**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки**

**«Федеральный исследовательский центр**

**«Казанский научный центр Российской академии наук»**

КОНТРОЛЬНЫЙ ПИСЬМЕННЫЙ ПЕРЕВОД

НАУЧНОГО ТЕКСТА ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ

для сдачи кандидатского экзамена по дисциплине

«Иностранный язык»

*04.06.01 Химические науки*

Predicting the NMR Spectra of Paramagnetic Molecules by DFT: Application to Organic Free Radicals and Transition-Metal Complexes

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.

*02.00.04 Физическая химия*

Выполнил Кондрашова С. А.

подпись

Проверил Латыпов Ш. К.,

д.х.н. подпись

Принял Газизулина Л.Р.,

к. филол. н. подпись

**Predicting the NMR Spectra of Paramagnetic Molecules by DFT: Application to Organic Free Radicals and Transition-Metal Complexes**

**Abstract:** Nuclear shieldings, including the Fermi contact and pseudocontact terms, have been calculated with DFT methods in a variety of open-shell molecules (nitroxides, aryloxyl and various transition-metal complexes), thereby predicting 1H and 13Cchemical shifts. In general, when experimental data are reliable a good agreement with experimental values is observed, thus demonstrating the predictive power of DFTalso in this context. However, the general accuracy is lower than that for closed-shell species. A few inconsistencies in literature values are reconciled by reassigning some shifts. Structural, magnetic, and dynamic parameters have also been put into the Solomon– Bloembergen equations to predict signal line shapes, in particular those of signals that are difficult to locate or are undetectable. Guidelines are provided to predict the order of magnitude of relaxation rates. It is shown that DFT- predicted paramagnetic shifts can greatly assist in obtaining and understanding the NMR spectra of paramagnetic molecules, which generally require different experimental strategies and exhibit problems in detection and assignment.

**Introduction**

All basic NMR textbooks warn thereaderagainstattempting to run the spectrum ofaparamagneticsubstance,or even of a sample containingparamagneticimpurities,suchas suspended iron particles; similarly, it is recommended against using chromic acid to clean NMR tubes, and NOE experiments should be run ondeoxygenatedsamplesforbest results. Indeed, as many students have learned the hard way, running the 1H NMR spectrum of a paramagnetic substance by using standard acquisition parameters (notably the typical 10 ppm spectral window) leads to unpredictable, but most often disappointing, results. The outcome ranges from very broad lines (often appearing at very uncomfortable chemical shifts) to nothing at all.

However, acquiring the spectrum with parameters typical for fast-relaxing nuclei, and with a sufficiently wide spectral window, may allow one to obtain a spectrum that contains the expected number of signals. The spectrum generally exhibits broad lines (102–103 Hz), no spin–spin splitting is apparent, and the resonance frequencies may lie quite outside the typical range for a given nucleus or functionality, so that all arguments linking the chemical shift to properties of proximate functional groups cannot be applied. In the case of other nuclei, such as 13C, the difficulties are even greater. Thus, at least for 1H, it may be possible to obtain the spectrum of a paramagnetic substance; even so, its understanding and assignment are most often based only on integrated intensities.

The reasons for this outcome are known --coupling of the magnetic moment of the unpaired electron with that of the observed nucleus leads to fast nuclear relaxation(broadlines) and to an additional term of the nuclear shielding,which is generally much larger and dominates theoverall shift. Indeed, the difficulties ininterpretationareperceived to be so great that often the characterization of new paramagnetic substances by NMR spectroscopy is not even attempted. Nevertheless, several studies have strived to obtain such spectra, but the aim has often been to estimate the sign of the hyperfine coupling constant rather than determine a molecular structure.

There are, however, many instances in which it would be desirable to use NMR spectroscopy for the structure elucidation of paramagnetics, much in the same fashion as is routinely done for diamagnetics. This approach, pioneered and championed by Bertini and co-workers,[1] has been shown to provide an accurate characterization of many paramagnetic metalloproteins, which are recognized as having important biological functions. However, there are still important difficulties in a complete assignment of such spectra, since many typical techniques are not always applicable, and assignment is often based only on relative intensities.Inanycase,the use of NMR spectroscopy in the characterization of “small” paramagnetic molecules is still lagging behind.

Organic molecules with unpaired electrons (free radicals) are relatively uncommon owing to their high reactivity; nevertheless,radicals basedonthenitroxidefunctionalityare very well known and widely employedasspinlabelsforEPRinvariouschemicalforms.[2]Therearecogentreasons that render such species unsuitable for NMR (see below); however, a complete characterization of nitroxide derivatives would be desirable. Conversely, coordination chemistry typically deals with transition metals in stableoxidation states that have one or more unpaired electrons.Inboth cases, it then becomes attractive to deploy tools that enable one to understand such spectra.

**Shielding of paramagnetic species:** With respect to diamagnetic systems, NMRspectroscopyofparamagneticsystemsis characterized by additional, nonvanishing interactions between the nuclear and the electron magnetic moments comprising the Fermi contact, dipolar, and orbital terms.[3] Generally, the observed chemical shift of a nucleus I can be decomposed as Equation (1).[1]

(1)

The orbital term δо is similar to the shielding for diamagnetic molecules and to a good approximation it lies close to that of an equivalent diamagnetic system. The Fermi contact term δFC originates from the scalar interaction between the magnetic moment of the resonant nucleus and the effective local field arising from the unpaired electron density at the same nucleus. In its simplest (isotropic) form, this term is given by Equation (2)[1]

(2)

in which γI is the magnetogyric ratio of the nucleus I, ge the electron g factor, μB the Bohr magneton, A the isotropic hyperfine coupling constant (in frequency units; if A is expressed in energy units it must be multiplied by *h*/2π), and*kT* thethermalenergy.Strictlyspeaking,thisequation holds for one unpaired electron located in a single orbital and no thermally accessible excited levels.[1] Equation (2) highlights that a) the sign of δFC is the same as that of A; and b) other things being equal, its magnitude may become very large for low-γ nuclei but relatively small for 1H.

The pseudocontact term δPC accounts for the dipolar interaction between the static magnetic moment arisingfrom the unpaired spin and the magnetic moment of the nuclear spin; it can be represented in variousformsdependingon the adopted reference frame. If the molecular coordinate system is such that the magnetic susceptibilitytensorχis not diagonal (as is often the case), the expression for the pseudocontact shift in Cartesian coordinates takesthe formof Equation (3)

(3)

in which *r* is the separation between the magnetic moment and the observed nucleus, χij are the components of the c tensor,and¯χ=Tr(χ)/3.[4]Equation (3)shows that δPC is proportional to the anisotropy of χ. In many instances, including organic free radicals, the pseudocontact contributionis assumed to be restricted to a few Ångstroms from theregion where the unpaired spin density resides (in the caseof a metal complex, often the metal itself) and to be generally negligible with respect to the contact shift. On the contrary, protein complexes with paramagnetic lanthanide ligands tend to experience very large pseudocontactshifts,[5] and this information is often exploited for structure determination.

