

М. М. ГОФМАН, Е. Л. РОЗЕНБЕРГ, М. Е. ДЯТКИНА

**ДИАМАГНИТНОЕ ЭКРАНИРОВАНИЕ ЯДЕР F^{19}
В ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ И ОКТАЭДРИЧЕСКИХ ФТОРИДАХ
НЕПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

(Представлено академиком Я. К. Сыркиным 11 I 1971)

В последнее время в литературе стали высказываться критические соображения по поводу известного приближения Сайки и Слихтера (¹), согласно которому химические сдвиги я.м.р. F^{19} в различных соединениях фтора могут быть удовлетворительно описаны изменениями одной лишь парамагнитной составляющей экранирования, так как диамагнитное экранирование предполагается мало зависящим от окружения магнитного атома фтора в молекуле. Этот подход связан с тем, что изменения наиболее существенного вклада в диамагнитную составляющую экранирования фтора от его «собственных» электронов в различных соединениях не превышают 1—2% от общей величины всего диапазона химических сдвигов я.м.р. F^{19} ($\sim 10^3$ м.д.), и основывается на предположении, что изменения вклада от окружающих атомов также невелики, ввиду зависимости этих вкладов от расстояния. Хотя приближение Сайки — Слихтера позволяет неплохо воспроизвести качественную картину хода химических сдвигов я.м.р. фтора в некоторых близко родственных соединениях, его применимость к расчету и интерпретации химических сдвигов несходных между собой классов соединений фтора вызывает большие сомнения и, по-видимому, может быть связана лишь с взаимной компенсацией ошибок при грубых методах оценки парамагнитного экранирования (²).

В 1964 г. точными расчетами Колкера и Карплуса (³) было установлено, что константа диамагнитного экранирования F^{19} составляет 481,6 м.д. в HF, 492,5 в LiF, 508,0 в BF и 529,5 в F₂, так что даже в двухатомных фторидах элементов II периода, где вклады от соседнего атома с небольшим числом электронов должны быть еще не очень велики, изменения диамагнитного экранирования фтора доходят до 50 м.д. Следует ожидать, что в многоатомных соединениях фтора, содержащих по несколько близко расположенных от фтора атомов с большим числом электронов, изменения диамагнитной составляющей экранирования могут вносить существенный вклад в химические сдвиги я.м.р. F^{19} .

В данной работе исследована применимость приближения Сайки — Слихтера к тетраэдрическим и октаэдрическим фторидам непереходных элементов, CF₄, AlF₄⁻, SiF₄, PF₄⁺, AlF₆³⁻, SiF₆²⁻, PF₆⁻ и SF₆, для которых ранее нами были произведены неэмпирические расчеты м.о. (⁴). Эти расчеты выполнялись в валентном приближении теории с.с.п. с пренебрежением только двухатомным дифференциальным перекрытием (⁵) и теоретическим вычислением всех необходимых молекулярных интегралов по программе Н. М. Клименко и М. Е. Дяткиной (⁶). Методика программированного расчета м.о. изложена в ряде наших предыдущих работ (⁷). Надежность описания электронного строения молекул в этих расчетах была проиллюстрирована на примере молекулы CF₄ (⁴⁶). Полученные в наших расчетах волновые функции перечисленных соединений использовались для вычисления диамагнитного экранирования ядра фтора.

Таблица 1

Диамагнитная составляющая экранирования F^{19} в тетраэдрических и октаэдрических фторидах переходных элементов (в м. д.) на основании данных расчета м. о. в минимальном валентном базисе и с включением в базис 3 d -а.о.

Вклады в экранирование	Тетрафториды				Гексафториды				Тетрафториды				Гексафториды			
	CF_4	AlF_4^-	SiF_4	PF_4^+	AlF_4^{3-}	SiF_6^{2-}	PF_6^-	SF_6	AlF_4^-	SiF_4	PF_4^+	AlF_4^{3-}	SiF_6^{2-}	PF_6^-	SF_6	
м. о. в минимальном валентном базисе																
От электронов на а. о. магнитного атома F	473	483	481	472	486	484	480	476	472	467	463	479	474	472	466	
центрального атома F	39	71	75	82	66	69	74	88	85	90	96	76	82	86	105	
других лигандов	118	106	104	101	176	174	172	186	100	98	96	171	167	165	177	
Сумма	630	660	660	655	728	727	726	750	657	655	655	726	723	723	748	
$R_{\text{э-ф}}$ (ат. ед.)	2,50	2,95	2,95	2,95	3,25	3,25	3,25	2,95								

