнитного поля на спектры ТГц-ЭПР, зарегистрированные при других значениях магнитного поля (см.

Таблица 8 – Оптимальные параметры модели (124) для комплекса 37 [318]

Параметр	Постоянное поле, Э	
	0	1000
$A, \text{ с}^{-1}$	2.50	0
$C, \text{ с}^{-1}\text{К}^{-n}$	$4.72 \cdot 10^{-2}$	$8.05 \cdot 10^{-4}$
n	3.41	4.56
$\tau_0, \text{ с}$	$3.70 \cdot 10^{-8}$	$3.70 \cdot 10^{-8}$
$U, \text{ см}^{-1}$	128.6	128.6

рисунок 96б). Это позволило однозначно выявить сигнал при 170 см^{-1} и тем самым напрямую измерить их барьер перемагничивания. Он отвечает энергии РНП $D = -85 \text{ см}^{-1}$ ($U = 2|D|$, где U – барьер перемагничивания). Таким образом, данные спектроскопии ЯМР 4х-летней давности были крайне точно

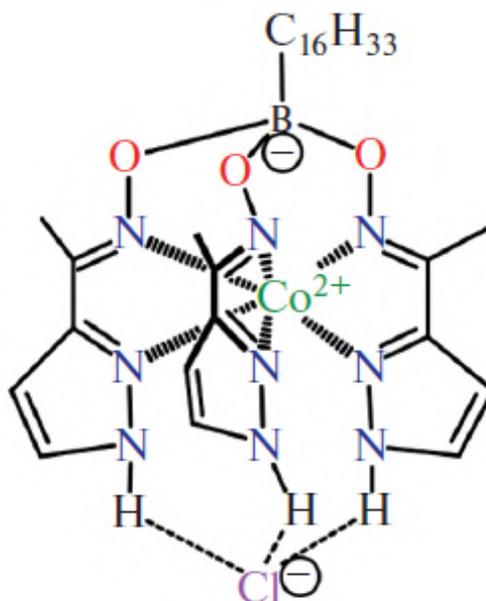


Рисунок 95 – Структура комплекса 38 [320]

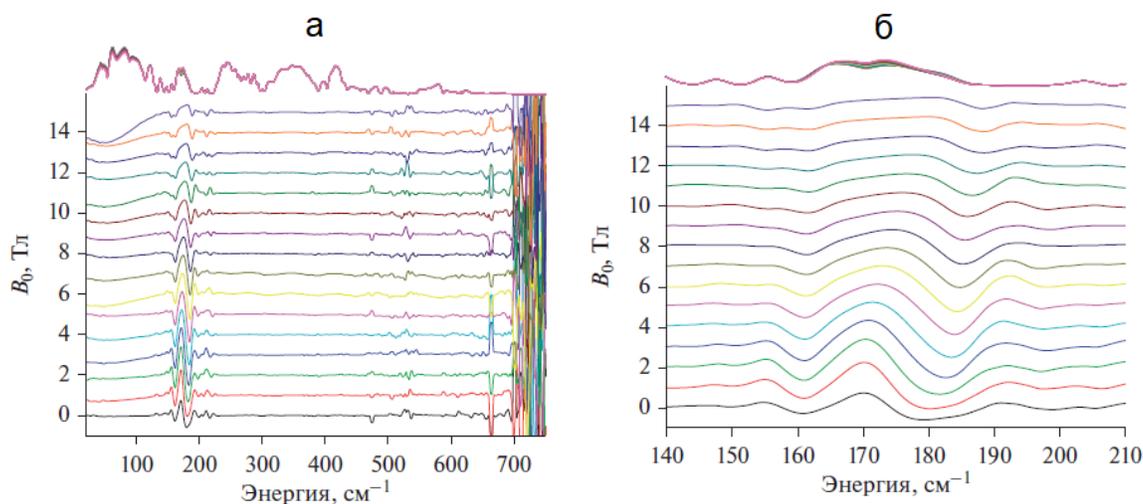


Рисунок 96 – Разностные спектры ТГц-ЭПР для 38, полученные делением спектра в поле $B_0 + 2\text{T}$ на спектр при B_0 [320]: а – общий вид; б – диапазон $140\text{-}210 \text{ см}^{-1}$, содержащий сигнал, положение которого зависит от внешнего поля

подтверждены методом спектроскопии ЭПР в терагерцевом диапазоне.

По данным магнитометрических измерений для мелкокристаллического образца клатрохелата кобальта(II) 39 (см. рисунок 97) в температурном диапазоне 2-300 К и магнитном поле 0.1 Тл значение магнитной восприимчивости при комнатной температуре составило $2.85 \text{ см}^3\text{К/моль}$, что однозначно свидетельствует о ВС состоянии. Полученное значение больше чисто спинового значения для иона кобальта(II) ($1.88 \text{ см}^3\text{К/моль}$), что соответствует наличию непогашенного орбитального момента и спин-орбитального взаимодействия [321].

Для кривой намагниченности при температуре 2 К наблюдается эффект

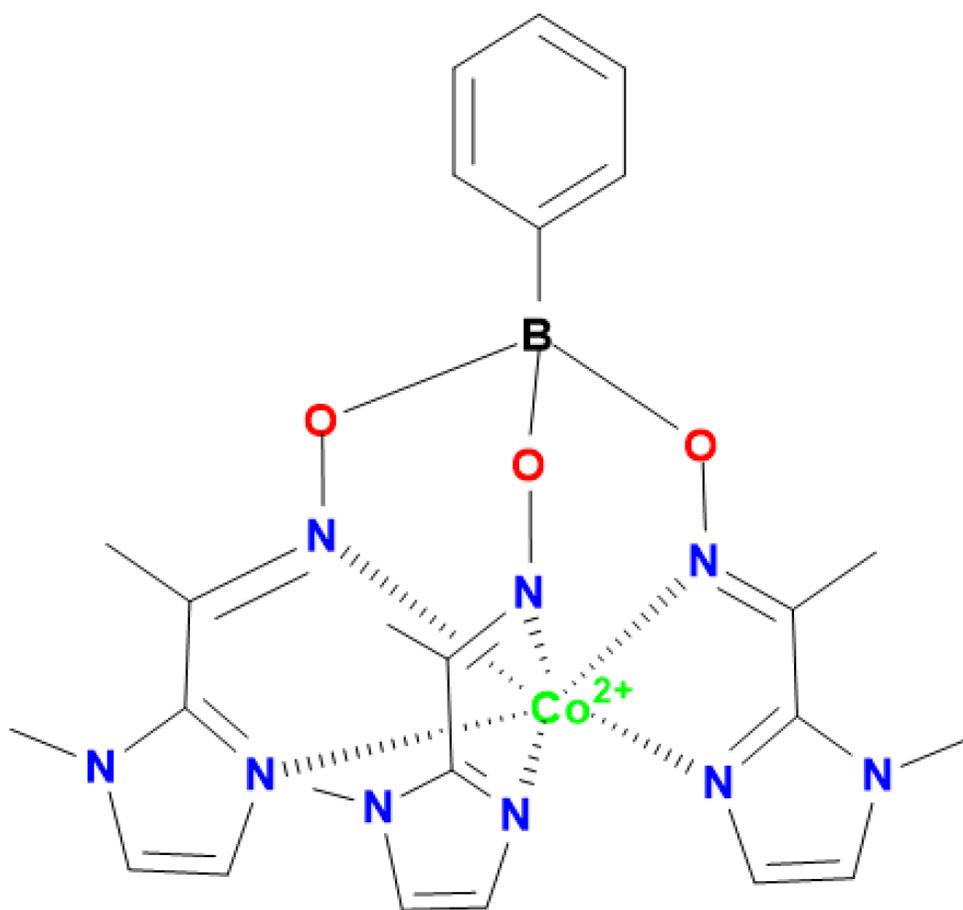


Рисунок 97 – Ацетилметиимидазол-оксиматный клатрохелат кобальта(II) 39 [321]

магнитного насыщения, что соответствует нижнему Крамерсову дублету с $|M_s| = 3/2$ с гистерезисом в виде «бабочки» (см. рисунок 98) при температуре 2 К, что указывает на способность данного комплекса к медленной магнитной релаксации – ключевому свойству МММ.

В спектрах ЭПР клатрохелата кобальта(II) в терагерцовом диапазоне при отсутствии магнитного поля наблюдается несколько сигналов при 180, 252, 206 и 210 см^{-1} (см. рисунок 99). Однако только сигнал при 206 см^{-1} зависит от приложенного магнитного поля вследствие Зеемановского взаимодействия, тогда как положения остальных сигналов от него не зависят, что позволяет их отнести к инструментальным артефактам.

Сигнал при 206 см^{-1} в отсутствие магнитного поля соответствует переходу между двумя Крамерсовыми дублетами ($|M_s| = 3/2$, $|M_s| = 1/2$) с разницей

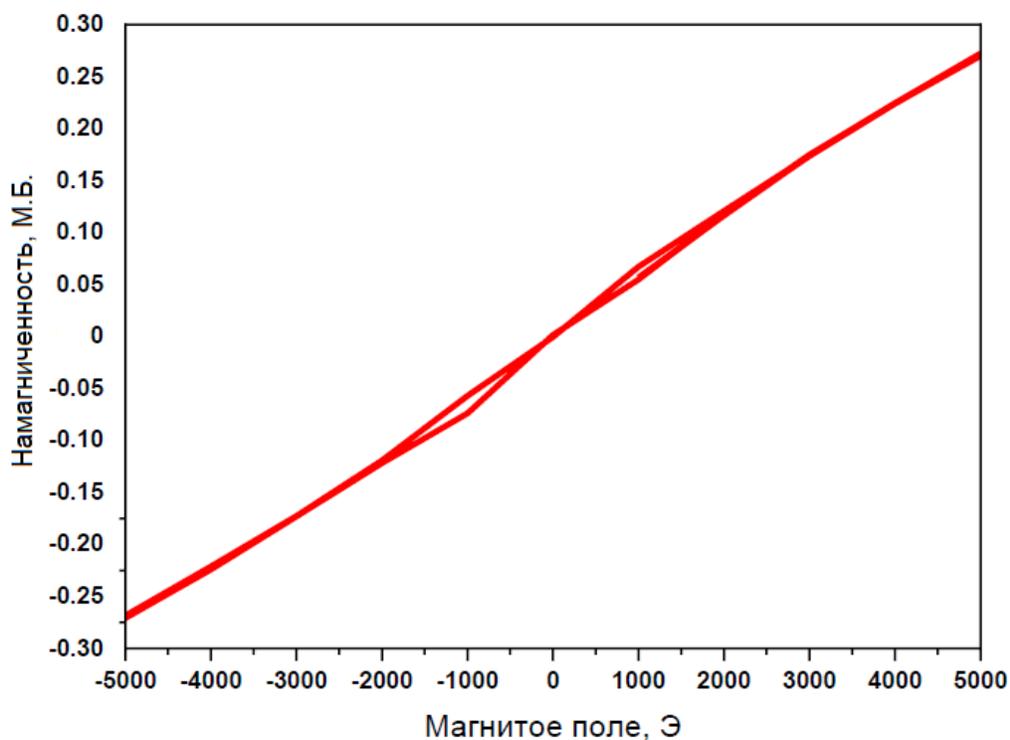


Рисунок 98 – Магнитный гистерезис у клатрохелата кобальта(II) 39 при температуре 2 К при скорости развертки поля 0.06 Тл/мин [321]

энергий $\Delta E = 2|D|$ согласно следующему выражению:

$$\hat{H} = D \left(\hat{S}_z^2 - \frac{\hat{S}^2}{3} \right) + g\mu_B B \hat{S}. \quad (125)$$

К сожалению, определить знак РНП для Крамерсовых ионов по данным спектроскопии ЭПР в терагерцовом диапазоне невозможно, поскольку смещение

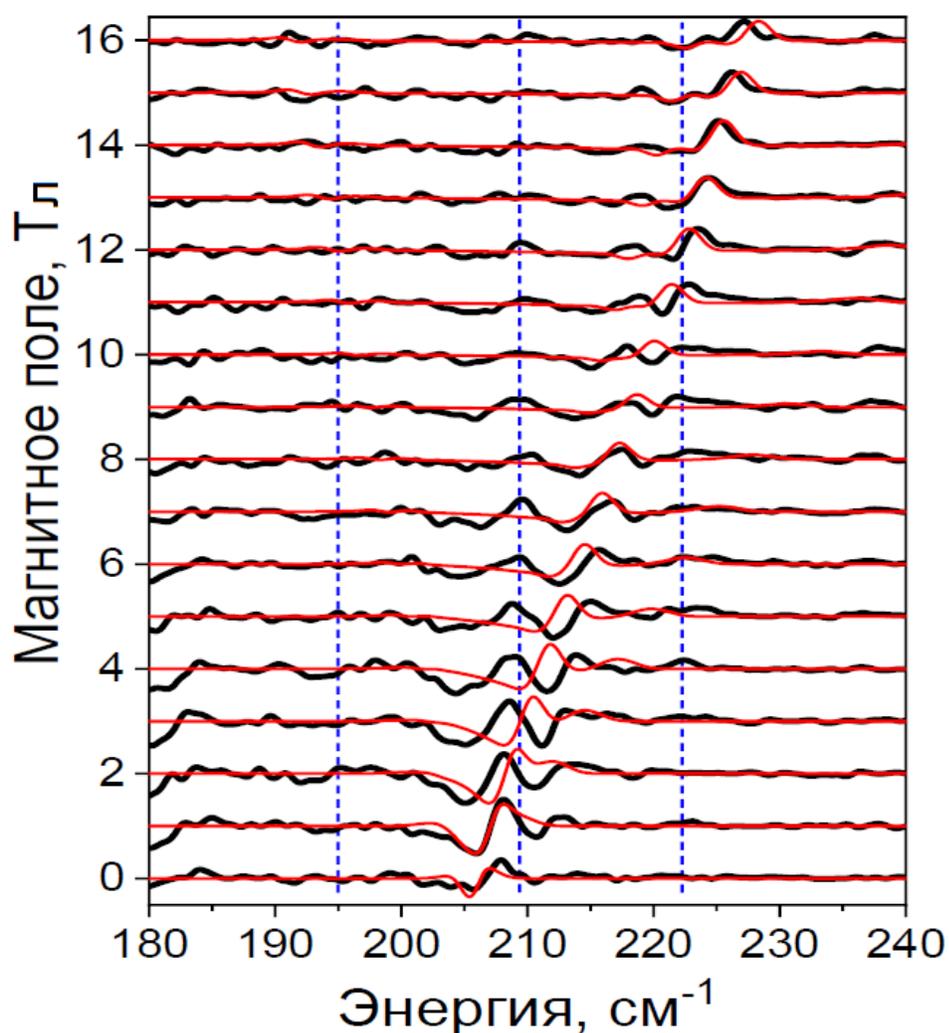


Рисунок 99 – Спектры ЭПР клатрохелата кобальта(II) 39 в терагерцовом диапазоне и их симуляция (красная линия) выражением (125) с $g_{\perp} = 2.00$, $g_{\parallel} = 2.96$, $D = -102.5\text{см}^{-1}$ [321]. Сигналы, которые не зависят от магнитного поля, отмечены синей штриховой линией

линий при наложении магнитного поля определяется только разностью эффективных g -факторов между Крамерсовыми дублетами. По этой причине для определения знака РНП данные магнитной восприимчивости (0.1 Тл, 2-300 К) и намагниченности (2 К, 4 К, 6 К, 0-5 Тл) были промоделированы с использованием выражения (125) и аксиального g -фактора в силу симметрии системы (см. рисунок 100).

Значение РНП фиксировали на значение, полученное при помощи спектроскопии ЭПР в терагерцовом диапазоне ($D = -102.5 \text{ см}^{-1}$). Для положительного значения D получить удовлетворительного описания экспериментальных данных не удалось. Однако в случае отрицательного значения данные спектроскопии ЭПР хорошо согласовались с данными магнитометрии (см. таблицу 9). Квантовохимические расчеты методом многоконфигурационного самосогласованного поля также дают близкие значения и подтверждают отрицательное значение параметра РНП.

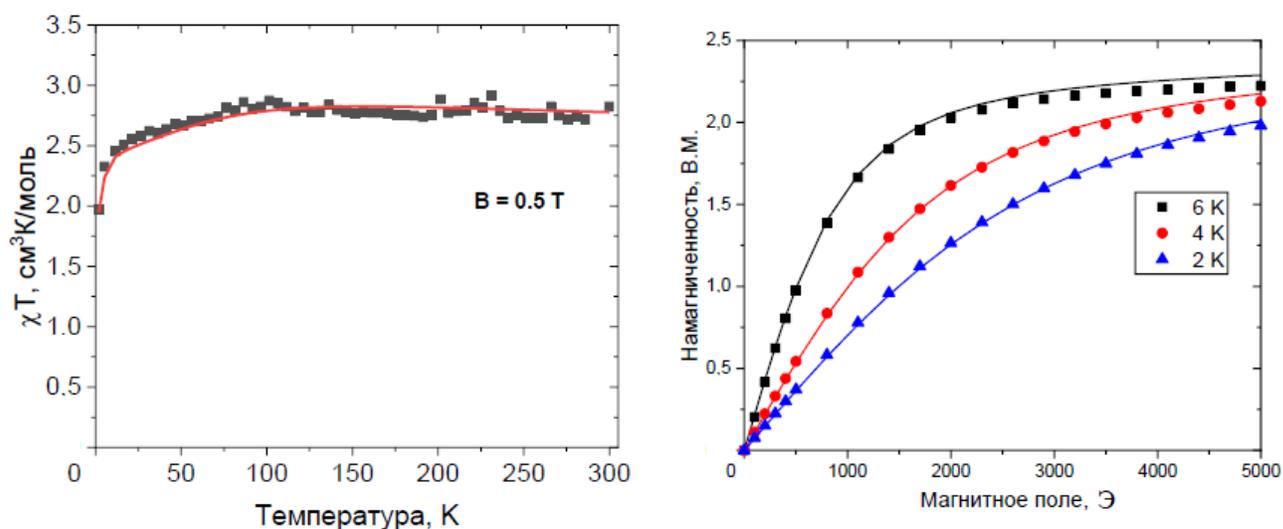


Рисунок 100 – Данные магнитометрии для клатрохелата кобальта(II) 39 [321]: слева – зависимость магнитной восприимчивости от температуры; справа – зависимость намагниченности от приложенного магнитного поля. Кривые, рассчитанные при $g_{\perp} = 2.00$, $g_{\parallel} = 2.96$, $D = -102.5 \text{ см}^{-1}$, обозначены сплошными линиями

Зависимость антифазной восприимчивости в отсутствие внешнего магнитного поля и в приложенном поле (см. рисунки 101-103) имеет четкие максимумы в диапазоне 6-20/22 К. Отсутствие экстремумов при температурах ниже 6 К вызвано инструментальными ограничениями. Максимумы в полевой зависимости практически не зависят от приложенного поля, из чего можно сделать вывод о малом вкладе квантового туннелирования в релаксацию намагниченности.

Экспериментально определенное значение расщепления в нулевом поле у клатрохелата кобальта(II) позволяет ожидать барьер перемагничивания порядка 205 см⁻¹. Однако анализ зависимости времен магнитной релаксации от обратной температуры в логарифмических координатах показал, что кривая является нелинейной, что связано с наличием нескольких механизмов релаксации помимо Орбаховского. Как видно из рисунка 104, наложение внешнего магнитного поля почти не влияет на времена релаксации системы, что, как уже было отмечено, исключает квантовое туннелирование как механизм релаксации.

Экспериментальные времена релаксации хорошо аппроксимируются Рамановским и Орбаховским механизмами:

$$\tau^{-1} = CT^n + \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right). \quad (126)$$

Таблица 9 – Значения g -факторов, параметра РНП и отношения ромбичности к РНП по результатам моделирования данных спектроскопии ЭПР и квантовохимических расчетов в модели (118) для клатрохелата кобальта(II) 39 [321]

Метод	g_x	g_y	g_z	$D, \text{см}^{-1}$	E/D
СASSCF	2.03	2.04	2.97	-82.7	0.007
ЭПР	2.00	2.00	2.96	-102.5	0

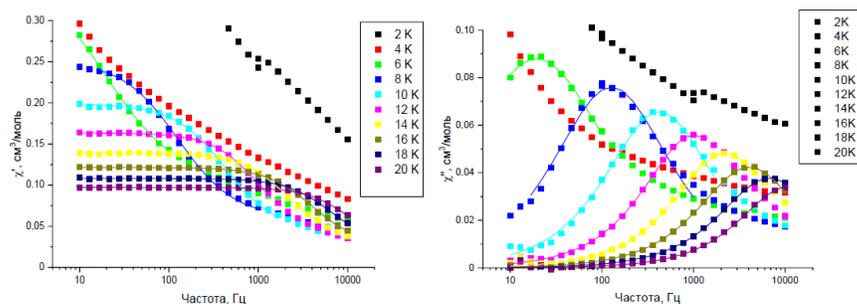


Рисунок 101 – Зависимости магнитных восприимчивостей клатрохелата кобальта(II) от частоты магнитного поля при $H = 0$ Тл; $T = 2-20$ К для комплекса 39 [321]: слева – синфазной; справа – антифазной. Линии представляют аппроксимацию в модели Дебая

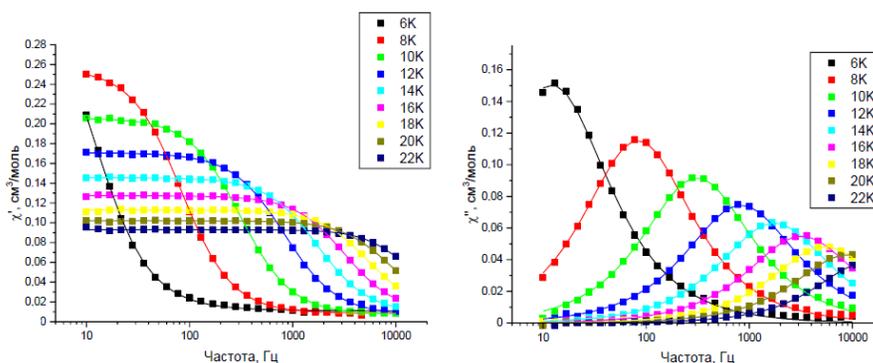


Рисунок 102 – Зависимости магнитных восприимчивостей клатрохелата кобальта(II) от частоты магнитного поля при $H = 0.1$ Тл; $T = 2-22$ К для комплекса 39 [321]: слева – синфазной; справа – антифазной. Линии представляют аппроксимацию в модели Дебая

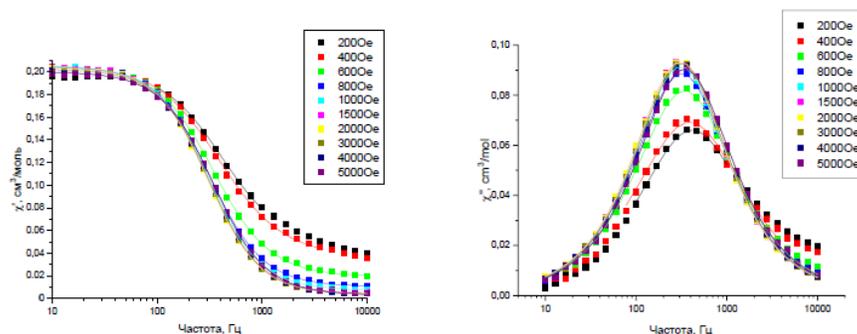


Рисунок 103 – Зависимости магнитных восприимчивостей клатрохелата кобальта(II) от частоты магнитного поля при $H = 0.02-0.50$ Тл; $T = 10$ К для комплекса 39 [321]: слева – синфазной; справа – антифазной. Линии представляют аппроксимацию в модели Дебая

При низких температурах аппроксимация экспериментальных времен релаксации Орбаховская релаксация приводит к параметрам, приведенным в таблице 10.

Как и ожидается для систем с большой магнитной анизотропией, сигналы в спектре 1H ЯМР клатрохелата кобальта(II) демонстрируют значительные химические сдвиги. Их зависимость от обратной температуры (см. рисунок 105) хорошо описывается линейной функцией, что исключает спиновый переход в растворе. Данные метода Эванса о магнитной восприимчивости комплекса также подтверждают это наблюдение (см. рисунок 106).

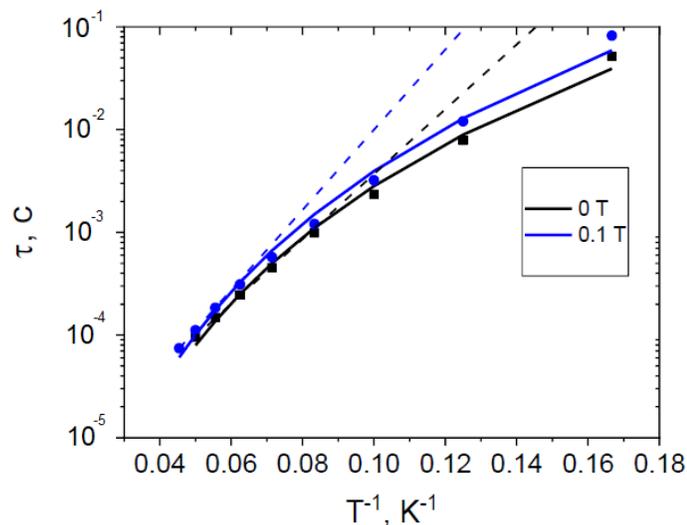


Рисунок 104 – Зависимость времен релаксации τ клатрохелата кобальта(II) от обратной температуры [321]

Таблица 10 – Значения параметров аппроксимации времен релаксации намагниченности клатрохелата кобальта(II) по Орбаховскому и Рамановскому механизмам [321]

Параметр	0 Э		1000 Э	
	Орбаховский вклад	Рамановский вклад	Орбаховский вклад	Рамановский вклад
$C, \text{с}^{-1} \text{К}^{-n}$	–	$2.49 \cdot 10^{-3}$	–	$1.27 \cdot 10^{-3}$
n	–	5.153	–	5.299
$\tau_0, \text{с}$	$2.56 \cdot 10^{-6}$	–	$1.64 \cdot 10^{-6}$	–
$U, \text{К}$	72.7	0	84.3	0

Для определения анизотропии магнитной восприимчивости клатрохелата кобальта(II) и соотнесения сигналов в спектре ЯМР использовались выражения (22) и (28). За диамагнитный вклад в химические сдвиги принимались сдвиги диамагнитного аналога – изоструктурного комплекса цинка(II). В силу осевой C_3 -симметрии клатрохелата кобальта(II) ромбичная часть дипольного

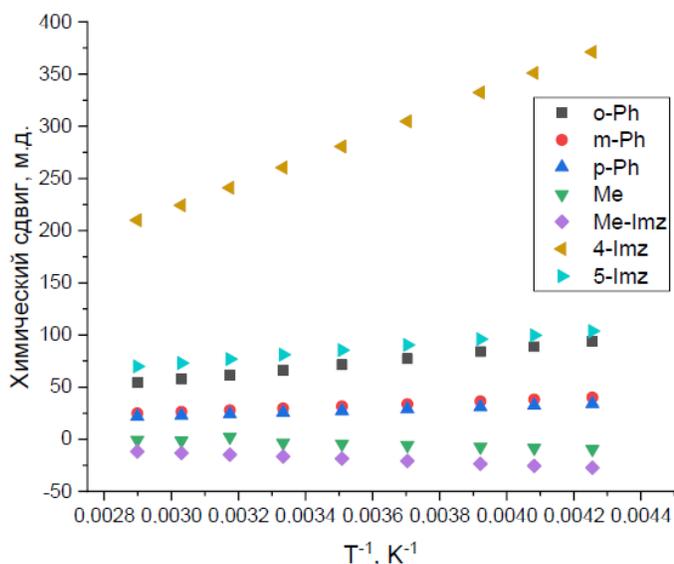


Рисунок 105 – Зависимость химического сдвига протонов в спектрах 1H ЯМР клатрохелата кобальта(II) от обратной температуры [321]. Форма и цвет точек обозначает тип протона в молекуле

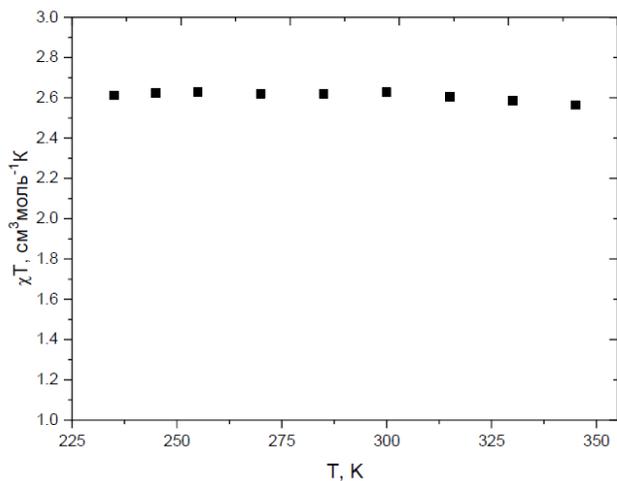


Рисунок 106 – Температурная зависимость магнитной восприимчивости раствора клатрохелата кобальта(II) по данным метода Эванса [321]

сдвига была принята равной нулю. Данное предположение также согласуется с данными спектроскопии ЭПР и квантовохимических расчетов, согласно которым g -тензор имеет аксиальную симметрию, а параметр ромбичности расщепления в нулевом поле мал. Константа СТВ рассчитывалась в рамках теории функционала плотности, что позволило добиться превосходной сходимости между рассчитанными и экспериментальными химическими сдвигами (см. рисунок 107).

Как и следовало ожидать, наибольший контактный вклад в химический сдвиг наблюдается для протонов имидазольного кольца, поскольку неспаренная электронная плотность распределяется в ароматической системе, которая непосредственно связана с парамагнитным центром. Для всех остальных протонов контактный сдвиг относительно дипольного пренебрежимо мал. Полученная таким образом зависимость анизотропии магнитной восприимчивости представлена на рисунках 108 и 109.

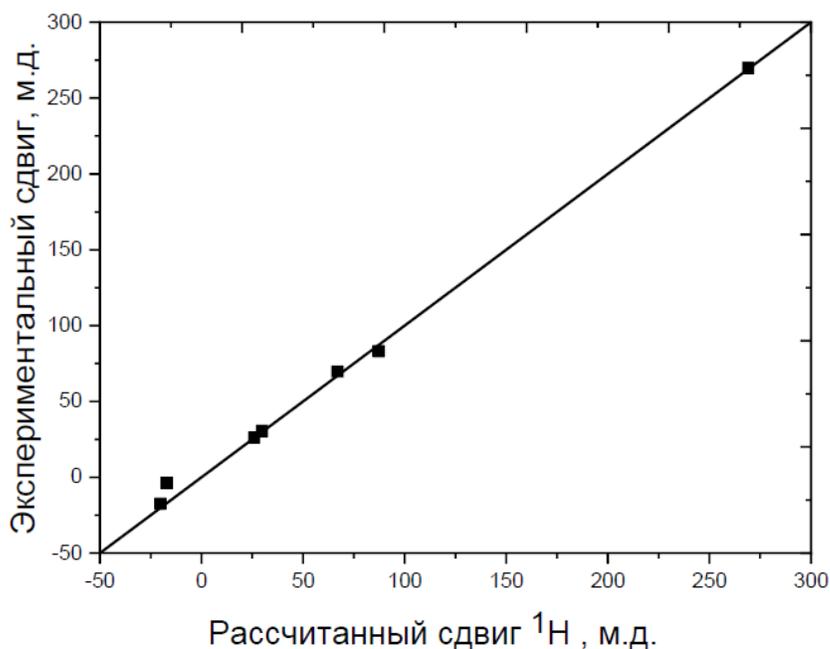


Рисунок 107 – Сходимость рассчитанных и экспериментальных химических сдвигов сигналов клатрохелата кобальта(II) [321]. Критерий рассогласования $R^2 = 0.99$

Аппроксимация изотропной магнитной восприимчивости, полученной при помощи метода Эванса, и аксиальной анизотропии тензора магнитной восприимчивости (см. рисунок 110) приводит к следующим параметрам: $g_{\perp} = 2.08$, $g_{\parallel} = 2.71$, $D = -115.0 \text{ см}^{-1}$.

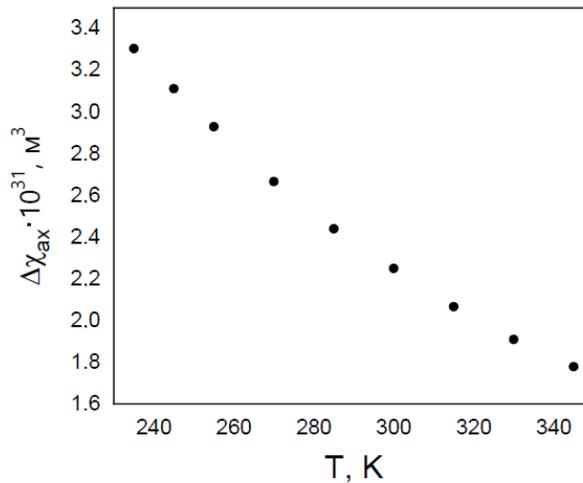


Рисунок 108 – Рассчитанные по данным спектроскопии ЯМР значения анизотропии магнитной восприимчивости $\Delta\chi_{ax}$ клатрохелата кобальта(II) [321]

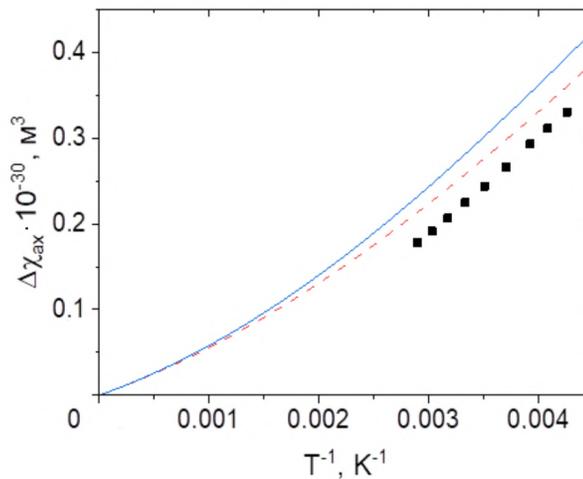


Рисунок 109 – Зависимость анизотропии магнитной восприимчивости $\Delta\chi_{ax}$ клатрохелата кобальта(II) от обратной температуры [321]: черные точки – спектроскопия ЯМР, красная штриховая линия – квантовохимический расчет, синяя линия – симуляция в рамках модели (125) с $g_{\perp} = 2.00$, $g_{\parallel} = 2.96$, $D = -102.5 \text{ см}^{-1}$

Значения g -фактора и расщепления в нулевом поле при аппроксимации данных спектроскопии ЯМР достаточно близки к полученным для порошкообразного образца при помощи спектроскопии ЭПР и магнитометрии. Увеличение x и уменьшение z компонент g -фактора связано с увеличением угла ϕ между верхним и нижним основанием призмы координационного полиэдра (см. рисунок 111) иона кобальта(II) в растворе [181].

Как видно из рисунка 109, рассчитанная кривая анизотропии

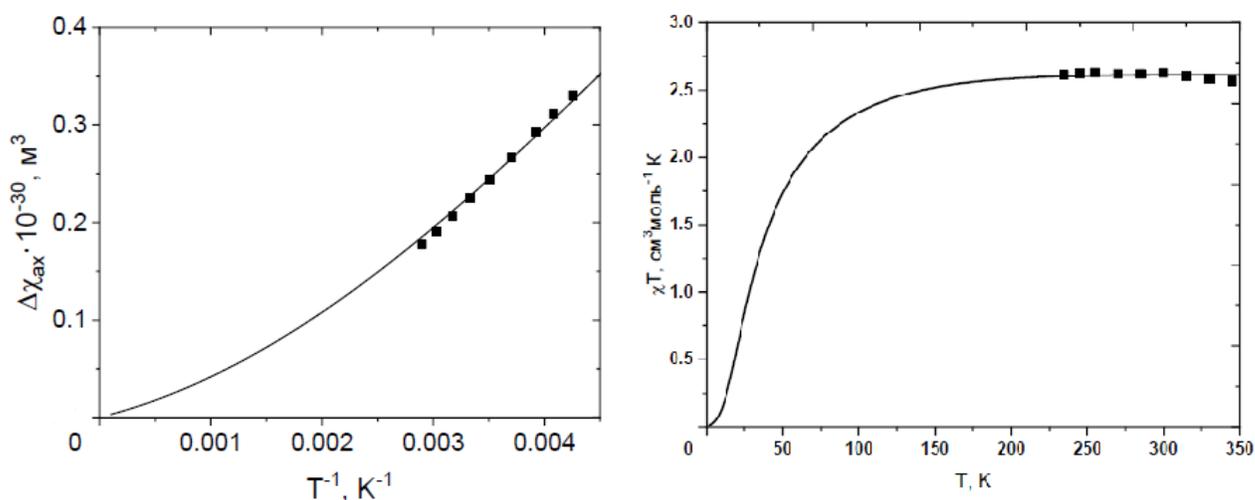


Рисунок 110 – Данные магнитных методов для клатрохелата кобальта(II) [321]: слева – зависимость анизотропии магнитной восприимчивости от обратной температуры; справа – температурная зависимость изотропной магнитной восприимчивости. Аппроксимации данных выражением (118) с параметрами, указанными в тексте, представлены линиями

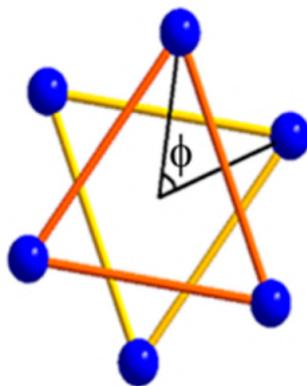


Рисунок 111 – Угол $\phi = 60^\circ$ для тригональной антипризмы [321]

магнитной восприимчивости недостаточно хорошо описывает угол наклона экспериментальной кривой, который наиболее чувствителен к эффективным g -факторам нижних Крамерсовых дублетов системы. Стоит отметить, что эти параметры сильно зависят от кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия, которые определяют орбитальный вклад в нижние состояния системы.

