

ПАВЛОВ Александр Александрович

**Спектроскопия ЯМР парамагнитных комплексов
3d-переходных металлов**

1.4.4 — физическая химия
диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)»

Официальные оппоненты: **Антипин Игорь Сергеевич**
член-корреспондент РАН, профессор
доктор химических наук
Федеральный исследовательский центр
Казанский научный центр РАН
главный научный сотрудник

Третьяков Евгений Викторович
доктор химических наук
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
ведущий научный сотрудник

Вебер Сергей Леонидович
доктор физико-математических наук
Институт «Международный томографический центр»
Сибирского отделения РАН
ведущий научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН»

Защита состоится 25 июня 2025 года в 11:00 на заседании диссертационного совета 24.1.243.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук по адресу: г. Москва, ул. Косыгина, д. 4 корп. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук.

Автореферат разослан 25 марта 2025 года.

Автореферат размещен на сайте Высшей аттестационной комиссии Министерства науки и высшего образования Российской Федерации 19 марта 2025 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.243.02
кандидат физико-математических наук

С.Ю. Сарвадий

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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, когда 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении отражена актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, обозначены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, представлены положения, выносимые на защиту, приведена информация о публикациях и личном вкладе автора, указаны объем и структура диссертации.

Первая глава представляет собой литературный обзор текущего состояния развития спектроскопии ЯМР парамагнитных веществ, который содержит четыре раздела. В первом разделе описаны физические основы спектроскопии ЯМР парамагнитных веществ, а также основные эффекты, наблюдаемые в эксперименте: изменение магнитной восприимчивости образца, эффекты частичной ориентации, сверхтонкий сдвиг, ускорение ядерной релаксации. Во втором разделе приведен обзор современных подходов к изучению структуры парамагнитной молекулы с помощью спектроскопии ЯМР. В третьем разделе обсуждаются методы исследования магнитных свойств парамагнитных химических соединений, относящихся к следующим классам: спиновые переключатели, МММ, радикалы. В четвертом разделе приведен краткий обзор смежных физико-химических методов изучения магнитных свойств: спектроскопия ЭПР и магнитометрия.

Вторая глава посвящена исследованию спинового состояния и спинового равновесия комплексов железа(II), кобальта(II) и железа(III) с использованием разработанных подходов парамагнитной спектроскопии ЯМР.

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.

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 (ВС). Недостатком такого подхода является сложность его применения, когда 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 рассмотрен для серии комплексов железа(II) 1-4 с 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридиновыми производными в качестве лигандов (см. рисунок 1).

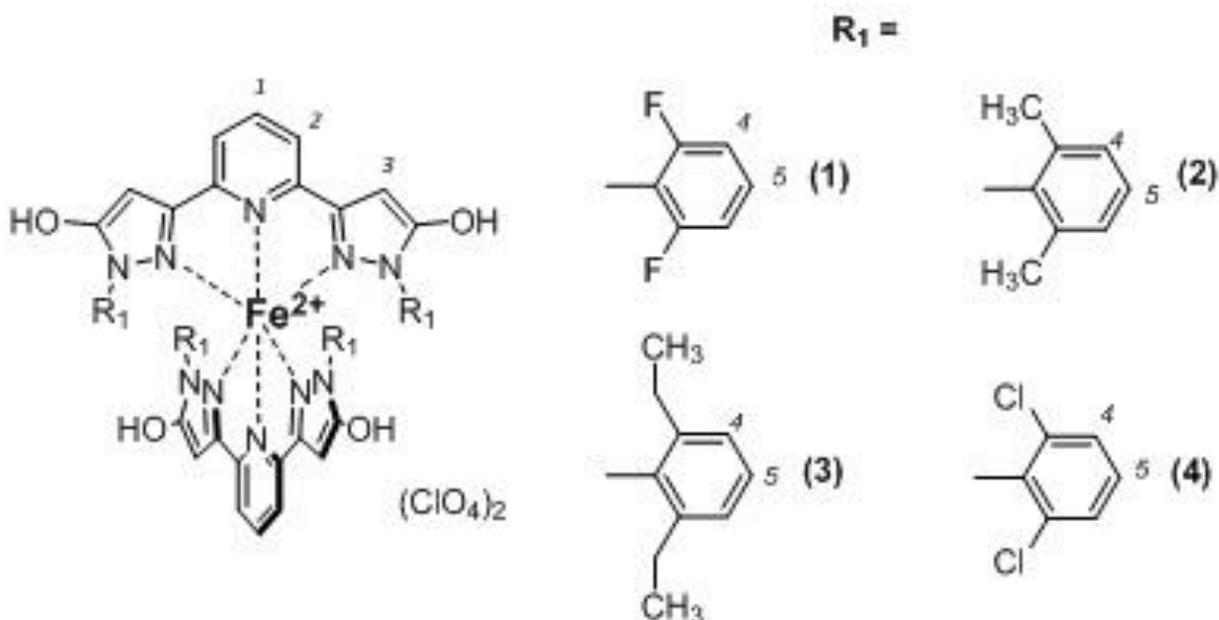


Рисунок 1 – Структура комплексов 1-4

Для комплекса 1 наблюдается линейная температурная зависимость химических сдвигов, что свидетельствует о ВС в температурном диапазоне 235-345 К (см. рисунок 2а). Для комплексов 2-4 температурная зависимость не имеет линейных участков, что говорит о наличии спинового перехода (см. рисунок 2б-г). Такие же выводы можно сделать из данных магнитной восприимчивости, полученных по методу Эванса (см. рисунок 3).

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 ВС, который не наблюдается для рассматриваемых комплексов. В случае метода Эванса требуется знать значение магнитной восприимчивости для чистого ВС, то есть температурный диапазон эксперимента должен охватывать чистое ВС.

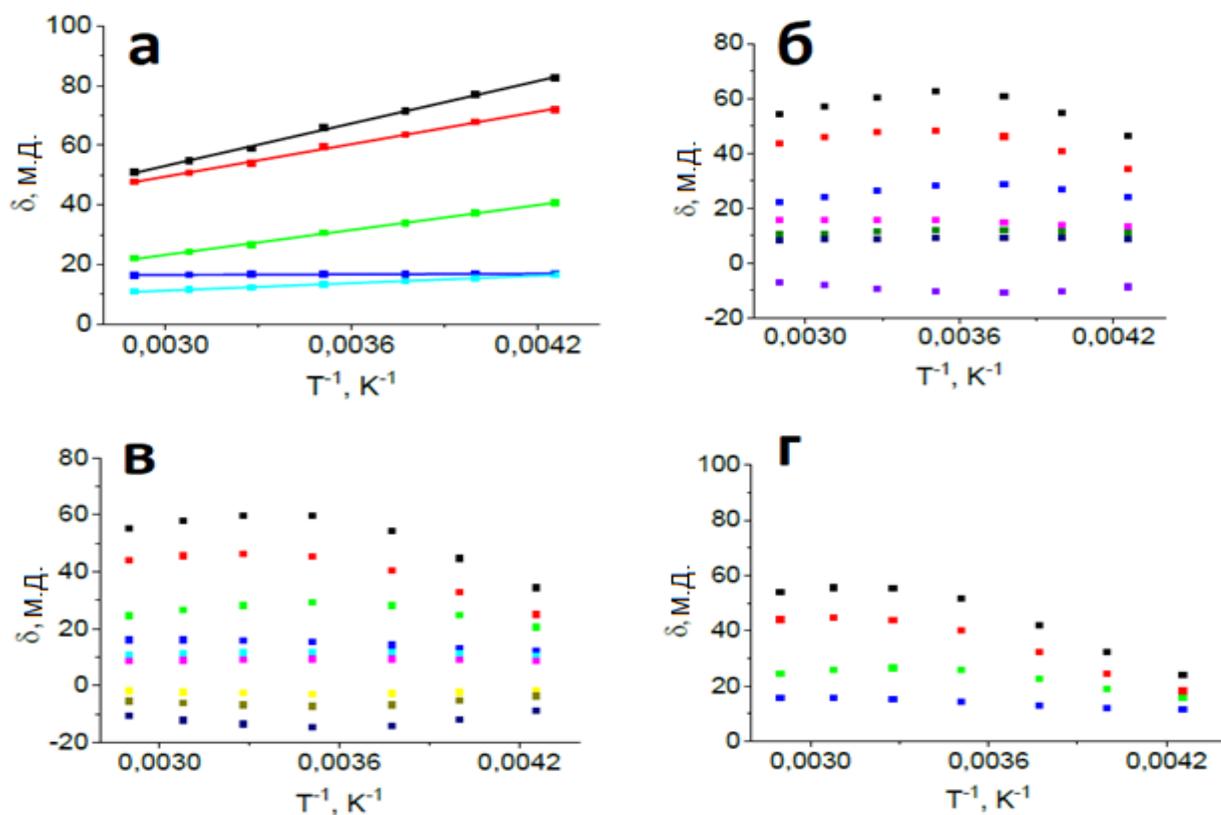


Рисунок 2 – Температурная зависимость химического сдвига ^1H для комплексов железа(II): а – 1; б – 2; в – 3; г – 4

Для данной серии родственных комплексов было предложено использовать комплекс 1 в качестве соединения сравнения, находящееся в чистом ВС. Следовательно, долю ВС $\eta_{\text{ВС}}$ для комплексов 2-4 предлагается вычислять по данным метода Эванса в виде

$$\eta_{\text{ВС}} = \frac{\chi}{\chi_1}, \quad (1)$$

где χ и χ_1 - значения магнитной восприимчивости для комплексов 2-4 и для комплекса 1. Используя значения химических сдвигов, $\eta_{\text{ВС}}$ предлагается находить аналогично:

$$\eta_{\text{ВС}} = \frac{\delta^{\text{пар}}}{\delta_1^{\text{пар}}}, \quad (2)$$

где $\delta^{\text{пар}}$ и $\delta_1^{\text{пар}}$ – значения парамагнитного сдвига протона 3 комплексов 2-4 и 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 ВС.

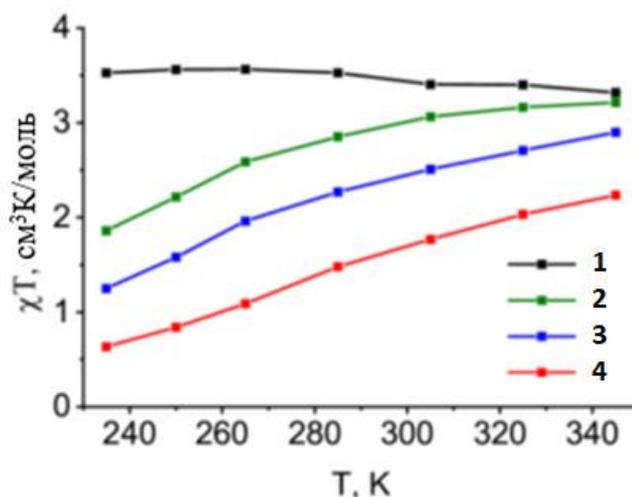


Рисунок 3 – Температурная зависимость значений χT комплексов 1-4 по данным метода Эванса

Данные обоих подходов (метод Эванса и химический сдвиг) согласуются между собой. Так, например, из рисунка 3 видно, что при температуре 345 К по данным метода Эванса значение магнитной восприимчивости комплекса 2 близко к значению для комплекса 1, то есть комплекс 2 находится практически полностью в ВС. К тем же выводам можно прийти и в случае анализа химических сдвигов: значения сдвигов протонов комплексов 2 и 1 при этой температуре также крайне близки (см. рисунок 2).

С помощью предлагаемого подхода была вычислена доля ВС для комплексов 2-4 в диапазоне температур 235-345 К (см. рисунок 4). В рамках модели идеального раствора были найдены термодинамические параметры спинового перехода для каждого комплекса (см таблицу 1). Температуры такого перехода, оцененные на основе данных спектроскопии ЯМР, составляют 241 К, 256 К и 269 К для комплексов 2, 3 и 4 соответственно.