In a computational context, the isotropic orbital chemical shift is defined as Equation (4)

(4)

in which σ is the isotropic part of the shielding tensor σ and σref is the shielding constant of the observed nucleus in a diamagnetic reference compound (TMS in our case). Theoverall shift for a paramagnetic species is then calculated from Equation (1) by noting that δorb≈δoandδFC=-σFC.One should keep in mind that the expression “chemical shift” is perhaps inappropriate for paramagnetics, because the observed overall shift is mostly dictated by factors that are not tightly related to chemical functionalities.

Finally, in addition to the intramolecular contributions, a further shift is also induced by the bulk susceptibility of the sample; yet this effect can be compensated for by referencing the observed signals either directly to an internal standard or indirectly through, for example, the lock channel.

**Relaxation rate (line width) in paramagnetic species:** The other prominent feature (and often a stumbling block) found in the spectra of paramagnetics is the wide lines often associated with such signal peaks. Indeed, in many cases the lines are so broad as to be undetectable or, when they are detectable, they suffer from low signal-to-noise ratio and poor resolution. This large line broadening can be qualitatively understood in terms of two main efficient electron-nuclear interaction mechanisms - dipolar and hyperfine - leading to a very fast nuclear relaxation. The longitudinal and transverse relaxation times of nuclei in paramagnetic molecules are expressed by the Solomon-Bloembergen equations, which include structural static parameters, such as the electron-nuclear distance and the electron-nuclear hyperfine coupling constant (*A*), and molecular-dynamics parameters like the electron-nuclear dipolar interaction time (τc) and the correlation time for the hyperfine coupling (exchange) interaction (τc).

Thus, the overall transverse relaxation rate *R*2 = 1/T2 can be expressed as the sum of a dipolar (*R*2dip) and a contact (*R*2FC) term, given by Equations (5a) and (5b), respectively [1, 3]

(5а)

(5b)

so that *R*2=*R*2dip+*R*2FC and the line width *W*=*R*2/π. ωI and ωS are the nuclear and electronic Larmor frequencies, respectively; *r* is the distance between the observed nucleus and the paramagnetic center (where it can be defined), and the other symbols have the usual meanings. The spectral density function *J*(ω, τ) = τ/(1+ω2τ2) contains the correlation times for the dipolar and exchange interactions resulting from all the relevant dynamic processes [Eq. (6)]

(6)

τS, τr, and τM being the electronic relaxation, rotational, and electron-spin exchange correlation times, respectively.[1] Since ωS/ωI= - 658 for 1H (and is even larger for 13C), *J*(ωI+ωS, τ)= *J*(ωS, τ).

Thus, the dipolar and contact terms depend critically on r-6 and A2, respectively. Furthermore, R2dip depends on γI2; therefore, other things being equal (e.g., when dealing with different spins in the same molecule), lines of high-γ nuclei will be more affected and, if this term dominates the sum, more broadened.

From the foregoing remarks the following guidelines can be drawn to maximize the resolution of NMR spectra of paramagnetics: 1) samples should be prepared at high concentrations to take advantage of electron-spin exchange, where applicable; 2) provided that Curie relaxation[6] is negligible, high fields should be used to maximize the Hz/ppm ratio; and 3) albeit lowering the temperature leads in principle to line broadening, it also enhances the contact shifts ina way that may prove useful to resolve overlapping signals.

**Calculation of paramagnetic shifts:** Modern computational-chemistry methods, especially those based on density functional theory (DFT), have proved to provide a fast and reliable methodology to predict the parameters related to EPR and NMR spectroscopies.[7] For open-shell species, most computational investigations have focused on the prediction of EPR quantities, such as hyperfine couplings, *g* tensors, and zero-field splitting (ZFSs); this topic has been reviewed[8] and continues to be a lively area of investigation.[9–13]

The parameters that determine the appearance of an NMR spectrum (chemical shifts and spin-spin couplings) can also be predicted and DFT methods have been successfully applied to a wide variety of organic, organometallic, and inorganic molecules, thus providing an invaluable aid in structure determination.[7,14–17] Of course, most such investigations have concerned diamagnetic molecules.

Theoretical models for nuclear shielding in paramagnetic molecules have been developed[18–22] and tested on the 1H and 13C chemical shifts of nitroxide radicals,[18–20] small inorganic radicals,[20] and metal complexes[20,22] by ab initio or DFT methods. These methodological studies have highlighted the numerous and complex factors that determine such shieldings. Particular attention has been paid to the need for a general treatment capable of dealing with arbitrary spin multiplicities, as is often the case for transition-metal complexes. Thus, the isotropic paramagnetic nuclear shielding has been expressed as the sum of four terms [Eq. (7)]

(7)

of which the first and fourth are associated with contact and pseudocontact shifts, respectively, whereas the connection of the second and third with the traditional terms of Equation (1) is somewhat subjective. Note that one can factorize the terms containing AFC into AFC(*g*e+Δgiso) = AFC*g*iso, thereby leading to an expression for σFC (or δFC) equivalent to Equation (2) but with *g*iso in place of *g*e (a similar expression was derived in the case of an anisotropic g tensor[1]). Detailed assessment of all terms has, however, led to the conclusion that the contact term is the most important, except where the paramagnetic shielding is very small. In systems with S>1/2, the contact term evaluated by Equation (7) should be further corrected for ZFS. However such corrections (which can be expanded in a power series in the ZFS parameter D) are usually small unless heavy nuclei are involved, and Equation (7) is still a good approximation for high spin-states, too.

The approach has been extended to more complex molecules, such as porphyrins,[23] models of blue copper[24] and iron-sulfur[25] proteins. Calculated contact shifts have also been employed in the elucidation of the structure of solid phase polymorphs,[26] chromium-based catalysts,[27] and complexes of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO) with perfluorocarbons.[28]

Although these studies have concentrated on methodology and validation, or specific topics, a comprehensive effort aimed at establishing the general predictive power of DFT in this respect is still lacking. Thus, the purpose of this paper is to demonstrate that current DFT methods can be applied to a variety of paramagnetics, to yield calculated paramagnetic shifts that can assist in understanding their NMR spectra. The analysis will span 1H and 13C chemical shifts in both organic molecules and coordination complexes (in most cases spin-spin splitting is not observed), and will include the estimation of relaxation rates (line widths).

**Results**

We examined a variety of nitroxide-based organic free radicals and transition-metal complexes; in most cases, NMR data from the literature were reacquired and checked.