Для более корректного описания экспериментальных данных было предложено использовать модель Гриффит-Фиггиса [322], которая учитывает нескомпенсированный орбитальный момент при тригональном искажении триплетного состояния в октаэдрических комплексах кобальта(II):

$$\hat{H} = -\sigma\lambda\hat{L}\hat{S} + \Delta \left(3\hat{L}_z - L(L+1) \right) + \mu_B \left(\sigma\hat{L} + g_e\hat{S} \right) B, \quad (127)$$

где σ – параметр понижения орбитального момента, λ – константа спин-орбитального взаимодействия, Δ – параметр тригонального искажения, $L = 1$ в случае ВС иона кобальта(II) в силу изоморфизма ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4P$ [323].

Стоит отметить, что параметры понижения орбитального момента и константы спин-орбитального взаимодействия могут отличаться [324] от таковых для свободных ионов ($3/2$ и -180 см^{-1}). Природа первого параметра сильно зависит от степени смешивания нижнего триплета при октаэдрическом смещении с возбужденным P состоянием и должна варьироваться в пределах от 0.7 до 1.5 . Кроме того, в реальных соединениях орбитали металла представляют собой не чистые d -функции, а молекулярные орбитали с примесью p -функций лиганда, что приводит к понижению константы спин-орбитального взаимодействия по сравнению с идеальным значением (-180 см^{-1}).

На рисунке 112 приведена диаграмма расщепления уровней в тригонально-искаженном комплексе с октаэдрической геометрией при $\Delta < 0$ и $|\Delta| \gg |\lambda|$. Видно, что формализм расщепления в нулевом поле с $D < 0$ описывает поведение уровней только для двух нижних Крамерсовых дублетов.

Использование модели Гриффит-Фиггиса с параметрами, приведенными

в таблице 11, позволяет лучше описать наклон анизотропии (см. рисунок 113). Параметр D , который является половиной разницы между нижними Крамерсовыми дублетами, в такой модели оказывается равен 98 см^{-1} , что является очень хорошей оценкой в сравнении с данными магнитометрии и спектроскопии

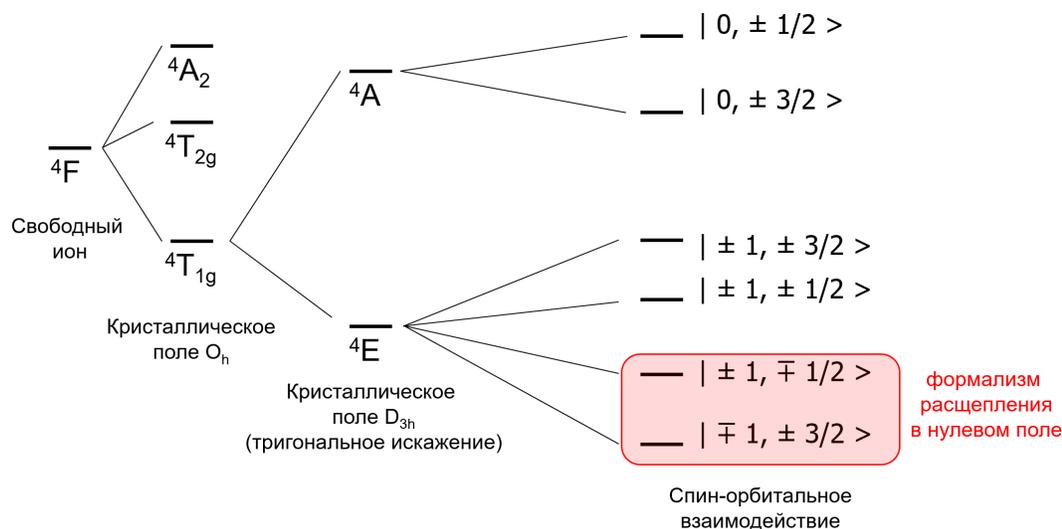


Рисунок 112 – Структура нижних уровней комплекса с ионом кобальта(II) в тригонально-искаженном октаэдрическом окружении [321]

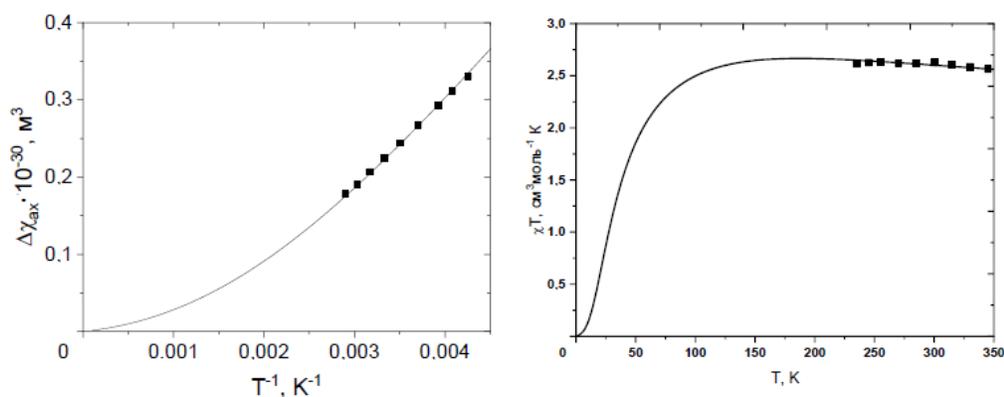


Рисунок 113 – Данные магнитных методов для клатрохелата кобальта(II) [321]: слева – зависимость анизотропии магнитной восприимчивости от обратной температуры; справа – температурная зависимость изотропной магнитной восприимчивости. Аппроксимации данных с использованием модели Гриффита-Фиггиса с параметрами, указанными в таблице 11, представлены линиями

ЭПР в терагерцовом диапазоне (102.5 см^{-1}).

Таким образом, модель Гриффита-Фиггиса можно использовать для более точного (по сравнению с формализмом РНП) описания поведения анизотропии магнитной восприимчивости комплексов кобальта(II) на основе данных спектроскопии ЯМР. Наклон кривой анизотропии, в первую очередь, связан с эффективными g -факторами нижних Крамерсовых дублетов, которые зависят от вклада орбитального момента. Оценки расстояния между двумя нижними Крамерсовыми дублетами дают достаточно схожие результаты: -230 см^{-1} для модели (127) и -196 см^{-1} для модели Гриффита-Фиггиса. Предложенный подход может быть использован для более надежного описания электронной структуры комплексов с ионами металлов, отличающимися большим РНП. Это открывает новые возможности для поиска перспективных МММ на основе комплексов кобальта(II) с тригонально-призматической геометрией при помощи широкодоступной спектроскопии ЯМР.

Аналогичным образом были исследованы магнитные свойства серии родственных псевдоклатрохелатов кобальта(II) 40-42 (см. рисунок 114). Единственное структурное различие между этими комплексами состоит в природе апикального заместителя. По данным как статической магнитометрии, так и ЯМР все комплексы демонстрируют крайне близкие значения изотропной магнитной восприимчивости и анизотропии ее тензора (см. рисунки 115 и 116).

Таблица 11 – Значения понижения орбитального момента σ , параметра расщепления Δ и константы спин-орбитального взаимодействия λ по результатам аппроксимации данных спектроскопии ЯМР (см. рисунок 113) в рамках модели (127) для клатрохелата кобальта(II) [321]

Параметр	σ	$\Delta, \text{ см}^{-1}$	$\lambda, \text{ см}^{-1}$
Значение	1.27	-1570	153

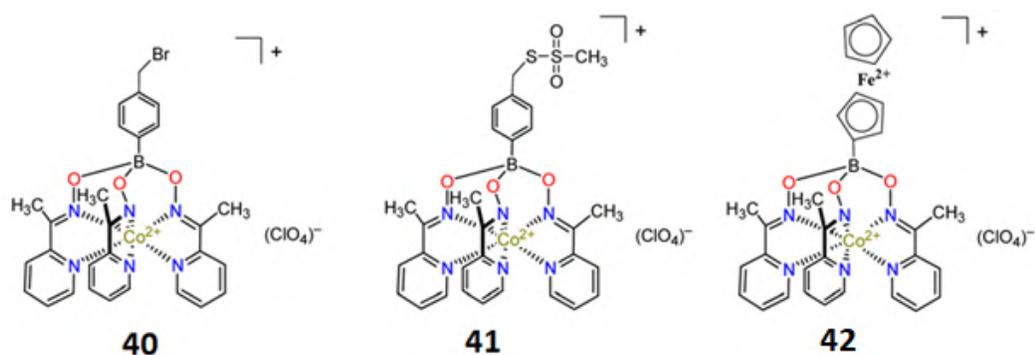


Рисунок 114 – Строение комплексов 40-42 [314]

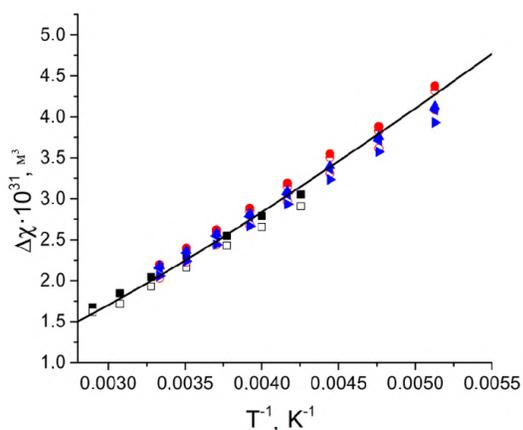


Рисунок 115 – Температурные зависимости значений анизотропии магнитной восприимчивости $\Delta\chi$ для комплексов 40 (треугольники: \blacktriangle – орто-Ph, \blacktriangleright – мета-Ph, \blacktriangleleft – CH_2), 41 (кружки: \bullet – орто-Ph, \circ – мета-Ph) и 42 (квадраты: \blacksquare – α -Cr, \square – β -Cr) [314], рассчитанные на основе химических сдвигов каждой группы эквивалентных протонов. Сплошная линия соответствует их наилучшему приближению выражением (127)

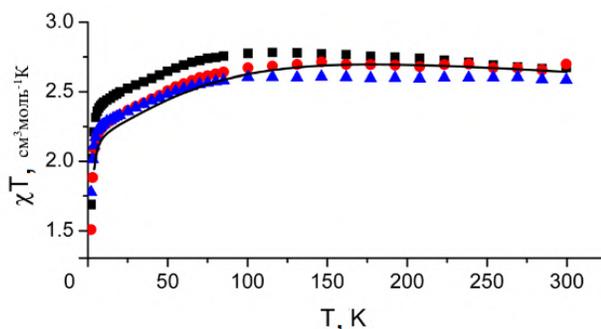


Рисунок 116 – Температурные зависимости изотропной магнитной восприимчивости комплексов 40 (\blacksquare), 41 (\bullet) и 42 (\blacktriangle) [314]. Сплошная линия соответствует их наилучшему приближению выражением (127)

Для расчета значений $\Delta\chi_{\text{акс}}$ использовались не все ядра, а только те, которые удовлетворяют критериям, обсужденным ранее в данной главе, то есть обладают незначительным контактным вкладом и относятся к конформационно-жестким фрагментам. Так, для комплексов 40 и 41 были выбраны протоны бензольного кольца и CH_2 , а для комплекса 42 – протоны В-Ср. По данным, учитывающим выбранные ядра, все три комплекса демонстрируют очень близкие значения (см. рисунок 115). Таким образом, можно заключить, что магнитные свойства псевдоклатрохелатов в крайне слабой степени зависят от природы апикального заместителя. Это открывает перспективы для их модификации с целью введения определенных молекулярных фрагментов без риска того, что комплексы потеряют привлекательные магнитные свойства. Так, например, метилтиосульфатная группа может использоваться для связывания с цистеиновыми остатками в белках [325]. Учитывая высокую магнитную анизотропию псевдоклатрохелатов, это в будущем может привести к созданию семейства эффективных парамагнитных меток.

Экспериментальные данные статической магнитометрии и спектроскопии ЯМР были одновременно смоделированы в рамках (127) с учетом орбитального вклада в общий момент электрона в явном виде (см. рисунки 115 и 116). Наилучшая сходимость достигается при следующих параметрах: $\sigma = 1.19$ и $\Delta = -1237 \text{ см}^{-1}$, что позволило рассчитать электронные уровни энергии основного состояния (см. таблицу 12).

Энергия нижнего КД составляет 201.4 см^{-1} , что характеризует данные

Таблица 12 – Уровни энергии в нулевом магнитном поле для СГ (127) со следующими параметрами: $\sigma = 1.19$, $\Delta = -1237 \text{ см}^{-1}$ [314]

Номер уровня	Энергия, см^{-1}	Номер уровня	Энергия, см^{-1}	Номер уровня	Энергия, см^{-1}
1	0	5	408.4	9	4051.8
2	0	6	408.4	10	4051.8
3	201.4	7	629.9	11	4071.6
4	201.4	8	629.9	12	4071.6

комплексы как потенциально эффективные МММ. Однако проведенные исследования при помощи динамической магнитометрии показали, что зависимость времени релаксации намагниченности от температуры в координатах $\ln(\tau) - T^{-1}$ далека от линейной, что указывает на сильное влияние побочных механизмов релаксации (см. рисунок 117). Действительно, эффективный барьер перемагничивания для комплексов 40-42 оказался значительно ниже (63 см^{-1}), чем ожидалось из данных статической магнитометрии и ЯМР (201.4 см^{-1}).

Выше было показано, что побочные механизмы релаксации намагниченности могут значительно уменьшить эффективный барьер перемагничивания МММ. Ярким свидетельством этого является комплекс 43 (см. рисунок 118). По данным ЯМР комплекс 43 демонстрирует

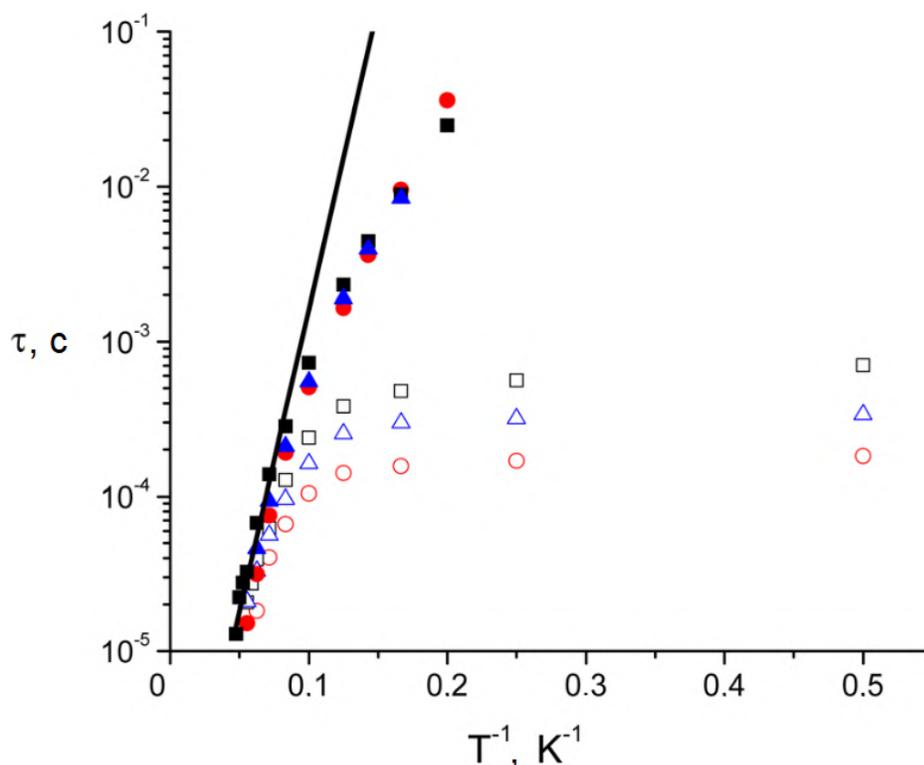


Рисунок 117 – Времена релаксации намагниченности комплексов 40 (квадратики), 41 (кружки) и 42 (треугольники) в нулевом (пустые символы) и в приложенном (черные символы) магнитных полях [314]. Их барьеры Орбаха U составляют примерно 90 К. Из-за отсутствия гистерезиса намагниченности температуры блокировки не были получены

схожее с родственными комплексами 37-42 значение анизотропии тензора магнитной восприимчивости – $2.26 \cdot 10^{-31} \text{ м}^3$ при 293 К. Данное значение было получено моделированием химических сдвигов комплекса. Сходимость экспериментальных и расчетных значений по результатам моделирования оказалась отличной ($R^2 = 0.998$), что свидетельствует о достоверности полученного значения анизотропии (см. рисунок 119).

Магнитные свойства комплекса 43 исследовались методом магнитометрии в постоянном и переменном магнитных полях. Измерение статической магнитной восприимчивости χ в интервале температур 120–300 К показало, что величины

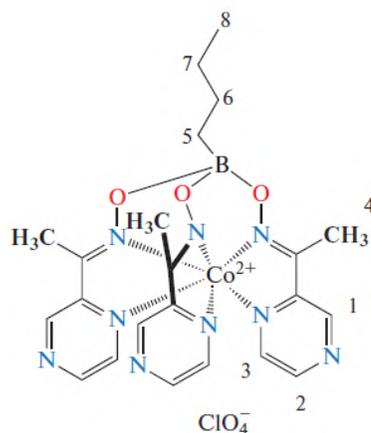


Рисунок 118 – Строение комплекса 43 [317]

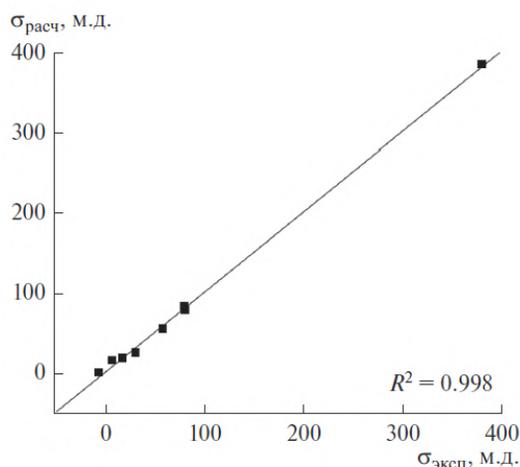


Рисунок 119 – Сравнение экспериментальных $\sigma_{\text{эксп}}$ и рассчитанных $\sigma_{\text{расч}}$ химических сдвигов в спектре ЯМР ^1H комплекса 43 при температуре 293 К [317]

χT находятся в диапазоне от 3.0 до 3.1 см³ К моль⁻¹ (см. рисунок 120). Этот факт указывает на ВС состояние иона кобальта(II) в комплексе. Увеличение χT с понижением температуры в диапазоне 3–100 К обусловлено большой магнитной анизотропией, в частности, наличием РНП.

С использованием СГ (117) было проведено одновременное моделирование магнитометрических данных: температурной зависимости статической магнитной восприимчивости и зависимости намагниченности от величины приложенного поля.

Наилучшая аппроксимация экспериментальных данных была получена при следующих величинах компонент g -тензора: $g_x = g_y = 2.49$, $g_z = 2.68$ и энергии расщепления в нулевом поле $D = -59.4$ см⁻¹. При этом расчеты с использованием положительной величины D не позволили получить удовлетворительное описание экспериментальных данных теоретической кривой.

Большая отрицательная величина энергии расщепления в нулевом поле $D = -59.4$ см⁻¹ может приводить к медленной магнитной релаксации

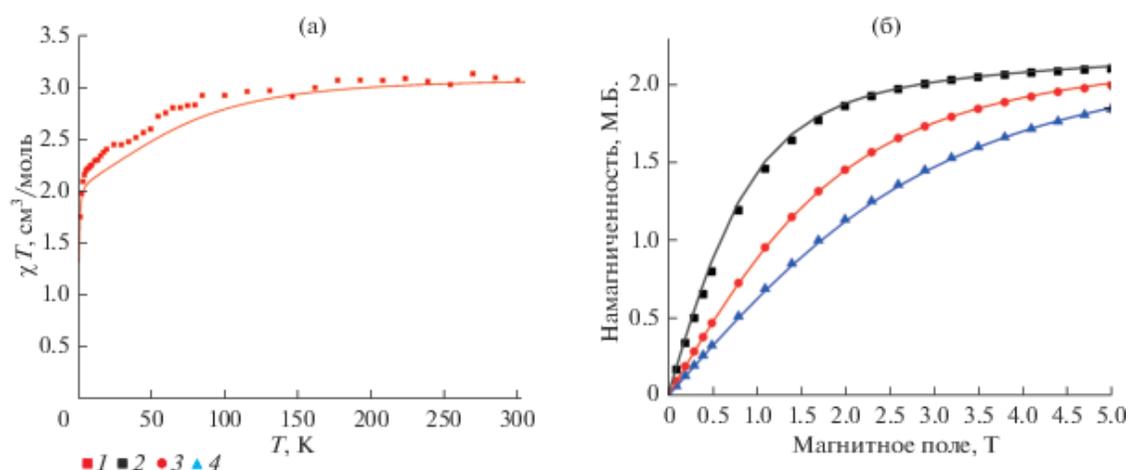


Рисунок 120 – Данные магнитометрии для комплекса 43 [317]: а – температурная зависимость статической магнитной восприимчивости, зарегистрированная в постоянном внешнем магнитном поле 5 кЭ; б – зависимости намагниченности от внешнего магнитного поля, зарегистрированные при температурах 2 К (2), 4 К (3) и 6 К (4). Сплошные линии соответствуют аппроксимации данных СГ (117)

намагниченности – основной характеристике МММ. Одним из подходов, позволяющих рассчитать времена релаксации намагниченности τ , является моделирование данных динамической магнитной восприимчивости. Зависимости времен релаксации от температуры получались из аппроксимации зависимостей Арганда в рамках модели Дебая (см. (122), (123) и рисунок 121).

В нулевом магнитном поле в интервале температур 2–6 К (см. рисунок 121) время релаксации имеет постоянную величину, указывающую на существенный вклад эффекта квантового туннелирования намагниченности (КТН). С целью нивелирования эффекта КТН вследствие снятия вырождения уровней $M_S = \pm S$ энергии во внешнем магнитном поле измерения динамики магнитного поведения проводились в поле напряженностью 1 кЭ. Экспериментальные зависимости времени релаксации от температуры аппроксимировались с помощью уравнения, учитывающего орбаховский, рамановский и прямой механизмы релаксации, а также КТН (см. рисунок 122):

$$\tau^{-1} = AH^2T + \frac{B_1}{1 + B_2H^2} + CT^n + \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right), \quad (128)$$

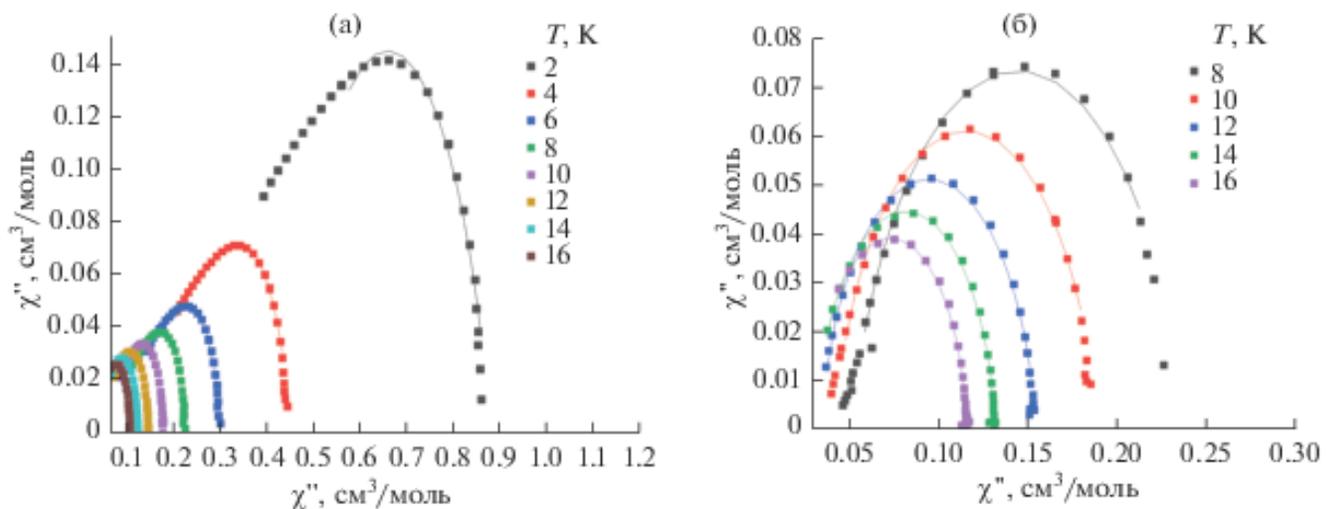


Рисунок 121 – Диаграммы Арганда для комплекса 43 [317]: а – в нулевом магнитном поле; б – в магнитном поле 1 кЭ. Сплошные линии соответствуют аппроксимациям в рамках модели Дебая

где A , B_1 , B_2 , C и n – коэффициенты, H – напряженность магнитного поля, τ_0 – предэкспоненциальный множитель.

Полученная из данных магнитометрии в постоянном поле величина энергии расщепления в нулевом поле $D = -59.4 \text{ см}^{-1}$ может указывать на наличие высокого орбаховского барьера перемагничивания в 118.8 см^{-1} ($U = 2|D|$ для систем $S = 3/2$). Однако аппроксимация данных показала, что релаксация намагниченности протекает в основном по механизму Рамана и КТН (в нулевом внешнем поле), в то время как механизм Орбаха чрезвычайно малоэффективен.

Для многих ранее известных МММ на основе иона кобальта(II) характерно преобладание механизма релаксации Рамана. Так, например, аналогичный *трис*-пиридиноксиматный комплекс кобальта [300] демонстрирует сходное поведение, но величина параметра $|D|$ несколько больше. В то же время для аналогичного *трис*-имидазолксиматного комплекса 40 выше было показано практически полное отсутствие КТН даже в нулевых магнитных полях. При этом

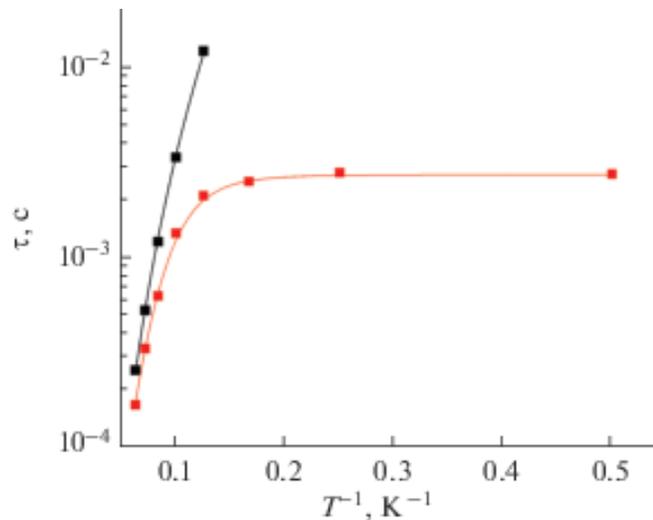


Рисунок 122 – Зависимости времени релаксации намагниченности τ от обратной температуры для комплекса 43 [317]: черные квадраты – в нулевом магнитном поле; красные квадраты – в магнитном поле 1 кЭ. Сплошные линии соответствуют аппроксимации данных уравнением (128) с параметрами: $A = 0$, $\tau_0^{-1} = 0$, $B_1 = 370$, $B_2 = 1$, $n = 5.34$, $C = 0.0020$ ($H = 0$) и $C = 0.0013$ ($H = 1 \text{ кЭ}$)

в случае *трис*-пиразолоксиматных комплексов наблюдался значительный вклад механизма релаксации Орбаха, в отличие от вышеперечисленных [313, 318]. Следует отметить, что все вышеуказанные комплексы имеют близкую геометрию координационного полиэдра (тригональная призма), а различия состоят лишь в ее незначительных структурных искажениях. Этот результат показывает, что даже незначительные структурные изменения могут существенным образом влиять на магнитные свойства парамагнитных комплексов переходных металлов и, как следствие, на их эффективность как МММ.

В случае комплекса кобальта(II) 44 (см. рисунок 123) был использован аналогичный подход к анализу спектров ЯМР. На рисунке 124 показаны спектры

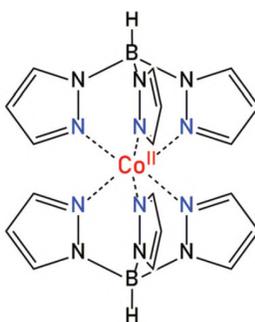


Рисунок 123 – Строение комплекса 44 [326]

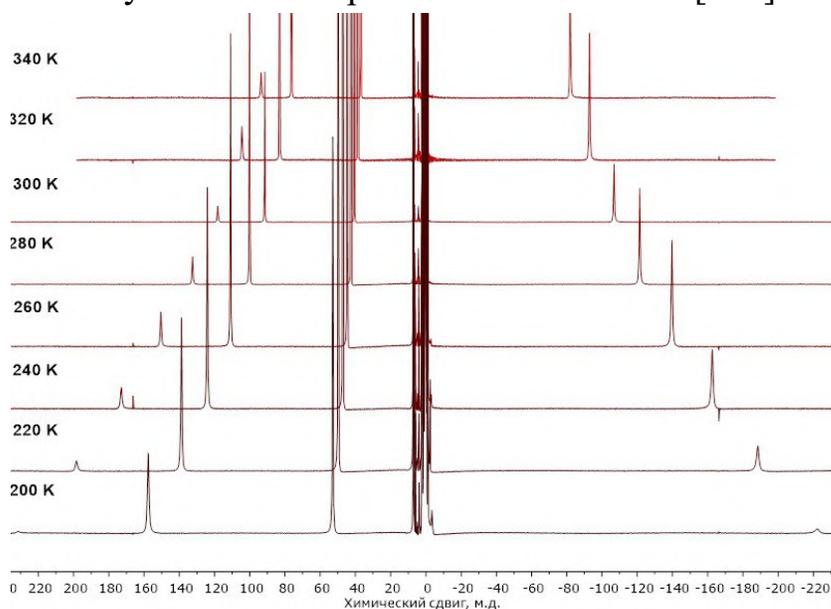


Рисунок 124 – Температурная зависимость ^1H спектров ЯМР для комплекса 44

^1H , ^{13}C и ^{11}B ЯМР, которые были смоделированы с учетом диамагнитного, контактного и дипольного сдвига. При расчете $\Delta\chi_{ax}$ учитывались только сдвиги протонов, так как близость ядер углерода и бора к иону кобальта приводит к значительным контактными сдвигам. Следовательно, их учет увеличил бы вклад ошибки квантовохимического расчета в ошибку определения $\Delta\chi_{ax}$. Тем не менее использование полученных значений $\Delta\chi_{ax}$ приводит к хорошей сходимости химических сдвигов (см. рисунок 125А), что косвенно свидетельствует об относительно маленькой ошибке квантовохимических расчетов. Сходимость химических сдвигов протонов оказалась отличной ($R^2 > 0.99$), что говорит о высокой точности определения значений $\Delta\chi_{ax}$ (см. рисунок 125Б).

Как известно из ранних работ [327], энергия второго дублета Крамерса для комплекса 44 составляет около 206 см^{-1} . В сотрудничестве с Национальной лабораторией больших магнитных полей (Таллахасси, Флорида, США) были проведены измерения спектров ЭПР в терагерцовом диапазоне, что позволило точно установить энергию второго дублета Крамерса (E2), которая составила 197 см^{-1} и скорректировать ранее опубликованное значение. Поскольку для систем $S=3/2$ абсолютное значение энергии расщепления в нулевом поле составляет половину энергии второго дублета Крамерса, то следует ожидать $|D| = 98.5\text{ см}^{-1}$.

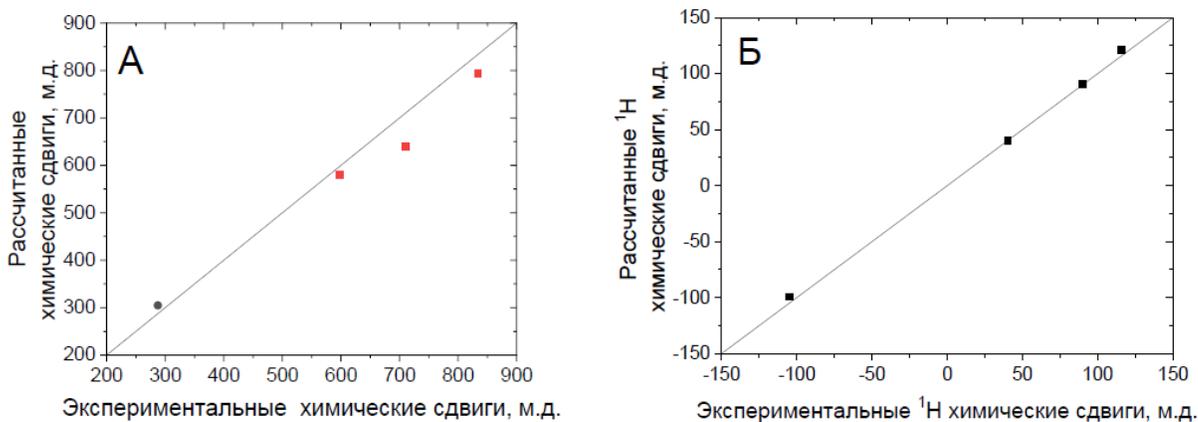


Рисунок 125 – Сравнение экспериментальных и рассчитанных химических сдвигов ядер комплекса 44 [326]: А – ^{11}B (●), ^{13}C (■); Б – ^1H

Использование СГ в рамках теории РНП вместе с полученными из спектров ТГц-ЭПР значениями g -тензора ($g_x = g_y = 1.9$, $g_z = 2.1$) не привело к удовлетворительной сходимости температурной зависимости как анизотропии $\Delta\chi_{\text{акс}}$, полученной по данным ЯМР, так и изотропного значения $\chi_{\text{изо}}$, полученного методом Эванса (см. рисунок 126).

Действительно, теория РНП определяет электронную структуру, учитывая исключительно спиновый момент электрона, в то время как орбитальный момент комплексов кобальта(II) может быть также довольно значительным. Так, например, ранее было показано [327], что на электронную структуру подобных комплексов оказывает сильное влияние спин-орбитальное взаимодействие. Для комплекса 44 была использована модель, которая учитывает взаимодействия,

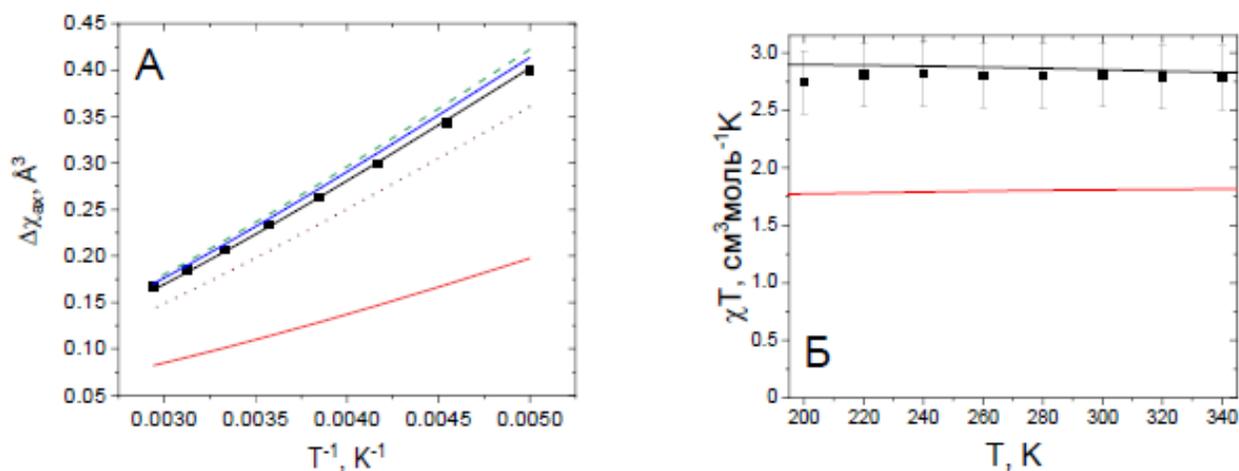


Рисунок 126 – Данные магнитных методов для для комплекса 44 [326]: А – температурная зависимость анизотропии тензора магнитной восприимчивости; Б – температурная зависимость изотропной магнитной восприимчивости, полученная методом Эванса. Сплошные линии соответствуют одновременным аппроксимациям с учетом данных, полученных методом ТГц-ЭПР спектроскопии ($g_x = g_y = 1.9$, $g_z = 2.1$, $E_2 = 197 \text{ см}^{-1}$). Красные линии – аппроксимации СГ (125); черные линии – аппроксимации СГ (127); синяя линия – моделирование на основании ранее полученных уровней энергии [327]; пунктирные линии – моделирования СГ (127) со значениями Δ , отличающимися от оптимального, в -900 см^{-1} (зеленая линия) и -400 см^{-1} (коричневая линия)

наиболее сильно влияющие на энергию электронных уровней комплекса: спин-орбитальное взаимодействие, кристаллическое поле лигандов в форме тригональной антипризмы и зеемановское взаимодействие спинового и орбитального моментов с внешним магнитным полем (127).