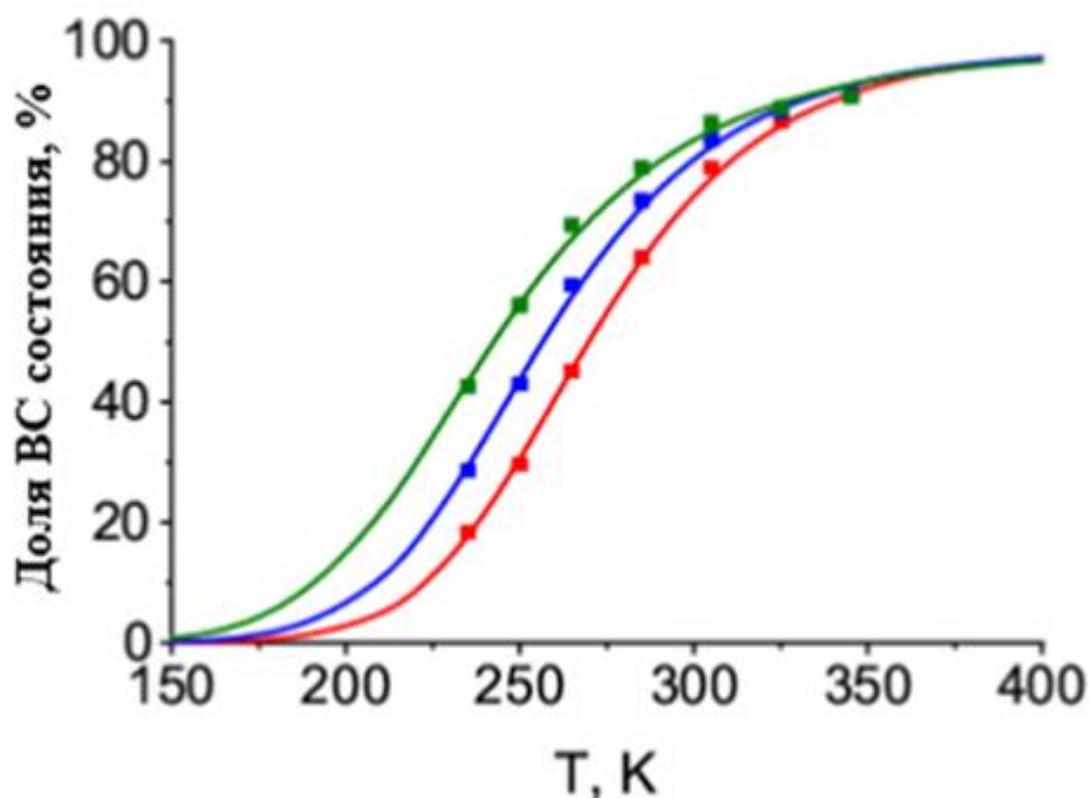


Рисунок 4 – Температурная зависимость доли ВС для комплексов железа(II): зеленый – 2; синий – 3; красный – 4. Сплошные линии соответствуют аппроксимации в рамках модели идеального раствора

Наблюдаемое изменение температуры напрямую не коррелирует с объемами трех орто-заместителей, однако оно связано с их стерическим влиянием на спиновое состояние иона металла. Как следует из данных рентгеноструктурного анализа, этильные группы в комплексе 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 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. Было предложено 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 ВС и доли этого состояния.

В рамках такого подхода значение химического сдвига будет средневзвешенным по долям спиновых состояний:

Таблица 1 – Термодинамические параметры спинового перехода комплексов железа(II) 2-4

| | 2 | 3 | 4 |
|------------------------|------|------|------|
| $T_{1/2}$, К | 241 | 256 | 269 |
| ΔH , кДж/моль | 17.3 | 21.2 | 24.2 |
| ΔS , Дж·К/моль | 71.6 | 82.6 | 89.9 |

$$\delta = \delta_{\text{BC}}\eta_{\text{BC}} + \delta_{\text{HC}}\eta_{\text{HC}}. \quad (3)$$

Химический сдвиг низкоспинового состояния (НС) иона железа(II) имеет диамагнитную природу, а ВС — также и парамагнитную:

$$\delta_{\text{BC}} = \delta_{\text{диа}} + \delta_{\text{к}} + \delta_{\text{д}}, \quad (4)$$

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 с помощью квантовохимического расчета. Дипольный вклад зависит от координат ядер и значения аксиальной анизотропии тензора магнитной восприимчивости $\Delta\chi_{\text{акс}}$:

$$\delta_{\text{д}} = \frac{1}{12\pi r^3} [\Delta\chi_{\text{акс}}(3\cos^2\theta - 1)], \quad (5)$$

где r и θ — полярные координаты ядра в системе координат тензора магнитной восприимчивости χ . Таким образом, наблюдаемый химический сдвиг спин-переходного комплекса выражается следующим уравнением:

$$\delta = \delta_{\text{диа}} + \eta_{\text{BC}} \left\{ \delta_{\text{к}} + \frac{1}{12\pi r^3} [\Delta\chi_{\text{акс}}(3\cos^2\theta - 1)] \right\}, \quad (6)$$

где долю ВС состояния η_{BC} предлагается определять с помощью моделирования наблюдаемых химических сдвигов.

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:

$$\delta = \delta_{\text{диа}} + (\delta_{\text{к,НС}} + \delta_{\text{д,НС}})\eta_{\text{НС}} + (\delta_{\text{к,ВС}} + \delta_{\text{д,ВС}})\eta_{\text{ВС}}. \quad (7)$$

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

$$\delta = \delta_{\text{диа}} + \delta_{\text{к,НС}}(1 - \eta_{\text{ВС}}) + \left\{ \delta_{\text{к,ВС}} + \frac{1}{12\pi r^3} [\Delta\chi_{\text{акс}}(3\cos^2\theta - 1)] \right\} \eta_{\text{ВС}}. \quad (8)$$

Это связано с полным спином $S = 1/2$ для НС состояния, при котором отсутствуют анизотропные эффекты РНП, 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.

Используя выражение (8), смоделированы химические сдвиги комплексов кобальта(II) 17-19 (см. рисунок 5). В качестве диамагнитной составляющей выбраны значения химических сдвигов изоструктурных диамагнитных комплексов железа(II). Контактные сдвиги НС и ВС были рассчитаны квантовохимически после соответствующей оптимизации геометрии комплексов в каждом спиновом состоянии. Наблюдаемые сдвиги удается 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 6).

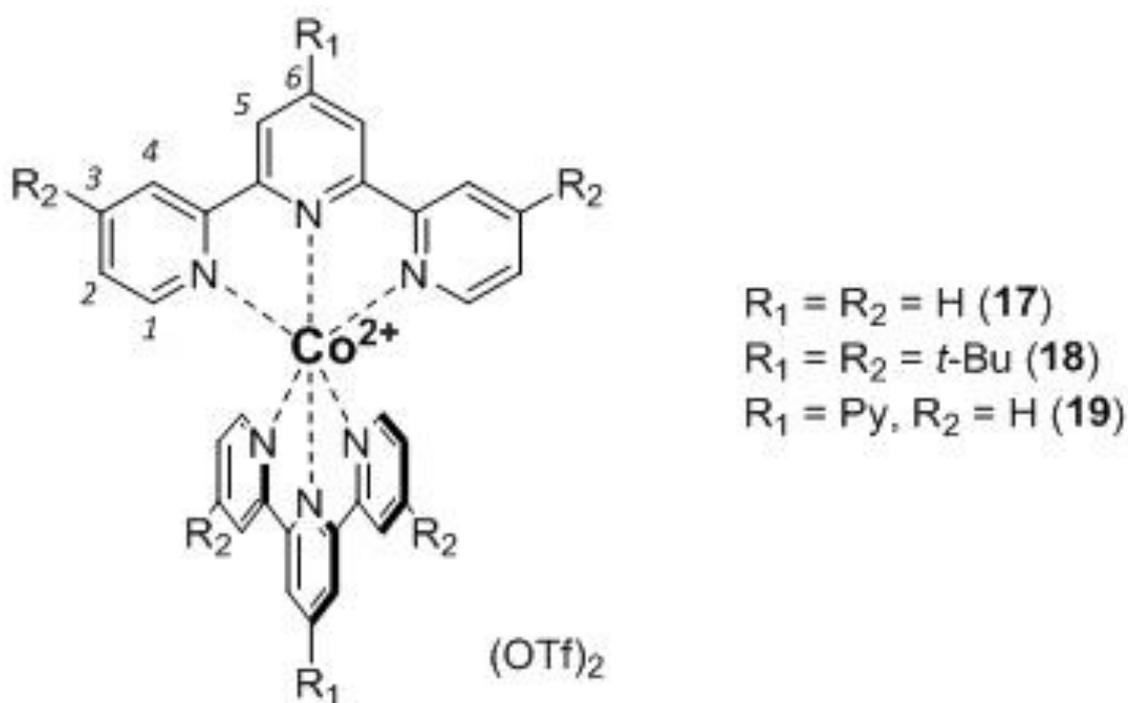


Рисунок 5 – Строение комплексов 17-19

Таким образом, были вычислены оптимальные значения доли ВС состояния в доступном температурном диапазоне 240 - 330 К (см. рисунок 7). Значения согласуются с данными, полученными по методу Эванса, что подтверждает эффективность разработанного подхода (см. рисунок 7).

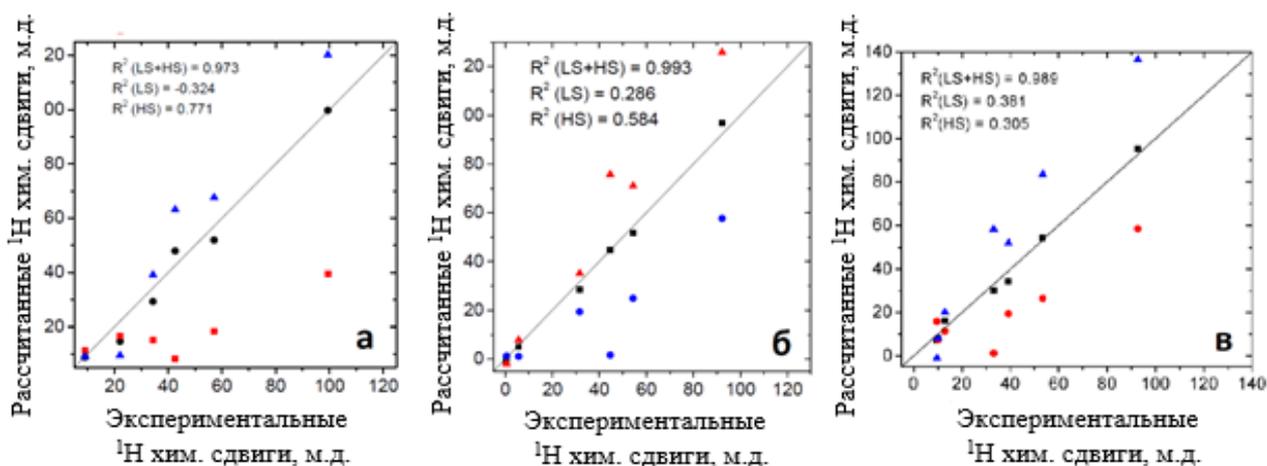


Рисунок 6 – Корреляционные диаграммы экспериментальных и смоделированных химических сдвигов ¹H комплексов, полученные из предположения чистого ВС (синий), чистого HS (красный) и смешанного (черный) спиновых состояний: а – 17; б – 18; в – 19

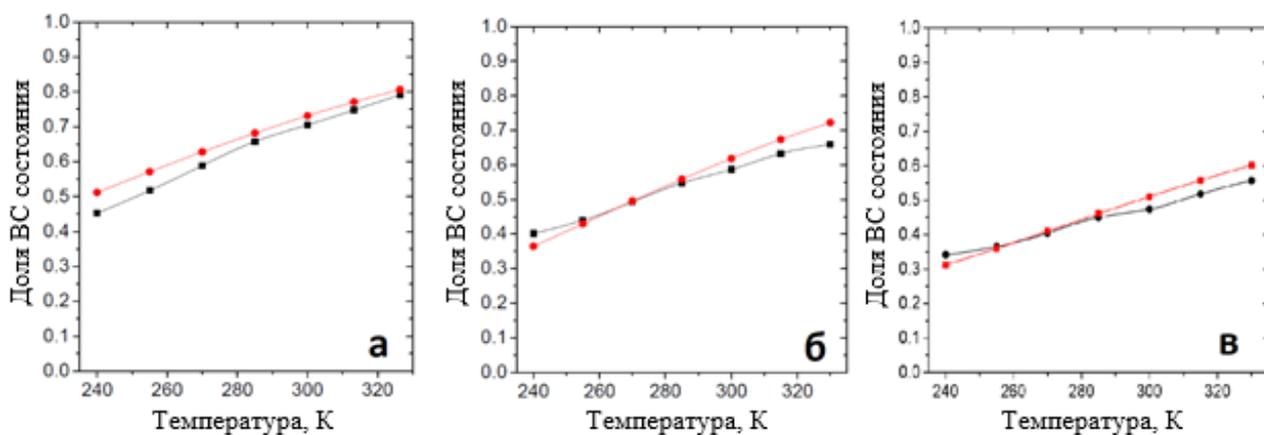


Рисунок 7 – Температурная зависимость доли ВС состояния для комплексов, полученных по данным метода Эванса (черный) и с помощью оригинального подхода (8) (красный): а – 17; б – 18; в – 19

В **третьей** главе приводится описание нового метода ППС и его использование для решения ряда задач ПЯМР серии комплексов переходных металлов:

1. однозначное соотнесение сигналов в спектре;
2. разделение парамагнитного сдвига на составляющие;
3. определение магнитных и структурных характеристик 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. 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 спин-гамильтониана (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.