**Validating the approach:** Kaupp and co-workers have carried out an in-depth analysis of the effect of the functional/basis set combination on the magnetic shielding in paramagnetic metallocenes MCp2 (M=Ni, Co, Mn, Cr, V; Cp: cyclo-pentadienyl), all having S>1/2.[22] The IGLO-II and IGLO-III basis sets were adopted for ligands, with a specially tailored one for metal atoms. The B3LYP functional generally performed well; however, an important finding concerns the beneficial effect of adding 30% Hartree-Fock (HF) exchange to the BPW91 functional (BPW91-30HF). This modification did not appreciably affect the agreement of 1H data with experiment, but considerably improved that of 13C data in certain cases (Ni, V).

In previous studies we have shown that optimizing the geometries at the B3LYP/6-31G(d,p) level and computing NMR properties with the cc-pVTZ basis set provides 1H and 13C shifts with an accuracy of 0.1 and 1 ppm, respectively, in organic molecules.[15] Although this approach might also be adopted for metal complexes, to avoid the computationally demanding cc-pVTZ basis for metals (thereby allowing the investigation of a wider array of compounds) we would favor using a mixed basis with the 6-31G(d,p) basis for metal atoms. Thus, we carried out a preliminary set of calculations on Ni, Mn, and V metallocenes (which feature full D5h symmetry and include the difficult cases) to compare the quality of the results as regards the basis set and the functional employed.

The results are presented in the Supporting Information (Table S1, Figure S1a, b) and can be summarized as follows. 1) Shieldings calculated with the B3LYP functional and either the full cc-pVTZ or the mixed basis (cc-pVTZ for C, H and 6-31G(d,p) for the metal) differ only marginally, thus validating the use of the lighter mixed basis, which will be employed hereafter. 2) At either level, the 13C shifts of Ni and V metallocenes exhibit the deviations already observed.[22] 3) The combination of BPW91-30HF and the mixed basis set leads to the same improvements, which are confirmed to arise from the functional rather than from the basis set.

We will then proceed by adopting the B3LYP functional and the mixed basis. However, we shall return to HF-exchange issues in cases where substantial deviation from experiment was found (see below).

After geometry optimization as detailed below, magnetic properties were calculated. Thus, isotropic hyperfine couplings (A) and molecular g factors are employed in Equation (2) to obtain contact shifts; orbital shieldings are read directly from the output file and the two quantities are combined through Equations (2) and (4) to give the total shifts (pseudocontact shifts are neglected as explained in the following). Isosurfaces of spin density are collected in Figure 1. In some instances the c tensor has also been directly calculated and used to generate pseudocontact shift isosurfaces according to Equation (3) (Figure 2).

**Предсказание спектров ЯМР парамагнитных молекул методом ТФП: применение к органическим свободным радикалам и комплексам переходных металлов**

**Аннотация:** Ядерные экранирования, в том числе Ферми контактное и псевдоконтактное термы, были рассчитаны методами ТФП в различных молекулах с открытой оболочкой (нитроксидах, арилоксилах и различных комплексах переходных металлов), что позволило прогнозировать химические сдвиги ядер 1Н и 13С. В целом, когда экспериментальные данные достоверны, наблюдается хорошее согласие с экспериментальными значениями, что демонстрирует предсказательную силу ТФП и в этом контексте. Однако в общем точность ниже, чем для систем с закрытой оболочкой. Несколько несоответствий в литературных данных устраняются путем переотнесения некоторых сдвигов. Также некоторые структурные, магнитные и динамические параметры были введены в уравнения Соломона - Блумбергена для прогнозирования форм линий сигналов, в частности тех сигналов, которые трудно локализовать или невозможно обнаружить. Даются рекомендации для прогнозирования порядка величин скоростей релаксации. Показано, что предсказанные с помощью ТФП парамагнитные сдвиги могут значительно помочь в получении и понимании спектров ЯМР парамагнитных молекул, которые, как правило, требуют различных экспериментальных подходов и имеют проблемы с регистрацией и отнесением.

**Вступление**

Все основные учебники по ЯМР предостерегают читателя от попыток регистрации спектра парамагнитно вещества или даже образца, содержащего парамагнитные примеси, такие как взвешенные частицы железа; аналогичным образом, рекомендуется не использовать хромовую кислоту для очистки ЯМР ампул, и эксперименты с ЯЭО следует проводить на дезоксигенированных образцах для достижения наилучших результатов. Действительно, как многие студенты усвоили на горьком опыте, регистрация 1Н спектра ЯМР парамагнитного вещества с использованием стандартных параметров сбора данных (в частности, типичного спектрального диапазона в 10 м.д.) приводит к непредсказуемым, но чаще всего неутешительным результатам. Результат варьируется от очень широких линий (часто появляющихся при очень неудобных химических сдвигах) до вообще ничего.

Однако регистрация спектра с параметрами, типичными для быстро релаксирующих ядер, и с достаточно широким спектральным окном, может позволить получить спектр, который содержит ожидаемое количество сигналов. Спектр обычно имеет широкие линии (102–103 Гц), спин-спиновое расщепление не наблюдается, и резонансные частоты могут лежать совершенно за пределами типичного диапазона для данного ядра или функциональной группы, таким образом, что все аргументы, связывающие химический сдвиг со свойствами ближайших функциональных групп не могут быть применены. В случае других ядер, таких как ядра 13C, трудностей еще больше. Таким образом, по крайней мере, для ядер 1Н может быть возможно получить спектр парамагнитного вещества; но несмотря на это, его понимание и отнесение чаще всего основаны только на интегральных интенсивностях.

Причины этого результата известны: связь магнитного момента неспаренного электрона с магнитным моментом наблюдаемого ядра приводит к быстрой ядерной релаксации (широкие линии) и к дополнительному члену ядерного экранирования, который обычно намного больше и доминирует над общим сдвигом. В самом деле, трудности интерпретации воспринимаются настолько большими, что часто попытки характеристики новых парамагнитных веществ методом ЯМР-спектроскопии даже не предпринимаются. Тем не менее, несколько исследований стремились получить такие спектры, но целью часто было оценить знак константы сверхтонкого взаимодействия, а не определить молекулярную структуру.

Однако есть много случаев, когда было бы желательно использовать ЯМР-спектроскопию для выяснения структуры парамагнетиков, во многом таким же образом, как это обычно делается для диамагнетиков. Этот подход, впервые предложенный и поддержанный Бертини и его коллегами[1], как было показано, обеспечивает точную установление структуры многих парамагнитных металлопротеинов, которые, как признано, имеюют важные биологические функции. Однако при полном соотнесении таких спектров все еще существуют большие трудности, поскольку многие типичные методы не всегда применимы, и отнесение часто основывается только на относительных интенсивностях. В любом случае использование ЯМР-спектроскопии для характеристики «маленьких» парамагнитных молекул недостаточно развито.

