

Кривдин Леонид Борисович,

д.х.н, профессор, Ангарский государственный технический университет,

e-mail: krivdin_office@irioch.irk.ru

РЕЛЯТИВИСТСКИЕ РАСЧЕТЫ МАГНИТОРЕЗОНАНСНЫХ ПАРАМЕТРОВ В СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Krivdin L.B.

RELATIVISTIC CALCULATIONS OF MAGNETORESONANCE PARAMETERS IN STRUCTURAL STUDIES OF ELEMENT-ORGANIC COMPOUNDS

Аннотация. Выполнены систематические структурные исследования в широком ряду азот-, кремний-, фосфор-, селен- и теллуторганических соединений путем квантово-химических расчетов высокого уровня изотропных абсолютных констант магнитного экранирования (химических сдвигов) и констант спин-спинового взаимодействия с участием ядер ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P , ^{77}Se и ^{125}Te в сравнении с экспериментом. Проведен анализ факторов, определяющих точность квантово-химического расчета обсуждаемых магниторезонансных параметров, включая уровень теории и качество базисного набора, влияние среды, колебательные поправки и релятивистские эффекты.

Ключевые слова: квантово-химические расчеты высокого уровня, релятивистские эффекты, константы магнитного экранирования, константы спин-спинового взаимодействия, азот-, кремний-, фосфор-, селен- и теллуторганические соединения.

Abstract. Systematic structural studies were carried out in a wide range of nitrogen, silicon, phosphorus, selenium, and organophosphorus compounds by quantum-chemical calculations of a high level of isotropic absolute magnetic-shielding constants (chemical shifts) and spin-spin interaction constants involving ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P , ^{77}Se and ^{125}Te in comparison with the experiment. The analysis of the factors determining the accuracy of the quantum chemical calculation of the discussed magnetoresonance parameters including the level of the theory and the quality of the basis set, the influence of the medium, vibrational corrections, and relativistic effects are analyzed.

Keywords: quantum chemical calculations of high level, relativistic effects, magnetic shielding constants, spin-spin interaction constants, nitrogen-, silicon-, phosphorus-, selenium- and organo-organo-compounds.

Целью настоящего исследования явилось проведение систематического структурного исследования в широком ряду азот-, кремний-, фосфор-, селен- и теллуторганических соединений путем квантово-химических расчетов высокого уровня изотропных абсолютных констант магнитного экранирования (химических сдвигов) и констант спин-спинового взаимодействия с участием ядер ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P , ^{77}Se и ^{125}Te в сравнении с экспериментом. А также проведение анализа факторов, определяющих точность квантово-химического расчета обсуждаемых магниторезонансных параметров, включая уровень теории и качество базисного набора, влияние среды, колебательные поправки и релятивистские эффекты [1-3].

В частности, проведено изучение релятивистских эффектов в значениях констант спин-спинового взаимодействия $^{77}\text{Se-X}$ ($X = ^1\text{H}$, ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P и ^{77}Se), и на примере констант спин-спинового взаимодействия $^{77}\text{Se-}^{13}\text{C}$ установлены и апробированы для решения конкретных стереохимических задач угловые зависимости этих параметров с учетом релятивистских эффектов.

Обнаружено яркое проявление вторичного релятивистского эффекта для геминальных констант спин-спинового взаимодействия ^{13}C - ^1H через мостиковый атом элементов четвертой (C, Si, Ge, Sn, Pb), пятой (N, P, As, Sb) и шестой (O, S, Se, Te) групп, достигающего до 50% от величины соответствующего нерелятивистского значения и установлено, что обсуждаемый эффект определяется релятивистской скалярной составляющей. Проведено изучение факторов точности четырехкомпонентного релятивистского расчета констант спин-спинового взаимодействия ^{125}Te - ^{13}C , и показано, что вклад релятивистских эффектов является принципиально важным для практических расчетов, а вклад колебательных поправок составляет почти 20 Гц, требуя таким образом их обязательного учета.

На представительной выборке из 30 азолов, азинов и конденсированных азотсодержащих гетероциклов и 50 фосфорорганических соединений разнообразного строения проведен анализ основных факторов, влияющих на точность расчета химических сдвигов ЯМР ^{15}N и ^{31}P , включая релятивистские эффекты «тяжелого» окружения. Проведен анализ факторов, определяющих точность квантово-химического расчета для химических сдвигов ЯМР ^{77}Se с уделением особого внимания первичным релятивистским эффектам селена. Проведено изучение релятивистского влияния тяжелых галогенов на константы экранирования углерода и кремния. Показано, что релятивистские поправки тяжелых галогенов к константам магнитного экранирования углерода и кремния имеют принципиальное значение, достигая нескольких сотен миллионных долей, в несколько раз превышая величину нерелятивистского вклада. Проведен расчет химических сдвигов тяжелых р-элементов для изучения так называемого «эффекта тяжелого атома» р-элементов с учетом релятивистских эффектов в ряду 60 модельных этанов, этиленов и ацетиленов и показано, что релятивистские поправки быстро увеличиваются по абсолютной величине с возрастанием атомного номера тяжелого атома X, достигая нескольких сотен миллионных долей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rusakov Y.Y., Krivdin L.B. Modern quantum chemical methods for calculating spin-spin coupling constants: theoretical basis and structural applications in chemistry // Russ. Chem. Rev. 2013. № 82. С. 99-130.
2. Rusakova I.L., Rusakov Y.Y., Krivdin L.B. Theoretical grounds of relativistic methods for calculation of spin-spin coupling constants in nuclear magnetic resonance spectra // Russ. Chem. Rev. 2016. № 85. С. 356-426.
3. Rusakova I.L., Krivdin L.B. Relativistic effects in the NMR spectra of compounds containing heavy chalcogens // Mendeleev Commun. 2018. № 28. С. 1-13.