Результаты моделирования показали, что во всем пространстве параметров в диапазоне температур 200-400 К, используемых для жидкостного ЯМР, наблюдается следующие закономерности. Температурные зависимости контактного и дипольного сдвигов представляются в виде:

$$\delta_{\text{кон}}(T) = aT^{-1}, \quad (9)$$

$$\delta_{\text{дип}}(T) = b_1 T^{-1} + b_2 T^{-2}. \quad (10)$$

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

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:

$$\Delta_{\text{пар}}(T) = \frac{\delta_{\text{пар}}(T)}{\delta_{\text{пар}}(T_{\text{мин}})}. \quad (11)$$

Аналогичным образом введем приведенный контактный и дипольный сдвиги:

$$\Delta_c(T) = \frac{\delta_c(T)}{\delta_c(T_{\text{мин}})} = T_{\text{мин}} T^{-1}, \quad (12)$$

$$\Delta_{\text{дип}}(T) = \frac{\delta_{\text{дип}}(T)}{\delta_{\text{дип}}(T_{\text{мин}})} = T_{\text{мин}} T^{-1} + b \cdot (T^{-2} - T_{\text{мин}}^{-1} T^{-1}), \quad (13)$$

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:

$$\Delta_{\text{пар}}(T) = \begin{cases} \left(T_{\text{мин}} - \frac{\eta b}{T_{\text{мин}}}\right) \cdot T^{-1} + \eta b \cdot T^{-2}, & \text{если } \delta^{\text{кон}} \cdot \delta^{\text{дип}} \geq 0, \\ \left(T_{\text{мин}} - \frac{\eta b}{T_{\text{мин}}(2\eta-1)}\right) \cdot T^{-1} + \frac{\eta b}{2\eta-1} \cdot T^{-2}, & \text{если } \delta^{\text{кон}} \cdot \delta^{\text{дип}} < 0, \end{cases} \quad (14)$$

где η - абсолютная доля псевдоконтактного сдвига имеет вид

$$\eta = \frac{|\delta_{\text{дип}}(T_{\text{мин}})|}{|\delta_{\text{дип}}(T_{\text{мин}})| + |\delta_{\text{кон}}(T_{\text{мин}})|}. \quad (15)$$

Такая форма выражения (15) необходима для отражения того, что на кривизну температурной зависимости парамагнитного сдвига влияет именно соотношение абсолютных значений составляющих сдвига, но не их знак. Из уравнений (14) следует, что экспериментальная температурная зависимость парамагнитного сдвига должна описываться в виде:

$$\Delta_{\text{пар}}(T) = AT^{-1} + BT^{-2}, \quad (16)$$

где A и B — экспериментально наблюдаемые параметры.

Дальнейшие преобразования уравнений (14), (16) приводят к выражению для абсолютной доли дипольного сдвига:

$$\eta_i = \begin{cases} \frac{B_i}{b}, & \text{если } B_i \in [0; b], \\ \frac{B_i}{2B_i - b}, & \text{если } B_i \in [-\infty; 0] \cup [b; +\infty]. \end{cases} \quad (17)$$

Оно позволяет определить значение η для каждого ядра в молекуле, используя параметр b из (13). 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 (17) 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. (13)). Таким образом, аппроксимация экспериментальной температурной зависимости ППС позволяет определить доли дипольного и контактного сдвигов.

Алгебраическое преобразование уравнений (11)-(17) приводит к выражению для наблюдаемого парамагнитного сдвига, которое можно использовать для моделирования экспериментальных значений:

$$\delta_{\text{пар}}(T) = (A \cdot T^{-1} + B \cdot T^{-2}) \cdot \frac{(3\cos^2\theta - 1) \cdot \Delta\chi(T_{\text{мин}}) \cdot b}{12\pi r^3 \cdot B}. \quad (18)$$

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.

Вид экспериментальной температурной зависимости ППС (16) 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 8).

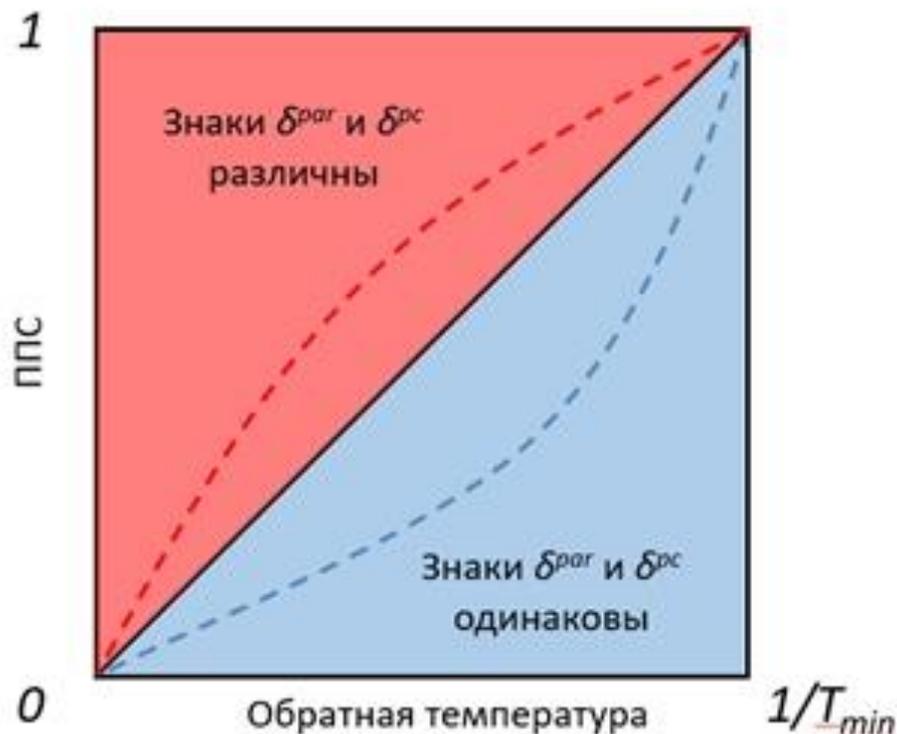


Рисунок 8 – Схематическое изображение двух видов температурной зависимости ППС

Дальнейшее алгебраическое преобразование уравнений (11)-(17) 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 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. Далее метод ППС был использован для решения ряда задач ПЯМР серии комплексов переходных металлов.

В качестве первого примера рассмотрим комплекс железа(III) 27 (см. рисунок 9). 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.

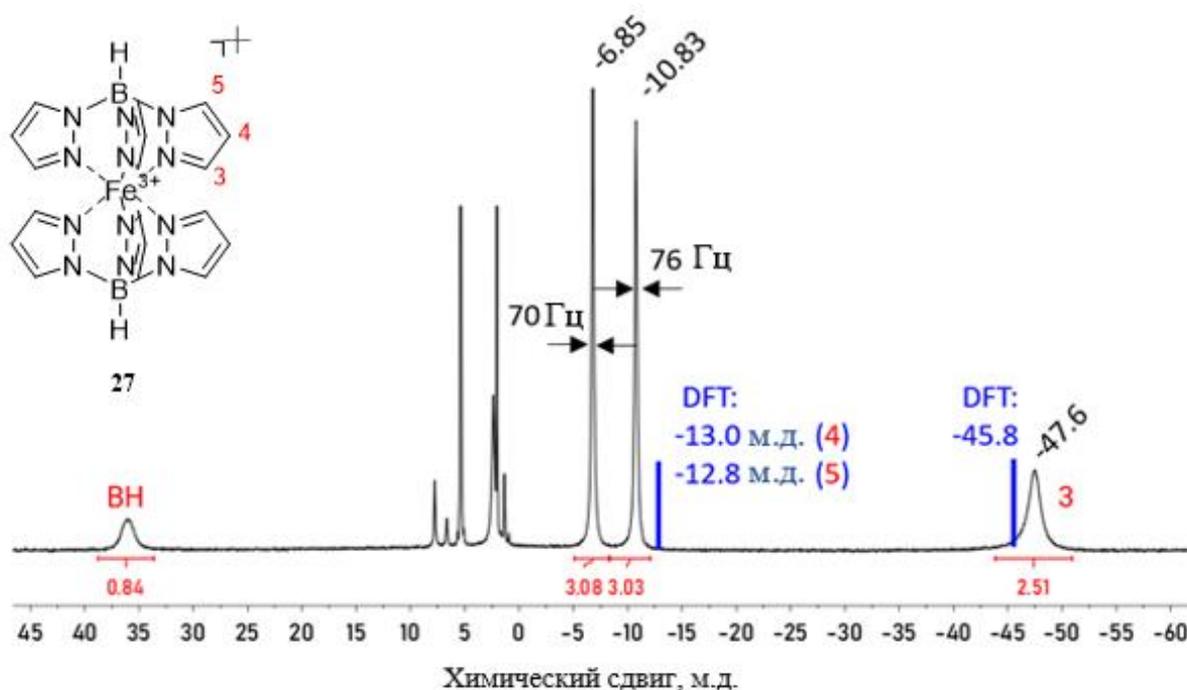


Рисунок 9 – Спектр ^1H ЯМР комплекса 27 при температуре 293 К

Если обратиться к температурной зависимости ППС этих сигналов, то можно увидеть, что данные сильно различаются: зависимость для одного из них (красные круги на рисунке 10) 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 10) имеем обратную ситуацию – дипольный сдвиг отрицателен. В целом знак дипольного сдвига определяется положением ядра относительно иона металла по уравнению:

$$\delta_{\text{дип}} = \frac{\Delta\chi_{\text{акс}}(3\cos^2\theta - 1)}{12\pi r^3}, \quad (19)$$

где θ - угол между главной магнитной осью, совпадающей с осью симметрии наивысшего порядка, и радиус-вектором, соединяющим ион металла и рассматриваемое ядро.

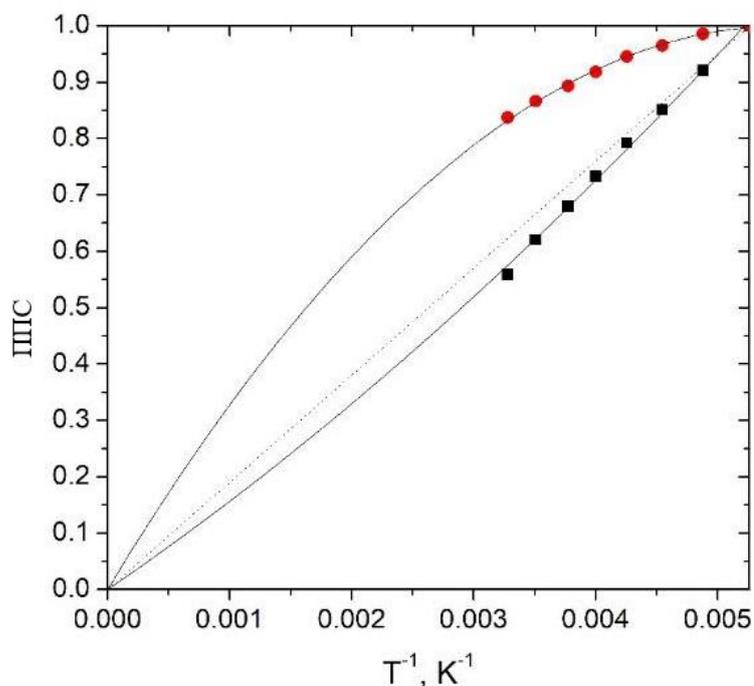


Рисунок 10 – Температурная зависимость ППС сигналов при -6.85 м.д. (красные круги) и -10.83 м.д. (черные квадраты), соответствующих протонам 4 и 5 комплекса 27

При $\theta < 54.7^\circ$ знак дипольного сдвига совпадает со знаком $\Delta\chi_{\text{акс}}$, а при $\theta > 54.7^\circ$ – не совпадает. Знак $\Delta\chi_{\text{акс}}$ 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 11. Видно, что сходимость обоих методов примерно одинаковая. Однако напомним, что метод ППС позволил сделать строгое соотнесение сигналов.