Органические молекулы с неспаренными электронами (свободные радикалы) относительно редки из-за их высокой реакционной способности; тем не менее, радикалы, основанные на нитроксидной функциональной группе, очень хорошо известны и широко используются в качестве спиновых меток для ЭПР в различных химических формах.[2] Существуют весомые причины, которые делают их непригодными для спектроскопии ЯМР (см. ниже); однако полная характеристика нитроксидных производных была бы желательной. И наоборот, координационная химия обычно имеет дело с переходными металлами со стабильними степенями окисления, которые имеют один или несколько неспаренных электронов. В обоих случаях становится привлекательным использование инструментов, позволяющих понять такие спектры.

**Экранирование парамагнитных частиц:** По сравнению с диамагнитными системами, ЯМР-спектроскопия парамагнитных систем характеризуется дополнительными неисчезающими взаимодействиями между ядерным и электронным магнитными моментами, такими как: Ферми контактное, дипольное и орбитальное.[3] Как правило, наблюдаемый химический сдвиг ядра I может быть представлено в виде Уравнения (1).[1]

(1)

Орбитальный член δо подобен экранированию для диамагнитных молекул и в хорошем приближении он близок к экранированию эквивалентной диамагнитной системы. Ферми контактный член δFC возникает вследствие скалярного взаимодействия между магнитным моментом резонирующего ядра и эффективным локальным полем, возникающим из плотности неспаренных электронов на том же ядре. В простейшем (изотропном) виде этот член задается Уравнением (2) [1]

(2)

в которомγI - гиромагнитное отношение ядра I, ge - g-фактор электрона, μB - магнетон Бора, A - изотропная константа сверхтонкого взаимодействия (в частотных единицах; если A выражается в энергитических единицах, ее необходимо умножить на *h*/2π) и kT - тепловая энергия. Строго говоря, это уравнение справедливо для одного неспаренного электрона, локализованного на одной орбитали и не имеющего термически доступных возбужденных уровней.[1] Уравнение (2) подчеркивает, что a) знак δFC такой же, как и у A; и б) при прочих равных его величина может стать очень большой для ядер с низким γ, но относительно небольшой для 1H.

Псевдоконтактный член δPC учитывает дипольное взаимодействие между статическим магнитным моментом, возникающим из неспаренного спина, и магнитным моментом ядерного спина; он может быть представлен в различных формах в зависимости от принятой системы отсчета. Если молекулярная система координат такова, что тензор магнитной восприимчивости χ не диагональный (как это часто бывает), выражение для псевдоконтактного сдвига в декартовых координатах принимает форму уравнения (3)

(3)

где r - расстояние между магнитным моментом и наблюдаемым ядром, χij - компоненты тензора χ, а ¯χ=Tr(χ)/3.[4] Уравнение (3) показывает, что δPC пропорционален анизотропии χ. Во многих случаях, включая органические свободные радикалы, предполагается, что вклад псевдоконтакта ограничен несколькими ангстремами из области, где находится неспаренная спиновая плотность (в случае комплекса металла, часто самого металла), и, как правило, незначителен по сравнению с контактным сдвигом. Напротив, в белковых комплексах с парамагнитнымилантаноиднымилигандами есть тенденция к очень большим псевдоконтактным сдвигам[5], и эта информация часто используется для определения структуры.

С точки зрения вычислений, изотропный орбитальный химический сдвиг определяется в видеУравнения (4)

(4)

в которомσ - изотропная часть тензора экранирования σ, а σref - постоянная экранирования наблюдаемого ядра в диамагнитном эталонном соединении (в нашем случае ТМС). Общий сдвиг для парамагнитныхструктур затем рассчитывается из уравнения (1), учитывая, что δorb≈δo и δFC=-σFC. Следует помнить, что выражение «химический сдвиг», возможно неуместно для парамагнетиков, поскольку наблюдаемый общий сдвиг в основном продиктован факторами, которые тесно не связаны с химическими функциональными группами.

Наконец, помимо внутримолекулярных вкладов, дальнейший сдвиг также индуцируется объемной восприимчивостью образца; все же этот эффект может быть компенсирован путем реферирования наблюдаемых сигналов либо непосредственно на внутренний стандарт, либо косвенно, например, через лок канал(канал блокировки).

**Скорость релаксации (ширина линии) в парамагнетиках.** Другой характерной особенностью (и часто камнем преткновения), обнаруживаемой в спектрах парамагнетиков, являются широкие линии, связанные с их сигнами. Действительно, во многих случаях линии настолько широки, что их невозможно обнаружить, или, когда они обнаруживаются, у них слишком низкое отношение сигнал/шум и низкое разрешение. Это большое уширение линий можно качественно понять с точки зрения двух основных эффективных электрон-ядерных механизмов взаимодействия - дипольного и сверхтонкого, приводящим к очень быстрой ядерной релаксации. Время продольной и поперечной релаксации ядер в парамагнитных молекулах выражается уравнениями Соломона-Блумбергена, которые включают структурные статические параметры, такие как электронно-ядерное расстояние и константа сверхтонкого взаимодействия электронов и ядер (A), а также параметры молекулярной динамики такие как время электронно-ядерного дипольного взаимодействия (τc) и время корреляции для сверхтонкого (обменного) взаимодействия (τc).

Таким образом, общая скорость поперечной релаксации R2=1/T2 может быть выражена как сумма дипольного (R2dip) и контактного (R2FC) члена, определяемая уравнениями (5a) и (5b) соответственно [1, 3]

(5а)

(5b)

так, что R2 = R2dip + R2FC и ширина линии W = R2/π. ωI и ωS - ядерные и электронные ларморовские частоты соответственно; r - расстояние между наблюдаемым ядром и парамагнитным центром (там где оно может быть определено), а другие символы имеют обычные значения. Функция спектральной плотности J(ω, τ) = τ/(1+ω2τ2) содержит времена корреляции для дипольных и обменных взаимодействий, возникающих в результате всех соответствующих динамических процессов [Ур. (6)]

(6)

τS, τr и τM - времена корреляции электронной релаксации, вращательного и электронного спина соответственно [1]. Поскольку ωS/ωI = - 658 для 1H (и еще больше для 13C), J(ωI + ωS, τ) = J (ωS, τ).

Таким образом, дипольные и контактные члены критически зависят от r-6 и A2 соответственно. Кроме того, R2dip зависит от γI2; следовательно, при прочих равных условиях (например, когда речь идет о разных спинах в одной и той же молекуле), линии ядер с высоким γ будут затронуты сильнее, и, если этот член доминирует в сумме, они будут более уширены.