С помощью предложенной модели удалось описать экспериментальные данные сразу трех методов (ТГц-ЭПР, ЯМР и метод Эванса) одним и тем же набором параметров: $\lambda = 152.4 \text{ см}^{-1}$, $\sigma = 1.366$, $\Delta = -632 \text{ см}^{-1}$ (см. рисунок 126). Численный расчет собственных значения СГ (127) с учетом найденных параметров позволил определить энергии электронных уровней молекулы (см. рисунок 127). Точность такого подхода обеспечивается значительным набором данных трех независимых методов, полученных дополнительно в широком диапазоне температур. Симуляции данных с мало отличающимися значениями параметров уже не приводят к удовлетворительной сходимости (см. рисунок

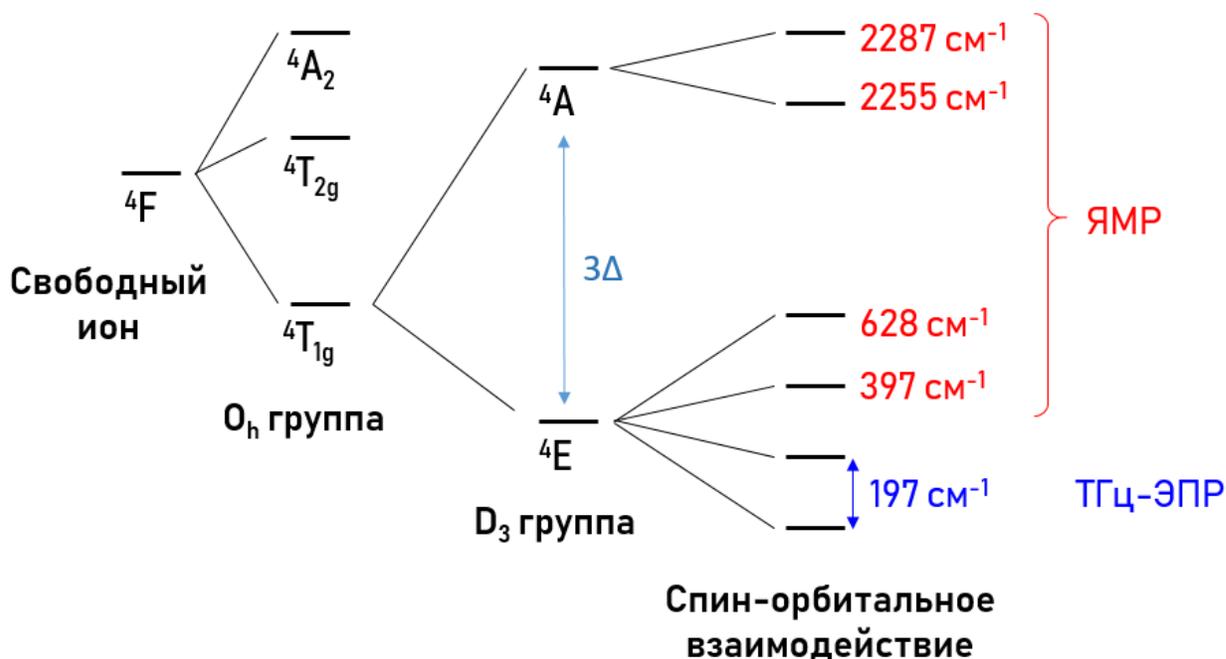


Рисунок 127 – Схема энергетических уровней комплекса 44, полученная по данным спектроскопии ЯМР и ТГц-ЭПР [326]

126), что говорит об отсутствии проблемы избыточной параметризации в рамках данной модели.

В отличие от тригонально-призматической геометрии иона кобальта(II) описанных выше клатрохелатов, тригонально-антипризматическая геометрия должна приводить к уменьшению барьера перемагничивания и смене знака РНП, как было предсказано в работе [328]. Для экспериментального подтверждения данного предположения при помощи предложенного подхода к анализу данных спектроскопии ЯМР был выбран комплекс кобальта(II) с 1,3-бис1-(пиридин-2-ил)-1Н-пиразол-5-ил]бензолом и инкапсулированным противоионом (см. рисунок 128).

По данным магнитометрических измерений для мелкокристаллического образца комплекса 45 в температурном диапазоне 2-300 К и магнитном поле 0.1 Тл магнитная восприимчивость составила 5.7 см³К/моль, что больше спинового значения для двух невзаимодействующих ионов кобальта(II) (3.75 см³К/моль). Кривые намагниченности для комплекса 45 были получены при температурах 2, 5 и 100 К. Зависимость намагниченности при 2 К (см. рисунок 129) явно указывает на ее насыщение при больших магнитных полях (3–5 Тл) [329].

Несмотря на большое расстояние между двумя ионами кобальта(II) в комплексе 45 (порядка 10 ангстрем), чтобы исключить обменное взаимодействие, магнитометрические данные были дополнительно получены для аналогичного комплекса, в котором один ион кобальта(II) заменен на ион цинка(II) (47). Как видно из рисунка 130, нормированная восприимчивость на один ион кобальта(II) демонстрирует аналогичное поведение во всем диапазоне экспериментальных температур, что исключает наличие обменного взаимодействия между двумя ионами кобальта(II) в исходном комплексе 45.

Спектры ЭПР в X-диапазоне для 45 и 47 (см. рисунок 130) сильно отличаются от приведенных в литературе для комплексов с ионом кобальта(II) в тригонально-антипризматическом окружении (см. рисунок 131). Вместо хорошо разрешенных спектров ЭПР с четкой аксиальной составляющей оба соединения

дают один и тот же набор широких линий, что указывает на симметрию ниже тригональной.

Спектроскопия ЯМР позволяет показать отсутствие обменного взаимодействия между двумя ионами кобальта(II) и в растворе комплекса

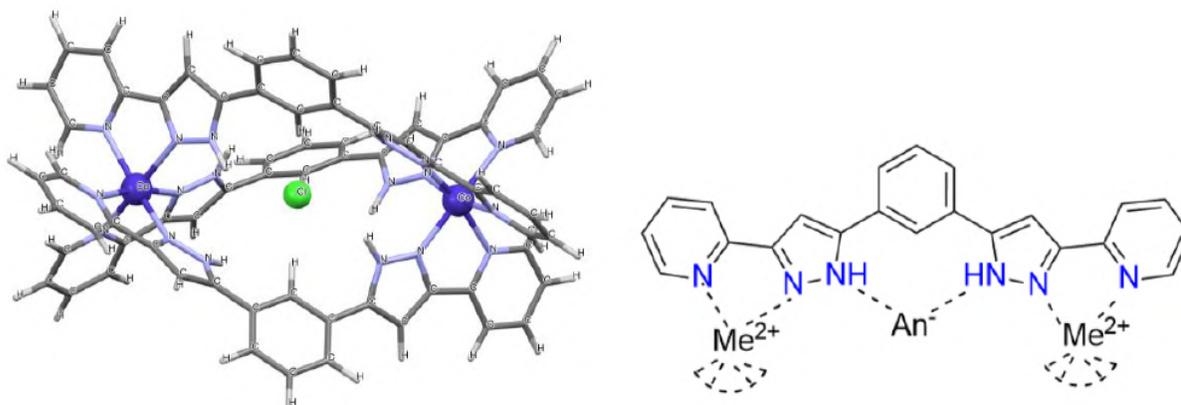


Рисунок 128 – Строение комплексов 45 и 46 [329]: слева – структура комплекса 45 по данным РСА; справа – схема биядерных комплексов с $An^- = Cl^-$ и $Me^{2+} = Co^{2+}$ (45), Zn^{2+} (46)

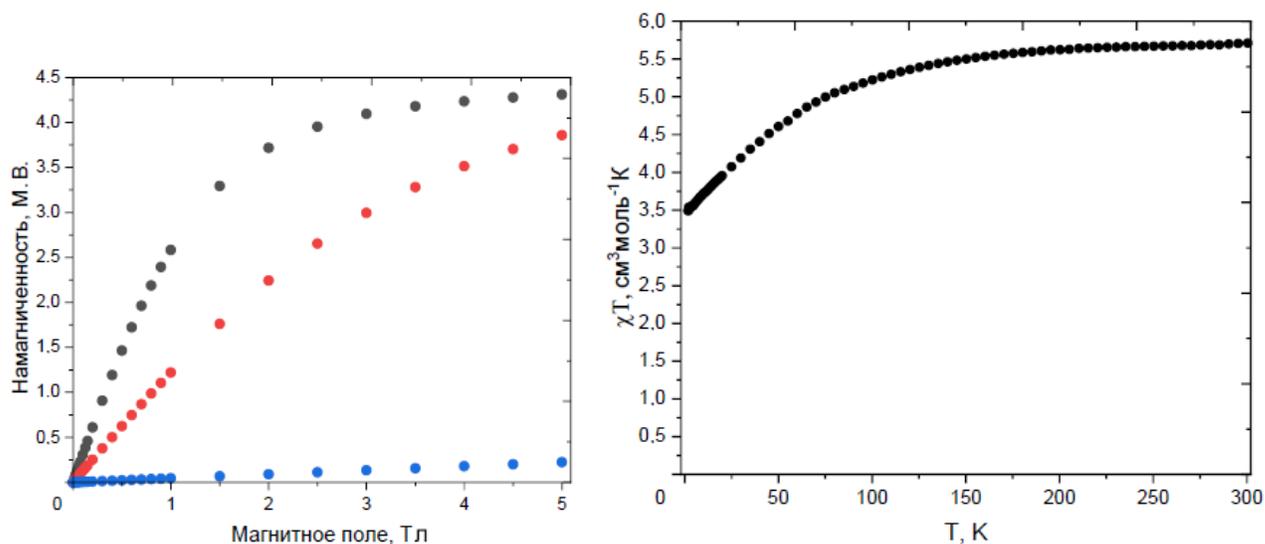


Рисунок 129 – Данные магнитометрии для комплекса 45 [329]: слева – зависимость намагниченности от приложенного магнитного поля при температурах 2 К (черный), 5 К (красный), 100 К (синий); справа – зависимость магнитной восприимчивости от температуры

45, поскольку для равноудаленного и симметричного по отношению к ионам протона 7 парамагнитный вклад в химический сдвиг в случае отсутствия каких-либо взаимодействий должен быть аддитивной величиной (см. рисунок 132). В этом случае общий химический сдвиг можно переписать следующим

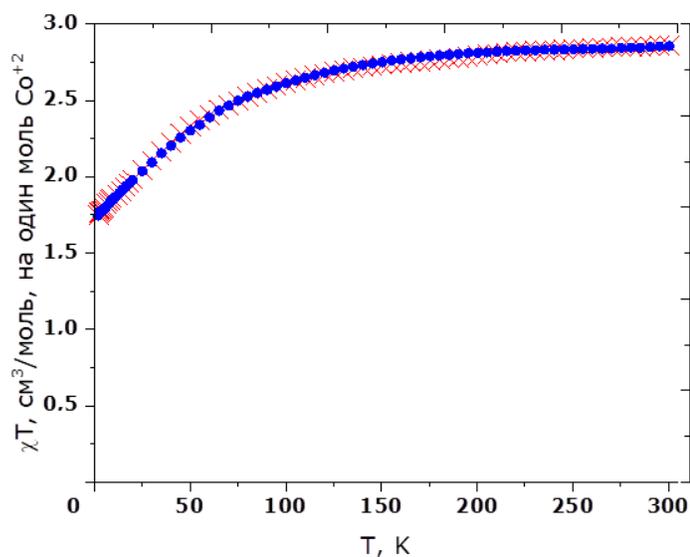


Рисунок 130 – Зависимость магнитной восприимчивости, нормированной на один ион кобальта(II), для комплексов 45 (кружки) и 47 (кресты) [329]

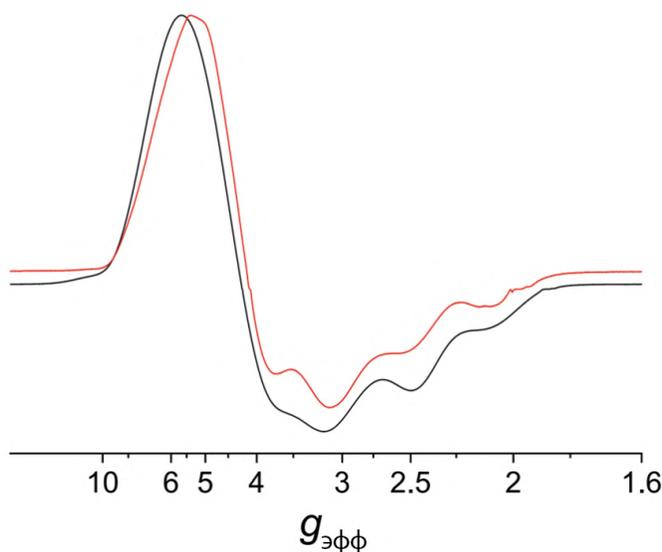


Рисунок 131 – Спектры ЭПР X-диапазона (9.64 ГГц) для комплексов 45 (красный) и 47 (черный) при температуре 5 К [329]

образом:

$$n\delta_{\text{пар}_{\text{Co}}} = \delta_{\text{набл}} - \delta_{\text{диа}}, \quad (129)$$

где $\delta_{\text{диа}}$ – диамагнитный вклад в химический сдвиг; $\delta_{\text{пар}_{\text{Co}}}$ – парамагнитный вклад от одного иона кобальта(II); n – количество ионов кобальта(II) в комплексе. Диамагнитный вклад оценивался на основе диамагнитного комплекса 46. Для комплекса 45 парамагнитный вклад (23.9 м.д.) оказался почти в два раза больше, чем у 47 (12 м.д.), что позволяет прийти к выводу об отсутствии обменного взаимодействия и его влияния на магнитную восприимчивость.

Анизотропия тензора магнитной восприимчивости определялась по формуле (77). Контактный вклад рассчитывался с использованием констант СТВ, полученных методами квантовой химии (см. главу 6). За диамагнитный вклад в химический сдвиг брались химические сдвиги в спектрах ЯМР диамагнитного комплекса 46. Поскольку спектроскопия ЭПР указывала на наличие ромбичной составляющей, то в выражение (127) был добавлен член, учитывающий расщепление орбитального дублета при понижении симметрии:

$$\hat{H} = \sigma\lambda\hat{L}\hat{S} + \Delta \left(3\hat{L}_z^2 - \hat{L}^2 \right) + \delta \left(\hat{L}_+^2 - \hat{L}_-^2 \right) + \mu_\beta \left(-\sigma\hat{L} + g_e\hat{S} \right) B, \quad (130)$$

где δ – параметр, учитывающий расщепление E состояния.

Аппроксимация полученной зависимости анизотропии магнитной

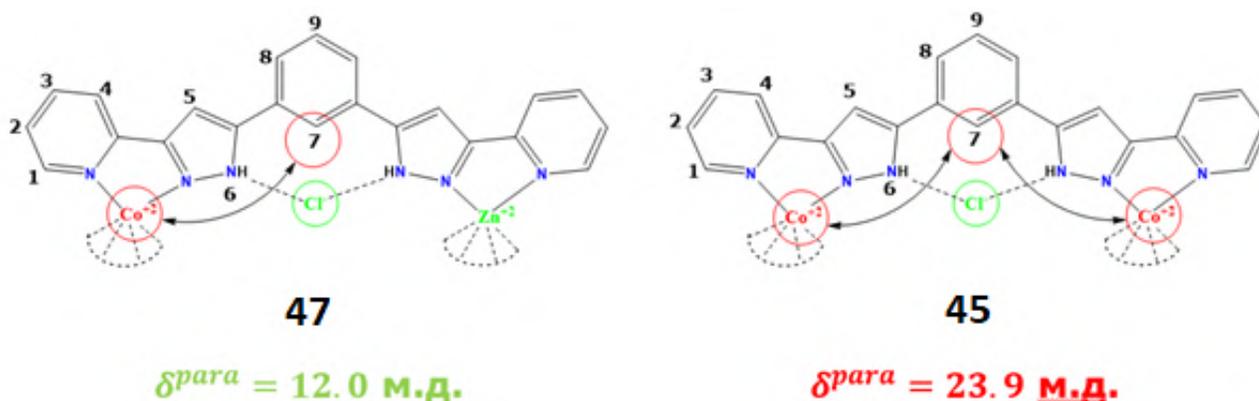


Рисунок 132 – Аддитивность химического сдвига для протона 7 [329]

восприимчивости (см. рисунок 133) привела к параметрам, представленным в таблице 13. Симуляция намагниченности и изотропной восприимчивости с полученными таким образом параметрами хорошо согласуется с результатами магнитометрических измерений (см. рисунок 134). Видно, что использование модели Гриффита-Фиггиса (130) позволяет корректно воспроизводить данные ЯМР спектроскопии и ДС-магнитометрии для комплексов с ионом кобальта(II) в координационном окружении, промежуточном между тригональной призмой и

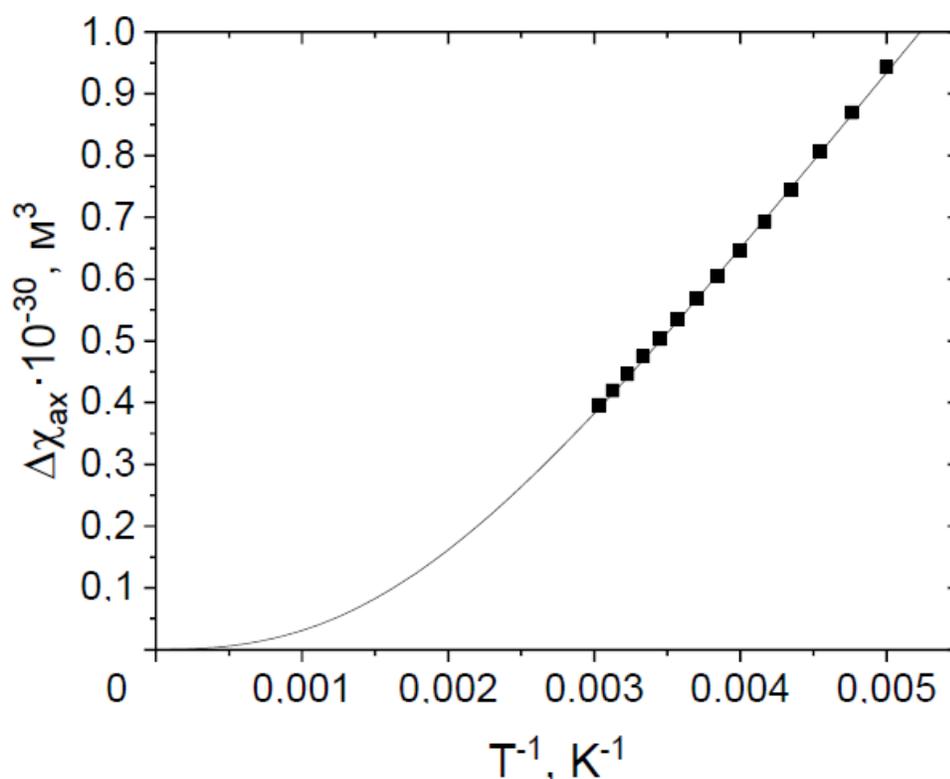


Рисунок 133 – Зависимость анизотропии магнитной восприимчивости $\Delta\chi_{ax}$ комплекса 45 от обратной температуры [329]

Таблица 13 – Значения фактора понижения орбитального момента σ , параметров расщепления Δ и δ , константы спин-орбитального момента λ по результатам моделирования данных спектроскопии ЯМР выражением (130) для комплекса 45 [329]

Параметр	σ	$\Delta, \text{см}^{-1}$	$\delta, \text{см}^{-1}$	$\lambda, \text{см}^{-1}$
Значение	1.28	-86.7	-251	135

антипризмой, в отличие от классического формализма РНП.

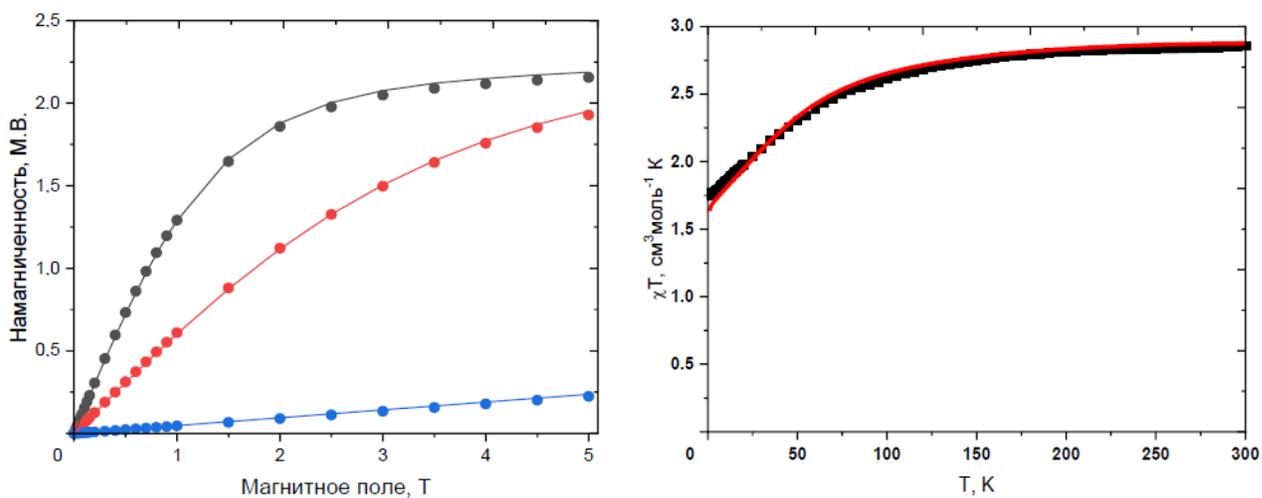


Рисунок 134 – Аппроксимация данных магнитометрии для комплекса 45 с использованием выражения (130) [329]: слева – зависимость намагниченности от приложенного магнитного поля при температурах 2 К (черный), 5 К (красный), 100 К (синий); справа – зависимость магнитной восприимчивости от температуры. Аппроксимации данных представлены линиями

5 Структурные исследования комплексов переходных металлов в растворе с помощью ПЯМР

Структурные исследования в растворе при помощи ПЯМР базируются на однозначной зависимости значения дипольного сдвига от координат ядер относительно парамагнитного центра [330]. В этой связи очевидны две проблемы, которые необходимо разрешить для установления структуры. Первая – выделение дипольного вклада в значение сдвига, исключив контактный и диамагнитный вклады. При решении данной задачи приходится сталкиваться с неточностью квантовохимического расчета контактного вклада. Вторая проблема – возможная конформационная подвижность в растворе определенных частей молекулы. В этом случае возникает многопараметрическая задача моделирования всех возможных конформаций для определения средневзвешенных координат ядер, что не всегда представляет собой решаемую задачу.

Кроме того, структурные задачи такого рода следует разделять на нуль-параметрические, однопараметрические и многопараметрические. Нуль-параметрическая задача состоит в подтверждении предполагаемой структуры молекулы при помощи анализа данных ПЯМР. Ею может быть структура в кристалле, полученная по данным РСА, или геометрия, оптимизированная методами квантовой химии. В случае однопараметрической задачи существует один неизвестный параметр структуры, который должен быть оптимизирован при помощи анализа данных ПЯМР. Примером такой задачи может быть исследование пары сферических ионов, где параметром служит средневзвешенное расстояние между ионами. Многопараметрические задачи более сложны. Как правило, они сводятся к установлению одного комплексного параметра или решаются с применением иных физико-химических методов.

В настоящей диссертационной работе был решен ряд задач, относящихся к исследованию структуры в растворе новых комплексов и химических систем.

5.1 Нуль-параметрические структурные задачи

Нуль-параметрические задачи, как правило, решаются попутно с исследованием магнитных свойств в растворе. Для всех комплексов, описанных в предыдущих главах, было показано, что структура в растворе соответствует предполагаемой ввиду того, что смоделированные химические сдвиги находились в согласии с экспериментальными значениями. В качестве исходных использовались структуры, полученные методом монокристаллической рентгеновской дифракции, и впоследствии оптимизированные квантовохимически (см. главу 6).

Показательными примерами служат комплексы 34 и 35. Разумный отбор ядер, не связанных с указанными выше источниками погрешностей (принадлежат конформационно-жестким фрагментам молекулы и находятся на значительном удалении от парамагнитного центра), привел к наиболее точной сходимости смоделированных и экспериментальных химических сдвигов (см. рисунок 87), что надежно подтверждает исходную структуру в растворе.

5.2 Одно- и многопараметрические структурные задачи

Более сложными являются одно- и многопараметрические структурные задачи, так как результатом исследования является количественное определение одного или нескольких неизвестных структурных параметров, а не просто подтверждение предполагаемой структуры.

5.2.1 Комплекс 33

Впервые полученный комплекс 33 (см. рисунок 80) был детально исследован с точки зрения структуры и магнитных свойств в предыдущей главе при помощи набора методов: магнитометрия, спектроскопия ЭПР в X- и Q-диапазонах, а также ТГц-ЭПР. В данной работе метод ПЯМР позволил выявить различия в структуре и свойствах этого комплекса между кристаллическим состоянием и в растворе.

Поскольку данный комплекс не имеет высокой степени симметрии,

не вполне очевидно направление собственных осей тензора магнитной восприимчивости и соотнесение сигналов в спектре ^1H ЯМР (см. рисунок 135). Поэтому рассмотрим эти вопросы более подробно.

Самый простой подход к соотнесению сигнала в парамагнитных спектрах ЯМР состоит в анализе его интегральной интенсивности и парамагнитного уширения, поскольку ядерная релаксация сильно зависит от расстояния до парамагнитного иона. С помощью этого подхода протоны 1, 7, 8, 9 и 10 комплекса

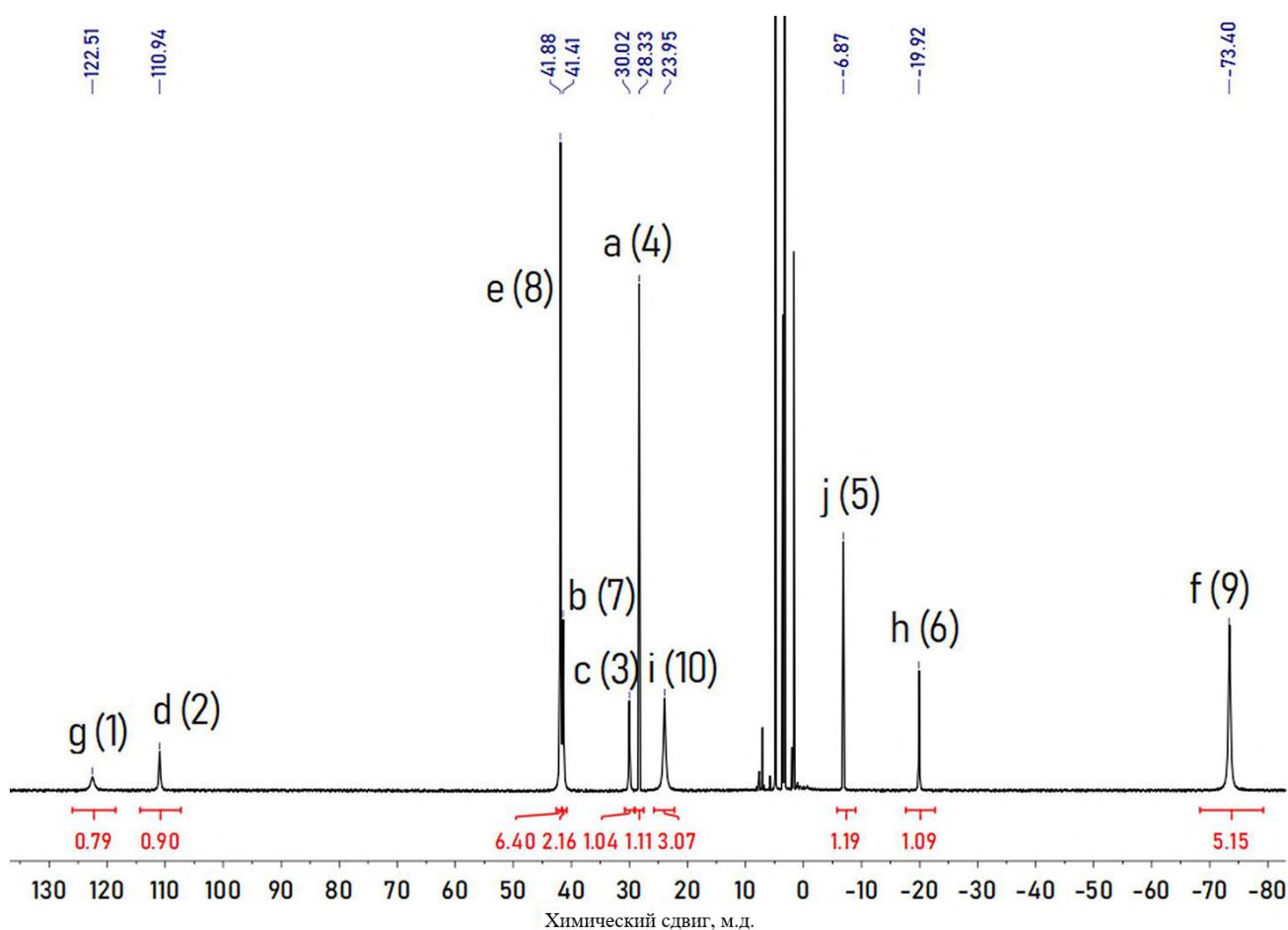


Рисунок 135 – Спектр ^1H ЯМР раствора комплекса 33 в d_4 -метаноле, снятый при комнатной температуре (293 К) [282]. Характеристики сигналов приведены на рисунке: интегральные интенсивности указаны под сигналами и выделены красным цветом; значения химического сдвига указаны над сигналами и окрашены в синий цвет. В подписях возле сигналов указано отнесение сигнала (буквы) протону (цифре); нумерация протонов приведена на рисунке 80

33 (нумерацию см. на рисунке 80) можно четко отнести сигналам в спектрах ЯМР ^1H (см. рисунок 135). Для определения значений $\Delta\chi$ и состава в растворе необходимо знать координаты ядер (r, θ, ϕ) относительно магнитных осей. Как правило, эти оси считаются сонаправленными с основными осями симметрии молекулы.

Однако низкая симметрия комплекса 33 не позволяет идентифицировать магнитные оси таким подходом. Более того, согласно приведенным выше твердотельным исследованиям, комплекс демонстрирует значительную ромбичность, следовательно необходимо учитывать промежуточную магнитную ось. Поэтому определение значений $\Delta\chi$, структуры, а также отнесение других протонов затруднено.

Решить проблему соотнесения сигналов помогает разработанный метод ППС (см. главу 3). Температурная зависимость ППС протона 7 располагается в области I (выше линии контактного сдвига), поэтому контактные и дипольные сдвиги имеют разные знаки и $|\delta_{\text{кон}}| > |\delta_{\text{дип}}|$ (см. рисунок 136). Это означает, что общий положительный знак парамагнитного сдвига протона 7 определяется контактным сдвигом, а дипольный сдвиг отрицателен. Температурные зависимости ППС протонов 1, 8, 9 и 10 расположены ниже линии контактного сдвига (области II и III), поэтому знак дипольного сдвига соответствует знаку суммарного сдвига, что справедливо для обеих областей II и III по определению (см. таблицу 14). Это позволяет предположить, что главная магнитная ось направлена через протон 1, исходя из положительного значения $\Delta\chi_{\text{акс}}$ для ВС-комплексов кобальта(II) [251]; такое направление оси аналогично известному аналогичному комплексу CoTr_2 [326]. Направление промежуточной магнитной оси предполагается между двумя эквивалентными пиразольными кольцами по соображениям симметрии (см. рисунок 80).

Чтобы соотнести сигналы других протонов, контактный вклад в парамагнитный сдвиг был рассчитан методом DFT (см. главу 6). Сигналы, относящиеся к протонам 3 и 4, имеют близкие значения химического сдвига при

комнатной температуре (28.33 м.д. и 30.02 м.д.), поэтому эти сигналы не могут быть сопоставлены с помощью расчета DFT, где ошибка в расчете контактного сдвига больше, чем разница химического сдвига. Тем не менее, протоны 3 и 4 должны иметь разные знаки дипольного сдвига (положительный для 3 и отрицательный для 4) в соответствии с полученными направлениями магнитных осей. Температурная зависимость сигнала «а» DFT расположена в области I, что

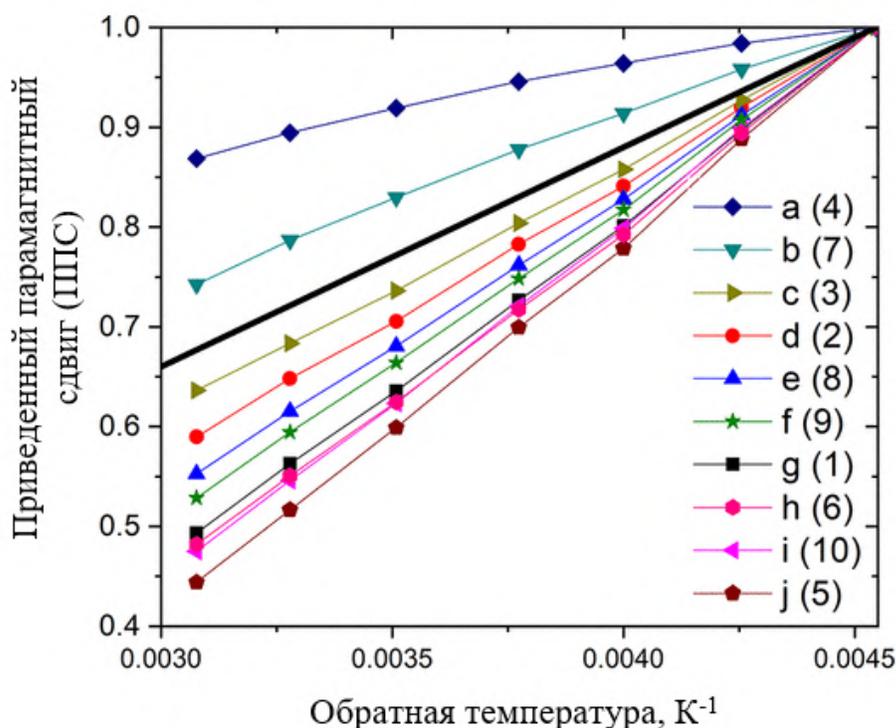


Рисунок 136 – Температурные зависимости приведенного парамагнитного сдвига для протонов комплекса 33 [282]. Сплошная линия – функция, соответствующая зависимости контактного сдвига (103). Строчные буквы (a-j) соответствуют сигналам в спектре ¹H ЯМР (см. рисунок 135а), цифры (1-10) соответствуют протонам в комплексе 33 (см. рисунок 80)

Таблица 14 – Характеристики ЯМР протонов комплекса 33 [282]

Номер протона	1	7	8	9	10
Знак δ^{par}	+	+	+	-	+
Область (см. рисунок 61)	II/III	I	II/III	II/III	II/III
Знак дипольного сдвига (геометрический фактор)	+	-	+	-	+

соответствует отрицательной дипольной части и положительному знаку полного парамагнитного сдвига; так, сигнал «а» соответствует протону 4 (см. рисунок 136). Оставшийся сигнал «с» тогда соответствует протону 3. Действительно, температурная зависимость ППС для этого сигнала располагается в областях II или III, поэтому дипольная часть положительна, как и знак полного сдвига, что согласуется с координатами протона 3. Также точность расчета DFT не позволяет быть полностью уверенным, какие сигналы «g» и «j» соответствуют каким протонам 5 и 6, поэтому эти сигналы соотносятся по корреляциям $^1\text{H} - ^1\text{H}$ COSY с соседним протоном 4 (см. рисунок 137).

Чтобы получить значения анизотропии магнитной восприимчивости, экспериментальные химические сдвиги ^1H аппроксимировались с учетом

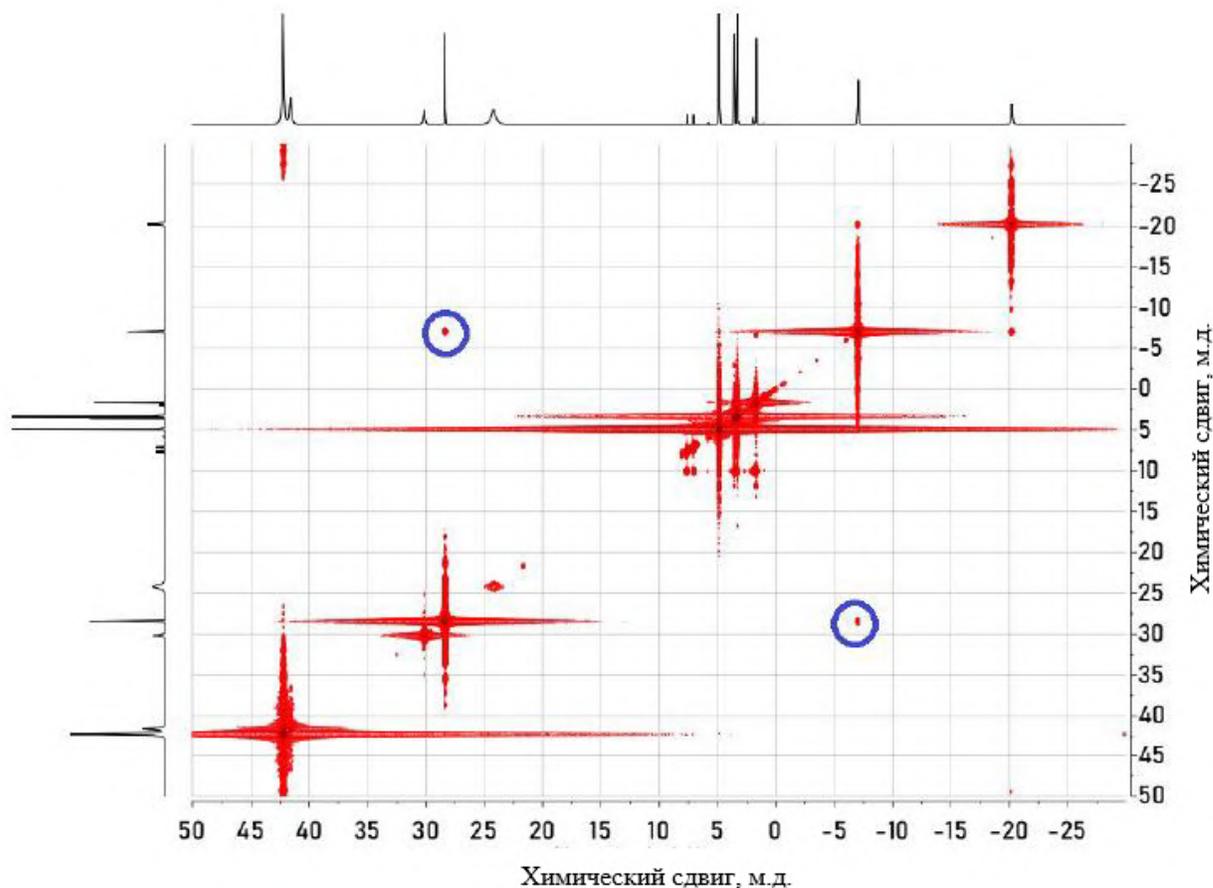


Рисунок 137 – $^1\text{H} - ^1\text{H}$ COSY ЯМР спектр комплекса 33 в растворе d_4 -метанола (600.22 МГц) [282]. Корреляция между протонами 4 и 5 отмечена кружками

контактной части из расчета DFT, а диамагнитной части – из соответствующего свободного лиганда. Было обнаружено, что ромбическая часть $\Delta\chi_{\text{ром}}$ слабо влияет на согласие данных по возможной причине конформационной динамики решения, поэтому было использовано сокращенное уравнение дипольного сдвига (77). Аппроксимация приводит к умеренной сходимости с коэффициентом R^2 , равным 0.80 (см. рисунок 138А), где 71% ошибки относится к протонам O-CH₃ (протон 10). Столь плохое согласие для метильных протонов можно объяснить различием химической структуры 33 в растворе по сравнению с твердым состоянием, о чем речь пойдет ниже. Чтобы избежать этого серьезного источника ошибок, эти протоны исключались из процедуры аппроксимации, что привело к значительному улучшению сходимости до $R^2 = 0.97$ (см. рисунок 138Б).