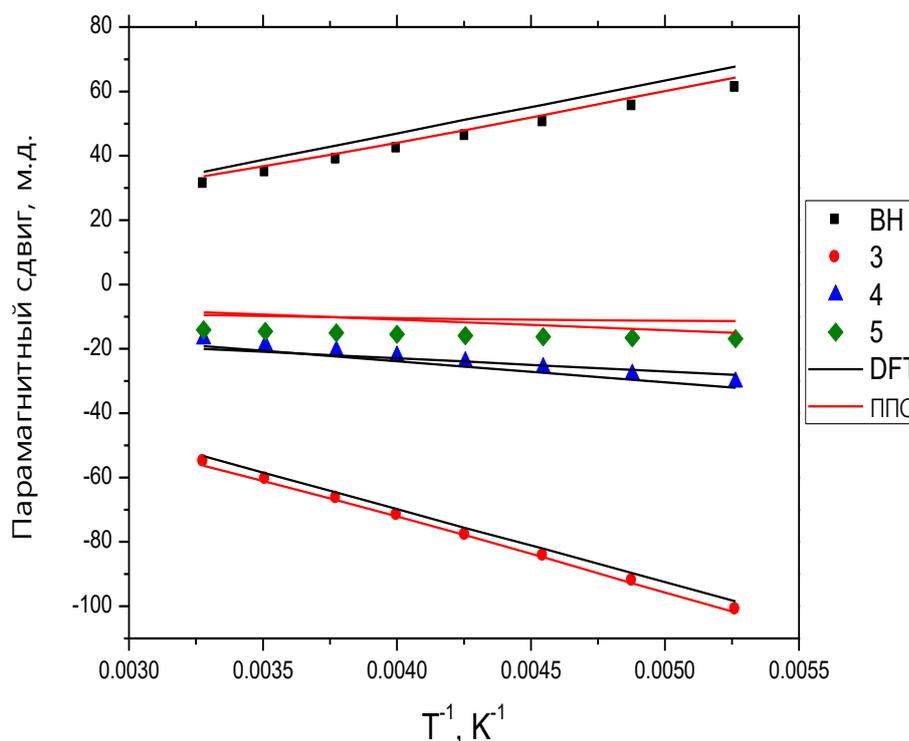


Рисунок 11 – Температурная зависимость парамагнитного сдвига протонов комплекса 27, а также моделирование его экспериментальных значений методами DFT и ППС

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 12, 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 13). 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.

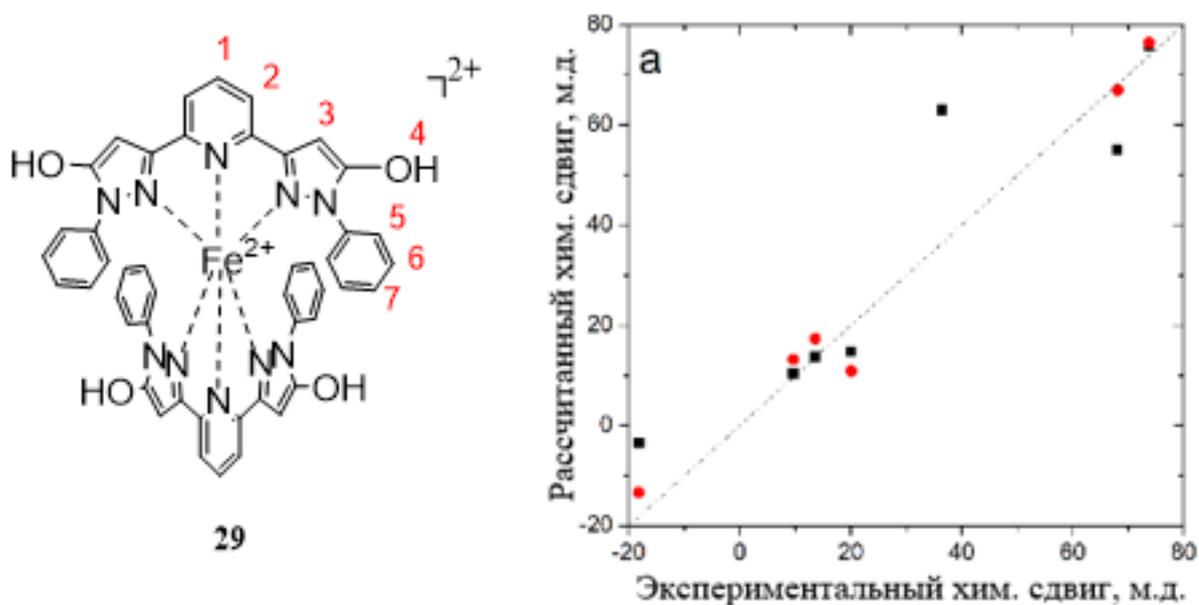


Рисунок 12 – Химические сдвиги ^1H комплекса 29 при 240 К в сравнении с оценками из квантовохимических расчетов (черные квадраты) и после учета протона 1 (красные кружки)

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 12, 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.

Метод ППС предлагается рассматривать как альтернативный независимый подход анализа данных парамагнитной спектроскопии ЯМР, который позволяет уточнять и дополнять результаты классического подхода, основанного на квантовохимических расчетах. Ввиду возможных ошибок квантовохимических расчетов, представленный метод может оказаться полезным и востребованным для пользователей спектроскопии ЯМР в ее парамагнитной вариации.

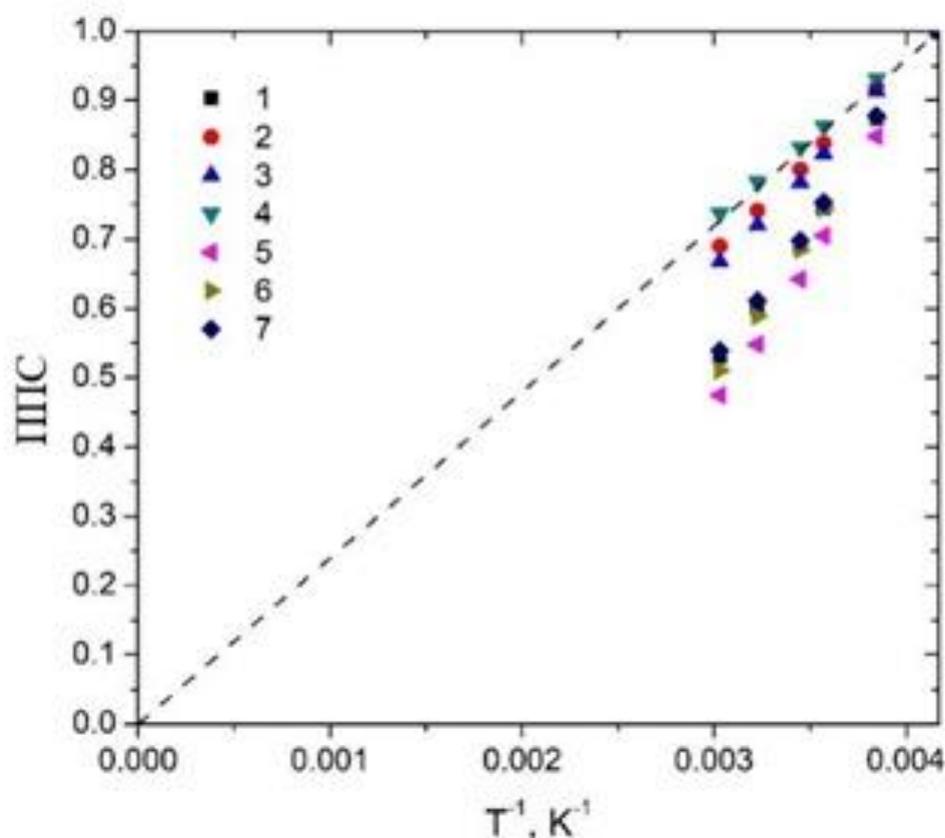


Рисунок 13 – Температурная зависимость ППС для ядер комплекса 29

Четвертая глава посвящена исследованию 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). 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 14). Для этого комплекса был получен большой объем данных магнитных методов, включая магнитометрию в постоянном и переменном полях, спектроскопию ЭПР в X- и Q-диапазонах, спектроскопию ТГц-ЭПР, спектроскопию ЯМР (см. рисунок 15).

Значения магнитной восприимчивости (см. рисунок 15а) и намагниченности (см. рисунок 15б) 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 иона с $S = 3/2$ ($1.87 \text{ см}^3\text{К/моль}$), что указывает на сильное спин-орбитальное взаимодействие. В рамках формализма РНП спин-орбитальное взаимодействие рассматривается, как возмущение спинового момента:

$$\hat{H} = D(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}\hat{S}^2) + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + \mu_B B \cdot g \cdot \hat{S}, \quad (20)$$

где D и E – аксиальные и ромбические параметры РНП, \hat{S} – оператор электронного спина, μ_B – магнетон Бора, B – приложенное магнитное поле. Параметры D и E определяют энергию Крамерсовых дублетов (КД) в нулевом магнитном поле. В случае ВС иона кобальта(II) можно вести речь только об энергии второго КД:

$$\Delta E = |2D| \sqrt{1 + 3\left(\frac{E}{D}\right)^2}. \quad (21)$$

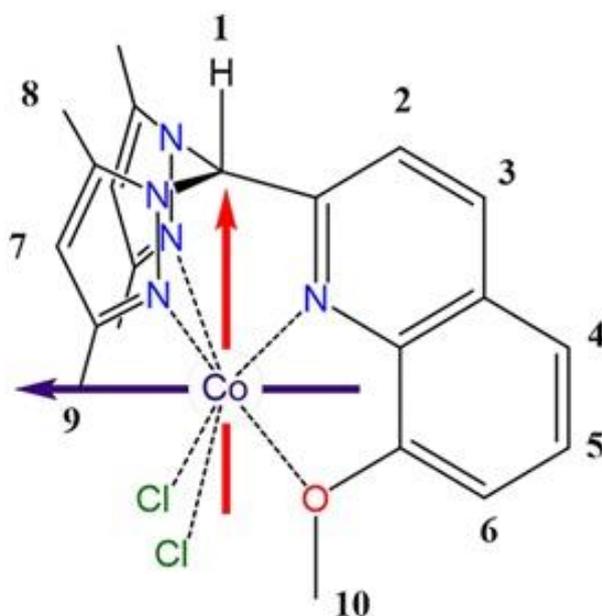


Рисунок 14 – Химическая структура комплекса 33. Стрелки соответствуют направлению главной (красная стрелка) и второстепенной (фиолетовая стрелка) магнитных осей. Третья ось (не показана) ортогональна двум другим осям. Группы протонов пронумерованы для ясности при обсуждении спектров ЯМР