Из вышеизложенных замечаний можно сделать следующие рекомендации, чтобы максимизировать разрешение ЯМР-спектров парамагнетиков: 1) образцы следует готовить при высоких концентрациях, чтобы использовать преимущества обмена электронов со спинами, где это применимо; 2) при условии, что релаксация Кюри [6] пренебрежимо мала, следует использовать высокие поля для максимизации отношения Гц/м.д.; и 3) хотя понижение температуры в принципе приводит к расширению линии, оно также усиливает контактные сдвиги таким образом, что может оказаться полезным для устранения перекрывающихся сигналов.

**Расчет парамагнитных сдвигов.** Современные методы вычислительной химии, особенно те, которые основаны на теории функционала плотности (DFT), доказали, что они предоставляют быструю и надежную методологию для прогнозирования параметров, связанных с ЭПР и ЯМР спектроскопией. [7] Для молекул с открытыми оболочками большинство вычислительных исследований было сосредоточено на предсказании величин ЭПР, таких как сверхтонкие связи, g-тензоры и расщепления в нулевом поле (ZFS); эта тема была рассмотрена [8] и продолжает оставаться живой областью исследований. [9–13]

Параметры, которые определяют появление спектра ЯМР (химические сдвиги и спин-спиновые связи), также могут быть предсказаны, и методы DFT были успешно применены к широкому спектру органических, металлоорганических и неорганических молекул, таким образом оказывая неоценимую помощь в определении структур. [7,14–17] Конечно, большинство таких исследований касалось диамагнитных молекул.

Теоретические модели ядерного экранирования в парамагнитных молекулах были разработаны [18–22] и проверены на химических сдвигах 1Н и 13С нитроксидных радикалов, [18–20] малых неорганических радикалов [20] и комплексов металлов [20,22] с помощью ab initio или DFT методов. Эти методологические исследования выявили многочисленные и сложные факторы, которые определяют такие экранирования. Особое внимание было уделено необходимости общей обработки, способной справиться с произвольной спиновой мультиплетностью, как это часто бывает в случае комплексов переходных металлов. Таким образом, изотропное парамагнитное ядерное экранирование было выражено в виде суммы четырех членов [Ур. (7)]

(7)

из которых первое и четвертое связаны с контактным и псевдоконтактным сдвигами, соответственно, тогда как связь второго и третьего с традиционными членами уравнения (1) является несколько субъективной. Обратите внимание, что можно сгруппировать термы, содержащие AFC, в AFC(ge+Δgiso) = AFCgiso, что приводит к выражению для σFC (или δFC), эквивалентному уравнению (2), но с giso вместо ge (аналогичное выражение было получено в случай анизотропного g-тензора [1]). Однако детальная оценка всех термов привела к выводу, что контактный терм является наиболее важным, за исключением случаев, когда парамагнитное экранирование очень мало. В системах с S> 1/2 контактный член, оцениваемый по уравнению (7), должен быть дополнительно скорректирован для ZFS. Однако такие поправки (которые можно разложить в степенной ряд по параметру D ZFS) обычно невелики, если в них не участвуют тяжелые ядра, и уравнение (7) все еще является хорошим приближением и для высокоспиновых состояний.

Подход был распространен на более сложные молекулы, такие как порфирины, [23] модели голубых медных [24] и железо-серных [25] белков. Вычисленные контактные сдвиги также использовались при выяснении структуры твердофазных полиморфов, [26] катализаторов на основе хрома, [27] и комплексов 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (TEMPO) с перфторуглеродами.[28]

Хотя эти исследования были сосредоточены на методологии и валидации, или на конкретных темах, комплексные усилия, направленные на установление общей предсказательной силы DFT в этом отношении, все еще отсутствуют. Таким образом, цель этой статьи состоит в том, чтобы продемонстрировать, что современные методы DFT могут применяться к различным парамагнетикам, чтобы получать рассчитанные парамагнитные сдвиги, которые могут помочь в понимании их спектров ЯМР. Анализ будет охватывать химические сдвиги 1H и 13C как в органических молекулах, так и в координационных комплексах (в большинстве случаев спин-спинового расщепления не наблюдается) и будет включать оценку скоростей релаксации (ширины линий).

**Результаты**

Мы исследовали различные органические свободные радикалы на основе нитроксида и комплексы переходных металлов; в большинстве случаев данные ЯМР из литературы были повторно получены и проверены.

**Валидация подхода:** Каупп и его коллеги провели углубленный анализ влияния комбинации функционалов/базовых наборов на магнитное экранирование в парамагнитных металлоценах MCp2 (M = Ni, Co, Mn, Cr, V; Cp: циклопентадиенил), все с S> 1/2. [22] Базисные наборы IGLO-II и IGLO-III были приняты для лигандов, а для атомов металла - специально предназначенные. Функционал B3LYP в целом работал хорошо; однако важный вывод касается полезного эффекта добавления 30%-ного обмена Хартри-Фока (HF) к функционалу BPW91 (BPW91-30HF). Эта модификация не оказала заметного влияния на согласие данных 1H с экспериментом, но в некоторых случаях значительно улучшила соответствие данных 13C (Ni, V).

В предыдущих исследованиях мы показали, что оптимизация геометрии на уровне B3LYP/6-31G (d, p) и вычисление свойств ЯМР с базисным набором cc-pVTZ обеспечивают сдвиги 1H и 13C с точностью 0,1 и 1 ppm соответственно, в органических молекулах. [15] Хотя этот подход также может быть принят для комплексов металлов, чтобы избежать вычислительно требовательный базис cc-pVTZ для металлов (что позволяет исследовать более широкий спектр соединений), мы предпочли использовать смешанный базис с 6-31G (d, p) базисом для атомов металла. Таким образом, мы провели предварительный набор расчетов для металлоценов Ni, Mn и V (которые имеют полную симметрию D5h и включают в себя сложные случаи), чтобы сравнить качество результатов с точки зрения базисного набора и используемого функционала.

Результаты представлены во вспомогательной информации (таблица S1, рисунок S1a, b) и могут быть обобщены следующим образом. 1) Экранирование, рассчитанное с использованием функционала B3LYP и либо полного cc-pVTZ, либо смешанного базиса (cc-pVTZ для C, H и 6-31G(d,p) для металла), отличается лишь незначительно, что подтверждает правильность использования более легкого смешанного базиса, которая будет использоваться в дальнейшем. 2) На обоих уровнях сдвиги 13C металлоценов Ni и V демонстрируют уже наблюдаемые отклонения. [22] 3) Комбинация BPW91-30HF и смешанного базисного набора приводит к тем же улучшениям, которые, как подтверждено, возникают из функционального, а не из базисного набора.