Полученные значения анизотропии магнитной восприимчивости по данным ЯМР превышают значения, рассчитанные на основе параметров магнитных взаимодействий в твердом теле по следующему выражению,

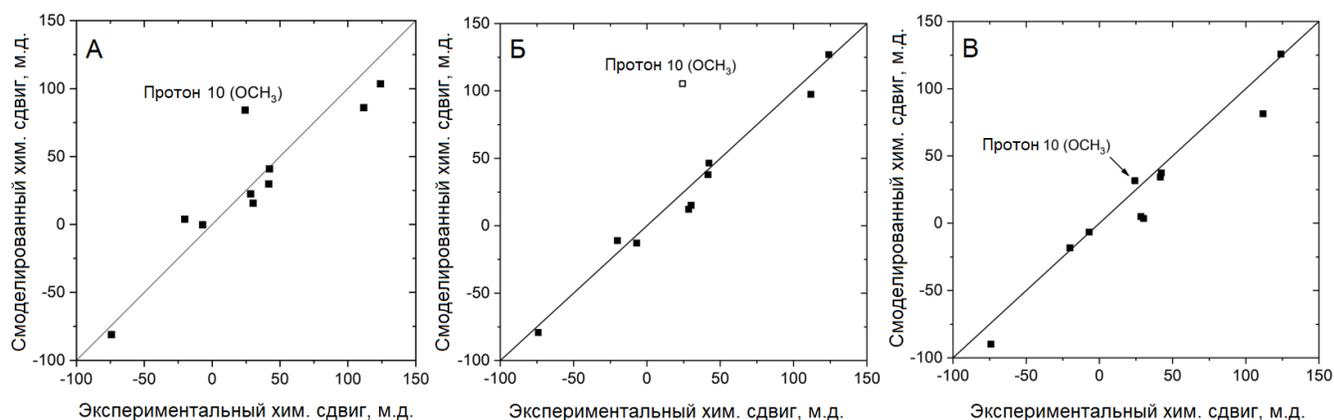


Рисунок 138 – Графики корреляции экспериментальных (раствор метанола) и смоделированных ¹H химических сдвигов комплекса 33 при комнатной температуре 293 К, полученных [282]: А – при аппроксимации всех протонов ($R^2 = 0.80$, $\Delta\chi_{\text{акс}} = 1.59 \cdot 10^{-31} \text{ м}^3$); Б – после исключения протона 10 из процедуры аппроксимации ($R^2 = 0.97$, $\Delta\chi_{\text{акс}} = 1.92 \cdot 10^{-31} \text{ м}^3$) с использованием твердотельной структуры; В – при аппроксимации всех протонов ($R^2 = 0.92$, $\Delta\chi_{\text{акс}} = 1.92 \cdot 10^{-31} \text{ м}^3$) с использованием структуры, оптимизированной с помощью DFT, с фиксированным расстоянием Co...O в 3.10 Å

основанному на уравнении Ван Флека (см. рисунок 139):

$$\chi_a = \frac{N_A k T}{10} \frac{\partial^2}{\partial B_a^2} \ln \left(\sum_i \exp \left(- \frac{\langle \psi_i | \hat{H} | \psi_i \rangle}{k T} \right) \right), \quad (131)$$

где $a = x, y, z$; ψ_i – собственные векторы СГ из уравнения (123) с параметрами, полученными из твердотельного исследования: $g_x = 1.99$, $g_y = 2.26$, $g_z = 2.66$, $D = -67.2 \text{ см}^{-1}$, $E/D = -0.253$.

Таким образом, комплекс 33 имеет другие магнитные свойства, а также иную химическую структуру в растворе метанола по сравнению со

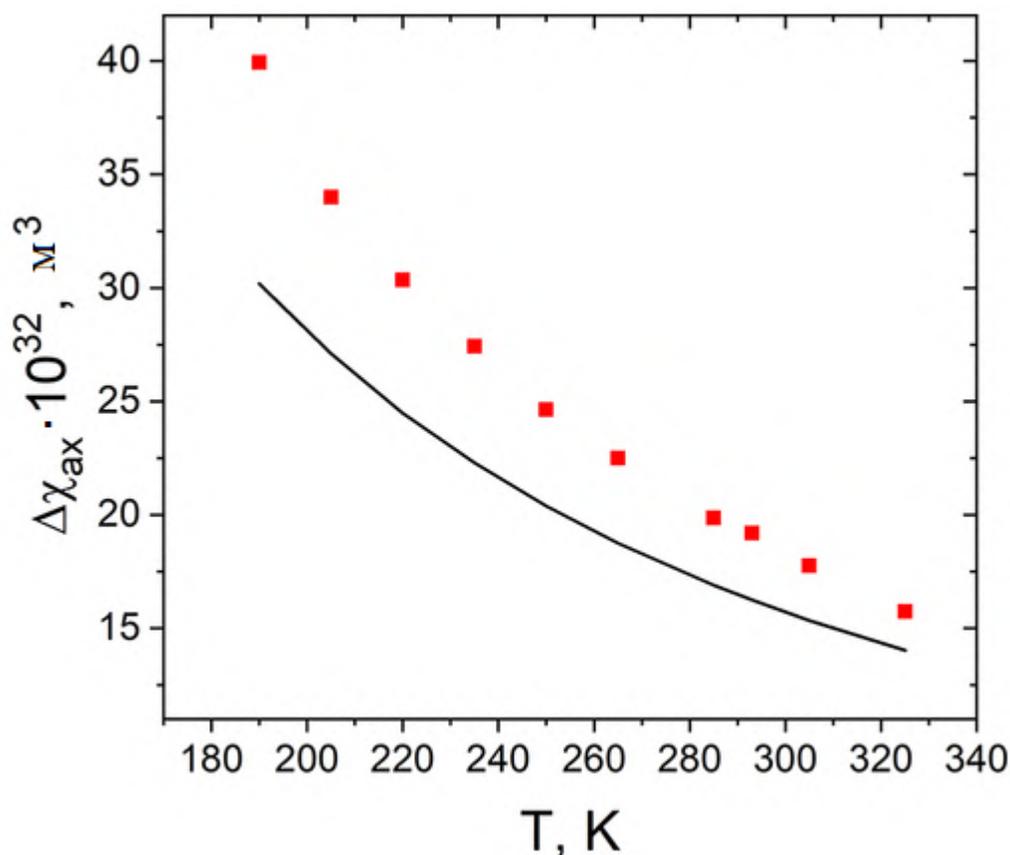


Рисунок 139 – Температурная зависимость анизотропии тензора аксиальной магнитной восприимчивости $\Delta\chi_{\text{акс}}$ по параметрам СГ из СКВИД, непрерывного ЭПР и ТГц-ЭПР (сплошная линия) и по данным ЯМР-анализа метанольного комплекса 33 (красные квадраты) [282]

структурой в твердом состоянии, что приводит к другой силе поля лиганда. Плохое согласование химического сдвига протонов 10 свидетельствует об их различных координатах относительно иона кобальта по сравнению с рентгеновской структурой. В пользу этого предположения говорит довольно длинная связь $\text{Co}\cdots\text{O}$ (2.420 Å) среди множества подобных комплексов в базе Кембриджского центра кристаллографических данных (CCDC) (среднее значение 2.145 Å). Возможное удлинение (или даже разрыв) связи $\text{Co}\cdots\text{O}$ в полярном растворителе также подтверждается анализом ППС (см. рисунок 136). Температурная зависимость для протонов 10 практически такая же, как и для протона 1, который имеет преобладающий дипольный вклад в общий парамагнитный сдвиг (85% по DFT). Незначительный контактный сдвиг протонов 10 подтверждает удаление группы OCH_3 от иона кобальта. Чтобы определить структуру, которую можно объяснить экспериментальными сдвигами ЯМР раствора, исследовалась серия оптимизированных с помощью DFT структур с различными расстояниями $\text{Co}\cdots\text{O}$. Наилучшая согласованность достигается при расстоянии $\text{Co}\cdots\text{O}$, равном 3.10 Å. При этом коэффициент R^2 увеличивается с 0.80 до 0.92 (см. рисунок 138B). Эти структурные изменения, вызванные полярным растворителем, приводят к тому, что значения магнитной анизотропии $\Delta\chi_{\text{акс}}$ отличаются примерно на треть от их значения по сравнению с твердым состоянием.

5.2.2 Ионные пары

Как обсуждалось в литературном обзоре, исследование структуры парамагнитных ионных пар в растворе при помощи спектроскопии ЯМР является нетривиальной задачей. В настоящей работе было исследовано три новых ионных комплексов 48-50 (см. рисунок 140).

Анионная часть содержит несколько групп эквивалентных протонов, что позволяет решить несколько предварительных задач, необходимых для дальнейшего анализа ионного состояния комплекса. В первую очередь, спектры ^1H ЯМР позволяют подтвердить, что строение комплексов в растворе такое же,

как и в кристаллическом состоянии. Это возможно сделать благодаря дипольной природе дипольных парамагнитных сдвигов, зависящих от координат протонов:

$$\delta_{\text{дип}} = \frac{\Delta\chi}{12\pi} R(r, \theta) = \frac{\Delta\chi}{12\pi} \cdot \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3}. \quad (132)$$

Контактная составляющая химического сдвига была рассчитана квантовохимически на уровне теории DFT/PBE0/def2-TZVP/ZORA/D3; сольватационные эффекты были учтены неявно в модели CPCM.

Было обнаружено, что химические сдвиги всех групп протонов для обоих комплексов 48 и 49 сходятся хорошо ($R^2 > 0.99$) при одном значении анизотропии тензора магнитной восприимчивости $\Delta\chi$. Это говорит о сохранении строения и симметрии комплекса в растворе.

Вторая задача, которую решает спектроскопия ^1H ЯМР, это нахождение значения $\Delta\chi$, требуемое для установления координат противоиона и, соответственно, определения ионного состояния комплекса в растворе.

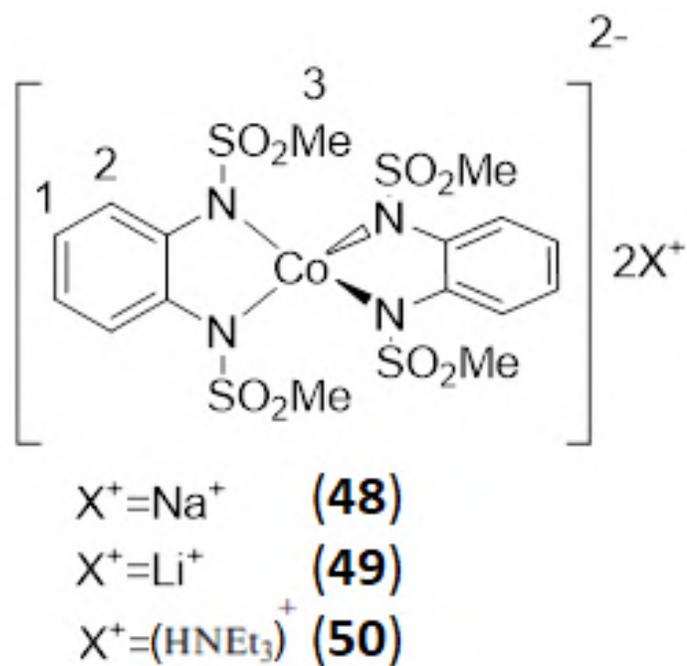


Рисунок 140 – Строение комплексов 48-50

Найденные значения $\Delta\chi$ для обоих комплексов 48 и 49 при комнатной температуре практически идентичны ($3.45 \cdot 10^{-31} \text{ м}^3$) и полностью совпадают со значением, ранее полученным для комплекса 50. Это говорит о том, что природа противоиона практически не влияет на магнитные свойства комплекса и его геометрию в растворе. Кроме того, было обнаружено, что сам растворитель также не оказывает существенного влияния на эти характеристики, так как значения парамагнитных сдвигов ^1H в разных растворителях (вода, ацетонитрил, метанол) практически идентичны (см. рисунок 141). Химические сдвиги ^7Li и ^{23}Na измерялись относительно внешних стандартов (0.1 М водные растворы LiCl и NaCl), сдвиги которых были выбраны за 0 м.д.

Наблюдаемые химические сдвиги ядер ^{23}Na сильно различаются в разных растворителях, а температурная зависимость не соответствует температурной зависимости $\Delta\chi$ (см. рисунок 142). Отсюда следует, что пространственные координаты катиона Na^+ относительно анионного комплекса изменяются

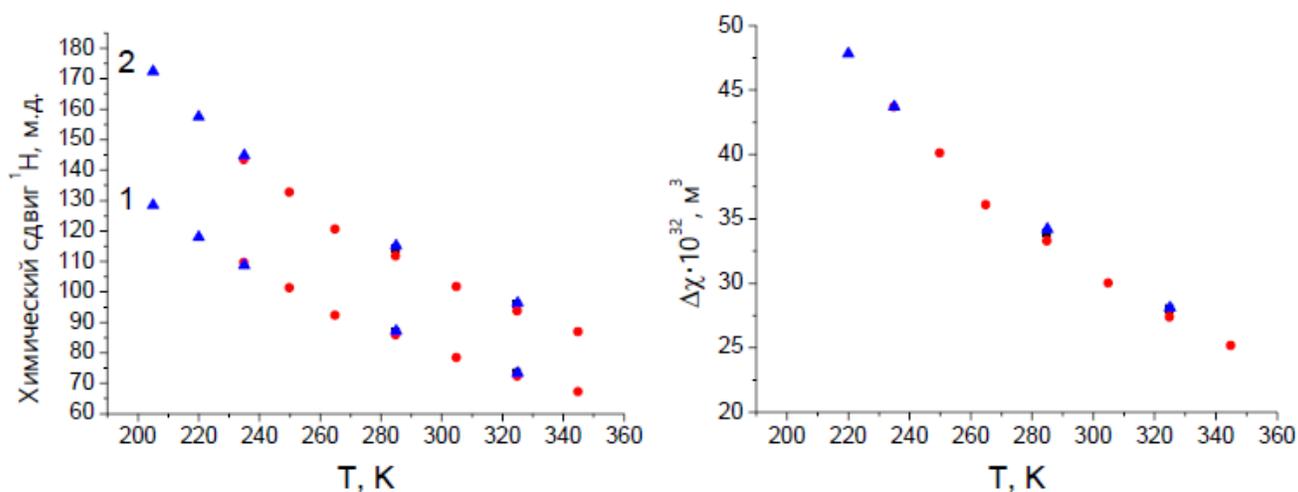


Рисунок 141 – Данные ЯМР для комплекса 48 в разных растворителях: черные квадраты – вода, красные кружки – ацетонитрил, синие треугольники – метанол.

Слева – температурная зависимость химических сдвигов протонов 1 и 2 (см. нумерацию на рисунке 140) в разных растворителях; справа – температурная зависимость анизотропии тензора магнитной восприимчивости в разных растворителях

не только в зависимости от природы растворителя, но и от температуры. Контактная составляющая парамагнитного сдвига для частиц, связанных с источником спиновой плотности по ионному механизму (электростатически), пренебрежимо мала, поэтому химический сдвиг ^{23}Na можно охарактеризовать как полностью дипольный. Учитывая формулу (132), можно вычислить пространственный фактор $R(r, \theta)$ для ионов Na^+ относительно анионного комплекса по наблюдаемому химическому сдвигу, то есть определить их пространственное расположение.

С помощью квантовохимических расчетов (DFT/PBE0/def2-TZVP/ZORA/D3) был получен профиль электростатического потенциала (ЭСП) вокруг молекулы анионного комплекса (см. рисунок 143).

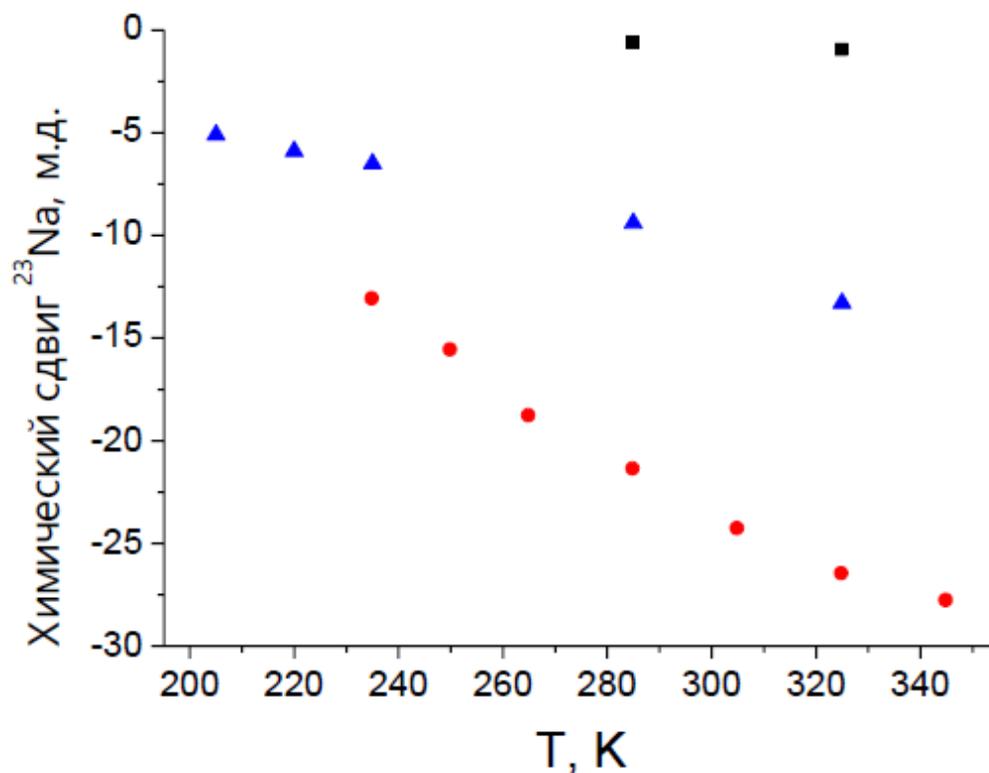


Рисунок 142 – Температурная зависимость химического сдвига ^{23}Na для комплекса 48 в разных растворителях: черные квадраты – вода, красные кружки – ацетонитрил, синие треугольники – метанол

Из рисунка 143 видно, что центр отрицательного заряда анионного комплекса локализован в точке между двумя группами $-\text{SO}_2\text{Me}$, и лежит на одной из осей симметрии комплекса. Данная ось симметрии соответствует углу $\theta = \frac{\pi}{2}$. Соответственно значение $(3 \cos^2 \theta - 1) = -1$, а уравнение (132) для этого случая принимает вид:

$$\delta_{23\text{Na}}(T) = -\frac{\Delta\chi(T)}{12\pi r^3}. \quad (133)$$

Таким образом можно найти усредненное расстояние, разделяющее катион Na^+ и анионный парамагнитный комплекс $[\text{CoL}_2]^{2+}$ в разных растворителях и при разных температурах:

$$r = \sqrt[3]{-\frac{\Delta\chi(T)}{12\pi\delta_{23\text{Na}}(T)}}. \quad (134)$$

Рассчитанные значения нанесены на график рисунка 144. Из рисунка видно, что в водных растворах катион Na^+ сильно удален (более 20 \AA) от анионного комплекса $[\text{CoL}_2]^{2+}$, то есть в данном случае можно говорить о полностью

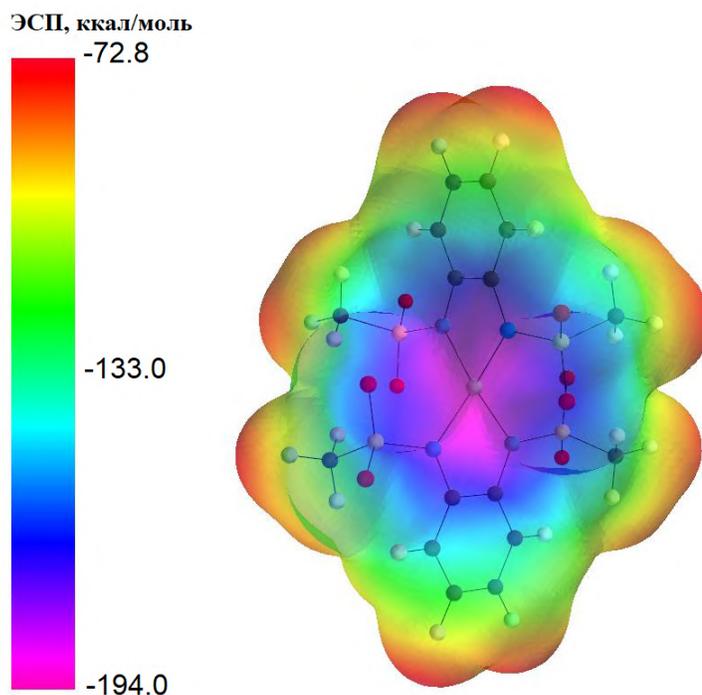


Рисунок 143 – Карта ЭСП, нанесенная на изоповерхность электронной плотности молекулы. Розовый цвет соответствует наибольшему отрицательному заряду

сольватированных противоионах в комплексе 48. Для комплекса 49 также были проведены измерения в водном растворе на ядрах ${}^7\text{Li}$. Химические сдвиги ${}^7\text{Li}$ были близки к сдвигу стандарта (LiCl в H_2O), то есть парамагнитные сдвиги близки к нулю. Это также соответствует состоянию ионного комплекса в виде сольватированных противоионов.

В менее полярных метаноле и ацетонитриле катион Na^+ сильнее приближен к аниону. В зависимости от температуры расстояние до иона кобальта(II) составляет от 6 до 15 Å. Учитывая собственный радиус анионного комплекса $[\text{CoL}_2]^{2-}$ (≈ 4 Å), а также размеры молекул растворителя (≈ 4 Å для метанола и ацетонитрила), можно сделать вывод о наличии различных видов ионных пар.

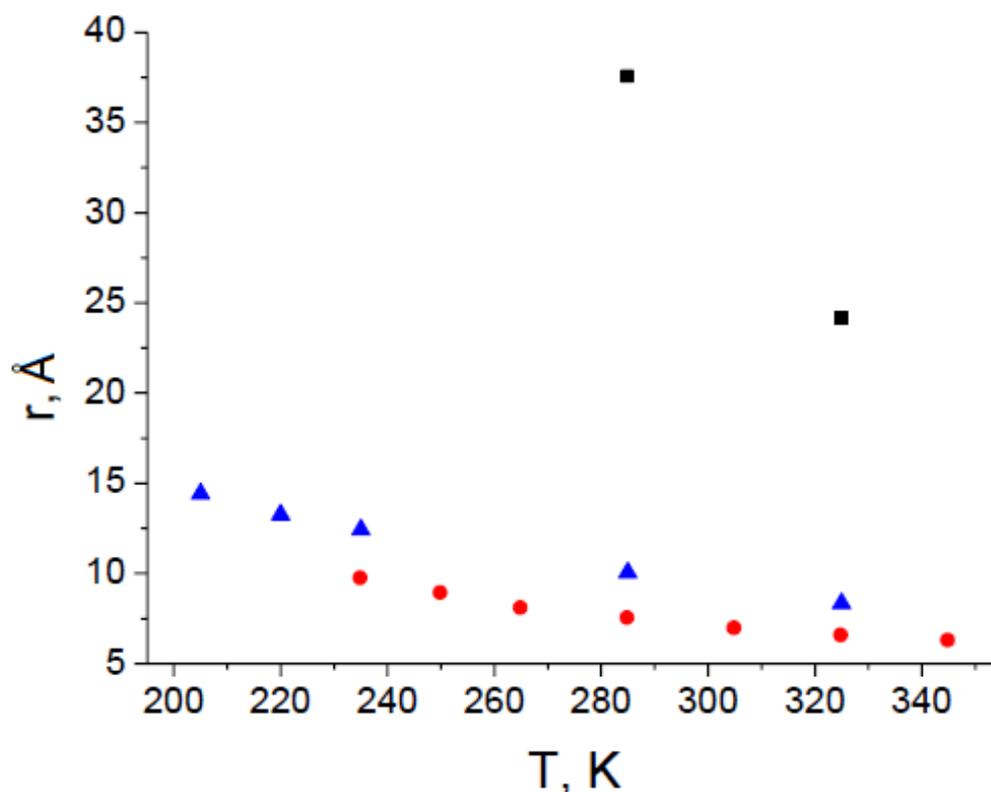


Рисунок 144 – Температурная зависимость усредненного расстояния между катионом Na^+ и парамагнитным ионом Co^{+2} для комплекса 48 в различных растворителях: черные квадраты – вода, красные кружки – ацетонитрил, синие треугольники – метанол

В частности, для метанола при наибольшей температуре (325 К) наблюдается расстояние 8.3 Å, что хорошо соответствует геометрии сольватно-обобществленной ионной пары (см. рисунок 145а). При понижении температуры расстояние Na-Co увеличивается. Это связано со снижением полярности растворителя при охлаждении. Удаление катиона Na^+ можно описать как частичное образование сольватно-разделенной ионной пары (см. рисунок 145б) В растворе ацетонитрила наблюдается меньшее расстояние Na-Co, что соответствует наличию тесной ионной пары (см. рисунок 145в) наряду с сольватно-обобществленной и сольватно-разделенной.

Химические сдвиги анионной части комплекса 50 практически идентичны значениям, полученным для комплексов с точечными противоионами Na^+ и Li^+ . Это позволяет сделать вывод о структурной идентичности анионной части комплекса вне зависимости от природы противоиона. Псевдоконтактная (дипольная) составляющая парамагнитного сдвига описывается уравнением (132). Контактная составляющая химического сдвига была рассчитана квантовохимически на уровне теории DFT/PBE0/def2-TZVP/ZORA/D3; сольватационные эффекты были учтены неявно в модели CPCM.

Химические сдвиги протонов анионной части комплекса хорошо соответствуют смоделированным значениям, что свидетельствует о неизменности структуры этой части комплекса в растворе по сравнению с кристаллической

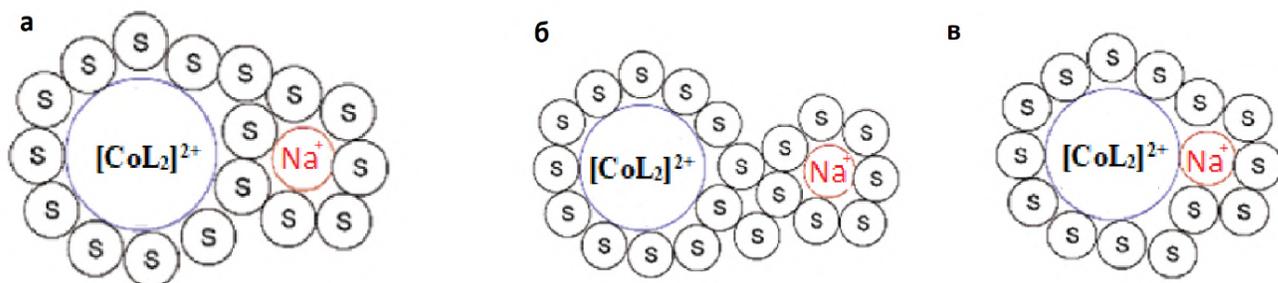


Рисунок 145 – Схематичное изображение ионных форм комплекса 48, существующих в растворах метанола и ацетонитрила: а – сольватно-обобществленная ионная пара; б – сольватно-разделенная ионная пара; в – тесная ионная пара

структурой (см. рисунок 146).

С другой стороны, химические сдвиги протонов противоиона несколько меньше смоделированных, что говорит об ином пространственном расположении противоиона относительно анионной части (см. рисунок 147). Для корректного описания наблюдаемых значений разработана модель разделения противоионов в растворе на некоторое расстояние R . Поскольку экстремум электростатического потенциала анионной части комплекса останется неизменным при удалении противоиона в растворе, в данной модели происходит трансляция противоиона в направлении вектора «ион кобальта - противоион». Исходя из геометрических соображений, новые полярные координаты после проведения трансляции будут

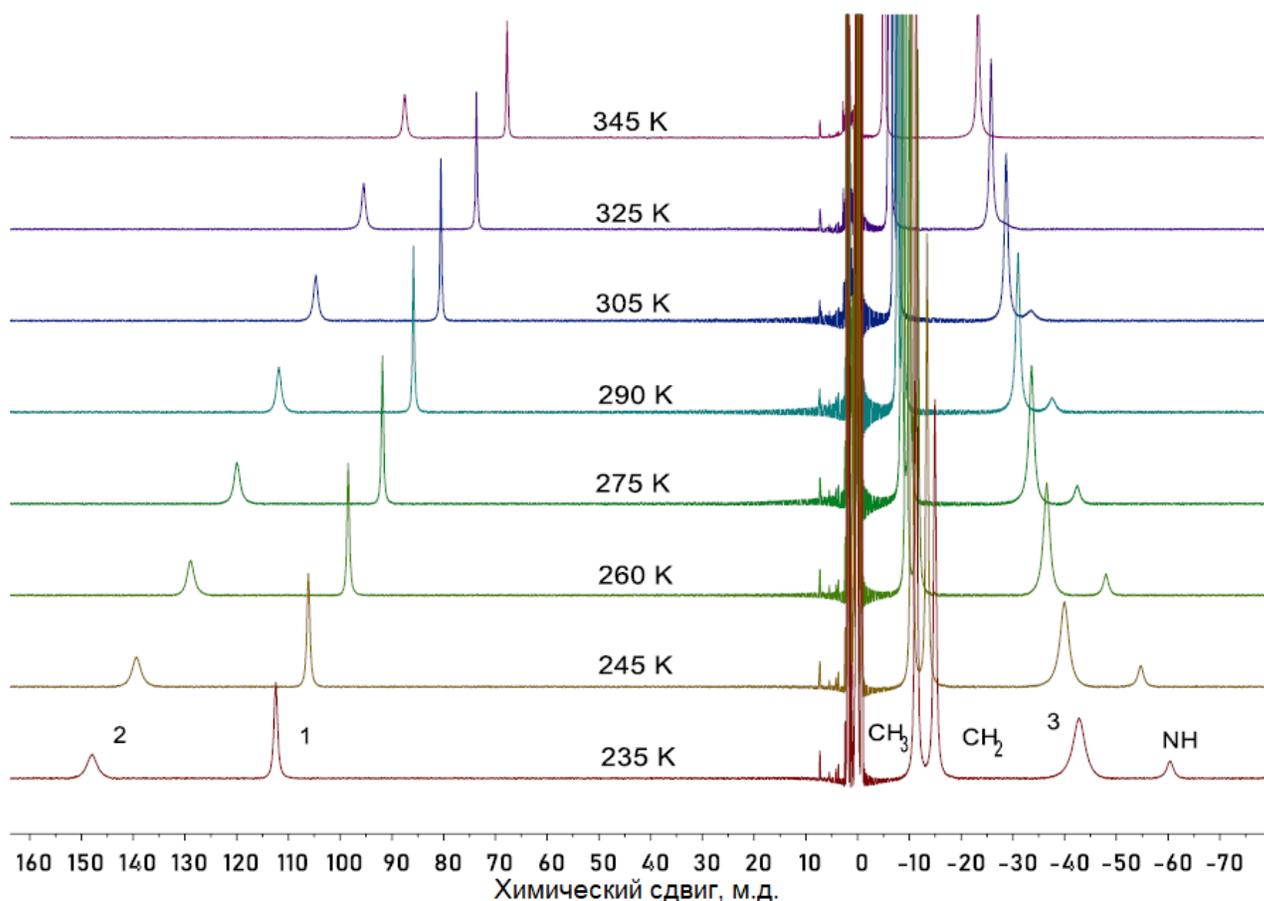


Рисунок 146 – Спектры ^1H ЯМР, зарегистрированные в диапазоне температур 235-345 К раствора комплекса 50 в ацетонитриле- d_3 . Сигналы соотнесены протонам комплекса; нумерация указана на рисунке 140

выражаться следующими формулами:

$$r' = \sqrt{R^2 + 2rR \sin \theta + r^2}, \quad (135)$$

$$\cos(\theta') = \frac{r \sin \theta}{r'}. \quad (136)$$

Варьируя расстояние R , можно добиться хорошего соответствия экспериментальных и смоделированных сдвигов протонов противоиона (см. рисунок 147). При комнатной температуре это расстояние составляет 1.30 \AA . Это означает, что усредненное пространственное расположение противоиона HNet_3^+ относительно анионной части комплекса сдвинуто на 1.30 \AA относительно структуры в кристалле. Учитывая приблизительный размер

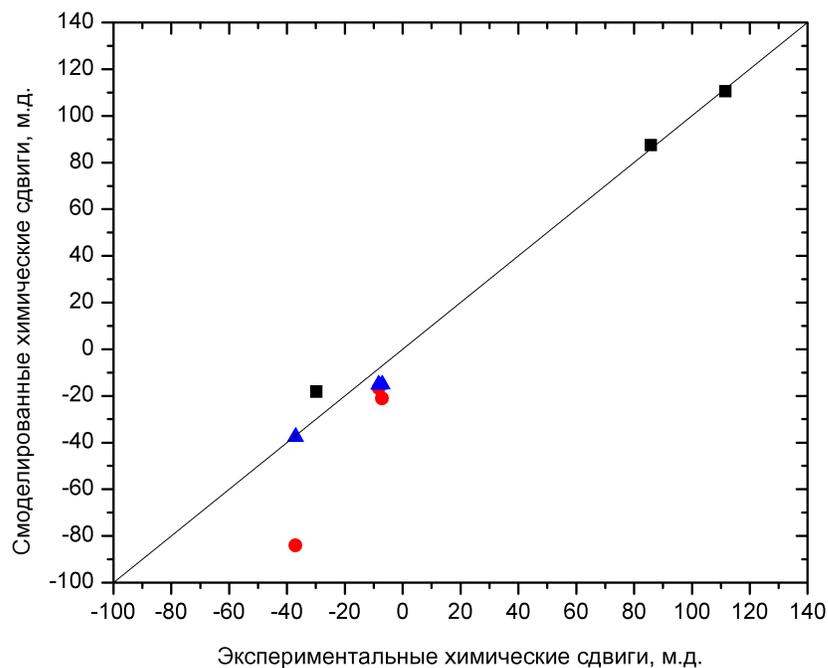


Рисунок 147 – Экспериментальные и смоделированные, исходя из кристаллической структуры, химические сдвиги при комнатной температуре (293 К) протонов комплекса 50: квадраты – протоны анионной части; круги – протоны противоиона; треугольники – данные модели разделения противоионов в растворе на некоторое расстояние R , при данной температуре оптимальное значение – $R = 1.3 \text{ \AA}$

молекулы ацетонитрила, который использовался в качестве растворителя ($\approx 4 \text{ \AA}$) можно заключить, что большую часть времени комплекс проводит в состоянии тесной ионной пары (см. рисунок 148а) и лишь часть времени проводит в состоянии сольватно-обобществленной ионной пары (см. рисунок 148б). Кроме того, можно заключить, что ориентация противоиона такая же, как и в кристаллическом состоянии, то есть наиболее близкий к анионной части протон – это NH.