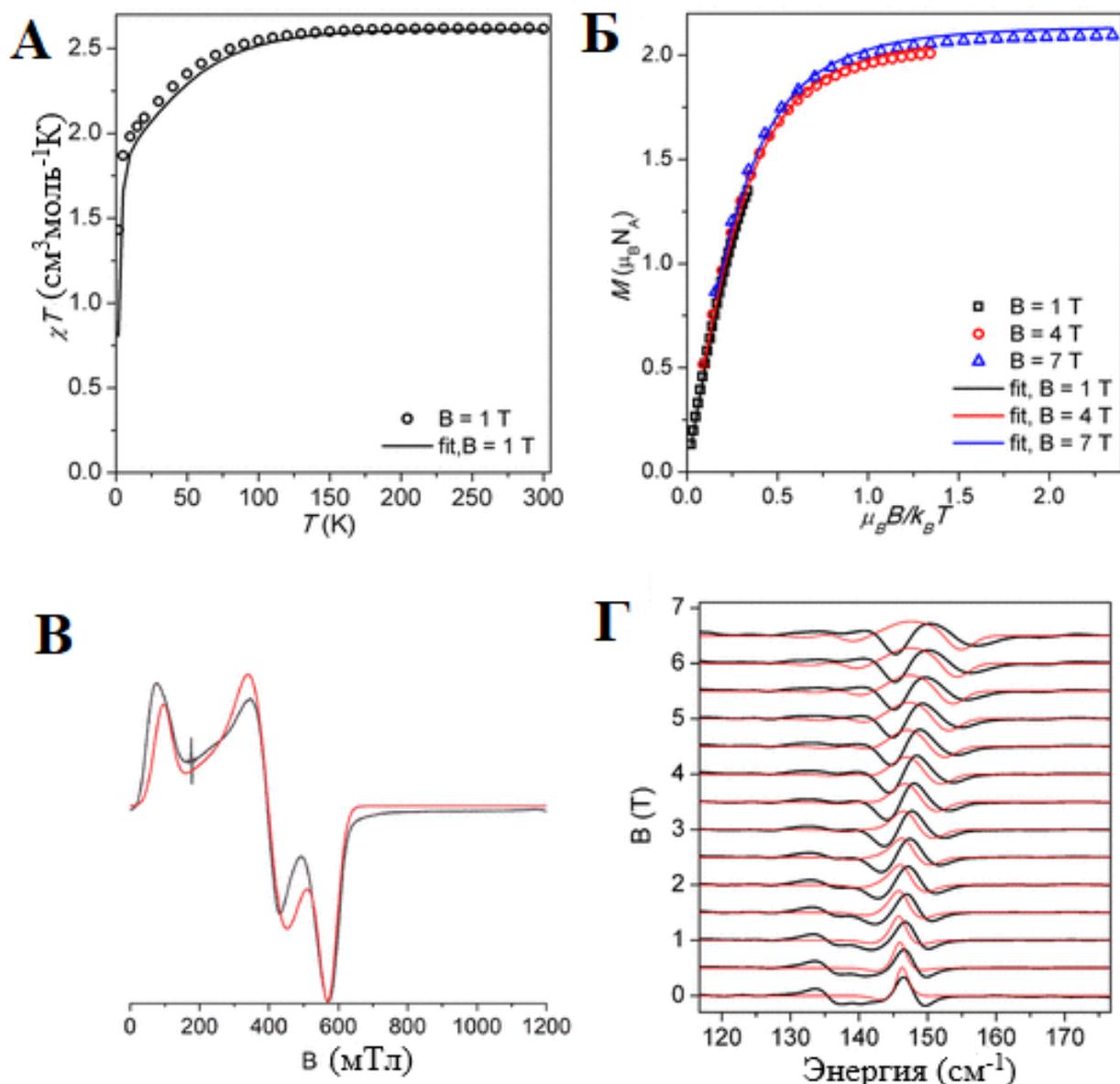


Рисунок 15 – Данные магнитных методов для комплекса 33: А – температурная зависимость изотропной магнитной восприимчивости (черные точки) и ее аппроксимация (сплошная линия); Б – температурная зависимость намагниченности, измеренная во внешнем постоянном магнитном поле величиной 1 Тл (квадратики), 4 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

На рисунке 15г 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. Отрицательное значение РНП 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: $g_{1\text{эфф}}=8.12$, $g_{2\text{эфф}}=1.76$, $g_{3\text{эфф}}=1.22$ (см. рисунок 15в). 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.

Все перечисленные экспериментальные данные смоделированы в рамках формализма РНП (20). Оптимальные параметры СГ, при которых достигается наименьшее значение среднеквадратичного отклонения между экспериментальными и расчетными данными: $g_x = 1.99$, $g_y = 2.26$, $g_z = 2.66$, $D = -67.2 \text{ см}^{-1}$, $E/D = -0.253$.

Для проверки однозначности полученного решения было проведено сканирование критерия рассогласования σ в пространстве параметров модели. На рисунке 16 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.

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 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 17).

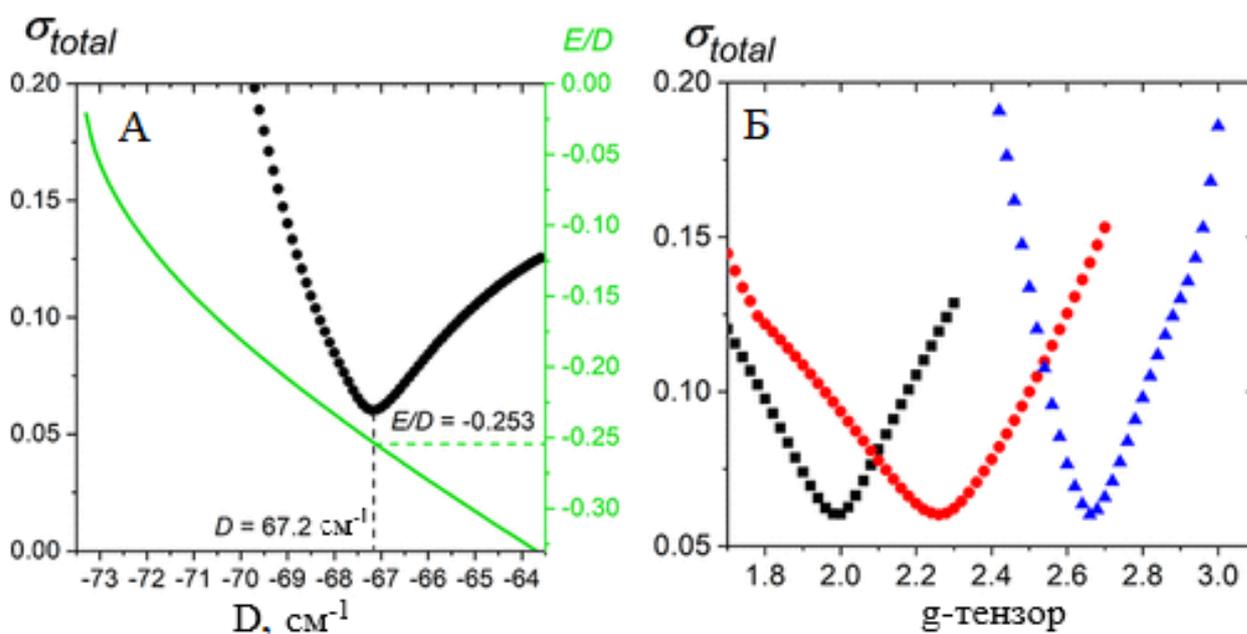


Рисунок 16 – Зависимости критериев расходимости σ_{total} от различных параметров СГ по данным одновременного моделирования спектра ЭПР в X-диапазоне, магнитометрии и ТГц-ЭПР: А – черные кружки показывают зависимость от аксиального параметра РНП D (левая ось), зеленая линия — соответствующее значение E/D (правая ось), рассчитанное по спектрам ТГц-ЭПР с использованием выражения (21); Б – зависимость от собственных значений g -тензора g_x (черные квадраты), g_y (красные кружки) и g_z (синие треугольники)

Из рисунка 17 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 практически отсутствует, 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 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 cw -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 18). Что касается параметра D , то для него наблюдается более размытый минимум, что позволяет оценить лишь возможный диапазон. Все сказанное выше сведено в таблице 2.

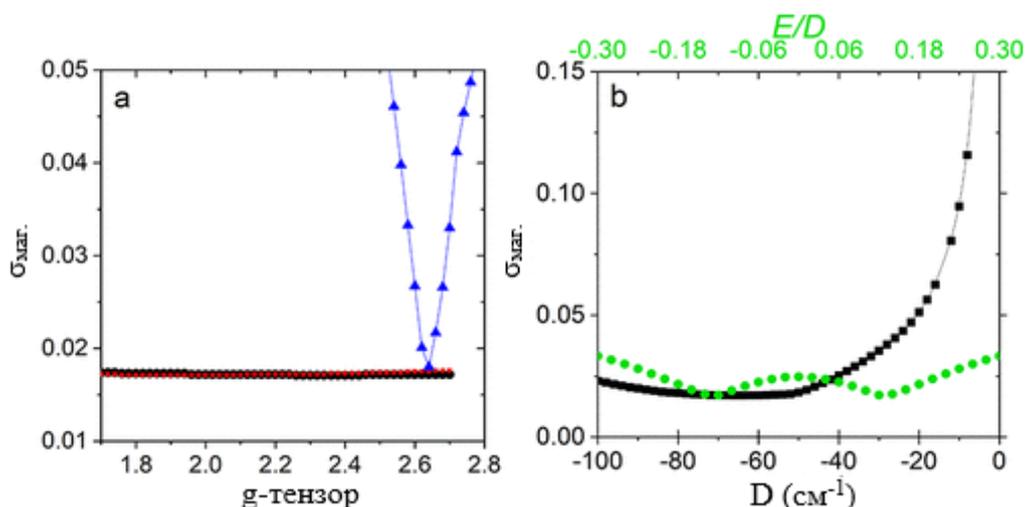


Рисунок 17 – Критерий рассогласования данных магнитометрии σ_{mag} как функция используемых параметров СГ (20): А – собственных значений g -тензора g_x (черные квадраты), g_y (красные круги) и g_z (синие треугольники); Б – аксиального (D , черные квадраты) и ромбического (E/D , зеленые кружки) параметров тензора РНП. Сплошные линии – ориентиры

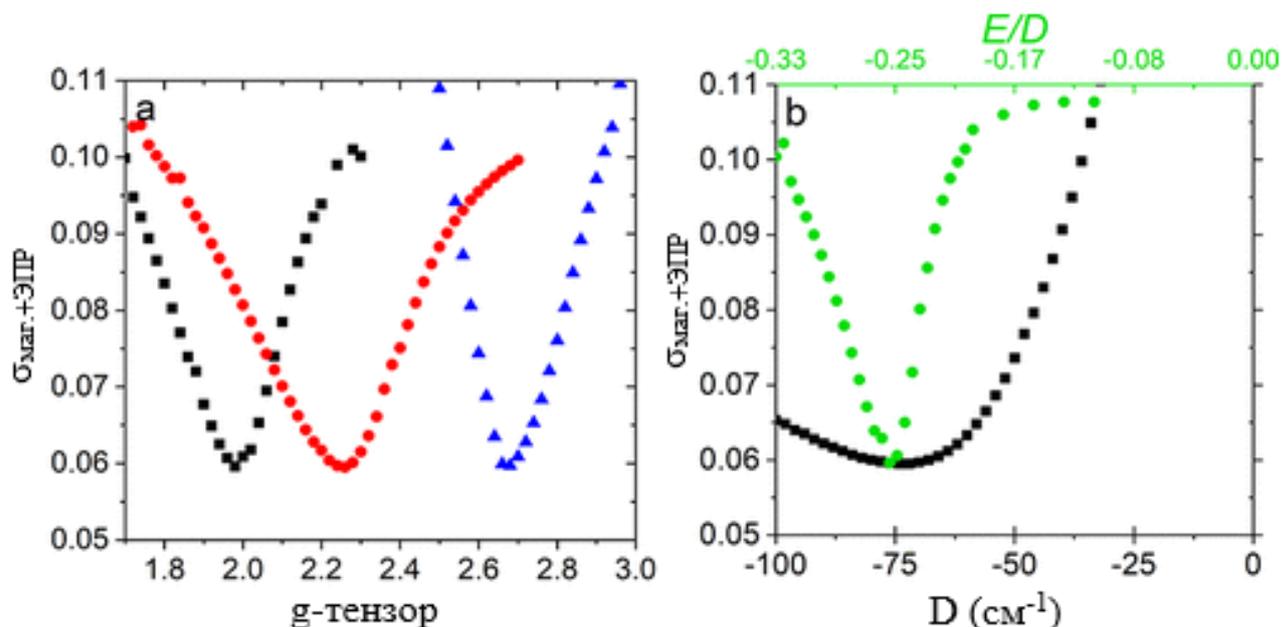


Рисунок 18 – Критерии рассогласования одновременной аппроксимации данных ЭПР в X-диапазоне и магнитометрии СГ (20) в зависимости от используемых параметров: А – собственные значения g -тензора g_x (черные квадраты), g_y (красные кружки), g_z (синие треугольники); Б – параметры D (аксиальный РНП; черные квадраты) и E/D (ромбический РНП; зеленые кружки)

Таблица 2. Точность определения параметров магнитных взаимодействий с применением различных комбинаций методов для комплекса 33

| 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 |

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

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 19). В частности, для большинства комплексов кобальта(II) – наиболее анизотропного иона переходных металлов – это значение лежит в интервале $3-7 \cdot 10^{-32} \text{ м}^3$, а для наиболее анизотропных комплексов, известных к настоящему моменту, оно достигает $2.0-2.5 \cdot 10^{-31} \text{ м}^3$. Значения анизотропии были определены путем моделирования химических сдвигов протонов 1 и 2 выражением (18). Протон 3, претерпевающий значительную конформационную динамику ввиду лабильности соответствующего молекулярного фрагмента, был исключен из рассмотрения.