Далее мы продолжим, приняв функционал B3LYP и смешанный базис. Однако мы вернемся к вопросам обмена HF в тех случаях, когда было обнаружено существенное отклонение от эксперимента (см.далее).

После оптимизации геометрии, как подробно описано ниже, были рассчитаны магнитные свойства. Таким образом, изотропные сверхтонкие связи (A) и молекулярные g-факторы используются в уравнении (2) для получения контактных сдвигов; орбитальное экранирование считывается непосредственно из выходного файла, и эти две величины объединяются с помощью уравнений (2) и (4), чтобы получить полные сдвиги (псевдоконтактные сдвиги не учитываются, объяснение ниже). Изоповерхности спиновой плотности представлены на рисунке 1. В некоторых случаях χ-тензор также был непосредственно рассчитан и использован для генерации псевдоконтактных изоповерхностей сдвига в соответствии с уравнением (3) (рисунок 2).

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 1 | abbreviated | сокращенный |
| 2 | according | согласно |
| 3 | accounts | внимание |
| 4 | accuracy | точность |
| 5 | achieved | достигнутый |
| 6 | acid | кислота |
| 7 | acquisition | получение |
| 8 | across | через |
| 9 | actually | на самом деле |
| 10 | adding | добавление |
| 11 | addressed | адресованный |
| 12 | adiabatic | адиабатический |
| 13 | adopted | принят |
| 14 | advanced | передовой |
| 15 | advancement | продвижение |
| 16 | against | против |
| 17 | agreement | соглашение |
| 18 | aid | помощь |
| 19 | along | вместе |
| 20 | alternative | альтернатива |
| 21 | analogous | аналогичный |
| 22 | angstroms | ангстрем |
| 23 | anionic | анионный |
| 24 | antimetastatic activity | антиметастатическая активность |
| 25 | antineoplastic | противоопухолевый |
| 26 | apparent | очевидный |
| 27 | appearance | появление |
| 28 | applicable | применимый |
| 29 | approach | подход |
| 30 | approximation | приближение |
| 31 | aqueous solution | водный раствор |
| 32 | arbitrary | произвольный |
| 33 | arise | возникать |
| 34 | as regards | в отношении |
| 35 | aspects | аспекты |
| 36 | assignment | назначение |
| 37 | assist | помощь |
| 38 | assessment | оценка |
| 39 | assumptions | допущения |
| 40 | attractive | привлекательный |
| 41 | attributed | приписаны |
| 42 | available | доступный |
| 43 | avenues | направления |
| 44 | axial | осевой |
| 45 | barely | едва |
| 46 | based | основан |
| 47 | basis set | базисный набор |
| 48 | behavior | поведение |
| 49 | benchmark | ориентиром |
| 50 | beneficial | выгодный |
| 51 | borne out | подтверждается |
| 52 | both | и то и другое |
| 53 | bridge | мост |
| 54 | broadening | уширение |
| 55 | calculation | расчет |
| 56 | capable | способный |
| 57 | carried out | выполненный |
| 58 | Cartesian reference frame | Декартова система отсчета |
| 59 | case | случай |
| 60 | catalytic | каталитический |
| 61 | cause | причина |
| 62 | caveats | предостережений |
| 63 | certain | определенный |
| 64 | chain | цепь |
| 65 | challenging | испытывающий |
| 66 | characterization | характеристика |
| 67 | charge | заряд |
| 68 | chemical shifts | химические сдвиги |
| 69 | choice | выбор |
| 70 | clearly | явно |
| 71 | clinical trials | клинические испытания |
| 72 | close | близко |
| 73 | closed-shell | закрытого типа оболочки |
| 74 | collinear | коллинеарны |
| 75 | comparability | сопоставимость |
| 76 | comparable | сравнимый |
| 77 | comparison | сравнение |
| 78 | compensation | компенсация |
| 79 | complete | полный |
| 80 | compound | соединение |
| 81 | comprehensive | всеобъемлющее |
| 82 | computational | вычислительный |
| 83 | concern | беспокойство |
| 84 | conﬁguration | конфигурация |
| 85 | confirmed | подтвердил |
| 86 | conformer | конформер |
| 87 | connection | соединение |
| 88 | considerably | значительно |
| 89 | content | содержание |
| 90 | contact contribution | контактный вклад |
| 91 | containing | содержащий |
| 92 | contour | контурная |
| 93 | contribution | вклад |
| 94 | convergence | сходимость |
| 95 | converted | преобразованного |
| 96 | corresponding | соответствующий |
| 97 | correct | правильный |
| 98 | corrections | поправки |
| 99 | correlate | коррелировать |
| 100 | cost | стоимость |
| 101 | coworkers | соавторы |
| 102 | current | текущий |
| 103 | cycle | цикл |
| 104 | cytotoxicity | цитотоксичность |
| 105 | data | данные |
| 106 | deeply | глубоко |
| 107 | defined | определенный |
| 108 | delays | задержки |
| 109 | delocalized | делокализованы |
| 110 | demanding | требовательный |
| 111 | demonstrating | демонстрирующий |
| 112 | densities | плотности |
| 113 | density functional theory | теория функционала плотности |
| 114 | deoxygenated samples | дезоксигенированные образцы |
| 115 | dependence | зависимость |
| 116 | deprotonated | депротонированная |
| 117 | derivative | производное |
| 118 | desired | желательно |
| 119 | despite | несмотря |
| 120 | determination | определение |
| 121 | determining | определения |
| 122 | deviation | отклонение |
| 123 | diagrams | диаграммы |
| 124 | diamagnetic | диамагнитный |
| 125 | differ | отличаться |
| 126 | dipolar | дипольный |
| 127 | directly | напрямую |
| 128 | disappointing | разочаровывающий |
| 129 | discuss | обсуждать |
| 130 | displaced | перемещенных |
| 131 | dissolved | растворенный |
| 132 | distance | расстояние |
| 133 | distant | отдаленный |
| 134 | distinguish | различать |
| 135 | double | двойной |
| 136 | doubt | сомнение |
| 137 | dramatic | драматичный |
| 138 | drug | лекарственное средство |
| 139 | dynamic parameters | динамические параметры |
| 140 | effort | попытка |
| 141 | electron density | электронная плотность |
| 142 | elucidation | разъяснение |
| 143 | embody | олицетворять |
| 144 | empirically | эмпирически |
| 145 | endowed | наделенный |
| 146 | energy | энергия |
| 147 | energy gaps | энергетические щели |
| 148 | enrichment | обогащение |
| 149 | entirely | полностью |
| 150 | environment | среда |
| 151 | envisioned | предусмотренные |