При изменении температуры полярность растворителя меняется, что теоретически может влиять на заселенность ионных форм. Так, для ацетонитрила полярность уменьшается при понижении температуры, что должно способствовать уменьшению среднего расстояния между противоионами, то есть увеличению доли тесной ионной пары. Действительно, такой эффект наблюдается, хотя его можно оценить как незначительный. Моделирование данных в диапазоне температур 235-345 К позволило определить усредненное удаление противоиона в растворе относительно кристаллической структуры. В данном диапазоне температур наблюдается плавное удаление противоиона от 1.09 \AA до 1.48 \AA при увеличении температуры от 235 К до 345 К (см. рисунок

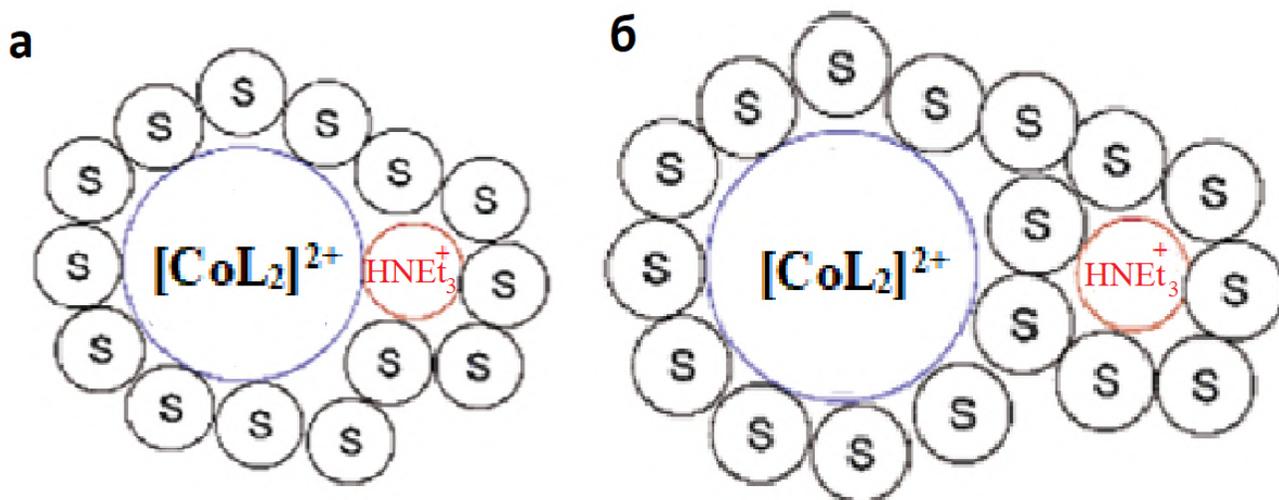


Рисунок 148 – Схематичное изображение ионных форм комплекса 50, существующих в растворе ацетонитрила: а – тесная ионная пара; б – сольватно-обобществленная ионная пара

149).

5.2.3 Межмолекулярные взаимодействия

Благодаря явной связи между значением дипольного сдвига и взаимным расположением частиц ПЯМР также может являться эффективным инструментом исследования межмолекулярных взаимодействий. В настоящей работе исследован ряд новых химических систем.

5.2.3.1 Комплекс 37

Исследование магнитных свойств комплекса 37 описано в главе 4. В данном разделе сфокусируемся на структурных задачах, относящихся к этому объекту исследования [318]. Положительные значения парамагнитных сдвигов протонов N,N-диметилформамида (ДМФА) (см. рисунок 90) свидетельствуют о том, что молекулы ДМФА в d_3 -ацетонитрильном растворе комплекса 37 расположены вблизи легкой оси намагниченности, которая совпадает с молекулярной псевдоосью C_3 , проходящей через инкапсулированный ион кобальта(II) и атом бора, что согласуется с приведенными выше данными РСА.

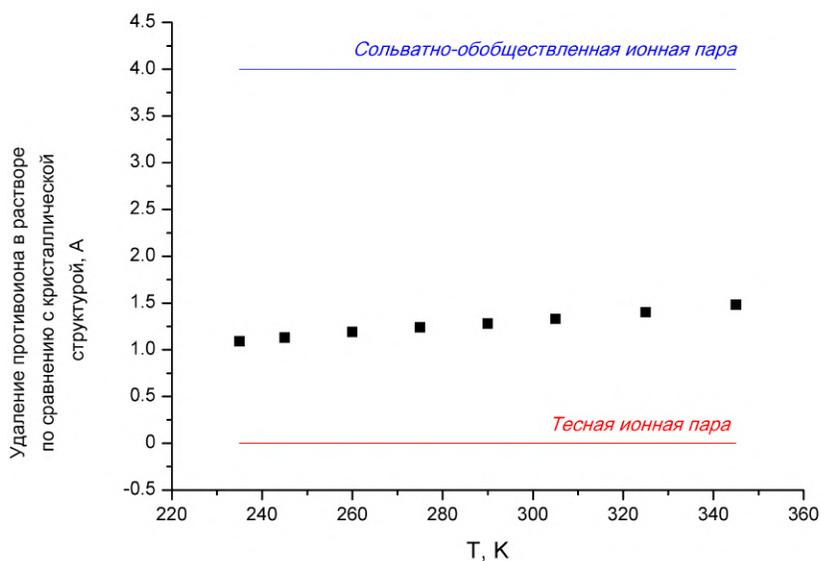


Рисунок 149 – Удаление протонов в растворе относительно кристаллической структуры в диапазоне температур 235 - 345 К

Чтобы оценить прочность водородных связей с молекулами ДМФА, рассмотрим их возможный обмен с некоторыми другими акцепторами Н-связей методом парамагнитного титрования ЯМР ^1H . Титрование d_3 -ацетонитрильного раствора комплекса 37 $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})\text{Cl}$ в качестве источника анионов Cl^- , который, как известно, является сильным акцептором Н-связи, постепенно смещает сигналы протонов водородной связи к их диамагнитным значениям, что позволяет предположить успешный обмен этих молекул ионами хлорида (см. рисунок 150). Подобное поведение наблюдалось и с другими сильными акцепторами Н-связи, такими как $\text{N}_2\text{N}'$ -ди- и тетраметилмочевины (Me_2Urea и Me_4Urea ; см. рисунки 151 и 152).

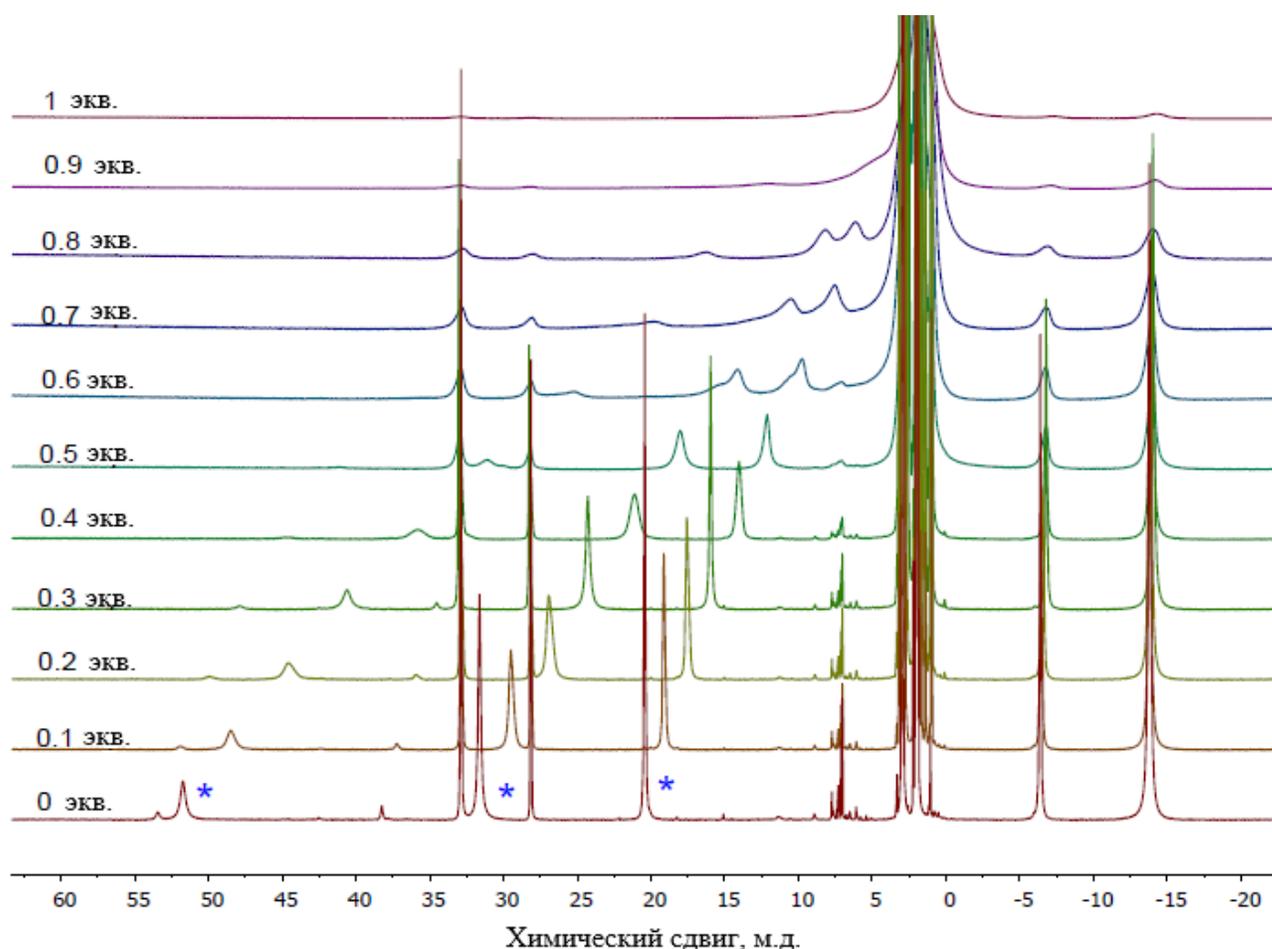


Рисунок 150 – Титрование ЯМР ^1H комплекса 37 $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})\text{Cl}$ в растворе d_3 -ацетонитрила [318]. Сигналы протонов молекул ДМФА отмечены звездочками

В случае хлорид-аниона его добавление даже в небольших количествах (около 1.6 экв.) приводило к образованию осадка, нерастворимого в d_3 -ацетонитриле в данных условиях эксперимента. Напротив, использование Me_2Urea и Me_4Urea позволило провести эксперимент по титрованию с использованием до 6 экв. этих акцепторов Н-связи. Полученные результаты (см. рисунок 153) показывают более постепенное замещение ДМФА обеими мочевинами, которое в случае Me_4Urea является неполным.

Добавление более слабых акцепторов Н-связи (таких как ацетон,

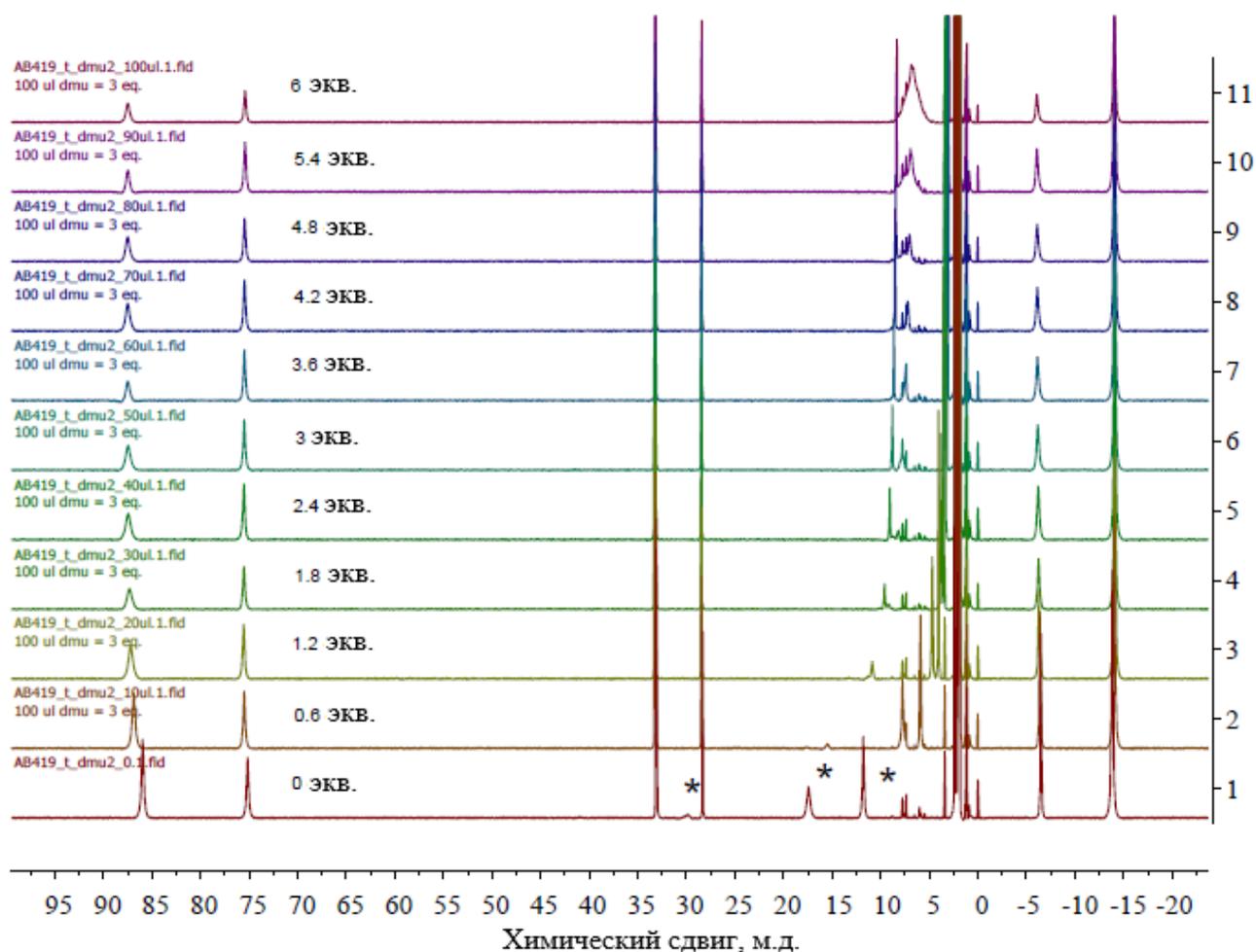


Рисунок 151 – Титрование ЯМР ^1H комплекса 37 в растворе d_3 -ацетонитрила с добавлением Me_2Urea [318]. Сигналы протонов молекул ДМФА отмечены звездочками

гексафторацетон и нитрометан) к d_3 -ацетонитриловому раствору соединения 37 не повлияло на сигналы протонов ДМФА, что позволяет предположить, что они все еще связаны с комплексом.

5.2.3.2 Исследование механизма реакции Анри с участием асимметрических катализаторов на основе комплексов меди(II)

Благодаря зависимости сигналов в спектрах ПЯМР этот метод является одним из наиболее эффективных для исследования механизмов гомогенных каталитических реакций в растворе [331–334]. В диссертации исследован

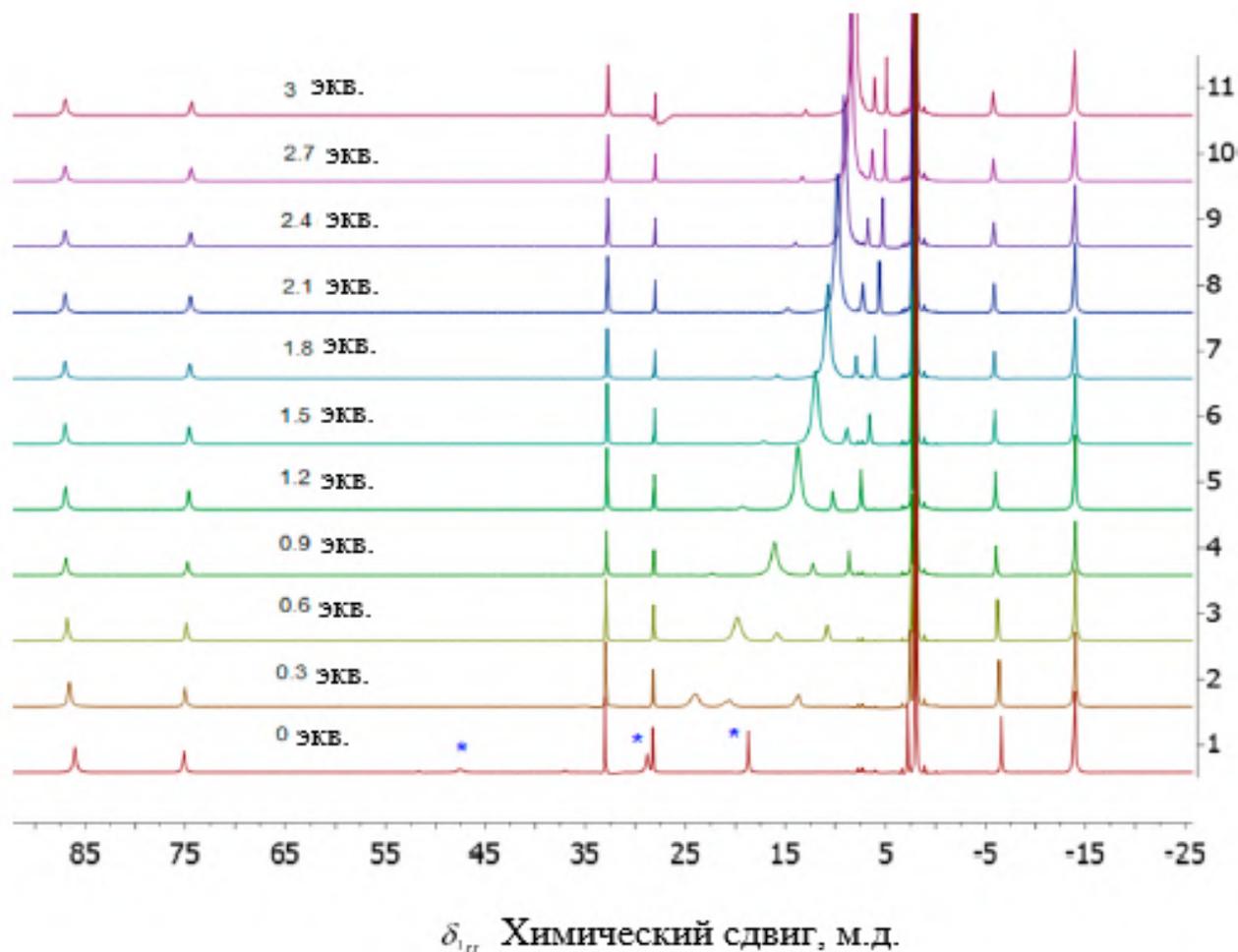


Рисунок 152 – Титрование ЯМР ^1H комплекса 37 в растворе d_3 -ацетонитрила с добавлением Me_4Urea [318]. Сигналы протонов молекул ДМФА отмечены звездочками

механизм реакции Анри с участием двух различных катализаторов на основе комплексов меди(II) [335].

Общепринятый механизм реакции Анри включает в себя стадию активации карбонильной группы путем образования супрамолекулярной структуры с металлоцентром кислоты Льюиса [336, 337]. Здесь же при помощи ПЯМР доказан механизм реакции Анри, в котором существенную роль играют молекулы воды, координируясь напрямую к металлоцентру (см. рисунок 154). Строение советующих химических веществ, участвующих в реакции Анри, показано на рисунке 155. Были зарегистрированы ^1H спектры ЯМР смесей, содержащих

Количество свободных молекул ДМФА (эквивалент)

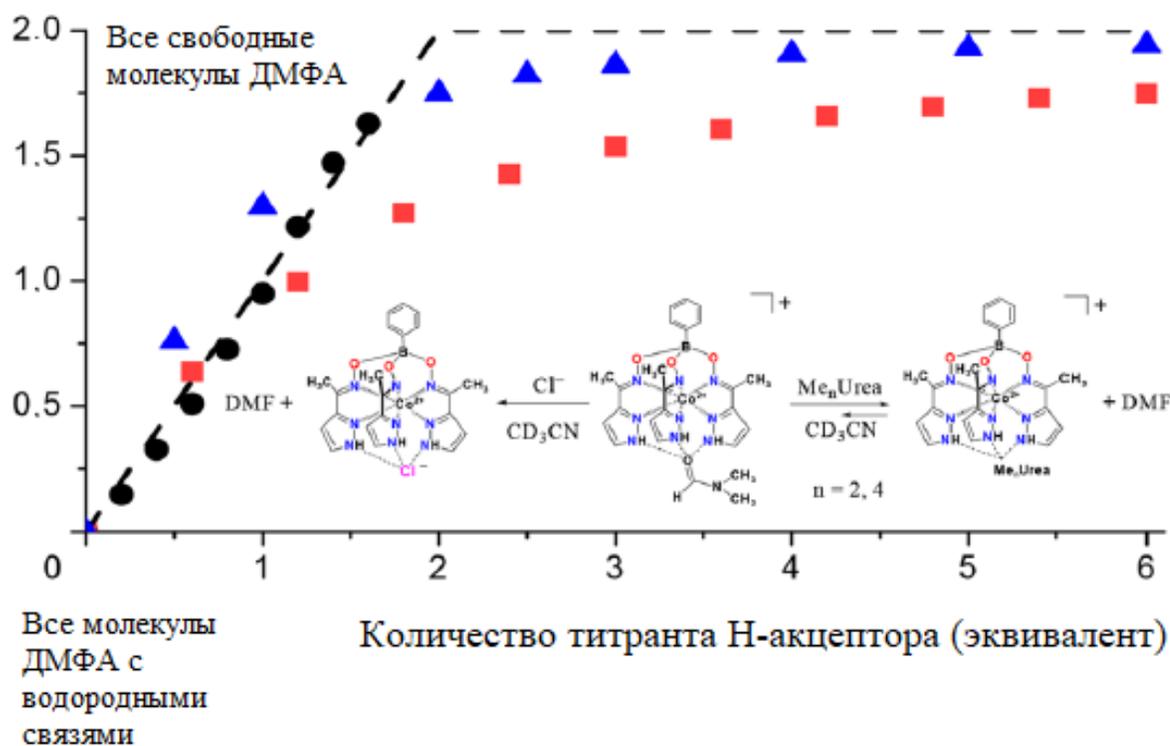


Рисунок 153 – Титрование ЯМР ^1H комплекса 37 с добавлением Me_4Urea (красные квадраты), Me_2Urea (синие треугольники) и $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})\text{Cl}$ в растворе d_3 -ацетонитрила [318]. Пунктирная линия представляет собой модельный расчет, соответствующий полному замещению молекул ДМФА с водородными связями титрантом-акцептором водородных связей

катализатор (S)-51 в различных концентрациях и одно из трех веществ, участвующих в реакции: нитрометан, 51a и 51б (см. рисунки 156-158).

Доказательство гораздо большей способности молекулы воды координироваться с ионом меди (S)-51 по сравнению как с 51a, так и с MeNO_2 можно найти, анализируя уширение резонансных линий исходных субстратов, воды и продукта 51б в присутствии медного(II) катализатора (S)-51. Координация диамагнитного соединения с парамагнитным центром приводит к уменьшению времен релаксации T_1 и T_2 первого. В случае систем с полным

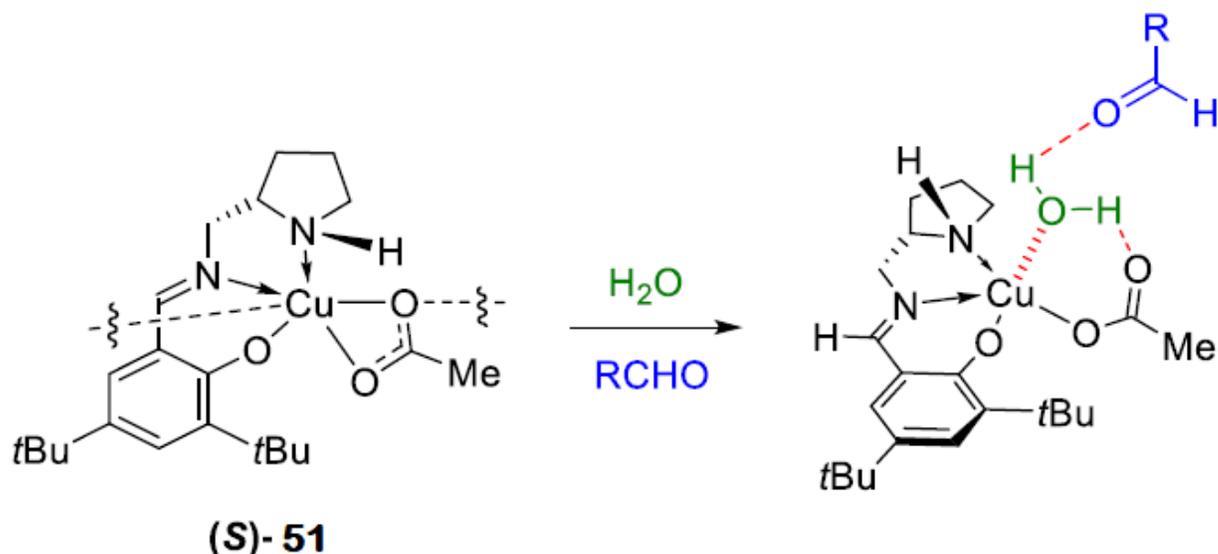


Рисунок 154 – Упрощенное гипотетическое формирование кислотного катализатора Бренстеда с участием кислоты Льюиса из исходной полимерной структуры (S)-51 и воды в CD_2Cl_2 [335]

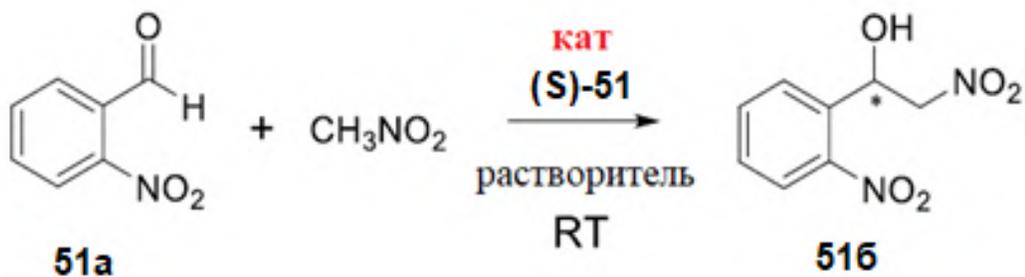


Рисунок 155 – Реакция Анри, катализируемая комплексом (S)-51 [335]

спиновым числом электронов $S = \frac{1}{2}$ [комплексы меди(II)] применима теория Соломона-Блумбергена-Моргана [48–50]. Другими словами, уширения линий протонных резонансов субстратов в присутствии комплексов меди(II) должны указывать на степень и даже геометрию сшивки субстрат/медь.

Уширение резонансных линий протонов альдегида 51a, нитрометана и нитроспирта 51б, вызванное (S)-51, продемонстрировано на рисунках 156-158. Уширение резонансных линий 51a с добавлением до 0.6 экв. комплекса меди(II) (S)-51, как и ожидалось, было очень незначительным (см. рисунок 156). Аналогичное уширение сигнала примеси CH_2Cl_2 при 5.3 м.д. указывает на отсутствие специфических взаимодействий 51a с ионом меди. С другой

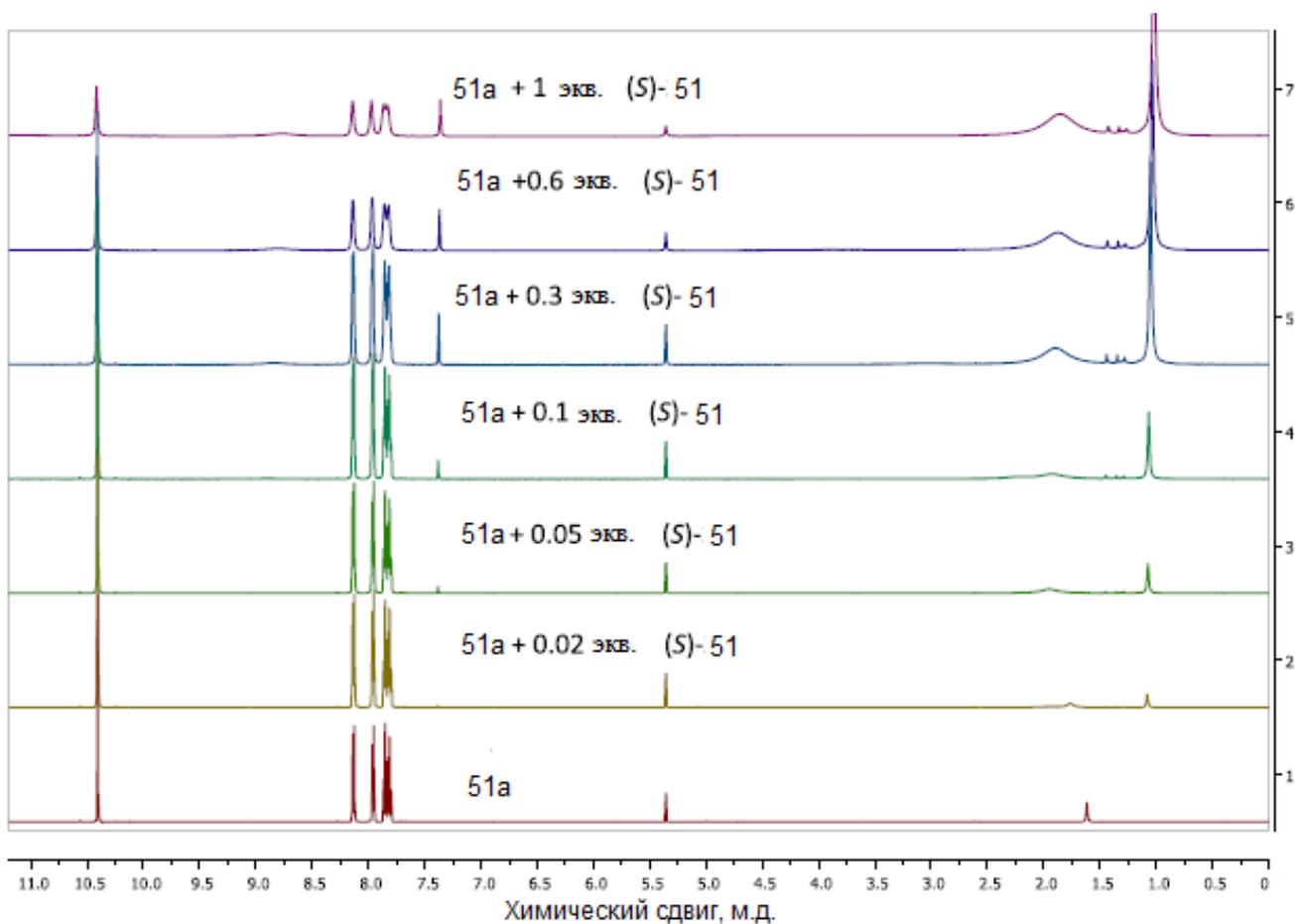


Рисунок 156 – Изменение спектра ЯМР ^1H исходного альдегида 51a при добавлении различных количеств (S)-51 [335]. Концентрация 51a в CD_2Cl_2 составила 0.2 М

стороны, сигнал примеси воды при 1.65 м.д. был сильно уширен уже при 0.02 экв. комплекса (S)-51. Эффекты того же типа наблюдались в случае раствора 2-нафталальдегида в CD_2Cl_2 , содержащего некоторое количество воды.

Добавление (S)-51 приводило к селективному уширению сигналов воды в растворе, тогда как резонансы протонов альдегида не изменялись до тех пор, пока концентрация (S)-51 не достигала 0.06 М (диапазон соотношений альдегид/медь варьировался от 100:1 до 3:1). Никаких видимых изменений в спектрах ЯМР ^{13}C 2-нафталальдегида при тех же соотношениях альдегид/ион меди не наблюдалось. Характер поведения нитрометана был аналогичен поведению 51a, с очень небольшим уширением его сигналов до 0.6 экв добавленного комплекса (S)-51 (см.

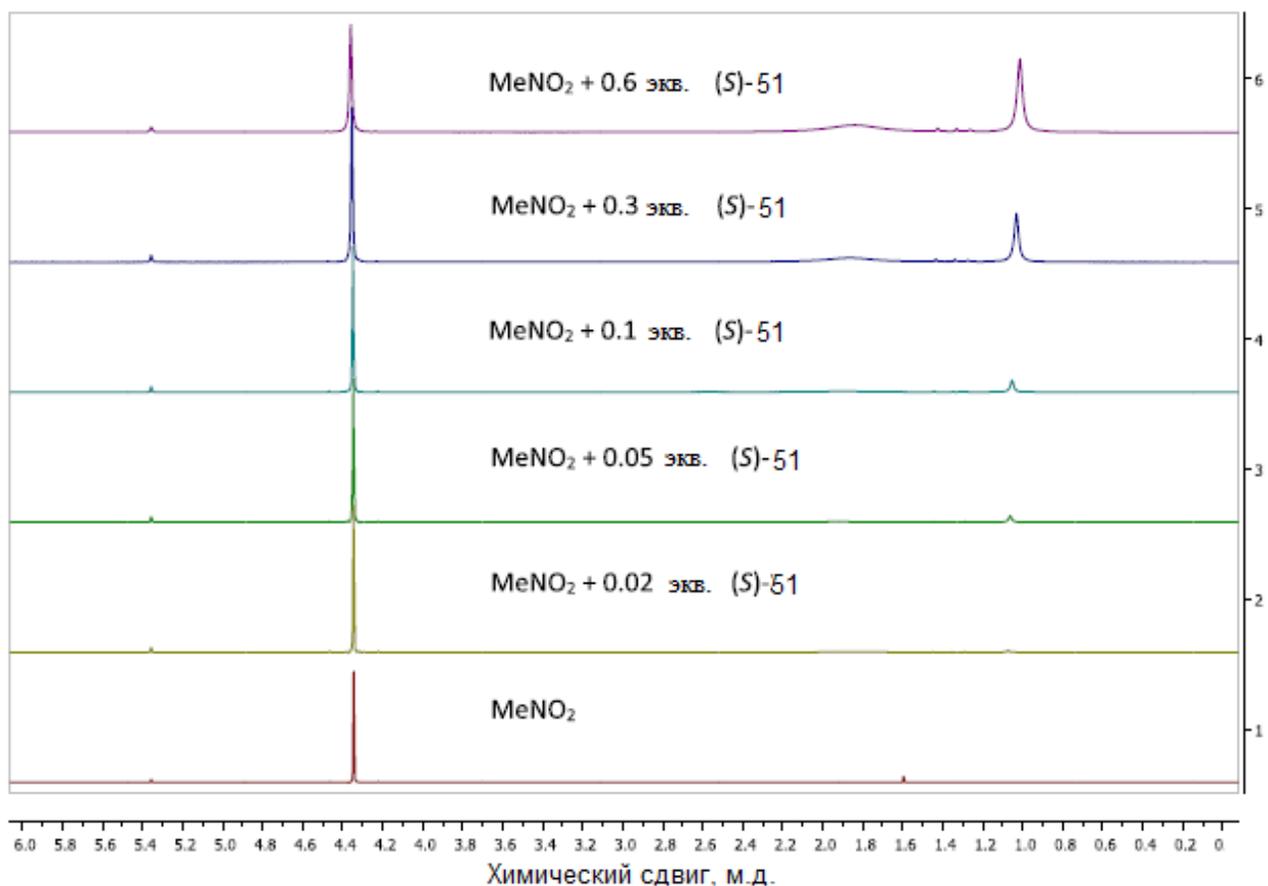


Рисунок 157 – Изменение спектра ЯМР 1H исходного нитрометана при добавлении различных количеств (S)-51 [335]. Концентрация нитрометана в CD_2Cl_2 составила 0.2 М

рисунок 157). Сигналы протонов воды сильно уширились даже при добавлении 0.02 экв. комплекса меди. Таким образом, оба субстрата не смогли конкурировать с водой за координацию с медным кислотным центром Льюиса (S)-51. Кроме того, исследование масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением (ESI-MS) не обнаружило каких-либо комплексов (S)-51 с MeNO_2 , либо с 51a. Однако для продукта 51b ситуация была иной (см. рисунок 158).

Резонансы продукта 51b стали уширенными уже при добавлении 0.02 экв. комплекса меди(II) (S)-51, тогда как сигнал дихлорметана остался невозмущенным (см. рисунок 158). Как и ожидалось, в первую очередь уширились сигналы α - и β -протонов и OH-групп. Очевидно, что 51b является гораздо более сильным комплексообразователем по отношению к (S)-51 по

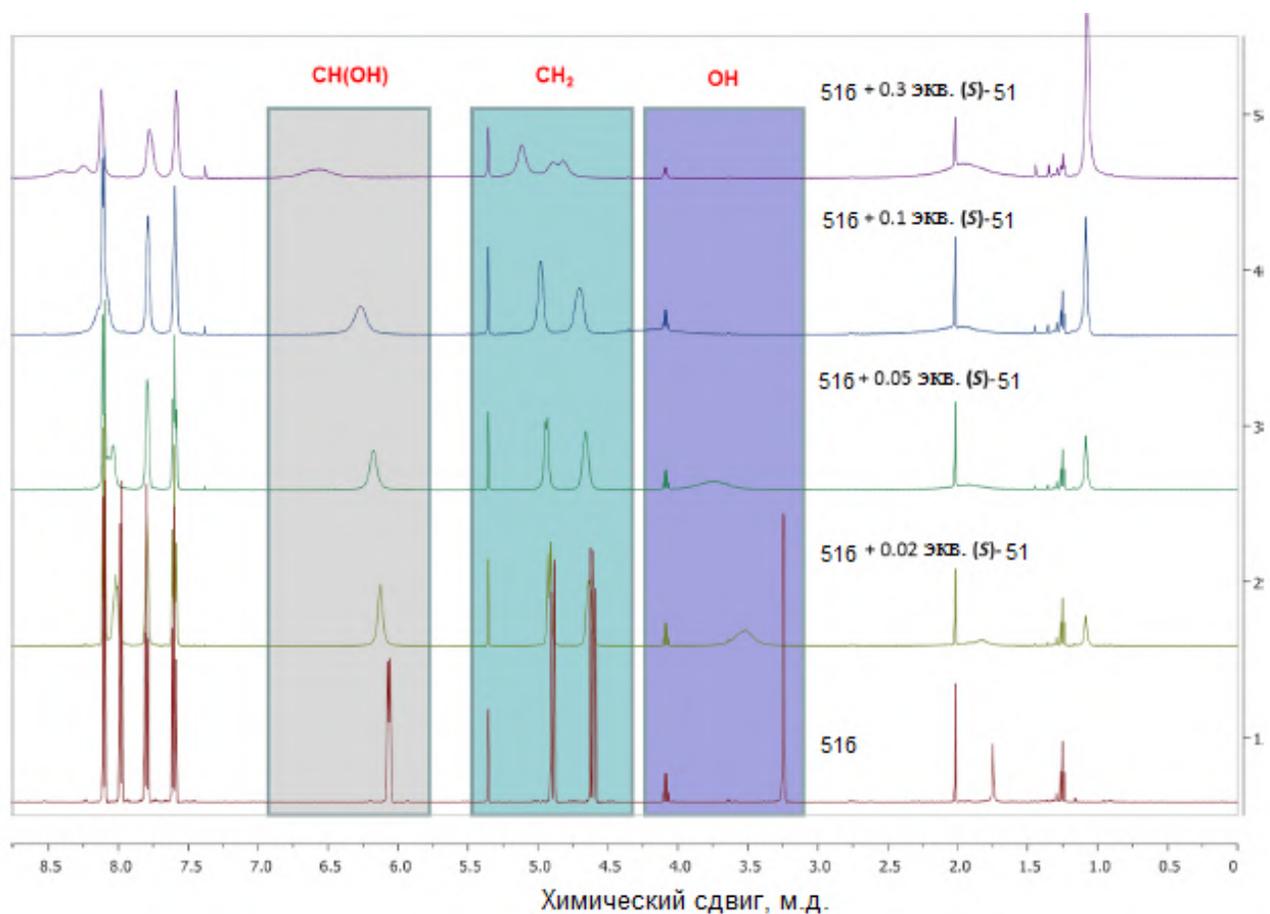


Рисунок 158 – Изменение спектра ЯМР ^1H нитроспирта 51b при добавлении различных количеств (S)-51 [335]. Концентрация 51b в CD_2Cl_2 составила 0.2 М

сравнению с исходными субстратами и молекулами воды, присутствующими в растворителе. Межмолекулярные расстояния между ядрами иона меди(II) (S)-51 и 51б можно оценить по эффекту усиления парамагнитной релаксации [47, 49, 50]. Межъядерные расстояния протон-медь представлены в таблице 15. Ближайшими ядрами к иону меди являются H⁵ и H⁶, которые достоверно показывают, что 51б преимущественно связывается с ионом меди комплекса (S)-51 по ОН-группе в растворе CD₂Cl₂. Конечно, можно учитывать и другие типы взаимодействий, дополнительно стабилизирующие комплексообразование, в том числе образование водородной связи NH с группой NO₂ продукта 51б. Разумеется, 51б должен служить конкурирующим ингибитором реакции Анри и его образование на последних стадиях замедляет реакцию.