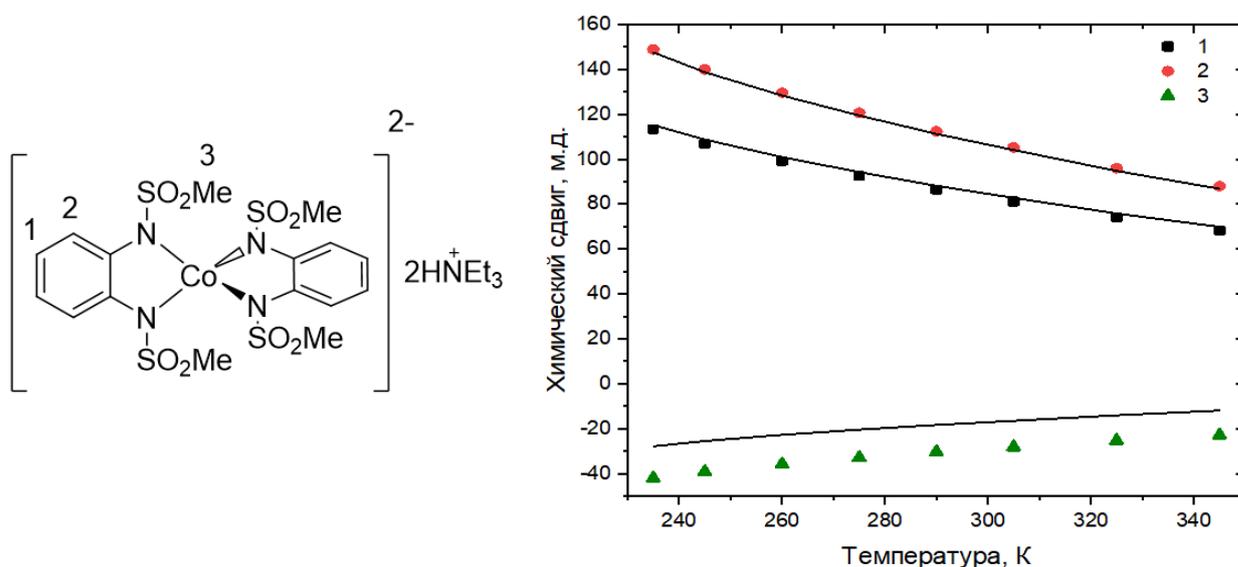


Рисунок 19 – Строение комплекса 36 и температурная зависимость химических сдвигов его ядер ¹H ЯМР. Точки — эксперимент, линии — моделирование

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 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.

В случае комплекса кобальта(II) 44 (см. рисунок 20) был использован авторский подход к анализу спектров ЯМР. Спектры ^1H , ^{13}C и ^{11}B ЯМР (см. рисунок 21) были смоделированы с учетом диамагнитного, контактного и дипольного вкладов. При расчете $\Delta\chi_{\text{акс}}$ 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 $\Delta\chi_{\text{акс}}$.

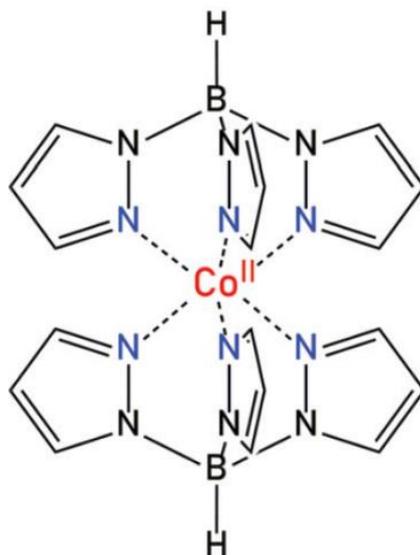


Рисунок 20 – Структура комплекса 44

Тем не менее, использование полученных значений $\Delta\chi_{акс}$ приводит к хорошей сходимости химических сдвигов (см. рисунок 22а), что косвенно свидетельствует об относительно неюольшой ошибке квантовохимических расчетов. Сходимость химических сдвигов протонов оказалась отличной ($R^2 > 0.99$), что говорит о высокой точности определения значений $\Delta\chi_{акс}$ (см. рисунок 22б).

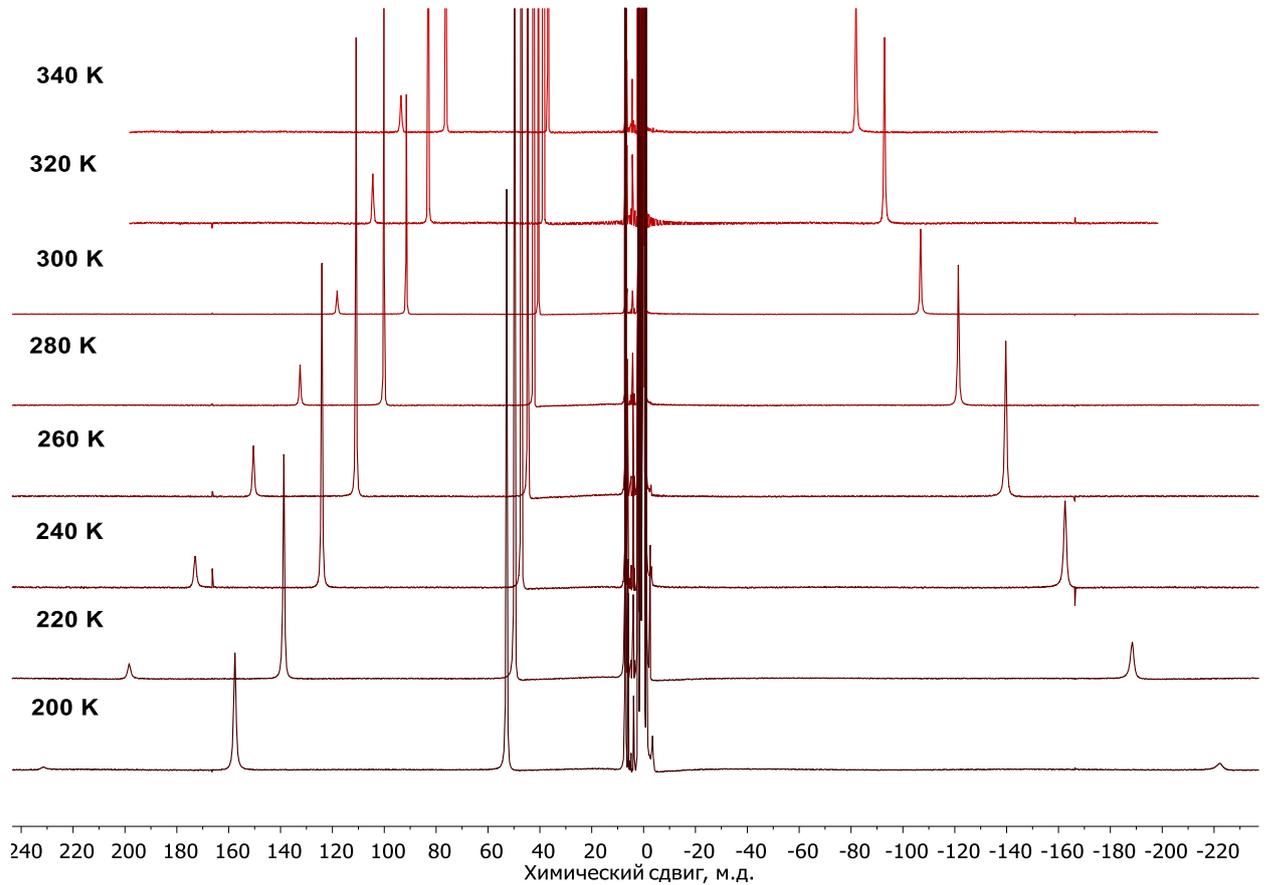


Рисунок 21 – Температурная зависимость ^1H спектров ЯМР для комплекса 44

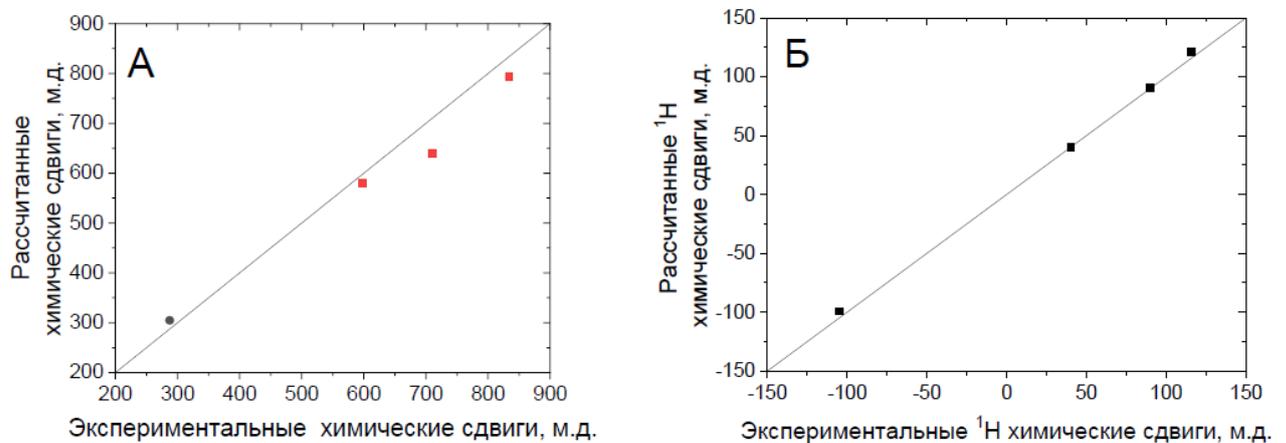


Рисунок 22 – Сравнение экспериментальных и рассчитанных химических сдвигов ядер комплекса 44: А – ^{11}B (●), ^{13}C (■); Б – ^1H

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

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 23).

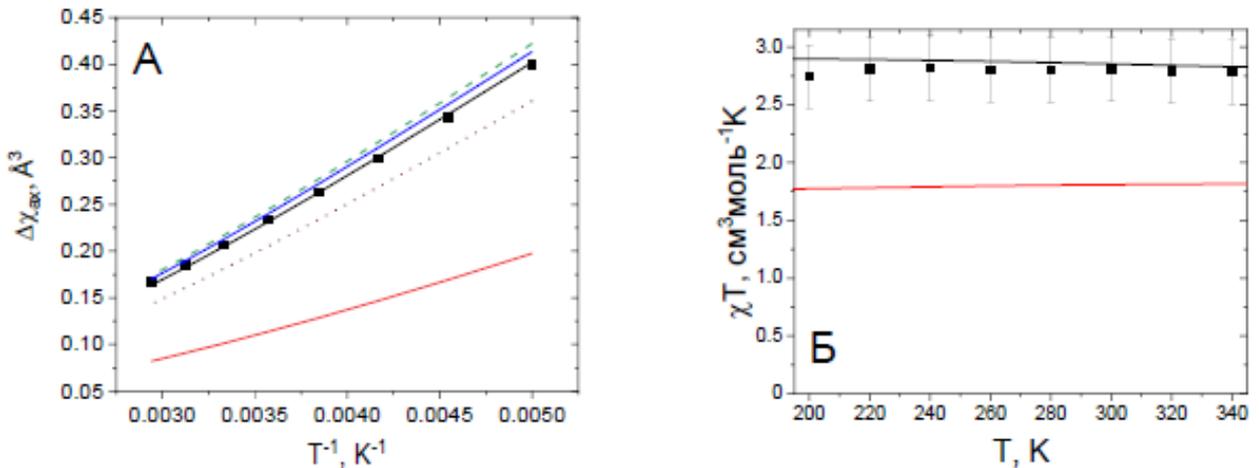


Рисунок 23 – Данные магнитных методов для комплекса 44: А – температурная зависимость анизотропии тензора магнитной восприимчивости; Б – температурная зависимость изотропной магнитной восприимчивости, полученная методом Эванса. Сплошные линии соответствуют одновременным аппроксимациям с учетом данных, 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 (20); черные линии – аппроксимации СГ (22); синяя линия – моделирование на основании ранее полученных уровней энергии; пунктирные линии – моделирования СГ (22) со значениями Δ , отличающимися от оптимального, в -900 см^{-1} (зеленая линия) и -400 см^{-1} (коричневая линия)

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, что на электронную структуру подобных комплексов оказывает сильное влияние спин-орбитальное взаимодействие. Для комплекса 44 была использована модель, которая учитывает взаимодействия, 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:

$$\hat{H} = \sigma\lambda\hat{L} \cdot \hat{S} + \Delta(3\hat{L}_z^2 - \hat{L}^2) + \mu_B B_0(-\sigma\hat{L} + g_e\hat{S}), \quad (22)$$

где λ – константа спин-орбитального взаимодействия, σ – коэффициент ослабления, Δ – параметр, характеризующий расщепление кристаллического поля, g_e – g-фактор свободного электрона.