| 152 | equation | уравнение |
| 153 | error | ошибка |
| 154 | essentially | по существу |
| 155 | establishing | налаживание |
| 156 | estimate | оценить |
| 157 | examined | рассмотрел |
| 158 | examples | примеры |
| 159 | excellent | отлично |
| 160 | except | кроме |
| 161 | excited levels | возбужденные уровни |
| 162 | exhibit | проявлять |
| 163 | experience | опыт |
| 164 | expected | ожидаемый |
| 165 | expensive | дорого |
| 166 | experimental | экспериментальный |
| 167 | exploration | исследование |
| 168 | expressed | выраженный |
| 169 | external | внешний |
| 170 | facilitate | содействовать |
| 171 | fairly | довольно |
| 172 | far | далеко |
| 173 | favor | благоприятствовать |
| 174 | feasible | выполнимый |
| 175 | feature | особенность |
| 176 | few | мало |
| 177 | field | поле |
| 178 | ﬁtting | подгонка |
| 179 | flexible | гибкий |
| 180 | focus | внимание |
| 181 | following | следующий |
| 182 | foregoing remarks | предыдущие замечания |
| 183 | former | бывший |
| 184 | framework | рамки |
| 185 | frequencies | частоты |
| 186 | functional | функциональная |
| 187 | further | в дальнейшем |
| 188 | gathered | собранный |
| 189 | general | генеральный |
| 190 | glance | взгляд |
| 191 | graph | график |
| 192 | graphically | графически |
| 193 | grid | сетка |
| 194 | ground spin state | основное спиновое состояние |
| 195 | guidelines | методические рекомендации |
| 196 | hampers | затрудняет |
| 197 | helpful | полезный |
| 198 | hereafter | в дальнейшем |
| 199 | higher | выше |
| 200 | highlighted | выделены |
| 201 | high-spin states | высокоспиновые состояния |
| 202 | hold | держать |
| 203 | hybrid functionals | гибридные функционалы |
| 204 | hyperfine coupling constant | сверхтонкая константа связи |
| 205 | illustrative | иллюстративный |
| 206 | improvement | улучшение |
| 207 | impurities | примеси |
| 208 | in this respect | в этом отношении |
| 209 | inaccessible | недоступный |
| 210 | inclusion | включение |
| 211 | inconsistencies | несоответствия |
| 212 | incorporated | включенный |
| 213 | increasing | повышение |
| 214 | independent | независимый |
| 215 | in-depth analysis | углубленный анализ |
| 216 | induced | индуцированный |
| 217 | inexpensive | недорогой |
| 218 | infer | делать вывод |
| 219 | inorganic | неорганический |
| 220 | instead | вместо |
| 221 | integrated intensities | интегральные интенсивности |
| 222 | intensities | интенсивность |
| 223 | interconversion | взаимопревращение |
| 224 | interestingly | что интересно |
| 225 | intermediates | промежуточные |
| 226 | intramolecular contributions | внутримолекулярные вклады |
| 227 | introduce | вводить |
| 228 | introductory | вводный |
| 229 | intuitive | интуитивный |
| 230 | investigation | изучение |
| 231 | isomers | изомеры |
| 232 | isosurface | изоповерхность |
| 233 | isotropic | изотропный |
| 234 | issues | проблемы |
| 235 | kinetic energy | кинетическая энергия |
| 236 | labeled | меченый |
| 237 | ladder | лестница |
| 238 | lagging behind | отстает |
| 239 | Larmor frequencies | Ларморовские частоты |
| 240 | lead | вести |
| 241 | leading | ведущий |
| 242 | learned | научился |
| 243 | less | меньше |
| 244 | ligands | лиганды |
| 245 | limitations | ограничения |
| 246 | limited | ограничено |
| 247 | lineshapes | форма линий |
| 248 | link | связь |
| 249 | literature | литература |
| 250 | longer | дольше |
| 251 | longitudinal | продольный |
| 252 | low-spin | низкоспиновое |
| 253 | magnetic susceptibility tensor | тензор магнитной восприимчивости |
| 254 | magnetogyric ratio | гиромагнитное отношение |
| 255 | magnitude | величина |
| 256 | major | основной |
| 257 | maps | карты |
| 258 | marginally | немного |
| 259 | measurements | измерения |
| 260 | median | срединный |
| 261 | mentioned | упомянутый |
| 262 | metallocenes | металлоцены |
| 263 | methodology | методология |
| 264 | methyl groups | метильные группы |
| 265 | misassignments | неправильные назначения |
| 266 | mixture | смесь |
| 267 | modeled | смоделирован |
| 268 | moderate | умеренный |
| 269 | motivated | мотивировано |
| 270 | multiplicities | кратностей |
| 271 | nonrelativistic | нерелятивистское |
| 272 | nonvanishing interactions | неисчезающие взаимодействия |
| 273 | notably | особенно |
| 274 | noteworthy | примечательно |
| 275 | noticeable | заметный |
| 276 | novel | новый |
| 277 | nuclear shielding | ядерное экранирование |
| 278 | nucleus | ядро |
| 279 | numerous | многочисленные |
| 280 | observed | наблюдаемый |
| 281 | obtain | получать |
| 282 | odd | нечетный |
| 283 | often | довольно часто |
| 284 | open-shell | открытая оболочка |
| 285 | opportunities | возможности |
| 286 | optimizations | оптимизации |
| 287 | optimize | оптимизировать |
| 288 | organometallic | металлоорганический |
| 289 | originates | берет свое начало |
| 290 | outcome ranges | диапазоны результатов |
| 291 | output file | выходной файл |
| 292 | outside | снаружи |
| 293 | overall | в общем и целом |
| 294 | overlapping signals | перекрывающиеся сигналы |
| 295 | overwhelming | подавляющий |
| 296 | owing | обязанный |
| 297 | oxidation states | степени окисления |
| 298 | papers | статьи |
| 299 | paramagnetic | парамагнитный |
| 300 | parameterized | параметризованных |
| 301 | parameters | параметры |
| 302 | particles | частицы |
| 303 | particular | конкретный |
| 304 | pathways | пути |
| 305 | pattern | шаблон |
| 306 | peak | пик |
| 307 | peculiarity | особенность |
| 308 | perceived | воспринимается |
| 309 | percentage | процент |
| 310 | perspective | перспективы |
| 311 | pertinent | уместный |
| 312 | perturbations | возмущения |
| 313 | phenomenon | явление |
| 314 | picture | рисунок |
| 315 | plots | участки |
| 316 | point-dipole | точечный диполь |
| 317 | points | точки |
| 318 | populated | заселенный |
| 319 | porphyrins | порфирины |
| 320 | practice | практика |
| 321 | precurso | предшественник |
| 322 | predict | предсказывать |