Также полученные результаты говорят о том, что обычно предполагаемое образование интермедиата гораздо более основного алкоголята нитроспирта в соответствии с общепринятой концепцией полностью блокирует каталитический центр иона меди, и восстановление катализатора может стать лимитирующей стадией процесса, чего не наблюдается выше. Следовательно, общепринятый механизм реакции Генри не работает, по крайней мере, в нашем случае.

Таким образом, продемонстрировано, что хиральные комплексы меди(II) NNO-типа эффективно катализируют классическую реакцию конденсации о-нитробензальдегида с нитрометаном только в присутствии воды. Кроме того,

Таблица 15 – Расстояния (Å) между протонами 51б и ионом меди комплекса (S)-51 [335]

N ₂ /N ₁	H ¹	H ²	H ³	H ⁴	H ⁵	H ⁶	H ⁷	H ⁸
0.02	6.47	6.33	4.70	4.26	3.79	2.93	4.67	4.02
0.05	6.55	6.10	*	4.18	4.09	3.08	4.97	4.60
0.10	6.44	6.16	*	*	4.23	3.18	5.00	4.36
0.30	6.46	6.32	*	5.05	4.23	*	5.31	5.24

Примечание: N₂/N₁ – соотношение концентраций комплекса (S)-51 и продукта 51б

* Определение скорости релаксации затруднено из-за перекрывания сигналов

ион меди(II) не участвует в прямой активации карбонильной группы альдегида кислотой Льюиса вопреки общепринятому мнению о катализе реакции Генри комплексом меди. Вместо этого кислотный центр Льюиса координируется с молекулами воды, что делает их высокоэффективными кислотными компонентами Бренстеда в катализаторах. Кроме того, координированная вода образует водородные связи с молекулой нитрометана, значительно повышая ее СН-кислотность. Для эффективной каталитической работы системы необходимы четыре исходных комплекса. Смысл результатов в том, что эффективность ранее исследованных хиральных медь(II)-катализаторов была недооценена, поскольку не учитывалось и не оценивалось содержание воды (или спиртов) в реакции. Эта работа откроет путь к исследованию механизма реакции Генри и созданию новых каталитических систем на основе комплексов меди.

6 Экспериментальная часть

6.1 Регистрация спектров ЯМР

6.1.1 Подготовка проб

Использовались максимально высокие концентрации проб, так как это приводит к более быстрой релаксации электронов и обеспечивает лучшее соотношение сигнал/шум. Использовались коммерчески доступные дейтерированные растворители с высокими температурами кипения и низкими температурами плавления.

6.1.2 Температура и магнитное поле

Спектры ЯМР регистрировались на спектрометрах Bruker Avance с ларморовыми частотами по протонам 300, 400 и 600 МГц. Влиянием величины внешнего магнитного поля на значения химических сдвигов пренебрегалось. Температура образца контролировалась при помощи температурной приставки, откалиброванной по коммерчески доступным стандартам.

6.1.3 Подготовка к измерению

При высоких концентрациях парамагнитная восприимчивость образца существенно меняет магнитное поле. Поэтому поиск сигнала дейтерированного растворителя (лок) может быть затруднен, а значения шимов по умолчанию также могут быть неактуальны. В случае затруднений поиск лока выполнялся вручную с применением большей развертки поля и со значительным изменением значения шимов.

6.1.4 Параметры сбора данных

Использование 90° импульса в случае парамагнитных соединений не всегда оптимально, так как импульс должен быть достаточно коротким, чтобы возбудить весь требуемый частотный диапазон. Поэтому при регистрации данных использовались 30° или 60° импульсы при максимально допустимом уровне

мощности для достижения наиболее равномерного возбуждения, не ухудшающие соотношение сигнал/шум. Время сбора данных и релаксационная задержка составляют 0.1 с. Сводка параметров сбора и обработки представлена в таблице 16.

6.2 Определение магнитной восприимчивости раствора по методу Эванса

Для регистрации экспериментальных данных по методу Эванса использовались коммерчески доступные коаксиальные вставки в стандартную ампулу ЯМР. Во вставку помещалась смесь дейтерированного растворителя и одной капли ТМС, который использовался как вещество сравнения. В ампулу помещался раствор исследуемого вещества с известной концентрацией с добавлением 1 капли ТМС. Диапазон и параметры регистрируемых спектров ЯМР являлись стандартными для рутинных спектров ^1H с центром спектра при 0 м.д.

Таблица 16 – Рекомендуемые параметры сбора и обработки парамагнитных спектров ЯМР

Параметры	1D ^1H ЯМР
Развертка, м.д.	150-2000
Время сбора данных, с	0.1
Задержка релаксации, с	0.1
Длительность импульса, мкс	<5
Угол импульса, °	30-60
Импульсная программа*	zg
Количество сканирований	256-2048
Коэффициент расширения линии**, Гц	3-100

Примечание: *Обозначение Bruker

**Для использования с показательным умножением

Магнитная восприимчивость рассчитывалась по формуле

$$\chi_M = \frac{\Delta\delta M}{\nu_0 S_f m} - \chi_M^{\text{диа}}, \quad (137)$$

где χ_M – молярная магнитная восприимчивость раствора, см³/моль, $\Delta\delta$ – разница в химических сдвигах сигналов протонов ТМС в растворах с парамагнитным соединением и без него, Гц, ν_0 – частота спектрометра, Гц, S_f – коэффициент, зависящий от конструкции магнита, m – концентрация парамагнитного вещества в растворе, г/мл, $\chi_M^{\text{диа}}$ – молярная диамагнитная восприимчивость соединения, см³/моль.

Молярная диамагнитная восприимчивость соединения вычисляется по формуле

$$\chi_M^{\text{диа}} = \sum_i \chi_{D_i} + \sum_j \lambda_j, \quad (138)$$

где χ_{D_i} – диамагнитная восприимчивость каждого атома в молекуле, см³/моль, λ_j — диамагнитная восприимчивость каждой связи в молекуле, см³/моль. Эти значения брались из [6].

6.3 Регистрация спектров ЭПР

Комплекс 33. Спектры ЭПР порошков в X- и Q-диапазонах регистрировались на спектрометре ЭПР Bruker Eleksys E580 X/Qband, оснащённом резонатором ER 4118X-MD5W (X-диапазон) и стандартным резонатором ER 5106 QT (Q-диапазон) и криогенной системой Oxford Instruments. Спектры ЭПР в X-диапазоне регистрировались с использованием следующих параметров: частота микроволнового излучения 9.747 ГГц, мощность микроволнового излучения 0.2 мВт, частота модуляции 100 кГц, амплитуда модуляции 1 Гс, время преобразования и постоянная времени 40.96 мс, разрешение 4096 точек. Спектры ЭПР в Q-диапазоне регистрировались при следующих параметрах: частота микроволнового излучения 33.256 ГГц, мощность микроволнового излучения 0.02 мВт, частота модуляции 100 кГц,

амплитуда модуляции 4 Гс, время преобразования и постоянная времени 40.96 мс, разрешение 4096 точек.

Комплексы 45, 47. Спектры ЭПР X-диапазона измерялись в режиме непрерывной волны на спектрометре Bruker E500 ELEXSYS с двухмодовым резонатором Bruker ER4116DM, где использовался перпендикулярный режим, и криостатом с потоком гелия Oxford Instruments ER4116DM. Магнитное поле калибровалось с помощью датчика поля ЯМР Bruker ER035M.

6.4 Регистрация спектров ТГц-ЭПР

Комплексы 33, 38, 39, 44. Эксперименты по ТГц-ЭПР проводились на ТГц-лучевой линии синхротрона BESSY II. Эксперимент описан в работах [309, 338, 339]. В качестве источника света в ИК-Фурье спектрометре IFS 125 Bruker Optics использовалась дуговая ртутная лампа. Широкополосный сплиттер лучей 6 мкм, скорость вращения зеркала 40 кГц. Разрешение составляло 1 см^{-1} , и для каждого поля и температуры усреднялось не менее 768 сканов. После прохождения через образец в геометрии Фойгта интенсивность излучения регистрировалась с помощью охлаждаемого He Si болометра Infrared Laboratories. Для моделирования ТГц-ЭПР использовалась программа EasySpin. [340–342]

Чтобы отразить экспериментально наблюдаемую полевую зависимость, необходимо предположить наличие эффекта упорядочения под действием магнитного поля. Используя $P(\theta) = \exp\left(-\frac{\lambda B_0 (3 \cos^2 \theta - 1)}{2}\right)$, при угле θ между осью молекулы z и осью внешнего поля и $\lambda = -0.4 \text{ Тл}^{-1}$ можно получить лучшее соответствие с экспериментальными результатами, чем в случае предположения об идеальном порошке.

Спектр деления магнитного поля для B_0 получен делением спектра, измеренного при $B_0 + 1 \text{ Тл}$, на спектр, измеренный при B_0 . Спектры перемасштабированы и смещены для B_0 . Спектры относительной абсорбции. В качестве эталона использован спектр образца, измеренный при температуре 32 К.

6.5 Регистрация данных магнитометрии

Комплексы 5-7. Магнитная восприимчивость комплексов железа(II) измерялась в диапазоне температур 3–300 К на приборе Quantum Design PPMS-9 (Quantum Design Inc., San Diego, CA, USA) при постоянном магнитном поле 1 кЭ. Тонкоизмельченные микрокристаллические порошки были иммобилизованы в матрице минерального масла внутри полиэтиленовой капсулы. Данные корректировались с учетом держателя образца, минерального масла и диамагнитного вклада; последний — с помощью констант Паскаля [6]. Сглаживание проводилось по методу Савицкого-Голая с пятью точками окна и порядком полинома два.

Комплекс 33. Магнитные измерения проводились на приборе Quantum Design MPMS3. Данные корректировались с учетом держателя образца, а диамагнитная восприимчивость оценивалась с помощью констант Паскаля [6]. Магнитная восприимчивость измерялась в приложенном магнитном поле 1 Тл.

Комплексы 37, 39, 40-42, 43. Магнитные измерения проводились на приборе Quantum Design PPMS-9; использовались осциллирующие поля переменного тока напряженностью 5, 3 и 1 Э с частотами в диапазонах 10-100, 100-1000 и 1000-10000 Гц соответственно. Тонкоизмельченные микрокристаллические порошки были иммобилизованы в матрице минерального масла внутри полиэтиленовой капсулы. Магнитные данные корректировались с учетом держателя образца, минерального масла и диамагнитного вклада последнего с помощью констант Паскаля [6]. Для магнитометрии переменного тока использовались осциллирующие поля переменного тока напряженностью 1 Э с частотами в диапазоне от 10 до 10000 Гц.

Комплексы 45, 47. Магнитные измерения проводились с помощью коммерческого магнитометра, оснащенного датчиком SQUID, и опции ACMS коммерческой системы измерения физических свойств PPMS. Оба прибора находятся в отделе физических измерений Службы общего содействия исследованиям, Университет Сарагосы. Данные были скорректированы с

учетом вклада держателя образца в капсуле, определенного эмпирическим путем. Диамагнитный вклад образца в восприимчивость корректировался с помощью таблиц постоянных Паскаля. Данные постоянного тока собирались при переменной температуре от 2 до 300 К с приложенным полем 1000 Э, а также температуре 2 К и переменных полях до 5 Тл. Изотермические данные переменного тока собирались с полем 4 Э, осциллирующим на различных частотах в диапазоне от 100 до 10.000 Гц. Измерения проводились при температуре 2 К и различных приложенных полях в диапазоне 0-7500 Э, а затем при 1000 Э и различных температурах до 8 К.

6.6 Квантовохимические расчеты

Расчеты проводились в программном комплексе ORCA версий 4.0.0-5.0.1 [343]. Ниже в таблице 17 указаны параметры оптимизации геометрии и расчета распределения спиновой плотности для каждого комплекса. Использовались следующие функционалы: PBE0 [344], PBE [345], B3LYP [346]; базисы: def2-TZVP [347]; модель учета растворителя CPCM, дисперсионная поправка Гримме DFT-D3 [348], регулярное релятивистское приближение нулевого порядка (ZORA) [349].

По результатам расчета распределения спиновой плотности значения контактного сдвига вычислялись по следующей формуле:

$$\delta_{\text{кон}} = \frac{S(S+1)\mu_B}{3kTg_N\mu_N} \cdot g_{\text{изо}} \cdot A_{\text{изо}}. \quad (139)$$

Таблица 17 – Параметры квантовохимических расчетов

№ комплекса	Оптимизация геометрии	Расчет распределения спиновой плотности
1	PBE0 def2-TZVP CPCM	PBE0 def2-TZVP CPCM
2	PBE0 def2-TZVP CPCM	PBE0 def2-TZVP CPCM
3	PBE0 def2-TZVP CPCM	PBE0 def2-TZVP CPCM
4	PBE0 def2-TZVP CPCM	PBE0 def2-TZVP CPCM
5	PBE0 def2-TZVP CPCM	PBE0 def2-TZVP CPCM
6	PBE0 def2-TZVP CPCM	PBE0 def2-TZVP CPCM
7	PBE0 def2-TZVP CPCM	PBE0 def2-TZVP CPCM
8	PBE0 def2-TZVP CPCM	PBE0 def2-TZVP CPCM
9	PBE0 def2-TZVP CPCM	PBE0 def2-TZVP CPCM
10	PBE0 def2-TZVP CPCM	PBE0 def2-TZVP CPCM
11	PBE0 def2-TZVP CPCM	PBE0 def2-TZVP CPCM
12	PBE0 def2-TZVP CPCM	PBE0 def2-TZVP CPCM
13	PBE def2-TZVP CPCM	PBE0 def2-TZVP CPCM
14	PBE def2-TZVP CPCM	PBE0 def2-TZVP CPCM
15	PBE def2-TZVP CPCM	PBE0 def2-TZVP CPCM
16	PBE def2-TZVP CPCM	PBE0 def2-TZVP CPCM
17	PBE def2-TZVP CPCM	PBE0 def2-TZVP CPCM
18	PBE def2-TZVP CPCM	PBE0 def2-TZVP CPCM
19	PBE def2-TZVP CPCM	PBE0 def2-TZVP CPCM
20	B3LYP def2-TZVP CPCM	B3LYP def2-TZVP CPCM
21	B3LYP def2-TZVP CPCM	B3LYP def2-TZVP CPCM
22	B3LYP def2-TZVP CPCM	B3LYP def2-TZVP CPCM
23	B3LYP def2-TZVP CPCM	B3LYP def2-TZVP CPCM
24	B3LYP def2-TZVP CPCM	B3LYP def2-TZVP CPCM
25	PBE def2-TZVP CPCM	PBE0 def2-TZVP CPCM
26	PBE def2-TZVP CPCM	PBE0 def2-TZVP CPCM
27	B3LYP def2-TZVP CPCM	B3LYP def2-TZVP CPCM
28	B3LYP def2-TZVP CPCM	B3LYP def2-TZVP CPCM
29	B3LYP def2-TZVP CPCM	B3LYP def2-TZVP CPCM
30	B3LYP def2-TZVP CPCM	B3LYP def2-TZVP CPCM
31	B3LYP def2-TZVP CPCM	B3LYP def2-TZVP CPCM
32	B3LYP def2-TZVP CPCM	B3LYP def2-TZVP CPCM
33	B3LYP def2-TZVP CPCM	B3LYP def2-TZVP CPCM

№ комплекса	Оптимизация геометрии	Расчет распределения спиновой плотности
34	PBE def2-TZVP CPCM	PBE0 def2-TZVP CPCM
35	PBE def2-TZVP CPCM	PBE0 def2-TZVP CPCM
36	PBE def2-TZVP CPCM	PBE0 def2-TZVP CPCM
37	PBE def2-TZVP CPCM	PBE0 def2-TZVP CPCM
38	-	-
39	PBE def2-TZVP CPCM	PBE0 def2-TZVP CPCM
40	-	-
41	-	-
42	-	-
43	PBE def2-TZVP CPCM	PBE0 def2-TZVP CPCM
44	PBE0 def2-TZVP CPCM	PBE0 def2-TZVP CPCM
45	PBE0 def2-TZVP CPCM	PBE0 def2-TZVP CPCM
46	-	-
47	PBE0 def2-TZVP CPCM	PBE0 def2-TZVP CPCM

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработан метод приведенных парамагнитных сдвигов, основанный на анализе температурной зависимости химических сдвигов ЯМР. Новый метод можно использовать независимо от традиционных подходов для решения ряда задач парамагнитной спектроскопии ЯМР комплексов $3d$ -переходных металлов: отнесения сигналов в спектрах; определения вкладов контактного и дипольного сдвигов; уточнение величин анизотропии тензора магнитной восприимчивости.

2. Установлено соответствие между величинами химических сдвигов в спектрах ЯМР и параметрами электронной структуры парамагнитных комплексов $3d$ -переходных металлов с учетом их геометрии и распределения спиновой плотности в них. Показано, что спиновое состояние комплексов железа(II), железа(III) и кобальта(II) можно определить с помощью парамагнитной спектроскопии ЯМР.

3. Впервые проведен анализ разработанных ранее подходов к моделированию экспериментальных данных методов ЯМР, ЭПР и магнитометрии на наличие избыточной параметризации. Установлено, что для достоверного определения параметров магнитных взаимодействий необходимо одновременное использование экспериментальных данных нескольких методов.

4. Разработан подход к моделированию величин химических сдвигов в спектрах ЯМР комплексов $3d$ -переходных металлов с учетом g -тензора электрона, параметров расщепления в нулевом поле и величины спин-орбитального взаимодействия. Этот подход дает возможность определять магнитные характеристики широкого круга комплексов кобальта(II).

5. Определено строение индивидуальных комплексов $3d$ -переходных металлов в растворе, а также их изменение в ходе каталитических реакций и при образовании межмолекулярных связей и ионных пар. Показано, что разработанный инструментарий парамагнитной спектроскопии ЯМР позволяет решать широкий круг структурных задач в растворе применительно к комплексам $3d$ -переходных металлов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Merzbacher E. Quantum mechanics. — New Jersey: John Wiley and Sons, 1998. — 672 p.
2. Dickinson W.C. The time average magnetic field at the nucleus in nuclear magnetic resonance experiments // *Physical Review*. — 1951. — V. 81, № 5. — P. 717–731.
3. Evans D. The determination of the paramagnetic susceptibility of substances in solution by nuclear magnetic resonance // *Journal of the Chemical Society*. — 1959. — V. 2. — P. 2003–2005.
4. Piccioli M., Turano P. Transient iron coordination sites in proteins: exploiting the dual nature of paramagnetic NMR // *Coordination Chemistry Reviews*. — 2015. — V. 284. — P. 313–328.
5. Piguet C. Paramagnetic susceptibility by NMR: the "solvent correction" removed for large paramagnetic molecules // *Journal of Chemical Education*. — 1997. — V. 74, № 7. — P. 815–816.
6. Bain G., Berry J. Diamagnetic corrections and Pascal's constants // *Journal of Chemical Education*. — 2008. — V. 85, № 4. — P. 532–536.
7. Ostfeld D., Cohen I. A cautionary note on the use of the Evans method for magnetic measurements // *Journal of Chemical Education*. — 1972. — V. 49, № 12. — P. 829–829.
8. Yatsunyk L., Walker F. Structural, NMR, and EPR studies of $S=1/2$ and $S=3/2$ Fe(III) bis(4-cyanopyridine) complexes of dodecasubstituted porphyrins // *Inorganic Chemistry*. — 2004. — V. 43, № 2. — P. 757–777.
9. Schmitz C., Stanton-Cook M., Su X., Otting G., Huber T. Numbat: an interactive software tool for fitting $\Delta\chi$ -tensors to molecular coordinates using pseudocontact shifts // *Journal of Biomolecular NMR*. — 2008. — V. 41, № 3. — P. 179–189.
10. Bertini I., Felli I., Luchinat C. Magnetic field consequences on the NMR

hyperfine shifts in solution // *Journal of Magnetic Resonance*. — 1998. — V. 134, № 2. — P. 360–364.

11. Levitt M. *Spin dynamics: basics of nuclear magnetic resonance*. — New Jersey: John Wiley and Sons, 2013. — 752 p.

12. Lipari G., Szabo A. Model-free approach to the interpretation of nuclear magnetic resonance relaxation in macromolecules. 2. Analysis of experimental results // *Journal of the American Chemical Society*. — 1982. — V. 104, № 17. — P. 4559–4570.

13. Bastiaan E., MacLean C., van Zijl P., Bothner A. High-resolution NMR of liquids and gases: effects of magnetic-field-induced molecular alignment // *Annual Reports on NMR Spectroscopy*. — 1987. — V. 19. — P. 35–77.

14. Mantsch H., Saitô H., Smith I. Deuterium magnetic resonance, applications in chemistry, physics and biology // *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. — 1977. — V. 11, № 4. — P. 211–272.

15. Brennan L., Turner D. Paramagnetic NMR shifts in cyanoferricytochrome *c*: investigation of thermal stability and deviations from Curie law behaviour // *Biochimica et Biophysica Acta — Protein Structure and Molecular Enzymology*. — 1997. — V. 1342, № 1. — P. 1–12.

16. Bühl M. *NMR of transition metal compounds // Calculation of NMR and EPR parameters: theory and applications / Ed. by M. Kaupp, M. Bühl, V.G. Malkin*. — Weinheim: Wiley-VCH, 2004. — P. 421–431. — 603 p.

17. Wasylishen R. Characterization of NMR tensors via experiment and theory // *Calculation of NMR and EPR parameters: theory and applications / Ed. by M. Kaupp, M. Bühl, V.G. Malkin*. — Weinheim: Wiley-VCH, 2004. — P. 433–447. — 603 p.

18. van den Heuvel W., Soncini A. NMR chemical shift in an electronic state with arbitrary degeneracy // *Physical Review Letters*. — 2012. — V. 109, № 7. — 073001: 1–5.

19. Pennanen T., Vaara J. Nuclear magnetic resonance chemical shift in an

arbitrary electronic spin state // *Physical Review Letters*. — 2008. — V. 100, № 13. — 133002: 1–4.

20. Moon S., Patchkovskii S. First-principles calculations of paramagnetic NMR shifts // *Calculation of NMR and EPR parameters: theory and applications* / Ed. by M. Kaupp, M. Bühl, V.G. Malkin. — Weinheim: Wiley-VCH, 2004. — P. 325–338. — 603 p.

21. Vaara J., Rouf S., Mareš J. Magnetic couplings in the chemical shift of paramagnetic NMR // *Journal of Chemical Theory and Computation*. — 2015. — V. 11, № 10. — P. 4840–4849.

22. Rouf S., Mareš J., Vaara J. Relativistic approximations to paramagnetic NMR chemical shift and shielding anisotropy in transition metal systems // *Journal of Chemical Theory and Computation*. — 2017. — V. 13, № 8. — P. 3731–3745.

23. Kurland R., McGarvey B. Isotropic NMR shifts in transition metal complexes: the calculation of the Fermi contact and pseudocontact terms // *Journal of Magnetic Resonance*. — 1970. — V. 2, № 3. — P. 286–301.

24. Boča R. Zero-field splitting in metal complexes // *Coordination Chemistry Reviews*. — 2004. — V. 248, № 9–10. — P. 757–815.

25. Parigi G., Ravera E., Luchinat C. Magnetic susceptibility and paramagnetism-based NMR // *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. — 2019. — V. 114–115. — P. 211–236.

26. Suturina E., Kuprov I. Pseudocontact shifts from mobile spin labels // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2016. — V. 18, № 38. — P. 26412–26422.

27. McConnell H., Robertson R. Isotropic nuclear resonance shifts // *The Journal of Chemical Physics*. — 1958. — V. 29, № 6. — P. 1361–1365.

28. Charnock G., Kuprov I. A partial differential equation for pseudocontact shift // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2014. — V. 16, № 37. — P. 20184–20189.

29. Lipari G., Szabo A. Model-free approach to the interpretation of nuclear

magnetic resonance relaxation in macromolecules. 1. Theory and range of validity // *Journal of the American Chemical Society*. — 1982. — V. 104, № 17. — P. 4546–4559.

30. Rubinstein M., Baram A., Luz Z. Electronic and nuclear relaxation in solutions of transition metal ions with spin $S = 3/2$ and $5/2$ // *Molecular Physics*. — 1971. — V. 20, № 1. — P. 67–80.

31. Westlund P.O. A generalized Solomon-Bloembergen-Morgan theory for arbitrary electron spin quantum number S : The dipole-dipole coupling between a nuclear spin $I = 1/2$ and an electron spin system $S = 5/2$ // *Molecular Physics*. — 1995. — V. 85, № 6. — P. 1165–1178.

32. Sternlicht H. Nuclear relaxation induced by paramagnetic ions having anisotropic g factors // *The Journal of Chemical Physics*. — 1965. — V. 42, № 6. — P. 2250–2251.

33. Bertini I., Luchinat C., Vasavada K.V. The effect of magnetic anisotropy on the longitudinal nuclear relaxation time in paramagnetic systems // *Journal of Magnetic Resonance*. — 1990. — V. 89, № 2. — P. 243–254.

34. Bertini I., Briganti F., Luchinat C., Mancini M., Spina G. The electron-nucleus dipolar coupling in slow rotating systems. 2. The effect of g anisotropy and hyperfine coupling when $S = 1/2$ and $I = 3/2$ // *Journal of Magnetic Resonance*. — 1985. — V. 63, № 1. — P. 41–55.

35. Kowalewski J., Luchinat C., Nilsson T., Parigi G. Nuclear spin relaxation in paramagnetic systems: electron spin relaxation effects under near-Redfield limit conditions and beyond // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 2002. — V. 106, № 32. — P. 7376–7382.

36. Kowalewski J., Maler L. Nuclear spin relaxation in liquids: theory, experiments, and applications. — Boca Raton: Taylor and Francis Group, 2006. — 440 p.

37. Su X.C., Otting G. Paramagnetic labelling of proteins and

oligonucleotides for NMR // *Journal of Biomolecular NMR*. — 2010. — V. 46. — P. 101–112.

38. Lee L., Sykes B. Proton nuclear magnetic resonance determination of the sequential ytterbium replacement of calcium in carp parvalbumin // *Biochemistry*. — 1981. — V. 20, № 5. — P. 1156–1162.

39. Pidcock E., Moore G.R. Structural characteristics of protein binding sites for calcium and lanthanide ions // *Journal of Biological Inorganic Chemistry*. — 2001. — V. 6. — P. 479–489.

40. Allegrozzi M., Bertini I., Janik M., Lee Y., Liu G., Luchinat C. Lanthanide-induced pseudocontact shifts for solution structure refinements of macromolecules in shells up to 40 Å from the metal ion // *Journal of the American Chemical Society*. — 2000. — V. 122, № 17. — P. 4154–4161.

41. Biekofsky R., Muskett F., Schmidt J., Martin S., Browne J., Bayley P., Feeney J. NMR approaches for monitoring domain orientations in calcium-binding proteins in solution using partial replacement of Ca^{2+} by Tb^{3+} // *Federation of European Biochemical Societies Letters*. — 1999. — V. 460, № 3. — P. 519–526.

42. Bertini I., Gelis I., Katsaros N., Luchinat C., Provenzani A. Tuning the affinity for lanthanides of calcium binding proteins // *Biochemistry*. — 2003. — V. 42, № 26. — P. 8011–8021.

43. Donaldson L, Skrynnikov N., Choy W., Muhandiram D., Sarkar B., Forman-Kay J., Kay L. Structural characterization of proteins with an attached ATCUN motif by paramagnetic relaxation enhancement NMR spectroscopy // *Journal of the American Chemical Society*. — 2001. — V. 123, № 40. — P. 9843–9847.

44. Brautigam C., Aschheim K., Steitz T. Structural elucidation of the binding and inhibitory properties of lanthanide (III) ions at the 3'-5' exonucleolytic active site of the Klenow fragment // *Chemistry and Biology*. — 1999. — V. 6, № 12. — P. 901–908.

45. Pintacuda G., Keniry M., Huber T., Park A., Dixon N., Otting G.

Fast structure-based assignment of ^{15}N HSQC spectra of selectively ^{15}N -labeled paramagnetic proteins // *Journal of the American Chemical Society*. — 2004. — V. 126, № 9. — P. 2963–2970.

46. Frey M., Frey S., Horrocks W., Kaboord B., Benkovic S. Elucidation of the metal-binding properties of the Klenow fragment of *Escherichia coli* polymerase I and bacteriophage T4 DNA polymerase by lanthanide(III) luminescence spectroscopy // *Chemistry and Biology*. — 1996. — V. 3, № 5. — P. 393–403.

47. Belokon Y.N., Pritula L.K., Tararov V.I., Bakhmutov V.I., Gusev D.G., Saporovskaya M.B., Belikov V.M. Chiral complexes of copper (II), containing polyether podands and a quaternary ammonium group, as potential receptors and carriers of α -amino acid anions // *Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions*. — 1990. — № 6. — P. 1873–1877.

48. Solomon I. Relaxation processes in a system of two spins // *Physical Review*. — 1955. — V. 99, № 2. — P. 559–566.

49. Abragam A. *The principles of nuclear magnetism*. — Oxford: Clarendon Press, 1961. — 599 p.

50. Koenig S. A classical description of relaxation of interacting pairs of unlike spins: extension to T1P, T2, and T1Poff, including contact interactions // *Journal of Magnetic Resonance*. — 1982. — V. 47, № 3. — P. 441–453.

51. Talsi E., Babushkin D., Semikolenova N., Zudin V., Panchenko V., Zakharov V. Polymerization of ethylene catalyzed by iron complex bearing 2, 6-bis(imine)pyridyl ligand: ^1H and ^2H NMR monitoring of ferrous species formed via catalyst activation with AlMe_3 , MAO, $\text{AlMe}_3/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ and $\text{AlMe}_3/\text{CPh}_3(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ // *Macromolecular Chemistry and Physics*. — 2001. — V. 202, № 10. — P. 2046–2051.

52. Bryliakov K.P., Semikolenova N.V., Zakharov V.A., Talsi E.P. Active intermediates of ethylene polymerization over 2,6-bis(imino)pyridyl iron complex

activated with aluminum trialkyls and methylaluminoxane // *Organometallics*. — 2004. — V. 23, № 22. — P. 5375–5378.

53. Bryliakov K.P., Talsi E.P., Semikolenova N.V., Zakharov V.A. Formation and nature of the active sites in bis(imino)pyridine iron-based polymerization catalysts // *Organometallics*. — 2009. — V. 28, № 11. — P. 3225–3232.

54. Talsi E.P., Bryliakov K.P. Applications of EPR and NMR spectroscopy in homogeneous catalysis. — Boca Raton: CRC Press, 2017. — 243 p.

55. Semikolenova N.V., Zakharov V.A., Talsi E.P., Babushkin D.E., Sobolev A.P., Echevskaya L.G., Khysniyarov M.M. Study of the ethylene polymerization over homogeneous and supported catalysts based on 2,6-bis(imino)pyridyl complexes of Fe(II) and Co(II) // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. — 2002. — V. 182. — P. 283–294.

56. Soshnikov I.E., Semikolenova N.V., Bushmelev A.N., Bryliakov K.P., Lyakin O.Y., Redshaw C., Zakharov V.A., Talsi E.P. Investigating the nature of the active species in bis(imino)pyridine cobalt ethylene polymerization catalysts // *Organometallics*. — 2009. — V. 28, № 20. — P. 6003–6013.

57. Soshnikov I.E., Semikolenova N.V., Antonov A.A., Bryliakov K.P., Zakharov V.A., Talsi E.P. ^1H and ^2H NMR spectroscopic characterization of heterobinuclear ion pairs formed upon the activation of bis(imino)pyridine Vanadium(III) precatalysts with $\text{AlMe}_3/[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ and MAO // *Organometallics*. — 2014. — V. 33, № 10. — P. 2583–2587.

58. Plajer A., Colebatch A., Enders M., García-Romero Á., Bond A., García-Rodríguez R., Wright D. The coordination chemistry of the neutral tris-2-pyridyl silicon ligand $[\text{PhSi}(6\text{-Me-2-py})_3]$ // *Dalton Transactions*. — 2018. — V. 47, № 20. — P. 7036–7043.

59. Pyykkonen A., Feher R., Köhler F., Vaara J. Paramagnetic pyrazolylborate complexes Tp_2M and Tp^*_2M : ^1H , ^{13}C , ^{11}B , and ^{14}N NMR

spectra and first-principles studies of chemical shifts // *Inorganic Chemistry*. — 2020. — V. 59, № 13. — P. 9294–9307.

60. Kruck M., Sauer D., Enders M., Wadepohl H., Gade L. Bis (2-pyridylimino)isoindolato iron(II) and cobalt(II) complexes: structural chemistry and paramagnetic NMR spectroscopy // *Dalton Transactions*. — 2011. — V. 40, № 40. — P. 10406–10415.

61. Rinkevicius Z., Vaara J., Telyatnyk L., Vahtras O. Calculations of nuclear magnetic shielding in paramagnetic molecules // *The Journal of Chemical Physics*. — 2003. — V. 118, № 6. — P. 2550–2561.

62. Rouf S., Mares J., Vaara J. ¹H chemical shifts in paramagnetic Co(II) pyrazolylborate complexes: a first-principles study // *Journal of Chemical Theory and Computation*. — 2015. — V. 11, № 4. — P. 1683–1691.

63. Gendron F., Sharkas K., Autschbach J. Calculating NMR chemical shifts for paramagnetic metal complexes from first principles // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. — 2015. — V. 6, № 12. — P. 2183–2188.

64. Metlina D.A., Metlin M.T., Ambrozevich S.A., Selyukov A.S., Datskevich N.P., Aminev D.F., Goryachii D.O., Lyssenko K.A., Pavlov A.A., Dmitrienko A.O., Taydakov I.V. Bright NIR-luminescent Nd³⁺ complexes with pyrazole-substituted 1,3-diketones demonstrated an unusual spectral lines branching ratios // *Dyes and Pigments*. — 2020. — V. 181. — 108558: 1–23.

65. Kovalenko A.D., Pavlov A.A., Ustinovich I.D., Kalyakina A.S., Goloveshkin A.S., Marciniak Ł., Lepnev L.S., Burlov A.S., Schepers U., Bräse S., Utochnikova V.V. Highly NIR-emitting ytterbium complexes containing 2-(tosylaminobenzylidene)-N-benzoylhydrazone anions: structure in solution and use for bioimaging // *Dalton Transactions*. — 2021. — V. 50, № 11. — P. 3786–3791.

66. Metlin M.T., Goryachii D.O., Aminev D.F., Datskevich N.P., Korshunov V.M., Metlina D.A., Pavlov A.A., Mikhilchenko L.V., Kiskin M.A., Garaeva V.V.,

Taydakov I.V. Bright Yb³⁺ complexes for efficient pure near-infrared OLEDs // *Dyes and Pigments*. — 2021. — V. 195. — 109701: 1–12.

67. Kornikov A.I., Kozlov M.I., Vashchenko A.A., Pavlov A.A., Gordeeva E.O., Latipov E.V., Lepnev L.S., Kozhevnikova V.Y., Utochnikova V.V. First dual red–near-infrared emissive solution-processed organic light-emitting diode based on europium–ytterbium mixed-ligand complexes for pulse oximetry // *ACS Applied Optical Materials*. — 2023. — V. 1, № 7. — P. 1227–1235.

68. Fernández P., Pritzkow H., Carbó J., Hofmann P., Enders M. ¹H NMR investigation of paramagnetic chromium (III) olefin polymerization catalysts: experimental results, shift assignment and prediction by quantum chemical calculations // *Organometallics*. — 2007. — V. 26, № 18. — P. 4402–4412.

69. Krzystek J., Kohl G., Hansen H., Enders M., Telser J. Combining HFEPNMR and NMR spectroscopies to characterize organochromium(III) complexes with large zero-field splitting // *Organometallics*. — 2019. — V. 38, № 9. — P. 2179–2188.

