Русаков Юрий Юрьевич,

к.х.н., с.н.с. Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,

e-mail: rusakov82@mail.ru

Русакова Ирина Леонидовна,

к.ф.-м.н., с.н.с. Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,

e-mail: i-rusakova@bk.ru

Кривдин Леонид Борисович,

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

e-mail: krivdin_office@irioch.irk.ru

РЕЛЯТИВИСТСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ХИМИЧЕСКИХ СДВИГАХ

ЯМР ^{13}C ХАЛЬКОГЕНСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Rusakov Yu.Yu., Rusakova I.L., Krivdin L.B.

RELATIVISTIC EFFECTS IN CHEMICAL SHIFTS

^{13}C NMR OF HALCOGEN-CONTAINING COMPOUNDS

Аннотация. Проведено систематическое изучение изменения величины ошибки для нерелятивистских расчётов химических сдвигов углерода в спектрах ЯМР ^{13}C в широком ряду модельных халькогенидов в зависимости от атомного номера халькогена, гибридизации атома углерода и его положения в молекуле относительно атома халькогена.

Ключевые слова: квантово-химические расчеты высокого уровня, релятивистские эффекты, химический сдвиг, селен- и теллуруорганические соединения.

Abstract. A systematic study was made of the change in the magnitude of the error for nonrelativistic calculations of the chemical shifts of carbon in the ^{13}C NMR spectra in a wide range of model chalcogenides, depending on the atomic number of the chalcogen, the hybridization of the carbon atom and its position in the molecule with respect to the chalcogen atom.

Keywords: quantum chemical calculations of high level, relativistic effects, chemical shift, selenium- and organochlorine-compounds.

Проводимые в последние годы исследования релятивистских эффектов в параметрах спектров ЯМР ^{13}C серо- селено- и теллуруорганических соединений открывают новые возможности в структурных исследованиях халькогенорганических молекул [1-5]. В данной работе проведено систематическое изучение изменения величины ошибки для нерелятивистских расчётов химических сдвигов углерода в спектрах ЯМР ^{13}C в широком ряду модельных халькогенидов в зависимости от атомного номера халькогена, гибридизации атома углерода и его положения в молекуле относительно атома халькогена. Обсуждаемая ошибка связана с пренебрежением влияния релятивистских эффектов тяжёлого атома (халькогена) на близкорасположенные атомы легкого элемента (углерода).

Релятивистские расчёты химических сдвигов ЯМР ^{13}C халькогенорганических соединений были проведены на уровне четырёхкомпонентного уравнения Дирака-Кона-Шама при использовании релятивистских базисных наборов Дайла на всех атомах. Было показано, что для всех изученных модельных соединений (алкан-, алкен- и алкинхалькогениды) происходит рост величины эффекта тяжёлого атома как на

α -, так и на β -углероде при последовательном увеличении атомного номера халькогена X (X = S, Se, Te) и, с другой стороны, s-характера атома углерода. Эффект тяжёлого атома во всех рассмотренных случаях для простых халькогенидов приводит к смещению сигнала ЯМР ^{13}C в сильное поле. При этом для α -углерода такое смещение достигает 27 м.д. в этинтеллуриде, в то время как в этантиоле оно составляет всего 2 м.д. Для β -углерода эффект тяжёлого атома значительно слабее, и его величина составляет всего около 1 - 3 м.д. Также было установлено, что влияние тяжёлого халькогена на величину химического сдвига в спектрах ЯМР ^{13}C систематически уменьшается почти до нуля при уменьшении числа неподелённых пар атома халькогена. Так, для атома углерода в диметилтеллуриде данный эффект составляет почти 24 м.д., в то время как в тетраметилтеллуриде он составляет менее 6 м.д., а в гексаметилтеллуриде - всего 2 м.д. Показано, что эффект тяжёлого халькогена во всех случаях практически полностью определяется релятивистскими эффектами спин-орбитального взаимодействия, в то время как скалярные эффекты оказывают лишь незначительное воздействие, не превышающее 10 – 20 % от величины наблюдаемого эффекта.

Отдельный интерес вызывает обнаруженная в ходе исследований крайне сильная стереохимическая зависимость эффекта тяжёлого атома на γ -углероде в селено- и теллурукетонах. Так, в модельном бутан-2-теллулоне при внутреннем вращении этильного фрагмента величина обсуждаемого эффекта на γ -углероде изменяется почти на 20 м.д., достигая максимума при ортогональной ориентации двойной связи C=Te и этильного фрагмента. Установленная закономерность представляет исключительный интерес для стереохимических исследований селено- и теллурукетонов широкого ряда.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rusakova I.L., Krivdin L.B. Relativistic effects in the NMR spectra of compounds containing heavy chalcogens // *Mendeleev Commun.* 2018. № 28. С. 1-13.
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. Xiao Y., Liu W., Autschbach J., Relativistic theories of NMR shielding, in: W. Liu (Ed.), *Handbook of Relativistic Quantum Chemistry* // Springer. Berlin. 2017.
4. Autschbach J., Relativistic calculations of magnetic resonance parameters: background and some recent developments // *Phil. Trans. Royal Soc. A*, 2014. № 372. С. 1-39.
5. Autschbach J., Relativistic effects on NMR parameters, in: R.H. Contreras (Ed.), *High Resolution NMR Spectroscopy: Understanding Molecules and their Electronic Structures*, Vol. 3. Elsevier. The Netherlands. 2013.