| 323 | predictive | прогностическое |
| 324 | preliminary | предварительный |
| 325 | preparation | подготовка |
| 326 | presence | присутствие |
| 327 | pressure | давление |
| 328 | previous | предыдущий |
| 329 | proceed | продолжить |
| 330 | prominent | выдающийся |
| 331 | properties | свойства |
| 332 | proteins | белки |
| 333 | protonated | протонированная |
| 334 | prototype | прототип |
| 335 | proved | доказано |
| 336 | pseudocontact contribution | псевдоконтактный вклад |
| 337 | pulse | импульс |
| 338 | purpose | цель |
| 339 | quite | довольно |
| 340 | quality | качественный |
| 341 | quantities | величины |
| 342 | quantum-chemical methods | квантово-химические методы |
| 343 | quest | поиск |
| 344 | question | вопрос |
| 345 | questionable | сомнительный |
| 346 | quickly | быстро |
| 347 | radicals | радикалы |
| 348 | range | спектр |
| 349 | ranks | ряды |
| 350 | rate | темп |
| 351 | ratio | соотношение |
| 352 | reacquired | вновь приобретенный |
| 353 | reasonable | разумный |
| 354 | reasons | причины |
| 355 | reassigning | переназначение |
| 356 | recalling | ссылаясь |
| 357 | recommended | рекомендуемые |
| 358 | reconciled | примирились |
| 359 | reconciled | примирились |
| 360 | recorded | записанный |
| 361 | recourse | обращение |
| 362 | reference frame | система отсчета |
| 363 | relative | относительный |
| 364 | relativistic | релятивистский |
| 365 | relaxation | отдых |
| 366 | reliable | надежный |
| 367 | remarkably | замечательно |
| 368 | remedy | средство |
| 369 | reported | сообщается |
| 370 | reproduced | воспроизведенный |
| 371 | require | требовать |
| 372 | residual | остаточный |
| 373 | resolution | разрешающая способность |
| 374 | resolve | разрешить |
| 375 | resonance | резонанс |
| 376 | respectively | соответственно |
| 377 | response | ответ |
| 378 | reverse | обратный |
| 379 | robustness | прочность |
| 380 | root | корень |
| 381 | rotational | вращающийся |
| 382 | route | маршрут |
| 383 | routinely | обычно |
| 384 | ruthenium | рутений |
| 385 | sampled | образцы |
| 386 | satisfy | удовлетворять |
| 387 | scalar interaction | скалярное взаимодействие |
| 388 | scatter | разброс |
| 389 | scope | объем |
| 390 | scramble | борьба |
| 391 | secondly | во-вторых |
| 392 | seems | кажется |
| 393 | semi-quantitative | полуколичественный |
| 394 | sensitivity | чувствительность |
| 395 | separately | по отдельности |
| 396 | separation | разделение |
| 397 | serious | серьезный |
| 398 | set | задавать |
| 399 | severe | серьезный |
| 400 | shape | форма |
| 401 | sharp | острый |
| 402 | shifts | сдвиги |
| 403 | showcase | витрина |
| 404 | shown | показанный |
| 405 | sidebands | боковые полосы |
| 406 | signal line shape | форма линии сигнала |
| 407 | signal-to-noise ratio | соотношение сигнал шум |
| 408 | significance | значимость |
| 409 | similar | аналогичный |
| 410 | similarly | так же |
| 411 | simplified | упрощенный |
| 412 | single | один |
| 413 | sizable | значительный |
| 414 | slope | крутизна |
| 415 | software | программное обеспечение |
| 416 | sole | единственный |
| 417 | solid-phase | твердофазный |
| 418 | solution | решение |
| 419 | space | пространство |
| 420 | span | промежуток |
| 421 | species | вид |
| 422 | speciﬁc | специфичным |
| 423 | spectroscopy | спектроскопия |
| 424 | spectrum | спектр |
| 425 | spin crossover | спиновый обмен |
| 426 | spin labels | спиновые метки |
| 427 | spinning | вращающийся |
| 428 | spin–spin splitting | спин-спиновое расщепление |
| 429 | square-planar | плоскоквадратный |
| 430 | stabilize | стабилизировать |
| 431 | state | состояние |
| 432 | step | шаг |
| 433 | store | хранить |
| 434 | straightforward | простой |
| 435 | strategies | стратегии |
| 436 | strength | прочность |
| 437 | stretching | растягивание |
| 438 | strictly speaking | строго говоря |
| 439 | striking | поразительный |
| 440 | strongly | сильно |
| 441 | structuraд | структурный |
| 442 | structure | состав |
| 443 | substance | вещество |
| 444 | substantial | существенный |
| 445 | subtle | тонкий |
| 446 | sufficiently | достаточно |
| 447 | superior | превосходящий |
| 448 | supporее | поддержка |
| 449 | surface | поверхность |
| 450 | surmised | догадывался |
| 451 | surprising | удивительный |
| 452 | susceptibilities | восприимчивостей |
| 453 | suspended | приостановлен |
| 454 | switch | переключатель |
| 455 | synthesis | синтез |
| 456 | systematically | систематически |
| 457 | tailored | с учетом |
| 458 | task | задача |
| 459 | techniques | методы |
| 460 | temperature | температура |
| 461 | tend | иметь тенденцию |
| 462 | tentatively | ориентировочно |
| 463 | term | срок |
| 464 | tested | проверенный |
| 465 | thereby | тем самым |
| 466 | thermal | тепловой |
| 467 | thus | таким образом |
| 468 | time scale | шкала времени |
| 469 | to deploy tools | развернуть инструменты |
| 470 | transition-metal | переходные металлы |
| 471 | transverse | поперечный |
| 472 | transfer | перенос |
| 473 | treatment | лечение |
| 474 | triggered | срабатывает |
| 475 | trivial | тривиальный |
| 476 | tubes | пробирки |
| 477 | tumors | опухоли |
| 478 | typical | типичный |
| 479 | undetectable | необнаружимый |
| 480 | unfortunately | к сожалению |
| 481 | unequivocally | однозначно |
| 482 | unique | уникальный |
| 483 | unity | единство |
| 484 | unpaired electron | неспаренный электрон |
| 485 | unrestricted | неограниченный |
| 486 | usual | обычный |
| 487 | validation | проверка |
| 488 | value | значение |
| 489 | varied | разнообразный |
| 490 | variety | разнообразие |
| 491 | viable | жизнеспособный |
| 492 | vibrational analysis | вибрационный анализ |
| 493 | volume | объем |
| 494 | warn | предупреждать |
| 495 | wealth | богатство |
| 496 | well-known | общеизвестный |
| 497 | worth | стоимость |
| 498 | yield | уступать |
| 499 | zero-field splittings | расщепление в нулевом поле |
| 500 | zero-point energies | энергии нулевой точки |