70. Hansen H., Wadepohl H., Enders M. Improved single-site chromium catalysts with electron rich indenyl ligands for the formation of ultrahigh molecular weight polyethylene // *European Journal of Inorganic Chemistry*. — 2021. — V. 2021, № 13. — P. 1278–1286.

71. Попов Л.Д., Бородкин С.А., Кискин М.А., Павлов А.А., Ефимов Н.Н., Уголкова Е.А., Минин В.В., Щербаков И.Н. Карбоксилаты Cu(II) и Co(II), содержащие 1,3,4-оксадиазольный фрагмент: строение и свойства // *Координационная химия*. — 2022. — Т. 48, № 2. — С. 74–82.

72. Sauer D., Kruck M., Wadepohl H., Enders M., Gade L. Spin density distribution in iron(II) and cobalt(II) alkyl complexes containing 1, 3-bis(2-pyridylimino) isoindolate ligands // *Organometallics*. — 2013. — V. 32, № 3. — P. 885–892.

73. Попов Л.Д., Бородкин С.А., Кискин М.А., Павлов А.А., Князев П.А., Чернявина В.В., Щербаков И.Н. Синтез и кристаллическая структура

хелата кобальта(III) с тридентантным азометиновым лигандом, включающим бензимидазольный фрагмент // Координационная химия. — 2022. — Т. 48, № 1. — С. 11–17.

74. Новиков В.В., Нелюбина Ю.В. Современные физические методы для молекулярного дизайна мономолекулярных магнитов // Успехи химии. — 2021. — Т. 90, № 10. — С. 1330-1358.

75. Damjanovic M., Katoh K., Yamashita M., Enders M. Combined NMR analysis of huge residual dipolar couplings and pseudocontact shifts in terbium (III)-phthalocyaninato single molecule magnets // Journal of the American Chemical Society. — 2013. — V. 135, № 38. — P. 14349–14358.

76. Boudalis A., Sanakis Y., Clemente-Juan J., Donnadieu B., Nastopoulos V., Mari A., Coppel Y., Tuchagues J.-P., Perlepes S. A family of enneanuclear iron (II) single-molecule magnets // Chemistry — A European Journal. — 2008. — V. 14, № 8. — P. 2514–2526.

77. Pregosin P. Applications of NMR diffusion methods with emphasis on ion pairing in inorganic chemistry: a mini-review // Magnetic Resonance in Chemistry. — 2017. — V. 55, № 5. — P. 405–413.

78. Boche G. Penetrated ion pairs: a new form of ion pair // Angewandte Chemie. International Edition. — 1992. — V. 31, № 6. — P. 731–732.

79. Macchioni A. Ion pairing in transition-metal organometallic chemistry // Chemical Reviews. — 2005. — V. 105, № 6. — P. 2039-2074.

80. Walker I., Drago R. Ion pairing and magnetic anisotropy in some tetrahedral complexes of iron(II), cobalt(II), and nickel(II) // Journal of the American Chemical Society. — 1968. — V. 90, № 25. — P. 6951–6958.

81. La Mar G. Isotropic shifts of some ionic complexes of cobalt(II) and nickel(II): evidence for ion pairing // The Journal of Chemical Physics. — 1964. — V. 41, № 10. — P. 2992–2998.

82. Damjanović M., Morita T., Horii Y., Katoh K., Yamashita M., Enders M. How ions arrange in solution: detailed insight from NMR spectroscopy

of paramagnetic ion pairs // *ChemPhysChem*. — 2016. — V. 17, № 21. — P. 3423–3429.

83. Hamilton J. The use of radioactive tracers in biology and medicine // *Radiology*. — 1942. — V. 39, № 5. — P. 541–572.

84. Silva W., Daloso D., Fernie A., Nunes-Nesi A., Araújo W. Can stable isotope mass spectrometry replace radiolabelled approaches in metabolic studies? // *Plant Science*. — 2016. — V. 249. — P. 59–69.

85. Zachleder V., Vítová M., Hlavová M., Moudříková Š., Mojzeš P., Heumann H., Becher J., Bišová K. Stable isotope compounds — production, detection, and application // *Biotechnology Advances*. — 2018. — V. 36, № 3. — P. 784–797.

86. Chalfie M., Tu Y., Euskirchen G., Ward W., Prasher D. Green fluorescent protein as a marker for gene expression // *Science*. — 1994. — V. 263, № 5148. — P. 802–805.

87. Holmes K., Lantz L. Protein labeling with fluorescent probes // *Methods in Cell Biology*. — 2001. — V. 63A. — P. 185–204.

88. Ghanouni P., Gryczynski Z., Steenhuis J., Lee T., Farrens D., Lakowicz J., Kobilka B. Functionally different agonists induce distinct conformations in the G protein coupling domain of the $\beta 2$ adrenergic receptor // *Journal of Biological Chemistry*. — 2001. — V. 276, № 27. — P. 24433–24436.

89. Cha A., Bezanilla F. Structural implications of fluorescence quenching in the shaker K^+ channel // *The Journal of General Physiology*. — 1998. — V. 112, № 4. — P. 391–408.

90. Jing C., Cornish V. Chemical tags for labeling proteins inside living cells // *Accounts of Chemical Research*. — 2011. — V. 44, № 9. — P. 784–792.

91. Griffin B. Specific covalent labeling of recombinant protein molecules inside live cells // *Science*. — 1998. — V. 281, № 5734. — P. 269–272.

92. Adams S., Campbell R., Gross L., Martin B., Walkup G., Yao Y., Llopis J., Tsien R. New biarsenical ligands and tetracysteine motifs for protein labeling in

vitro and in vivo: synthesis and biological applications // Journal of the American Chemical Society. — 2002. — V. 124, № 21. — P. 6063–6076.

93. Marks K., Rosinov M., Nolan G. In vivo targeting of organic calcium sensors via genetically selected peptides // Chemistry and Biology. — 2004. — V. 11, № 3. — P. 347–356.

94. Guignet E., Hovius R., Vogel H. Reversible site-selective labeling of membrane proteins in live cells // Nature Biotechnology. — 2004. — V. 22, № 4. — P. 440–444.

95. Beckett D., Kovaleva E., Schatz P. A minimal peptide substrate in biotin holoenzyme synthetase-catalyzed biotinylation // Protein Science. — 2008. — V. 8, № 4. — P. 921–929.

96. McDermott A., Polenova T., Bockmann A., Zilm K., Paulsen E., Martin R., Montelione G. Partial NMR assignments for uniformly (^{13}C , ^{15}N)-enriched BPTI in the solid state // Journal of Biomolecular NMR. — 2000. — V. 16, № 3. — P. 209–219.

97. Kay L., Torchia D., Bax A. Backbone dynamics of proteins as studied by ^{15}N inverse detected heteronuclear NMR spectroscopy: application to staphylococcal nuclease // Biochemistry. — 1989. — V. 28, № 23. — P. 8972–8979.

98. Cole H., Torchia D. An NMR study of the backbone dynamics of staphylococcal nuclease in the crystalline state // Chemical Physics. — 1991. — V. 158, № 2–3. — P. 271–281.

99. Palmer III A.G. NMR probes of molecular dynamics: overview and comparison with other techniques // Annual Review of Biophysics and Biomolecular Structure. — 2001. — V. 30, № 1. — P. 129–155.

100. Kosen P. Spin labeling of proteins // Methods in Enzymology. — 1989. — V. 177. — P. 86–121.

101. Jost P., Griffith O. The spin-labeling technique // Methods in Enzymology. — 1978. — V. 49. — P. 369–418.

102. Shuker S., Hajduk P., Meadows R., Fesik S. Discovering high-affinity ligands for proteins: SAR by NMR // *Science*. — 1996. — V. 274, № 5292. — P. 1531–1534.

103. Jahnke W. Spin labels as a tool to identify and characterize protein-ligand interactions by NMR spectroscopy // *ChemBioChem*. — 2002. — V. 3, № 2–3. — P. 167–173.

104. Battiste J., Wagner G. Utilization of site-directed spin labeling and high-resolution heteronuclear nuclear magnetic resonance for global fold determination of large proteins with limited nuclear overhauser effect data // *Biochemistry*. — 2000. — V. 39, № 18. — P. 5355–5365.

105. Ross A., Senn H. Automation of measurements and data evaluation in biomolecular NMR screening // *Drug Discovery Today*. — 2001. — V. 6, № 11. — P. 583–593.

106. Hall D., Maus D., Gerfen G., Inati S., Becerra L., Dahlquist F., Griffin R. Polarization-enhanced NMR spectroscopy of biomolecules in frozen solution // *Science*. — 1997. — V. 276, № 5314. — P. 930–932.

107. Gaffney B., McConnell H. The paramagnetic resonance spectra of spin labels in phospholipid membranes // *Journal of Magnetic Resonance*. — 1974. — V. 16, № 1. — P. 1–28.

108. Benesch R., Benesch R., Yu C. Oxygenation of hemoglobin in the presence of 2,3-diphosphoglycerate. Effect of temperature, pH, ionic strength, and hemoglobin concentration // *Biochemistry*. — 1969. — V. 8, № 6. — P. 2567–2571.

109. Keith A., Waggoner A., Griffith O. Spin-labeled mitochondrial lipids in *Neurospora crassa* // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. — 1968. — V. 61, № 3. — P. 819–826.

110. Bernard G., Goyal A., Miskolzie M., McKay R., Wu Q., Wasylshen R., Michaelis V. Methylammonium lead chloride: A sensitive sample for an accurate

NMR thermometer // *Journal of Magnetic Resonance*. — 2017. — V. 283. — P. 14–21.

111. Zhang D., Itin B., McDermott A. TmDOTP: an NMR-based Thermometer for Magic Angle Spinning NMR Experiments // *Journal of Magnetic Resonance*. — 2019. — V. 308. — 106574: 1–15.

112. Zuo C., Bowers J., Metz K., Nosaka T., Sherry A., Clouse M. TmDOTP⁵⁻: a substance for NMR temperature measurements *in vivo* // *Magnetic Resonance in Medicine*. — 1996. — V. 36, № 6. — P. 955–959.

113. Zuo C., Metz K., Sun Y., Sherry A. NMR temperature measurements using a paramagnetic lanthanide complex // *Journal of Magnetic Resonance*. — 1998. — V. 133, № 1. — P. 53–60.

114. Fowler D., Harris M., Thompson L. Heat management strategies for solid-state NMR of functional proteins // *Journal of Magnetic Resonance*. — 2012. — V. 222. — P. 112–118.

115. Zhang S., Wang Z., Gao J., Wang K., Gianolio E., Aime S., Zaworotko M. A gadolinium(III) zeolite-like metal-organic-framework-based magnetic resonance thermometer // *Chem*. — 2019. — V. 5, № 6. — P. 1609–1618.

116. Hansen S., Bertelsen K., Paaske B., Nielsen N., Vosegaard T. Solid-state NMR methods for oriented membrane proteins // *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. — 2015. — V. 88–89. — P. 48–85.

117. Kovacs H., Moskau D., Spraul M. Cryogenically cooled probes — a leap in NMR technology // *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. — 2005. — V. 46, № 2–3. — P. 131–155.

118. Zheng G., Price W. Simultaneous convection compensation and solvent suppression in biomolecular NMR diffusion experiments // *Journal of Biomolecular NMR*. — 2009. — V. 45, № 3. — P. 295–299.

119. Koptug I. Spectroscopic properties of inorganic and organometallic compounds. Techniques, materials and applications. — London: Royal Society of Chemistry, 2014. — 299 p.

120. Stringer J., Bronnimann C., Mullen C., Zhou D., Stellfox S., Li Y., Williams E., Rienstra C. Reduction of RF-induced sample heating with a scroll coil resonator structure for solid-state NMR probes // *Journal of Magnetic Resonance*. — 2005. — V. 173, № 1. — P. 40–48.

121. van Gorkom L., Hook J., Logan M., Hanna J., Wasylishen R. Solid-state lead-207 NMR of lead(II) nitrate: localized heating effects at high magic angle spinning speeds // *Magnetic Resonance in Chemistry*. — 1995. — V. 33, № 10. — P. 791–795.

122. Demers J.P., Chevelkov V., Lange A. Progress in correlation spectroscopy at ultra-fast magic-angle spinning: basic building blocks and complex experiments for the study of protein structure and dynamics // *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*. — 2011. — V. 40, № 3. — P. 101–113.

123. Neue G., Dybowski C., Smith M., Hepp M., Perry D. Determination of $^{207}\text{Pb}^{2+}$ chemical shift tensors from precise powder lineshape analysis // *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*. — 1996. — V. 6, № 3. — P. 241–250.

124. Zeman O., Moudrakovski I., Hoch C., Hochleitner R., Schmahl W., Karaghiosoff K., Bräuniger T. Determination of the ^{31}P and ^{207}Pb chemical shift tensors in pyromorphite, $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, by single-crystal NMR measurements and DFT calculations // *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*. — 2017. — V. 643, № 21. — P. 1635–1641.

125. Aime S., Barge A., Botta M., De Sousa A., Parker D. Direct NMR spectroscopic observation of a lanthanide-coordinated water molecule whose exchange rate is dependent on the conformation of the complexes // *Angewandte Chemie. International Edition*. — 1998. — V. 37, № 19. — P. 2673–2675.

126. Henkelman R., Stanis G., Graham S. Magnetization transfer in MRI: a review // *NMR in Biomedicine*. — 2001. — V. 14, № 2. — P. 57–64.

127. Winter P., Cai K., Chen J., Adair C., Kiefer G., Athey P., Gaffney P., Buff C., Robertson J., Caruthers S., Wickline S., Lanza G. Targeted PARACEST

nanoparticle contrast agent for the detection of fibrin // *Magnetic Resonance in Medicine*. — 2006. — V. 56, № 6. — P. 1384–1388.

128. Zhang S., Merritt M., Woessner D., Lenkinski R., Sherry A. PARACEST agents: modulating MRI contrast via water proton exchange // *Accounts of Chemical Research*. — 2003. — V. 36, № 10. — P. 783–790.

129. Winter P., Caruthers S., Yu X., Song S., Chen J., Miller B., Lanza G., Robertson J., Gaffney P., Wickline S., Lanza G. Improved molecular imaging contrast agent for detection of human thrombus // *Magnetic Resonance in Medicine*. — 2003. — V. 50, № 2. — P. 411–416.

130. Aime S., Delli Castelli D., Fedeli F., Terreno E. A paramagnetic MRI-CEST agent responsive to lactate concentration // *Journal of the American Chemical Society*. — 2002. — V. 124, № 32. — P. 9364–9365.

131. Ward K., Balaban R. Determination of pH using water protons and chemical exchange dependent saturation transfer (CEST) // *Magnetic Resonance in Medicine*. — 2000. — V. 44, № 5. — P. 799–802.

132. Micskei K., Helm L., Brucher E., Merbach A. Oxygen-17 NMR study of water exchange on gadolinium polyaminopolyacetates $[\text{Gd}(\text{DTPA})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ and $[\text{Gd}(\text{DOTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$ related to NMR imaging // *Inorganic Chemistry*. — 1993. — V. 32, № 18. — P. 3844–3850.

133. Zhang S., Malloy C., Sherry A. MRI thermometry based on PARACEST agents // *Journal of the American Chemical Society*. — 2005. — V. 127, № 50. — P. 17572–17573.

134. Dixon W., Ren J., Lubag A., Ratnakar J., Vinogradov E., Hancu I., Sherry A. A concentration-independent method to measure exchange rates in PARACEST agents // *Magnetic Resonance in Medicine*. — 2010. — V. 63, № 3. — P. 625–632.

135. Aime S., Barge A., Delli Castelli D., Fedeli F., Mortillaro A., Nielsen F., Terreno E. Paramagnetic lanthanide(III) complexes as pH-sensitive chemical exchange saturation transfer (CEST) contrast agents for MRI applications // *Magnetic Resonance in Medicine*. — 2002. — V. 47, № 4. — P. 639–648.

136. Finney K., Harnden A., Rogers N., Senanayake P., Blamire A., O'Hogain D., Parker D. Simultaneous triple imaging with two PARASHIFT probes: encoding anatomical, pH and temperature information using magnetic resonance shift imaging // *Chemistry — A European Journal*. — 2017. — V. 23, № 33. — P. 7976–7989.

137. Aime S., Botta M., Fasano M., Terreno E., Kinchesh P., Calabi L., Palestini L. A new ytterbium chelate as contrast agent in chemical shift imaging and temperature sensitive probe for MR spectroscopy // *Magnetic Resonance in Medicine*. — 1996. — V. 35, № 5. — P. 648–651.

138. Harvey P., Blamire A., Wilson J., Finney K., Funk A., Senanayake P., Parker D. Moving the goal posts: enhancing the sensitivity of PARASHIFT proton magnetic resonance imaging and spectroscopy // *Chemical Science*. — 2013. — V. 4, № 11. — P. 4251–4258.

139. Huang Y., Coman D., Ali M., Hyder F. Lanthanide ion(III) complexes of 1,4,7,10-tetraazacyclododecane-1,4,7,10-tetraaminophosphonate for dual biosensing of pH with chemical exchange saturation transfer (CEST) and biosensor imaging of redundant deviation in shifts (BIRDS) // *Contrast Media and Molecular Imaging*. — 2014. — V. 10, № 1. — P. 51–58.

140. Senanayake P., Rogers N., Finney K., Harvey P., Funk A., Wilson J., O'Hogain D., Maxwell R., Blamire A., Parker D. A new paramagnetically shifted imaging probe for MRI // *Magnetic Resonance in Medicine*. — 2017. — V. 77, № 3. — P. 1307–1317.

141. Tsitovich P., Tittiris T., Cox J., Benedict J., Morrow J. Fe(II) and Co(II) N-methylated CYCLEN complexes as paraSHIFT agents with large temperature dependent shifts // *Dalton Transactions*. — 2018. — V. 47, № 3. — P. 916–924.

142. Srivastava K., Weitz E., Peterson K., Marjańska M., Pierre V. Fe- and Ln-DOTAm-F12 are effective paramagnetic fluorine contrast agents for MRI in water and blood // *Inorganic Chemistry*. — 2017. — V. 56, № 3. — P. 1546–1557.

143. Yu M., Bouley B., Xie D., Enriquez J., Que E. ^{19}F PARASHIFT probes

for magnetic resonance detection of H₂O₂ and peroxidase activity // *Journal of the American Chemical Society*. — 2018. — V. 140, № 33. — P. 10546–10552.

144. Babailov S.P., Peresyphkina E.V., Journaux Y., Vostrikova K.E. Nickel(II) complex of a biradical: structure, magnetic properties, high NMR temperature sensitivity and moderately fast molecular dynamics // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2017. — V. 239. — P. 405–412.

145. Stenson A., Marshall A., Cooper W. Exact masses and chemical formulas of individual Suwannee River fulvic acids from ultrahigh resolution electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectra // *Analytical Chemistry*. — 2003. — V. 75, № 6. — P. 1275–1284.

146. Hertkorn N., Benner R., Frommberger M., Schmitt-Kopplin P., Witt M., Kaiser K., Kettrup A., Hedges J. Characterization of a major refractory component of marine dissolved organic matter // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 2006. — V. 70, № 12. — P. 2990–3010.

147. Mopper K., Stubbins A., Ritchie J., Bialk H., Hatcher P. Advanced instrumental approaches for characterization of marine dissolved organic matter: extraction techniques, mass spectrometry, and nuclear magnetic resonance spectroscopy // *Chemical Reviews*. — 2007. — V. 107, № 2. — P. 419–442.

148. Hertkorn N., Ruecker C., Meringer M., Gugisch R., Frommberger M., Perdue E., Witt M., Schmitt-Kopplin P. High-precision frequency measurements: indispensable tools at the core of the molecular-level analysis of complex systems // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. — 2007. — V. 389, № 5. — P. 1311–1327.

149. Bell N., Murray L., Graham M., Uhrin D. NMR methodology for complex mixture “separation” // *Chemical Communications*. — 2014. — V. 50, № 14. — P. 1694–1697.

150. Thorn K., Steelink C., Wershaw R. Methylation patterns of aquatic humic substances determined by ¹³C NMR spectroscopy // *Organic Geochemistry*. — 1987. — V. 11, № 3. — P. 123–137.

151. Kitevski-LeBlanc J., Prosser R. Current applications of ^{19}F NMR to studies of protein structure and dynamics // *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. — 2012. — V. 62. — P. 1–33.

152. Bell N., Michalchuk A., Blackburn J., Graham M., Uhrin D. Isotope-filtered 4D NMR spectroscopy for structure determination of humic substances // *Angewandte Chemie. International Edition*. — 2015. — V. 54, № 29. — P. 8382–8385.

153. Keizers P., Saragliadis A., Hiruma Y., Overhand M., Ubbink M. Design, synthesis, and evaluation of a lanthanide chelating protein probe: CLaNP-5 yields predictable paramagnetic effects independent of environment // *Journal of the American Chemical Society*. — 2008. — V. 130, № 44. — P. 14802–14812.

154. Liu W., Keizers P., Hass M., Blok A., Timmer M., Sarris A., Overhand M., Ubbink M. A pH-sensitive, colorful, lanthanide-chelating paramagnetic NMR probe // *Journal of the American Chemical Society*. — 2012. — V. 131, № 41. — P. 17306–17313.

155. Martel S., Clément J., Muller A., Culcasi M., Pietri S. Synthesis and ^{31}P NMR characterization of new low toxic highly sensitive pH probes designed for *in vivo* acidic pH studies // *Bioorganic and Medicinal Chemistry*. — 2002. — V. 10, № 5. — P. 1451–1458.

156. Mathur-De Vré R., Maerschalk C., Delporte C. Spin-lattice relaxation times and nuclear overhauser enhancement effect for ^{31}P metabolites in model solutions at two frequencies: implications for *in vivo* spectroscopy // *Magnetic Resonance Imaging*. — 1990. — V. 8, № 6. — P. 691–698.

157. Golman K., in 't Zandt R., Thaning M. Real-time metabolic imaging // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. — 2006. — V. 103, № 30. — P. 11270–11275.

158. Jindal A., Merritt M., Suh E., Malloy C., Sherry A., Kovács Z. Hyperpolarized ^{89}Y complexes as pH sensitive NMR probes // *Journal of the American Chemical Society*. — 2010. — V. 132, № 6. — P. 1784–1785.

159. Zweit J. Radionuclides and carrier molecules for therapy // *Physics in Medicine and Biology*. — 1996. — V. 41, № 10. — P. 1905–1914.
160. Linares J., Codjovi E., Garcia Y. Pressure and temperature spin crossover sensors with optical detection // *Sensors*. — 2012. — V. 12, № 4. — P. 4479–4492.
161. Bartual-Murgui C., Akou A., Thibault C., Molnár G., Vieu C., Salmon L., Bousseksou A. Spin-crossover metal–organic frameworks: promising materials for designing gas sensors // *Journal of Materials Chemistry C*. — 2015. — V. 3, № 6. — P. 1277–1285.
162. Tsukiashi A., Min K., Kitayama H., Terasawa H., Yoshinaga S., Takeda M., Lindoy L., Hayami S. Application of spin-crossover water soluble nanoparticles for use as MRI contrast agents // *Scientific Reports*. — 2018. — V. 8, № 1. — P. 14911–14915.
163. Kitazawa T. Synthesis and applications of new spin crossover compounds. — Basel: MDPI, 2019. — 382 p.
164. Bousseksou A., Molnár G. The spin-crossover phenomenon: towards molecular memories // *Comptes Rendus Chimie*. — 2003. — V. 6, № 8–10. — P. 1175–1183.
165. Pillet S. Spin-crossover materials: getting the most from X-ray crystallography // *Journal of Applied Physics*. — 2021. — V. 129, № 18. — 181101: 1–31.
166. Gütlich P. Spin crossover – quo vadis? // *European Journal of Inorganic Chemistry*. — 2013. — V. 2013, № 5–6. — P. 581–591.
167. Sawada Y., Kimura S., Watanabe K., Nakano M. High-field optical spectroscopy of the spin-crossover complex $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ // *Journal of Low Temperature Physics*. — 2013. — V. 170, № 5–6. — P. 424–429.
168. Wolny J., Paulsen H., Trautwein A., Schünemann V. Density functional theory calculations and vibrational spectroscopy on iron spin-crossover compounds // *Coordination Chemistry Reviews*. — 2009. — V. 253, № 19–20. — P. 2423–2431.

169. Yang F., Li B., Hanajima T., Einaga Y., Huang R., Zheng L., Tao J. An iron(II) incomplete spin-crossover compound: pressure effects and Mössbauer spectroscopy study // Dalton Transactions. — 2010. — V. 39, № 9. — P. 2288–2292.

170. Krivokapic I., Zerara M., Daku M., Vargas A., Enachescu C., Ambrus C., Tregenna-Piggott P., Amstutz N., Krausz E., Hauser A. Spin-crossover in cobalt(II) imine complexes // Coordination Chemistry Reviews. — 2007. — V. 251, № 3–4. — P. 364–378.

171. Eaton D., Phillips W. Spin delocalization in mixed tetrahedral Ni(II) complexes // The Journal of Chemical Physics. — 1965. — V. 43, № 2. — P. 392–398.

172. Pyykkönen A., Vaara J. Computational NMR of the iron pyrazolylborate complexes $[\text{Tp}_2\text{Fe}]^+$ and Tp_2Fe including solvation and spin-crossover effects // Physical Chemistry Chemical Physics. — 2023. — V. 25, № 4. — P. 3121–3135.

173. Rodriguez-Jimenez S., Yang M., Stewart I., Garden, A., Brooker S. A simple method of predicting spin state in solution // Journal of the American Chemical Society. — 2017. — V. 139, № 50. — P. 18392–18396.

174. Kimura A., Ishida T. Spin-crossover temperature predictable from DFT calculation for iron(II) complexes with 4-substituted Pybox and related heteroaromatic ligands // ACS Omega. — 2018. — V. 3, № 6. — P. 6737–6747.

175. McPherson J., Elton T., Colbran S. A strain-deformation nexus within pincer ligands: application to the spin states of iron(II) complexes // Inorganic Chemistry. — 2018. — V. 57, № 19. — P. 12312–12322.

176. Hogue R., Lepper C., Jameson G., Brooker S. Manipulating and quantifying spin states in solution as a function of pressure and temperature // Chemical Communications. — 2018. — V. 54, № 2. — P. 172–175.

177. Gütlich P., McGarvey B., Kläui W. Temperature-dependent ${}^5\text{T}_2(\text{O}_h) \rightleftharpoons {}^1\text{A}_1(\text{O}_h)$ spin equilibrium in a six-coordinate cobalt(III) complex. Investigation

by ^{31}P NMR in solution // *Inorganic Chemistry*. — 1980. — V. 19, № 12. — P. 3704–3706.

178. Klæui W., Eberspach W., Gütlich P. Spin-crossover cobalt(III) complexes: steric and electronic control of spin state // *Inorganic Chemistry*. — 1987. — V. 26, № 24. — P. 3977–3982.

179. Isley III W., Zarra S., Carlson R., Bilbeisi R., Ronson T., Nitschke J., Gagliardi L., Cramer C. Predicting paramagnetic ^1H NMR chemical shifts and state-energy separations in spin-crossover host–guest systems // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2014. — V. 16, № 22. — P. 10620–10628.

180. Moll J., Förster C., König A., Carrella L., Wagner M., Panthöfer M., Möller A., Rentschler E., Heinze K. Panchromatic absorption and oxidation of an iron(II) spin crossover complex // *Inorganic Chemistry*. — 2022. — V. 61, № 3. — P. 1659–1671.

181. De S., Tewary S., Garnier D., Li Y., Gontard G., Lisnard L., Flambard A., Breher F., Boillot M.-L., Rajaraman G., Lescouëzec R. Solution and solid-state study of the spin-crossover $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{R-bik})_3](\text{BF}_4)_2$ complexes (R= Me, Et, Vinyl) // *European Journal of Inorganic Chemistry*. — 2018. — V. 2018, № 3–4. — P. 414–428.

182. Weber B., Walker F. Walker, Solution NMR studies of iron(II) spin-crossover complexes // *Inorganic Chemistry*. — 2007. — V. 46, № 16. — P. 6794–6803.

183. Petzold H., Djomgoue P., Hörner G., Lochenie C., Weber B., Ruffer T. Bis-meridional Fe^{2+} spin-crossover complexes of phenyl and pyridyl substituted 2-(pyridin-2-yl)-1,10-phenanthrolines // *Dalton Transactions*. — 2018. — V. 47, № 2. — P. 491–506.

184. Petzold H., Djomgoue P., Hörner G., Heider S., Lochenie C., Weber B., Ruffer T., Schaarschmidt D. Spin state variability in Fe^{2+} complexes of substituted (2-(pyridin-2-yl)-1,10-phenanthroline) ligands as versatile terpyridine analogues // *Dalton Transactions*. — 2017. — V. 46, № 19. — P. 6218–6229.

185. Petzold H., Djomgoue P., Hörner G., Speck J., Ruffer T., Schaarschmidt D. ^1H NMR spectroscopic elucidation in solution of the kinetics and thermodynamics of spin crossover for an exceptionally robust Fe^{2+} complex // Dalton Transactions. — 2016. — V. 45, № 35. — P. 13798–13809.

186. Weber B., Walker F., Karaghiosoff K. Proton NMR investigations of intermediate ipin Iron(III) complexes with macrocyclic N_4^{2-} chelate ligands // Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie. — 2013. — V. 639, № 8–9. — P. 1498–1503.

187. Weber B. Spin crossover complexes with N_4O_2 coordination sphere. The influence of covalent linkers on cooperative interactions // Coordination Chemistry Reviews. — 2009. — V. 253, № 19–20. — P. 2432–2449.

188. Hansen D., Led J. Implications of using approximate Bloch–McConnell equations in NMR analyses of chemically exchanging systems: application to the electron self-exchange of plastocyanin // Journal of Magnetic Resonance. — 2003. — V. 163, № 2. — P. 215–227.

189. Abergel D., Palmer A. Approximate solutions of the Bloch–McConnell equations for two-site chemical exchange // ChemPhysChem. — 2004. — V. 5, № 6. — P. 787–793.

190. Woodruff D., Winpenny R., Layfield R. Lanthanide single-molecule magnets // Chemical Reviews. — 2013. — V. 113, № 7. — P. 5110–5148.

191. Frost J., Harriman K., Murugesu M. The rise of 3-d single-ion magnets in molecular magnetism: towards materials from molecules // Chemical Science. — 2016. — V. 7, № 4. — P. 2470–2491.

192. Liddle S., van Slageren J. Improving f -element single molecule magnets // Chemical Society Reviews. — 2015. — V. 44, № 19. — P. 6655–6669.

193. Bogani L., Wernsdorfer W. Molecular spintronics using single-molecule magnets // Nature Materials. — 2008. — V. 7, № 3. — P. 179–186.

194. Sorace L., Benelli C., Gatteschi D. Lanthanides in molecular magnetism:

old tools in a new field // *Chemical Society Reviews*. — 2011. — V. 40, № 6. — P. 3092–3104.

195. Aravena D., Ruiz E. Spin dynamics in single-molecule magnets and molecular qubits // *Dalton Transactions*. — 2020. — V. 49, № 29. — P. 9916–9928.

196. Ravera E., Parigi G., Luchinat C. What are the methodological and theoretical prospects for paramagnetic NMR in structural biology? A glimpse into the crystal ball // *Journal of Magnetic Resonance*. — 2019. — V. 306. — P. 173–179.

197. Ravera E., Parigi G., Luchinat C. Perspectives on paramagnetic NMR from a life sciences infrastructure // *Journal of Magnetic Resonance*. — 2017. — V. 282. — P. 154–169.

198. Nitsche C., Otting G. Pseudocontact shifts in biomolecular NMR using paramagnetic metal tags // *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. — 2017. — V. 98–99. — P. 20–49.

199. Müntener T., Kottelat J., Huber A., Häussinger D. New lanthanide chelating tags for PCS NMR spectroscopy with reduction stable, rigid linkers for fast and irreversible conjugation to proteins // *Bioconjugate Chemistry*. — 2018. — V. 29, № 10. — P. 3344–3351.

200. Blackburn O., Edkins R., Faulkner S., Kenwright A., Parker D., Rogers N., Shuvaev S. Electromagnetic susceptibility anisotropy and its importance for paramagnetic NMR and optical spectroscopy in lanthanide coordination chemistry // *Dalton Transactions*. — 2016. — V. 45, № 16. — P. 6782–6800.

201. Parigi G., Benda L., Ravera E., Romanelli M., Luchinat C. Pseudocontact shifts and paramagnetic susceptibility in semiempirical and quantum chemistry theories // *The Journal of Chemical Physics*. — 2019. — V. 150, № 14. — 144101: 1–11.

202. Benda L., Mareš J., Ravera E., Parigi G., Luchinat C., Kaupp M., Vaara J. Pseudo-contact NMR shifts over the paramagnetic metalloprotein CoMMP-12

from first principles // *Angewandte Chemie. International Edition.* — 2016. — V. 128, № 47. — P. 14933–14937.

203. Harnden A., Parker D., Rogers N. Employing paramagnetic shift for responsive MRI probes // *Coordination Chemistry Reviews.* — 2019. — V. 383. — P. 30–42.

204. Senanayake P., Rogers N., Finney K., Harvey P., Funk A., Wilson J., O'Hogain D., Maxwell R., Parker D., Blamire A. A new paramagnetically shifted imaging probe for MRI // *Magnetic Resonance in Medicine.* — 2017. — V. 77, № 3. — P. 1307–1317.

205. Rechkemmer Y., Fischer J., Marx R., Dörfel M., Neugebauer P., Horvath S., Gysler M., Brock-Nannestad T., Frey W., Reid M., van Slageren J. Comprehensive spectroscopic determination of the crystal field splitting in an erbium single-ion magnet // *Journal of the American Chemical Society.* — 2015. — V. 137, № 40. — P. 13114–13120.

206. Ungur L., Chibotaru L. *Ab initio* crystal field for lanthanides // *Chemistry — A European Journal.* — 2017. — V. 23, № 15. — P. 3708–3718.

207. Cucinotta G., Perfetti M., Luzon J., Etienne M., Car P., Caneschi A., Calvez G., Bernot K., Sessoli R. Magnetic anisotropy in a dysprosium/DOTA single-molecule magnet: beyond simple magneto-structural correlations // *Angewandte Chemie. International Edition.* — 2012. — V. 51, № 7. — P. 1606–1610.

208. Flanagan B., Bernhardt P., Krausz E., Lüthi S., Riley M. A ligand-field analysis of the trensal ($H_3trensal = 2,2',2''$ -Tris(salicylideneimino)triethylamine) ligand: an application of the angular overlap model to lanthanides // *Inorganic Chemistry.* — 2002. — V. 41, № 20. — P. 5024–5033.

209. Flanagan B., Bernhardt P., Krausz E., Lüthi S., Riley M. Ligand-field analysis of an Er (III) complex with a heptadentate tripodal N_4O_3 ligand // *Inorganic Chemistry.* — 2001. — V. 40, № 21. — P. 5401–5407.

210. Ishikawa N., Sugita M., Okubo T., Tanaka N., Iino T., Kaizu

Y. Determination of ligand-field parameters and *f*-electronic structures of double-decker bis (phthalocyaninato) lanthanide complexes // *Inorganic Chemistry*. — 2003. — V. 42, № 7. — P. 2440–2446.

211. Ishikawa N., Sugita M., Ishikawa T., Koshihara S., Kaizu Y. Lanthanide double-decker complexes functioning as magnets at the single-molecular level // *Journal of the American Chemical Society*. — 2003. — V. 125, № 29. — P. 8694–8695.

212. Ishikawa N. Single molecule magnet with single lanthanide ion // *Polyhedron*. — 2007. — V. 26, № 9–11. — P. 2147–2153.

213. Stevens K. Matrix elements and operator equivalents connected with the magnetic properties of rare earth ions // *Proceedings of the Physical Society. Section A*. — 1952. — V. 65, № 3. — P. 209–215.

214. Abragam A., Bleaney B. *Electron paramagnetic resonance of transition ions*. — Oxford: Clarendon Press, 1970. — 911 p.

215. Ishikawa N. Simultaneous determination of ligand-field parameters of isostructural lanthanide complexes by multidimensional optimization // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 2003. — V. 107, № 30. — P. 5831–5835.

216. Suturina E., Nehr Korn J., Zadrozny J., Liu J., Atanasov M., Weyhermüller T., Maganas D., Hill S., Schnegg A., Bil E., Long J., Neese F. Magneto-structural correlations in pseudotetrahedral forms of the $[\text{Co}(\text{SPh})_4]^{2-}$ complex probed by magnetometry, MCD spectroscopy, advanced EPR techniques, and *ab initio* electronic structure calculations // *Inorganic Chemistry*. — 2017. — V. 56, № 5. — P. 3102–3118.

217. Vonci M., Mason K., Suturina E., Frawley A., Worswick S., Kuprov I., Parker D., McInnes E., Chilton N. Rationalization of anomalous pseudocontact shifts and their solvent dependence in a series of C_3 -symmetric lanthanide complexes // *Journal of the American Chemical Society*. — 2017. — V. 139, № 40. — P. 14166–14172.

218. Pell A., Pintacuda G., Grey C. Paramagnetic NMR in solution and the

solid state // *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. — 2019. — V. 111. — P. 1–271.

219. Bleaney B. Nuclear magnetic resonance shifts in solution due to lanthanide ions // *Journal of Magnetic Resonance*. — 1972. — V. 8, № 1. — P. 91–100.

220. Arnold D., Jiang J. Distinction between light and heavy lanthanide (III) ions based on the ^1H NMR spectra of heteroleptic triple-decker phthalocyaninato sandwich complexes // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 2001. — V. 105, № 32. — P. 7525–7533.

221. Hiller M., Maier M., Wadehohl H., Enders M. Paramagnetic NMR analysis of substituted biscyclooctatetraene lanthanide complexes // *Organometallics*. — 2016. — V. 35, № 11. — P. 1916–1922.

222. van Vleck J. *The theory of electric and magnetic susceptibilities*. — Oxford: Clarendon Press, 1932. — 384 p.