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 23). Численный расчет собственных значений СГ (22) с учетом найденных параметров позволил определить энергии электронных уровней молекулы (см. рисунок 24).

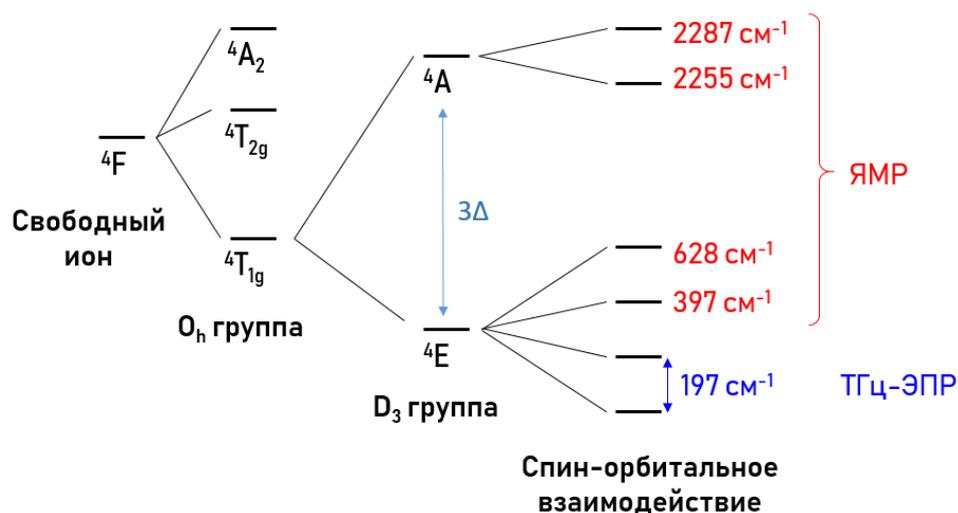


Рисунок 24 – Схема энергетических уровней комплекса 44, полученная по данным спектроскопии ЯМР и ТГц-ЭПР

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

Пятая глава посвящена структурным исследованиям комплексов переходных металлов в растворе при помощи ПЯМР. В частности, для комплекса 33 установлены различия между кристаллической структурой и в растворе метанола. Поскольку данный комплекс не имеет высокой степени симметрии, то не вполне очевидно направление собственных осей тензора магнитной восприимчивости и соотнесение сигналов в спектре ^1H ЯМР (см. рисунок 25). Поэтому рассмотрим эти вопросы более подробно.

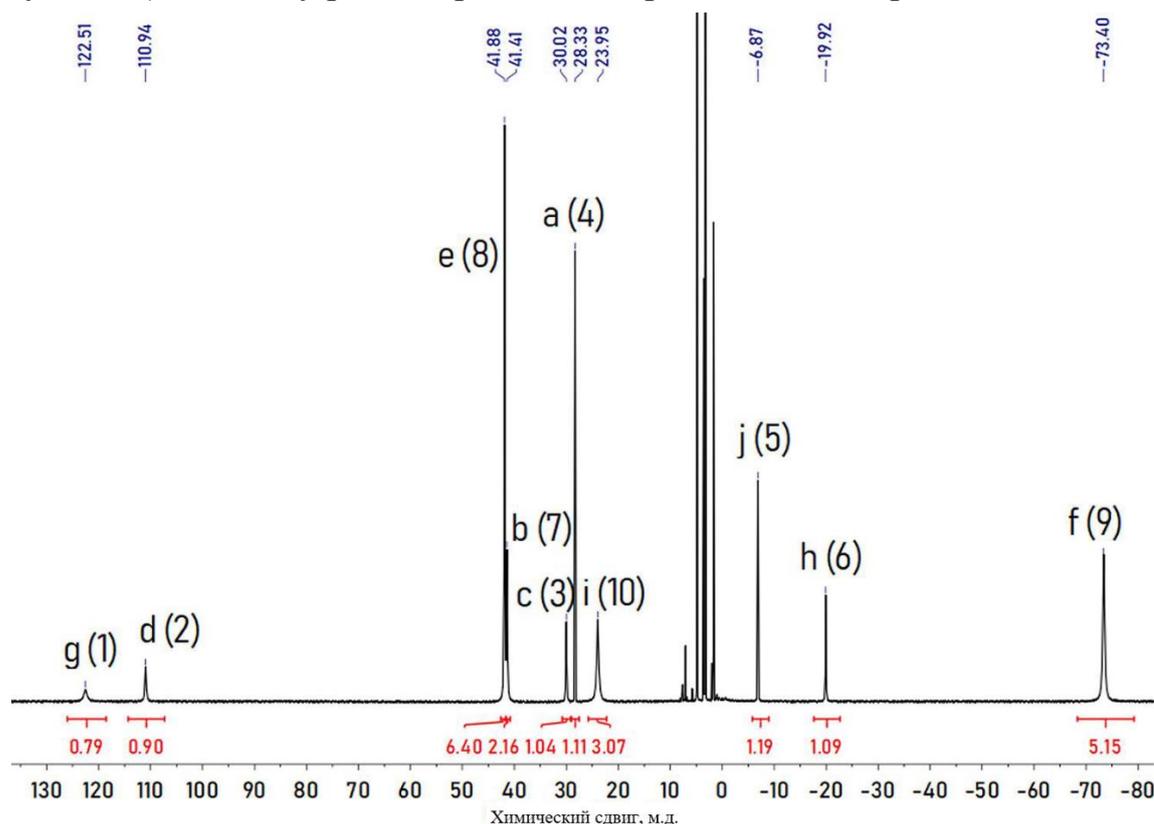


Рисунок 25 – Спектр ^1H ЯМР раствора комплекса 33 в d_4 -метаноле, снятый при комнатной температуре (293 К). Характеристики сигналов приведены на рисунке: интегральные интенсивности указаны под сигналами и выделены красным цветом; значения химического сдвига указаны над сигналами и окрашены в синий цвет. В подписях возле сигналов указано отнесение сигнала (буквы) протону (цифре); нумерация протонов приведена на рисунке 14

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 33 (нумерацию см. на рисунке 14) можно четко отнести сигналам в спектрах ЯМР ^1H (см. рисунок 25). 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, поэтому следует учитывать промежуточную магнитную ось. Поэтому определение значений $\Delta\chi$, структуры, а также отнесение других протонов затруднено.

Решить проблему соотнесения сигналов помогает разработанный метод ППС. 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 26). 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 3). Это позволяет предположить, что главная магнитная ось направлена через протон 1, исходя из положительного значения $\Delta\chi_{\text{акс}}$ для ВС-комплексов кобальта(II); такое направление оси аналогично известному аналогичному комплексу CoTr_2 . Направление промежуточной

магнитной оси предполагается между двумя эквивалентными пиразольными кольцами по соображениям симметрии.

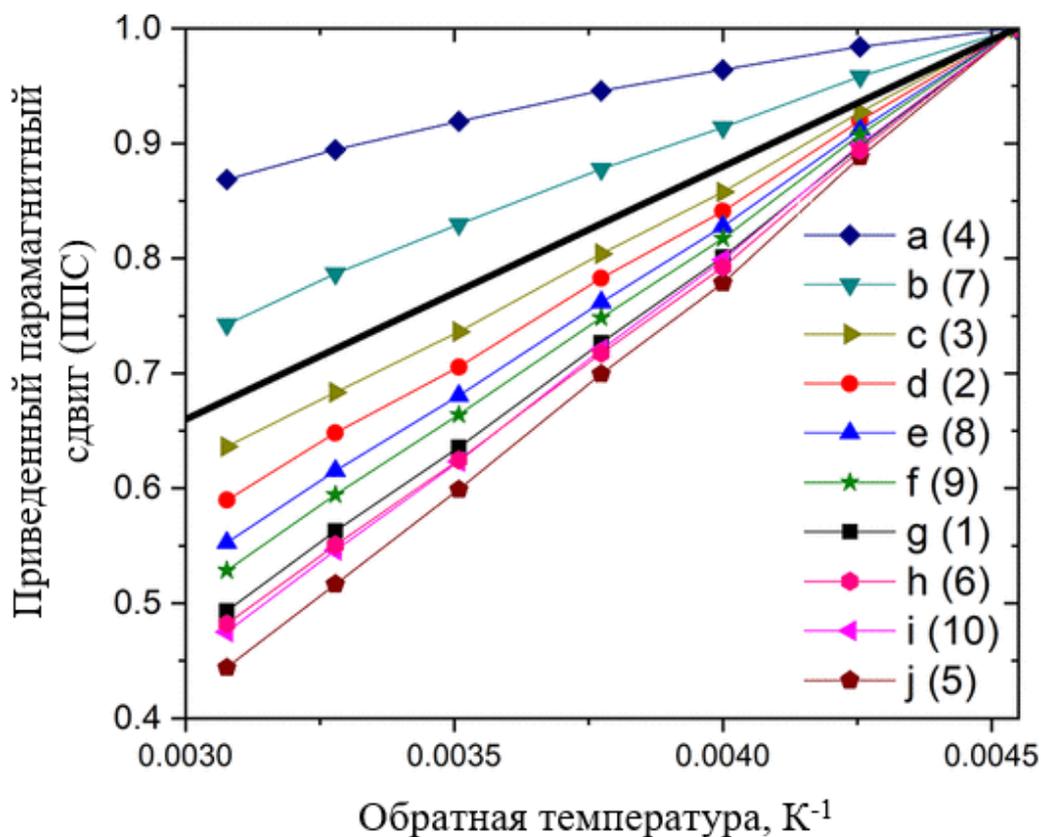


Рисунок 26 – Температурные зависимости приведенного парамагнитного сдвига для протонов комплекса 3. Сплошная линия – функция, соответствующая зависимости контактного сдвига (9). Строчные буквы (a-j) соответствуют сигналам в спектре ^1H ЯМР (см. рисунок 25), а цифры (1-10) соответствуют протонам в комплексе 33 (см. рисунок 14)

Таблица 3. Характеристики ЯМР протонов комплекса 33

| Номер протона | 1 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|--|--------|---|--------|--------|--------|
| Знак $\delta^{\text{пар}}$ | + | + | + | - | + |
| Область (см. рисунок 8) | II/III | I | II/III | II/III | II/III |
| Знак дипольного сдвига (геометрический фактор) | + | - | + | - | + |

Чтобы соотнести сигналы других протонов, контактный вклад в парамагнитный сдвиг был рассчитан методом DFT. 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 соответствует отрицательной дипольной части и положительному знаку полного парамагнитного сдвига; так, сигнал «а» соответствует протону 4 (см. рисунок 26). 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.

Чтобы получить значения анизотропии магнитной восприимчивости, экспериментальные химические сдвиги ^1H аппроксимировались с учетом 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 (19). Аппроксимация приводит к умеренной сходимости с коэффициентом R^2 , равным 0.80 (см. рисунок 27а), 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, протоны O-CH₃ исключались из процедуры аппроксимации, что привело к значительному улучшению сходимости до $R^2 = 0.97$ (см. рисунок 27б).

Полученные значения анизотропии магнитной восприимчивости по данным ЯМР превышают значения, рассчитанные на основе параметров магнитных взаимодействий в твердом теле по следующему выражению, основанному на уравнении Ван Флека (см. рисунок 28):

$$\chi_a = \frac{N_A k T}{10} \frac{\partial^2}{\partial B_a^2} \ln \left(\sum_i \exp \left(- \frac{\langle \psi_i | \hat{H} | \psi_i \rangle}{k T} \right) \right) \quad (23)$$

где $a = x, y, z$; ψ_i – собственные векторы СГ из уравнения (20) с параметрами, полученными из твердотельного исследования: $g_x=1.99$, $g_y=2.26$, $g_z=2.66$, $D = -67.2 \text{ см}^{-1}$, $E/D = -0.253$.