223. Ishikawa N., Sugita M., Ishikawa T., Koshihara S., Kaizu Y. Mononuclear lanthanide complexes with a long magnetization relaxation time at high temperatures: a new category of magnets at the single-molecular level // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2004. — V. 108, № 31. — P. 11265–11271.

224. Wang H., Qian K., Wang K., Bian Y., Jiang J., Gao S. Sandwich-type tetrakis (phthalocyaninato) dysprosium–cadmium quadruple-decker SMM // *Chemical Communications*. — 2011. — V. 47, № 34. — P. 9624–9626.

225. Wang H., Liu T., Wang K., Duan C., Jiang J. Tetrakis (phthalocyaninato) rare-earth–cadmium–rare-earth quadruple-decker sandwich SMMs: suppression of QTM by long-distance f – f interactions // *Chemistry — A European Journal*. — 2012. — V. 18, № 25. — P. 7691–7694.

226. Wang H., Wang B., Bian Y., Gao S., Jiang J. Single-molecule magnetism of tetrapyrrole lanthanide compounds with sandwich multiple-decker structures // *Coordination Chemistry Reviews*. — 2016. — V. 306. — P. 195–216.

227. Ishikawa N., Iino T., Kaizu Y. Determination of ligand-field parameters

and *f*-electronic structures of hetero-dinuclear phthalocyanine complexes with a diamagnetic yttrium (III) and a paramagnetic trivalent lanthanide ion // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 2002. — V. 106, № 41. — P. 9543–9550.

228. Ishikawa N., Iino T., Kaizu Y. Interaction between *f*-electronic systems in dinuclear lanthanide complexes with phthalocyanines // *Journal of the American Chemical Society*. — 2002. — V. 124, № 38. — P. 11440–11447.

229. Ishikawa N., Otsuka S., Kaizu Y. The effect of the *f*–*f* interaction on the dynamic magnetism of a coupled $4f^8$ system in a dinuclear terbium complex with phthalocyanines // *Angewandte Chemie. International Edition*. — 2005. — V. 44, № 5. — P. 731–733.

230. Tanaka D., Inose T., Tanaka H., Lee S., Ishikawa N., Ogawa T. Proton-induced switching of the single molecule magnetic properties of a porphyrin based Tb(III) double-decker complex // *Chemical Communications*. — 2012. — V. 48, № 63. — P. 7796–7798.

231. Inose T., Tanaka D., Tanaka H., Ivasenko O., Nagata T., Ohta Y., De Feyter S., Ishikawa N., Ogawa T. Switching of single-molecule magnetic properties of Tb(III)–porphyrin double-decker complexes and observation of their supramolecular structures on a carbon surface // *Chemistry — A European Journal*. — 2014. — V. 20, № 36. — P. 11362–11369.

232. Santria A., Fuyuhiko A., Fukuda T., Ishikawa N. Determination of ligand field splitting in lanthanide (III) monoporphyrinato complexes // *Dalton Transactions*. — 2019. — V. 48, № 22. — P. 7685–7692.

233. Gao F., Yao M., Li Y., Li Y., Song Y., Zuo J. Syntheses, structures, and magnetic properties of seven-coordinate lanthanide porphyrinate or phthalocyaninate complexes with Klaui's tripodal ligand // *Inorganic Chemistry*. — 2013. — V. 52, № 11. — P. 6407–6416.

234. Comba P., Enders M., Großhauser M., Hiller M., Müller D., Wadepohl H. Solution and solid state structures and magnetism of a series of linear trinuclear

compounds with a hexacoordinate Ln^{III} and two terminal Ni^{II} centers // Dalton Transactions. — 2017. — V. 46, № 1. — P. 138–149.

235. Suturina E., Mason K., Botta M., Carniato F., Kuprov I., Chilton N., McInnes E., Vonci M., Parker D. Periodic trends and hidden dynamics of magnetic properties in three series of triazacyclononane lanthanide complexes // Dalton Transactions. — 2019. — V. 48, № 23. — P. 8400–8409.

236. Hiller M., Krieg S., Ishikawa N., Enders M. Ligand-field energy splitting in lanthanide-based single-molecule magnets by NMR spectroscopy // Inorganic Chemistry. — 2017. — V. 56, № 24. — P. 15285–15294.

237. Peters J., Huskens J., Raber D. Lanthanide induced shifts and relaxation rate enhancements // Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. — 1996. — V. 28, № 3–4. — P. 283–350.

238. Bax A., Chou J., Ramirez B. Liquid crystalline samples: application to macromolecular structure determination // Encyclopedia of Magnetic Resonance. — 2007. — V. 9. — P. 401–412.

239. Reilley C., Good B., Allendoerfer R. Separation of contact and dipolar lanthanide induced nuclear magnetic resonance shifts: evaluation and application of some structure independent methods // Analytical Chemistry. — 1976. — V. 48, № 11. — P. 1446–1458.

240. Pinkerton A., Rossier M., Spiliadis S. Lanthanide-induced contact shifts. The average electron spin polarization, theory and experiment // Journal of Magnetic Resonance. — 1985. — V. 64, № 3. — P. 420–425.

241. Castro G., Regueiro-Figueroa M., Esteban-Gómez D., Pérez-Lourido P., Platas-Iglesias C., Valencia L. Magnetic anisotropies in rhombic lanthanide (III) complexes do not conform to Bleaney's theory // Inorganic Chemistry. — 2016. — V. 55, № 7. — P. 3490–3497.

242. Gendron F., Pritchard B., Bolvin H., Autschbach J. Single-ion $4f$ element magnetism: an *ab-initio* look at $\text{Ln}(\text{COT})^{2-}$ // Dalton Transactions. — 2015. — V. 44, № 46. — P. 19886–19900.

243. Ungur L., Le Roy J., Korobkov I., Murugesu M., Chibotaru L. Fine-tuning the local symmetry to attain record blocking temperature and magnetic remanence in a single-ion magnet // *Angewandte Chemie. International Edition.* — 2014. — V. 53, № 17. — P. 4413–4417.

244. Rinehart J., Long J. Exploiting single-ion anisotropy in the design of *f*-element single-molecule magnets // *Chemical Science.* — 2011. — V. 2, № 11. — P. 2078–2085.

245. Harriman K., Korobkov I., Murugesu M. From a piano stool to a sandwich: a stepwise route for improving the slow magnetic relaxation properties of thulium // *Organometallics.* — 2017. — V. 36, № 23. — P. 4515–4518.

246. Hiller M., Sittel T., Wadepohl H., Enders M. A new class of lanthanide complexes with three ligand centered radicals: NMR evaluation of ligand field energy splitting and magnetic coupling // *Chemistry — A European Journal.* — 2019. — V. 25, № 45. — P. 10668–10677.

247. Mironov V., Galyametdinov Y., Ceulemans A., Görrler-Walrand C., Binnemans K. Room-temperature magnetic anisotropy of lanthanide complexes: a model study for various coordination polyhedral // *The Journal of Chemical Physics.* — 2002. — V. 116, № 11. — P. 4673–4685.

248. Bertini I., Luchinat C., Parigi G., Ravera E. NMR of paramagnetic molecules: applications to metalloproteins and models. — Amsterdam: Elsevier, 2016. — 508 p.

249. Damjanović M., Samuel P., Roesky H., Enders M. NMR analysis of an Fe(I)–carbene complex with strong magnetic anisotropy // *Dalton Transactions.* — 2017. — V. 46, № 16. — P. 5159–5169.

250. Kruck M., Wadepohl H., Enders M., Gade L. Giant residual dipolar ^{13}C – ^1H couplings in high-spin organoiron complexes: elucidation of their structures in solution by ^{13}C NMR spectroscopy // *Chemistry — A European Journal.* — 2013. — V. 19, № 5. — P. 1599–1606.

251. Pavlov A.A., Savkina S.A., Belov A.S., Voloshin Y.Z., Nelyubina Y.V.,

Novikov V.V. Very large magnetic anisotropy of cage cobalt(II) complexes with a rigid cholesteryl substituent from paramagnetic NMR spectroscopy // *ACS Omega*. — 2018. — V. 3, № 5. — P. 4941–4946.

252. Chakov N., Soler M., Wernsdorfer W., Abboud K., Christou G. Single-molecule magnets: structural characterization, magnetic properties, and ^{19}F NMR spectroscopy of a Mn_{12} family spanning three oxidation levels // *Inorganic Chemistry*. — 2005. — V. 44, № 15. — P. 5304–5321.

253. Eppley H., Tsai H., de Vries N., Folting K., Christou G., Hendrickson D. High-spin molecules: unusual magnetic susceptibility relaxation effects in $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CEt})_{16}(\text{H}_2\text{O})_3]$ ($S=9$) and the one-electron reduction product $(\text{PPh}_4)[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CEt})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ ($S = 19/2$) // *Journal of the American Chemical Society*. — 1995. — V. 117, № 1. — P. 301–317.

254. Aubin S., Sun Z., Eppley H., Rumberger E., Guzei I., Folting K., Gantzel P., Rheingold A., Christou G., Hendrickson D. Single-molecule magnets: Jahn-Teller isomerism and the origin of two magnetization relaxation processes in Mn_{12} complexes // *Inorganic Chemistry*. — 2001. — V. 40, № 9. — P. 2127–2146.

255. Tong J., Demeshko S., John M., Dechert S., Meyer F. Redox-induced single-molecule magnetism in mixed-valent $[2 \times 2]$ Co_4 grid complexes // *Inorganic Chemistry*. — 2016. — V. 55, № 9. — P. 4362–4372.

256. Ott J., Suturina E., Kuprov I., Nehr Korn J., Schnegg A., Enders M., Gade L. H. Observability of paramagnetic NMR signals at over 10 000 ppm chemical shifts // *Angewandte Chemie. International Edition*. — 2021. — V. 60, № 42. — P. 22856–22864.

257. Samuel P., Mondal K., Amin Sk N., Roesky H., Carl E., Neufeld R., Stalke D., Demeshko S., Meyer F., Ungur L., Chibotaru L., Christian J., Ramachandran V., van Tol J., Dalal N. Electronic structure and slow magnetic relaxation of low-coordinate cyclic alkyl(amino) carbene stabilized iron(I) complexes // *Journal of the American Chemical Society*. — 2014. — V. 136, № 34. — P. 11964–11971.

258. Rastrelli F., Bagno A. Predicting the NMR spectra of paramagnetic molecules by DFT: application to organic free radicals and transition-metal complexes // *Chemistry — A European Journal*. — 2009. — V. 15, № 32. — P. 7990–8004.

259. Pennanen T., Vaara J. Density-functional calculations of relativistic spin-orbit effects on nuclear magnetic shielding in paramagnetic molecules // *The Journal of Chemical Physics*. — 2005. — V. 123, № 17. — 174102: 1–10.

260. Khramtsov V.V., Weiner L.M., Gogolev A.Z., Grigor'ev I.A., Starichenko V.F., Volodarsky L.B. ESR and ^1H NMR studies of a new class of nitroxyl, nitronylnitroxyl and iminonitroxyl radicals // *Magnetic Resonance in Chemistry*. — 1986. — V. 24, № 3. — P. 199–207.

261. Damjanović M., Morita T., Katoh K., Yamashita M., Enders M. Ligand π -radical interaction with f -shell unpaired electrons in phthalocyaninato-lanthanoid single-molecule magnets: a solution NMR spectroscopic and DFT study // *Chemistry — A European Journal*. — 2015. — V. 21, № 41. — P. 14421–14432.

262. Mukhin A., Gorshunov B., Dressel M., Sangregorio C., Gatteschi, D. Optical spectroscopy of crystal-field transitions in the molecular magnet Fe_8 // *Physical Review B*. — 2001. — V. 63, № 21. — 214411: 1–7.

263. Haas S., Heintze E., Zapf S., Gorshunov B., Dressel M., Bogani L. Direct observation of the discrete energy spectrum of two lanthanide-based single-chain magnets by far-infrared spectroscopy // *Physical Review B*. — 2014. — V. 89, № 17. — 174409: 1–7.

264. Caneschi A., Gatteschi D., Sessoli R., Barra A., Brunel L., Guillot M. Alternating current susceptibility, high field magnetization, and millimeter band EPR evidence for a ground $S=10$ state in $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // *Journal of the American Chemical Society*. — 1991. — V. 113, № 15. — P. 5873–5874.

265. Nikovskiy I., Polezhaev A., Novikov V., Aleshin D., Pavlov

A., Saffiulina E., Aysin R., Dorovatovskii P., Nodaraki L., Tuna F., Nelyubina Y. Towards the molecular design of spin-crossover complexes of 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridines // *Chemistry — A European Journal*. — 2020. — V. 26, № 25. — P. 5629–5638.

266. Павлов А.А., Никовский И.А., Полежаев А.В., Алешин Д.Ю., Мельникова Е.К., Панкратова Я.А., Нелюбина Ю.В. Спиновое состояние 2,6-ди(5-амино-1Н-пиразол-3-ил) пиридиновых комплексов железа(II) и кобальта(II) в растворе и кристалле // *Координационная химия*. — 2019. — Т. 45, № 6. — С. 341–349.

267. Stock P., Wiedemann D., Petzold H., Hörner G. Structural dynamics of spin crossover in iron(II) complexes with extended-tripod ligands // *Inorganics*. — 2017. — V. 5, № 3. — P. 60–82.

268. Beattie J.K. Dynamics of spin equilibria in metal complexes // *Advances in Inorganic Chemistry*. — 1998. — V. 32. — P. 1–53.

269. Nelyubina Y., Polezhaev A., Pavlov A., Aleshin D., Savkina S., Efimov N., Aliev T., Novikov V. Intramolecular spin state locking in iron(II) 2,6-di(pyrazol-3-yl) pyridine complexes by phenyl groups: an experimental study // *Magnetochemistry*. — 2018. — V. 4, № 4. — 46: 1–17.

270. Павлов А.А., Белов А.С., Савкина С.А., Полежаев А.В., Алешин Д.Ю., Новиков В.В., Нелюбина Ю.В. Синтез и спиновое состояние комплексов кобальта(II) с замещенными 2,6-бис(пиразол-3-ил) пиридиновыми лигандами // *Координационная химия*. — 2018. — Т. 44, № 4. — С. 236–243.

271. Pavlov A.A., Aleshin D.Y., Nikovskiy I.A., Polezhaev A.V., Efimov N.N, Korlyukov A.A., Novikov V.V., Nelyubina Y.V. New spin-crossover complexes of substituted 2,6-bis(pyrazol-3-yl) pyridines // *European Journal of Inorganic Chemistry*. — 2019. — V. 2019, № 23. — P. 2819–2829.

272. Novikov V.V., Pavlov A.A., Belov A.S., Vologzhanina A.V., Savitsky A., Voloshin Y.Z. Transition ion strikes back: large magnetic susceptibility anisotropy

in cobalt(II) clathrochelates // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. — 2014. — V. 5, № 21. — P. 3799–3803.

273. Pavlov A.A., Denisov G.L., Kiskin M.A., Nelyubina Y.V., Novikov V.V. Probing spin crossover in a solution by paramagnetic NMR spectroscopy // *Inorganic Chemistry*. — 2017. — V. 56, № 24. — P. 14759–14762.

274. Zelinskii G.E., Pavlov A.A., Belov A.S., Belaya I.G., Vologzhanina A.V., Nelyubina Y.V., Efimov N.N., Zubavichus Y.V., Bubnov Y.N., Novikov V.V., Voloshin Y.Z. A new series of cobalt and iron clathrochelates with perfluorinated ribbed substituents // *ACS Omega*. — 2017. — V. 2, № 10. — P. 6852–6862.

275. Varzatskii O.A., Kats S.V., Pavlov A.A., Belov A.S., Belaya I.G., Nelyubina Y.V., Novikov V.V., Voloshin Y.Z. Pseudoclathrochelate n-hexadecylboron-capped metal(II) tris-pyrazoloximates: synthesis, X-ray structure, spectral and magnetic characteristics // *Inorganica Chimica Acta*. — 2018. — V. 471. — P. 413–418.

276. Злобин И.С., Айсин Р.Р., Новиков В.В. Клатрохелаты железа(II) в устройствах молекулярной спинтроники: вертикальный спиновый клапан // *Координационная химия*. — 2022. — Т. 48, № 1. — С. 37–44.

277. Belov A.S., Novikov V.V., Vologzhanina A.V., Pavlov A.A., Bogomyakov A.S., Zubavichus Y.V., Svetogorov R.D., Zelinskii G.E., Voloshin Y.Z. Synthesis, crystal polymorphism and spin crossover behavior of adamantylboron-capped cobalt(II) hexachloroclathrochelate and its transformation into the $\text{Co}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}$ -bis-macrobicyclic derivative // *Dalton Transactions*. — 2023. — V. 52, № 2. — P. 347–359.

278. Voloshin Y.Z., Lebedev A.Y., Novikov V.V., Dolganov A.V., Vologzhanina A.V., Lebed E.G., Pavlov A.A., Starikova Z.A., Buzin M.I., Bubnov Y.N. Template synthesis, X-ray structure, spectral and redox properties of the paramagnetic alkylboron-capped cobalt(II) clathrochelates and their diamagnetic iron(II)-containing analogs // *Inorganica Chimica Acta*. — 2013. — V. 399. — P. 67–78.

279. Voloshin Y., Belaya I., Krämer R. Cage metal complexes: clathrochelates revisited. — Cham: Springer, 2002. — 467 p.

280. Voloshin Y., Kostromina N., Krämer R. Clathrochelates: synthesis, structure and properties. — Amsterdam: Elsevier, 2002. — 419 p.

281. Алешин Д.Ю., Злобина В.В., Белов А.С., Волошин Я.З., Павлов А.А. Влияние природы растворителя на спиновое равновесие в растворах фенилборатного гекса-*n*-бутилсульфидного клатрохелата кобальта(II) по данным парамагнитной спектроскопии ЯМР // Координационная химия. — 2024. — Т. 5, №2. — С. 85-91.

282. Pavlov A.A., Nehr Korn J., Zubkevich S.V., Fedin M.V., Holldack K., Schnegg A., Novikov V.V. A synergy and struggle of EPR, magnetometry and NMR: a case study of magnetic interaction parameters in a six-coordinate cobalt(II) complex // Inorganic Chemistry. — 2020. — V. 59, № 15. — P. 10746–10755.

283. Pavlov A.A., Novikov V.V., Nikovskiy I.A., Melnikova E.K., Nelyubina Y.V., Aleshin D.Y. Analysis of reduced paramagnetic shifts as an effective tool in NMR spectroscopy // Physical Chemistry Chemical Physics. — 2022. — V. 24, № 2. — P. 1167–1173.

284. Волошин Я.З., Варзацкий О.А., Воронцов И.И., Антипин М.Ю., Лебедев А.Ю., Белов А.С., Стрижакова Н.Г. Реберно-функционализированные клатрохелатные трис-диоксиматы железа(II) с пendantsкими фрагментами различных типов: пути синтеза, строение и свойства // Известия академии наук. Серия химическая. — 2004. — Т. 53, № 1. — С. 92–97.

285. Dolganov A.V., Belov A.S., Novikov V.V., Vologzhanina A.V., Romanenko G.V., Budnikova Y.G., Zelinskii G.E., Buzin M.I., Voloshin Y.Z. First iron and cobalt(II) hexabromoclathrochelates: structural, magnetic, redox, and electrocatalytic behavior // Dalton Transactions. — 2015. — V. 44, № 5. — P. 2476–2487.

286. Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Palchik A.V., Stash A.I., Belsky

V.K. The synthesis and structure of a macrobicyclic hexahalogenide trisdioximate as a promising precursor of functionalized clathrochelates // *New Journal of Chemistry*. — 1999. — V. 23, № 4. — P. 355–358.

287. Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Kron T.E., Belsky V.K., Zavodnik V.E., Strizhakova N.G., Palchik A.V. Triribbed-functionalized clathrochelate iron(II) dioximates as a new and promising tool to obtain polynucleating and polynuclear compounds with improved properties // *Inorganic Chemistry*. — 2000. — V. 39, № 9. — P. 1907–1918.

288. Zadrozny J., Xiao D., Atanasov M., Long G., Grandjean F., Neese F., Long J. Magnetic blocking in a linear iron(I) complex // *Nature Chemistry*. — 2013. — V. 5, № 7. — P. 577–581.

289. Tierney D. Jahn-Teller dynamics in a series of high-symmetry Co(II) chelates determine paramagnetic relaxation enhancements // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 2012. — V. 116, № 45. — P. 10959–10972.

290. Harding D., Harding P., Phonsri W. Spin crossover in iron(III) complexes // *Coordination Chemistry Reviews*. — 2016. — V. 313. — P. 38–61.

291. Tretiakov S., Lutz M., Titus C., de Groot F., Nehr Korn J., Lohmiller T., Holldack K., Schnegg A., Xavier Tarrago M., Zhang P., Ye S., Aleshin D., Pavlov A., Novikov V., Moret M. Homoleptic Fe(III) and Fe(IV) complexes of a dianionic C_3 -symmetric scorpionate // *Inorganic Chemistry*. — 2023. — V. 62, № 27. — P. 10613–10625.

292. Hu Y., Cheng K., He L., Zhang X., Jiang B., Jiang L., Li C., Wang J.W., Yang Y., Liu M. NMR-based methods for protein analysis // *Analytical Chemistry*. — 2021. — V. 93, № 4. — P. 1866–1879.

293. Latham M., Brown D., McCallum S., Pardi A. NMR methods for studying the structure and dynamics of RNA // *ChemBioChem*. — 2005. — V. 6, № 9. — P. 1492–1505.

294. Alexandri E., Ahmed R., Siddiqui H., Choudhary M., Tsiafoulis C., Gerothanassis I. High resolution NMR spectroscopy as a structural and analytical

tool for unsaturated lipids in solution // *Molecules*. — 2017. — V. 22, № 10. — 1663: 1–72.

295. Kay L. NMR studies of protein structure and dynamics // *Journal of Magnetic Resonance*. — 2011. — V. 213, № 2. — P. 477–491.

296. Frueh D., Goodrich A., Mishra S., Nichols S. NMR methods for structural studies of large monomeric and multimeric proteins // *Current Opinion in Structural Biology*. — 2013. — V. 23, № 5. — P. 734–739.

297. Shukla V., Heller G., Hansen D. Biomolecular NMR spectroscopy in the era of artificial intelligence // *Structure*. — 2023. — V. 31, № 11. — P. 1360–1374.

298. Lehr M., Paschelke T., Trumpf E., Vogt A., Näther C., Sönnichsen F., McConnell A. A paramagnetic NMR spectroscopy toolbox for the characterisation of paramagnetic/spin-crossover coordination complexes and metal–organic cages // *Angewandte Chemie. International Edition*. — 2020. — V. 59, № 43. — P. 19344–19351.

299. Zadrozny J., Liu J., Piro N., Chang C., Hill S., Long J. Slow magnetic relaxation in a pseudotetrahedral cobalt(II) complex with easy-plane anisotropy // *Chemical Communications*. — 2012. — V. 48, № 33. — P. 3927–3929.

300. Pavlov A.A., Savkina S.A., Belov A.S., Nelyubina Y.V., Efimov N.N., Voloshin Y.Z., Novikov V.V. Trigonal prismatic tris-pyridineoximate transition metal complexes: a cobalt(II) compound with high magnetic anisotropy // *Inorganic Chemistry*. — 2017. — V. 56, № 12. — P. 6943–6951.

301. Palacios M., Nehr Korn J., Suturina E., Ruiz E., Gómez-Coca S., Holldack K., Schnegg A., Krzystek J., Moreno J., Colacio E. Analysis of magnetic anisotropy and the role of magnetic dilution in triggering single-molecule magnet (SMM) behavior in a family of $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Y}^{\text{III}}$ dinuclear complexes with easy-plane anisotropy // *Chemistry — A European Journal*. — 2017. — V. 23, № 48. — P. 11649–11661.

302. Wu Y., Tian D., Ferrando-Soria J., Cano J., Yin L., Ouyang Z., Wang Z., Luo S., Liu X., Pardo E. Modulation of the magnetic anisotropy of octahedral cobalt(II) single-ion magnets by a fine-tuning of axial coordination

microenvironment // *Inorganic Chemistry Frontiers*. — 2019. — V. 6, № 3. — P. 848–856.

303. Novitchi G., Jiang S., Shova S., Rida F., Hlavička I., Orlita M., Wernsdorfer W., Hamze R., Martins C., Suaud N., Guihery N., Barra A.L., Train C. From positive to negative zero-field splitting in a series of strongly magnetically anisotropic mononuclear metal complexes // *Inorganic Chemistry*. — 2017. — V. 56, № 24. — P. 14809–14822.

304. Telser J., van Slageren J., Vongtragool S., Dressel M., Reiff W., Zvyagin S. A., Ozarowski A., Krzystek J. High-frequency/high-field EPR spectroscopy of the high-spin ferrous ion in hexaaqua complexes // *Magnetic Resonance in Chemistry*. — 2005. — V. 43, № S1. — P. S130–S139.

305. Soncini A., van den Heuvel W. Communication: paramagnetic NMR chemical shift in a spin state subject to zero-field splitting // *The Journal of Chemical Physics*. — 2013. — V. 138, № 2. — 021103: 1–3.

306. Martin B., Autschbach J. Temperature dependence of contact and dipolar NMR chemical shifts in paramagnetic molecules // *The Journal of Chemical Physics*. — 2015. — V. 142, № 5. — 054108: 1–10.

307. Ali A.A., Hoffmann F., Schäfer L.V., Mulder F.A. Probing methyl group dynamics in proteins by NMR cross-correlated dipolar relaxation and molecular dynamics simulations // *Journal of Chemical Theory and Computation*. — 2022. — V. 18, № 12. — P. 7722–7732.

308. Aleshin D.Y., Nikovskiy I.A., Novikov V.V., Polezhaev A.V., Melnikova E.K., Nelyubina Y.V. Room-temperature spin crossover in a solution of iron(II) complexes with N,N'-disubstituted bis(pyrazol-3-yl)pyridines // *ACS Omega*. — 2021. — V. 6, № 48. — P. 33111–33121.

309. Nehr Korn J., Holldack K., Bittl R., Schnegg A. Recent progress in synchrotronbased frequency-domain fourier-transform THz-EPR // *Journal of Magnetic Resonance*. — 2017. — V. 280. — P. 10–19.

310. Gomez-Coca S., Cremades E., Aliaga-Alcalde N., Ruiz E. Mononuclear

single-molecule magnets: tailoring the magnetic anisotropy of first-row transition-metal complexes // *Journal of the American Chemical Society*. — 2013. — V. 135, № 18. — P. 7010–7018.

311. Панкратова Я.А., Нелюбина Ю.В., Новиков В.В., Павлов А.А. Высокоспиновый комплекс кобальта(II) с рекордной анизотропией магнитной восприимчивости по данным парамагнитной спектроскопии ЯМР // *Координационная химия*. — 2021. — Т. 47, № 1. — С. 13–20.

312. Bertini I., Luchinat C., Parigi G., Pierattelli R. NMR spectroscopy of paramagnetic metalloproteins // *ChemBioChem*. — 2005. — V. 6, № 9. — P. 1536–1549.

313. Novikov V.V., Pavlov A.A., Nelyubina Y.V., Boulon M., Varzatskii O.A., Voloshin Y.Z., Winpenny R. A trigonal prismatic mononuclear cobalt(II) complex showing single-molecule magnet behavior // *Journal of the American Chemical Society*. — 2015. — V. 137, № 31. — P. 9792–9795.

314. Belov A.S., Belova S.A., Efimov N.N., Zlobina V.V., Novikov V.V., Nelyubina Y.V., Zubavichus Y.V., Voloshin Y.Z., Pavlov A.A. Synthesis, X-ray structure and magnetic properties of the apically functionalized monocapped cobalt(II) tris-pyridineoximates possessing SMM behaviour // *Dalton Transactions*. — 2023. — V. 52, № 10. — P. 2928–2932.

315. Белова С.А., Белов А.С., Ефимов Н.Н., Павлов А.А., Нелюбина Ю.В., Новиков В.В., Волошин Я.З. Синтез, структура и магнитные свойства дитопных ферроценилборатных трис-пиридиноксиматных псевдоклатрохелатов железа, кобальта и никеля(II) // *Журнал неорганической химии*. — 2022. — Т. 67, № 8. — С. 1050–1057.

316. Pavlov A.A. Paramagnetic NMR spectroscopy as a tool for studying the electronic structures of lanthanide and transition metal complexes // *ИНЭОС OPEN*. — 2019. — V. 2, № 5. — P. 153–162.

317. Алешин Д.Ю., Павлов А.А., Белова С.А., Ефимов Н.Н., Белов А.С., Новиков В.В., Волошин Я.З. Новый мономолекулярный магнит на основе

клеточного комплекса кобальта(II) // Журнал неорганической химии. — 2019. — Т. 64, № 12. — С. 1288–1293.

318. Belov A.S., Voloshin Y.Z., Pavlov A.A., Nelyubina Y.V., Belova S.A., Zubavichus Y.V., Avdeeva V.V., Efimov N.N., Malinina E.A., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T. Solvent-induced encapsulation of cobalt(II) ion by a boron-capped tris-pyrazoloximate // *Inorganic Chemistry*. — 2020. — V. 59, № 9. — P. 5845–5853.

319. Pavlov A.A., Nelyubina Y.V., Kats S.V., Penkova L.V., Efimov N.N., Dmitrienko A.O., Vologzhanina A.V., Voloshin Y.Z., Novikov V.V. Polymorphism in a cobalt-based single-ion magnet tuning its barrier to magnetization relaxation // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. — 2016. — V. 7, № 20. — P. 4111–4116.

320. Новиков В.В., Павлов А.А., Некорн Й., Нелюбина Ю.В. Влияние полиморфизма на магнитные свойства мономолекулярных магнитов по данным спектроскопии ЭПР в терагерцовом диапазоне // *Координационная химия*. — 2020. — Т. 46, № 11. — С. 682–687.

321. Pavlov A.A., Aleshin D.Y., Savkina S.A., Belov A.S., Efimov N.N., Nehr Korn J., Ozerov M., Voloshin Y.Z., Nelyubina Y.V., Novikov V.V. A trigonal prismatic cobalt(II) complex as a single molecule magnet with a reduced contribution from quantum tunneling // *ChemPhysChem*. — 2019. — V. 20, № 8. — P. 1001–1005.

322. Papánková B., Boča R., Dlháň L., Nemeč I., Titiš J., Svoboda I., Fuess H. Magneto-structural relationships for a mononuclear Co(II) complex with large zero-field splitting // *Inorganica Chimica Acta*. — 2010. — V. 363, № 1. — P. 147–156.

323. Lines M. Orbital angular momentum in the theory of paramagnetic clusters // *The Journal of Chemical Physics*. — 1971. — V. 55, № 6. — P. 2977–2984.

324. Lloret F., Julve M., Cano J., Ruiz-García R., Pardo E. Magnetic

properties of six-coordinated high-spin cobalt (II) complexes: theoretical background and its application // *Inorganica Chimica Acta*. — 2008. — V. 361, № 12–13. — P. 3432–3445.

325. Leonov A., Voigt B., Rodríguez-Castañeda F., Sakhaii P., Griesinger C. Convenient synthesis of multifunctional EDTA-based chiral metal chelates substituted with an S-mesylcysteine // *Chemistry — A European Journal*. — 2005. — V. 11, № 11. — P. 3342–3348.

326. Pavlov A.A., Nehr Korn J., Pankratova Y.A., Ozerov M., Mikhalyova E.A., Polezhaev A.V., Nelyubina Y.V., Novikov V.V. Detailed electronic structure of a high-spin cobalt (II) complex determined from NMR and THz-EPR spectroscopy // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2019. — V. 21, № 16. — P. 8201–8204.

327. Jesson J. P. Optical and paramagnetic resonance spectra of some trigonal Co(II) chelates // *The Journal of Chemical Physics*. — 1966. — V. 45, № 3. — P. 1049–1056.

328. Ozumerzifon T., Bhowmick I., Spaller W., Rappé A., Shores M. Toward steric control of guest binding modality: a cationic Co(II) complex exhibiting cation binding and zero-field relaxation // *Chemical Communications*. — 2017. — V. 53, № 30. — P. 4211–4214.

329. Diego R., Pavlov A.A., Darawsheh M., Aleshin D.Y., Nehr Korn J., Nelyubina Y.V., Roubeau O., Novikov V.V., Aromí G. Coordination [Co^{II}₂] and [Co^{II}Zn^{II}] helicates showing slow magnetic relaxation // *Inorganic Chemistry*. — 2019. — V. 58, № 15. — P. 9562–9566.

330. Adonin S.A., Novikov A.S., Chernova K.V., Vinnik D.A., Taskaev S.V., Korolkov I.V., Ilyina E.V., Pavlov A.A., Novikov V.V., Sokolov M.N., Fedin V.P. Heteroleptic copper(II) complexes with 2-bromo-5-methylpyridine: structures, features of non-covalent interactions and magnetic behavior // *Inorganica Chimica Acta*. — 2020. — V. 502. — 119333: 1–12.

331. Akatyev N., Il'in M., Il'in M., Peregudova S., Peregudov A.,

Buyanovskaya A., Kudryavtsev K., Dubovik A., Grinberg V., Orlov V., Pavlov A., Novikov V., Belokon Y. Chan-Evans-Lam C–N coupling promoted by a dinuclear positively charged Cu(II) complex. Catalytic performance and some evidence for the mechanism of CEL reaction obviating Cu(III) / Cu(I) catalytic cycle // *ChemCatChem*. — 2020. — V. 12, № 11. — P. 3010–3021.

332. Павлов А.А., Далингер А.И., Суслов Е.В., Пономарев К.Ю., Можайцев Е.С., Вацадзе С.З. Исследование возможности комплексообразования бидентатных биспидиновых лигандов с солями меди(II) в растворе методом спектроскопии ПМР // *Известия Академии наук. Серия химическая*. — 2023. — Т. 72, № 3. — С. 635–640.

333. Zubkevich S.V., Tuskaev V.A., Gagieva S.C., Pavlov A.A., Khrustalev V.N., Polyakova O.V., Zarubin D.N., Kurmaev D.A., Kolosova N.A., Bulychev B.M. Catalytic systems based on nickel(II) complexes with bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)methane – impact of PPh₃ on the formation of precatalysts and selective dimerization of ethylene // *New Journal of Chemistry*. — 2020. — V. 44, № 3. — P. 981–993.

334. Zubkevich S.V., Tuskaev V.A., Gagieva S.C., Pavlov A.A., Khrustalev V.N., Zarubin D.N., Kurmaev D.A., Kolosov N.A., Bulychev B.M. Molecular structure, magnetic properties and catalytic activity in selective ethylene dimerization of nickel(II) complexes with bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)methane // *Journal of Molecular Structure*. — 2020. — V. 1206. — 127692: 1–8.

335. Larionov V.A., Yashkina L.V., Medvedev M.G., Smol'yakov A.F., Peregudov A.S., Pavlov A.A., Eremin D.B., Savel'yeva T.F., Maleev V.I., Belokon Y.N. Henry reaction revisited. Crucial role of water in an asymmetric Henry reaction catalyzed by chiral NNO-type copper(II) complexes // *Inorganic Chemistry*. — 2019. — V. 58, № 16. — P. 11051–11065.

336. Chen Z., Wang K., Cui D., Wu A. The new chemical insight for understanding the mechanism of Henry reaction over Cu(II) catalyst // *Chemical Physics Letters*. — 2017. — V. 673. — P. 7–10.

337. Kostal J., Voutchkova A., Jorgensen W. Investigation of solvent effects on the rate and stereoselectivity of the Henry reaction // *Organic Letters*. — 2012. — V. 14, № 1. — P. 260–263.

338. Schnegg A., Behrends J., Lips K., Bittl R., Holldack K. Frequency domain Fourier transform THz-EPR on single molecule magnets using coherent synchrotron radiation // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2009. — V. 11, № 31. — P. 6820–6825.

339. Nehr Korn J., Martins B., Holldack K., Stoll S., Dobbek H., Bittl R., Schnegg A. Zero-field splittings in metHb and metMb with aquo and fluoro ligands: a FD-FT THz-EPR study // *Molecular Physics*. — 2013. — V. 111, № 18–19. — P. 2696–2707.

340. Cai S., Sun C., Sun Z., Xi C. CuCl-catalyzed ortho trifluoromethylation of arenes and heteroarenes with a pivalamido directing group // *Chemical Communications*. — 2013. — V. 49, № 40. — P. 4552–4554.

341. Nehr Korn J., Telser J., Holldack K., Stoll S., Schnegg A. Simulating frequency-domain electron paramagnetic resonance: bridging the gap between experiment and magnetic parameters for high-spin transition-metal ion complexes // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2015. — V. 119, № 43. — P. 13816–13824.

342. Nehr Korn J., Schnegg A., Holldack K., Stoll S. General magnetic transition dipole moments for electron paramagnetic resonance // *Physical Review Letters*. — 2015. — V. 114, № 1. — 010801: 1–5.

343. Neese F. The ORCA program system // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*. — 2011. — V. 2, № 1. — P. 73–78.

344. Bendrider M., Leclercq J.M. Second-order Möller-Plesset and Epstein-Nesbet corrections to the molecular charge density: distributed computing on a cluster of heterogeneous workstations with the PVM system // *AIP Conference Proceedings*. — 1995. — V. 330, № 1. — P. 73–73.

345. Perdew J., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Physical Review Letters*. — 1996. — V. 77, № 18. — P. 3865–3868.

346. Lee C., Yang W., Parr R. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Physical Review B*. — 1998. — V. 37, № 2. — P. 785–789.

347. Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: design and assessment of accuracy // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2005. — V. 7, № 18. — P. 3297–3305.

348. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu // *The Journal of Chemical Physics*. — 2010. — V. 132, № 15. — 154104: 1–19.

349. van Wüllen C. Molecular density functional calculations in the regular relativistic approximation: method, application to coinage metal diatomics, hydrides, fluorides and chlorides, and comparison with first-order relativistic calculations // *The Journal of Chemical Physics*. — 1998. — V. 109, № 2. — P. 392–399.