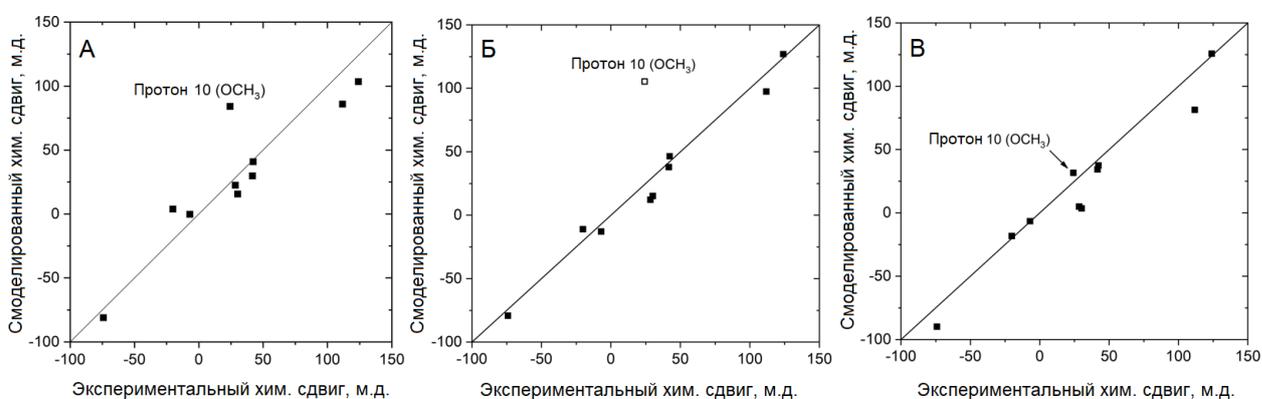


Рисунок 27 – График корреляции экспериментальных (раствор метанола) и смоделированных ¹H химических сдвигов комплекса 33 при комнатной температуре 293 К, полученных: А – при аппроксимации всех протонов ($R^2=0.80$, $\Delta\chi_{акс}=1.59 \cdot 10^{-31} \text{ м}^3$); Б – после исключения протона 10 из процедуры аппроксимации ($R^2=0.97$, $\Delta\chi_{акс}=1.92 \cdot 10^{-31} \text{ м}^3$) с использованием твердотельной структуры; В – при аппроксимации всех протонов ($R^2=0.92$, $\Delta\chi_{акс}=1.92 \times 10^{-31} \text{ м}^3$) с использованием структуры, оптимизированной с помощью DFT, с фиксированным расстоянием $\text{Co} \cdots \text{O}$ в 3.10 \AA

Таким образом, комплекс 33 имеет другие магнитные свойства, а также иную химическую структуру в растворе метанола по сравнению со 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 26).

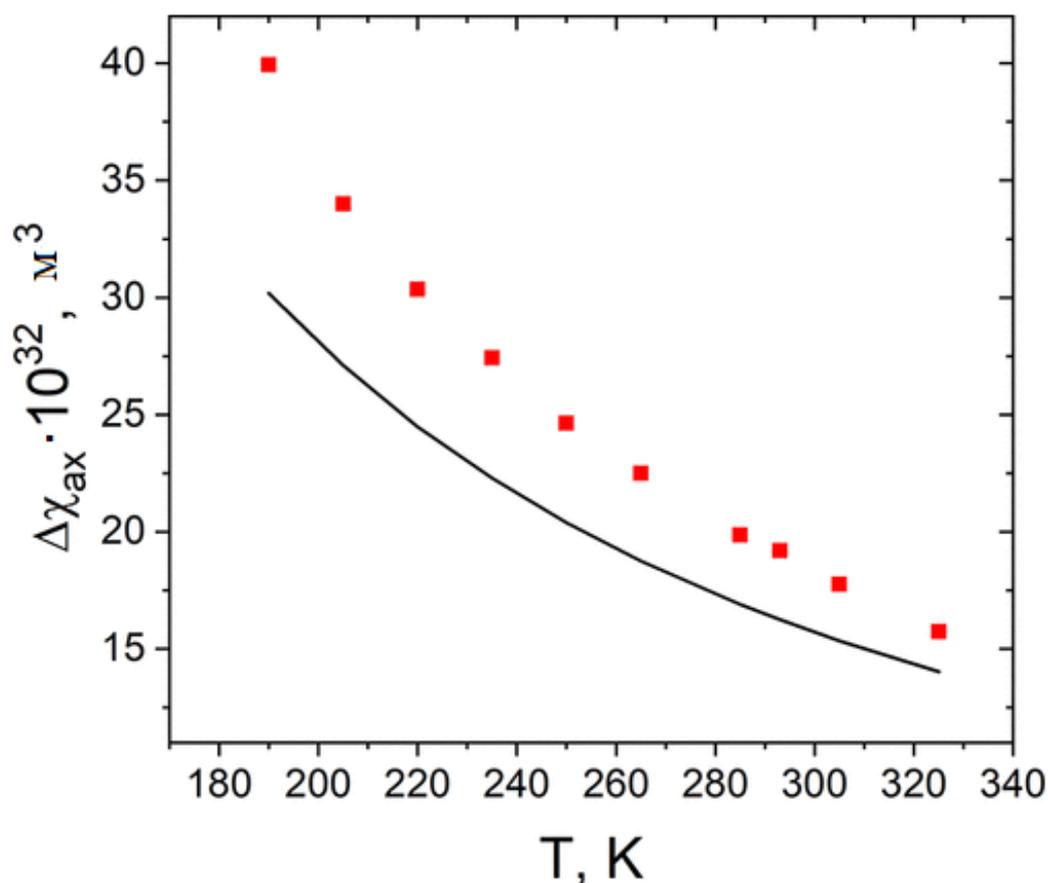


Рисунок 28 – Температурная зависимость анизотропии тензора аксиальной магнитной восприимчивости $\Delta\chi_{акс}$ по параметрам СГ из СКВИД, непрерывного ЭПР и ТГц-ЭПР (сплошная линия) и по данным ЯМР-анализа метанольного комплекса 33 (красные квадраты)

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 27В). 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.

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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Pavlov A., Denisov G., Kiskin M., Nelyubina Y., Novikov V. Probing spin crossover in a solution by paramagnetic NMR spectroscopy // *Inorganic Chemistry*. — 2017. — V. 56, № 24. — P. 14759–14762.
2. Zelinskii G., Pavlov A., Belov A., Belaya I., Vologzhanina A., Nelyubina Y., Efimov N., Zubavichus Y., Bubnov Y., Novikov N., Voloshin Y. A new series of cobalt and iron clathrochelates with perfluorinated ribbed substituents // *ACS Omega*. — 2017. — V. 2, № 10. — P. 6852–6862.
3. 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. — P. 1–17.
4. Pavlov A., Savkina S., Belov A., Voloshin Y., Nelyubina Y., Novikov 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.
5. Varzatskii O., Kats S., Pavlov A., Belov A., Belaya I., Nelyubina Y., Novikov V., Voloshin Y. 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.
6. Павлов А., Белов А., Савкина С., Полежаев А., Алешин Д., Новиков В., Нелюбина Ю. 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.
7. Diego R., Pavlov A., Darawsheh M., Aleshin D., Nehr Korn J., Nelyubina Y., Roubeau O., Novikov 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.
8. Larionov V., Yashkina L., Medvedev M., Smol'yakov A., Peregudov A., Pavlov A., Eremin D., Savel'yeva T., Maleev V., Belokon Y. 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.

9. Pavlov A., Aleshin D., Nikovski I., Polezhaev A., Efimov N., Korlyukov A., Novikov V., Nelyubina Y. 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.

10. Pavlov A., Aleshin D., Savkina S., Belov A., Efimov N., Nehr Korn J., Ozerov M., Voloshin Y., Nelyubina Y., Novikov 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.

11. Pavlov A., Nehr Korn J., Pankratova Y., Ozerov M., Mikhalyova E., Polezhaev A., Nelyubina Y., Novikov 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.

12. Алешин Д., Павлов А., Белова С., Ефимов Н., Белов А., Новиков В., Волошин Я. Новый мономолекулярный магнит на основе клеточного комплекса кобальта(II) // *Журнал неорганической химии*. — 2019. — V. 64, № 12. — С. 1288–1293.

13. Pavlov 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.

14. Павлов А., Никовский И., Полежаев А., Алешин Д., Мельникова Е., Панкратова Я., Нелюбина Ю. 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.

15. Adonin S., Novikov A., Chernova K., Vinnik D., Taskaev S., Korolkov I., Ilyina E., Pavlov A., Novikov V., Sokolov M., Fedin V. 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.

16. 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.

17. Belov A., Voloshin Y., Pavlov A., Nelyubina Y., Belova S., Zubavichus Y., Avdeeva V., Efimov V., Malinina E., Zhizhin K., Kuznetsov N. Solvent-induced encapsulation of cobalt(II) ion by a boron-capped tris-pyrazoloximate // *Inorganic Chemistry*. — 2020. — V. 59, № 9. — P. 5845–5853.

18. Metlina D., Metlin M., Ambrozevich S., Selyukov A., Datskevich N., Aminev D., Goryachii D., Lyssenko K., Pavlov A., Dmitrienko A., Taydakov I. 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.

19. 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.

20. Pavlov A., Nehrkorn J., Zubkevich S., Fedin M., Holldack K., Schnegg A., Novikov 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.

21. Zubkevich S., Tuskaev V., Gagieva S., Pavlov A., Khrustalev V., Polyakova O., Zarubin D., Kurmaev D., Kolosova N., Bulychev B. 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.

22. Zubkevich S., Tuskaev V., Gagieva S., Pavlov A., Khrustalev V., Zarubin D., Kurmaev D., Kolosov N., Bulychev B. 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.

23. Новиков В., Павлов А., Некорн Й., Нелюбина Ю. Влияние полиморфизма на магнитные свойства мономолекулярных магнитов по

данным спектроскопии ЭПР в терагерцовом диапазоне // Координационная химия. — 2020. — Т. 46, № 11. — С. 682–687.

24. Kovalenko A., Pavlov A., Ustinovich I., Kalyakina A., Goloveshkin A., Marciniak Ł., Lepnev L., Burlov A., Schepers U., Bräse S., Utochnikova 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.

25. Metlin M., Goryachii D., Aminev D., Datskevich N., Korshunov V., Metlina D., Pavlov A., Mikhailchenko L., Kiskin M., Garaeva V., Taydakov I. Bright Yb³⁺ complexes for efficient pure near-infrared OLEDs // Dyes and Pigments. — 2021. — V. 195. — 109701.

26. 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.

27. Pavlov A., Novikov V., Nikovskiyy I., Melnikova E., Nelyubina Y., Aleshin D. Analysis of reduced paramagnetic shifts as an effective tool in NMR spectroscopy // Physical Chemistry Chemical Physics. — 2022. — V. 24, № 2. — P. 1167–1173.

28. Белова С., Белов А., Ефимов Н., Павлов А., Нелюбина Ю., Новиков В., Волошин Я. 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.

29. Попов Л., Бородкин С., Кискин М., Павлов А., Князев П., Чернявина В., Щербаков И. Синтез и кристаллическая структура хелата кобальта(III) с тридентантным азометиновым лигандом, включающим бензимидазольный фрагмент // Координационная химия. — 2022. — Т. 48, № 1. — С. 11–17.

30. Попов Л., Бородкин С., Кискин М., Павлов А., Ефимов Н., Уголкова Е., Минин В., Щербаков И. Карбоксилаты Cu(II) и Co(II), содержащие 1,3,4-оксадиазольный фрагмент: строение и свойства // Координационная химия. — 2022. — Т. 48, № 2. — С. 74–82.

31. Belov A., Novikov V., Vologzhanina A., Pavlov A., Bogomyakov A., Zubavichus Y., Svetogorov R., Zelinskii G., Voloshin Y. 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.

32. Belov A., Belova S., Efimov N., Zlobina V., Novikov V., Nelyubina Y., Zubavichus Y., Voloshin Y., Pavlov 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.

33. Kornikov A., Kozlov M., Vashchenko A., Pavlov A., Gordeeva E., Latipov E., Lepnev L., Kozhevnikova V., Utochnikova 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.

34. 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.

35. Павлов А., Далингер А., Суслов Е., Пономарев К., Можайцев Е., Вацадзе С. 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.

36. Алешин Д., Злобина В., Белов А., Волошин Я., Павлов 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.