м. о. с включением в базис 3 d -а.о.о

Согласно известной работе Рэмзея (⁸), константа диамагнитного экранирования магнитного ядра в молекуле определяется при помощи волновой функции Φ_0 ее основного состояния выражением:

$$\sigma_{\text{диа}} = e^2/3mc^2 \left\langle \Phi_0 \left| \sum_k \frac{1}{r_{Mk}} \right| \Phi_0 \right\rangle, \quad (1)$$

где r_{Mk} — расстояние k -го электрона от магнитного ядра М.

В представлении МО ЛКАО, при условии пренебрежения двухатомным дифференциальным перекрыванием, в рамках которого выполнялся расчет м.о., константа диамагнитного экранирования может быть вычислена по формуле:

$$\sigma_{\text{диа}} = e^2/3mc^2 \sum_A \sum_{\mu, \nu} \rho_{\mu\nu}^A \times \left\langle \chi_{\mu}^A \left| \frac{1}{r_{Mk}} \right| \chi_{\nu}^A \right\rangle, \quad (2)$$

где $\rho_{\mu\nu}^A = \sum_{j=1}^{j_{\text{зап}}} C_{j\mu}^A C_{j\nu}^A$ — элемент

матрицы плотности; суммирование выполняется по всем заполненным электронами м.о. ψ_j и включает как валентные, так и внутренние а.о. χ_{μ}^A всех атомов А молекулы.

В табл. 1 представлены результаты расчета диамагнитного экранирования фтора для перечисленного ряда тетраэдрических и октаэдрических фторидов, полученные с использованием м.о., вычисленных в минимальном валентном базисе (без учета незанятых 3 d -а.о. у переходных элементов III периода). Как видно из приведенных данных, локальный вклад в константу диамагнитного экранирования фтора (от электронов «магнитного» атома) у исследованных соединений достигает лишь 65—75% от ее полной величины. Остальная часть диамагнитного экранирования в этих молекулярных системах, включающих по несколько близко расположенных один от другого многоэлектронных атомов, определяется вкладами центрального атома и других лигандов.

Изменения локального диамагнитного вклада в изученных соединениях составляют всего 10—15 м.д., т. е.

действительно не превышают 1—2% от общей величины всего диапазона химических сдвигов я.м.р. F^{19} , однако они доходят уже до 10% от диапазона химических сдвигов рассматриваемой группы соединений (порядка 200 м.д.) и, следовательно, должны приниматься во внимание в достаточно точных расчетах экранирования. Изменения нелокальной составляющей экранирования определяются природой центрального атома, числом лигандов и межъядерными расстояниями в молекуле. Константа диамагнитного экранирования мало зависит от порядкового номера элемента, который представляет центральный атом, если этот элемент относится к одному периоду (ср. AlF_4^- , SiF_4 и PF_4^+ или AlF_6^{3-} , SiF_6^{2-} , PF_6^- и SF_6). Однако при выборе центрального атома из разных периодов возникают значительные изменения экранирования (ср. CF_4 и SiF_4). Вклады от других лигандов в соединениях одного структурного типа с одинаковыми межъядерными расстояниями практически постоянны, но несколько увеличиваются при уменьшении размеров молекулы (ср. AlF_4^- , SiF_4 и PF_4^+ , а также AlF_6^{3-} , SiF_6^{2-} , PF_6^- и SF_6). Наибольшие изменения диамагнитного экранирования в исследованных соединениях происходят при переходе от тетраэдрических к октаэдрическим фторидам — с увеличением числа лигандов, они достигают 70 м.д.

Ранее нами было показано, что включение в расчет м.о. незанятых в основном состоянии $3d$ -а.о. атомов непереходных элементов III периода оказывает заметное влияние на состав м.о. тетраэдрических и особенно октаэдрических фторидов (⁹). Из данных табл. 1 видно, что учет $3d$ -а.о. приводит к некоторому перераспределению различных вкладов в константу диамагнитного экранирования, однако практически не изменяет ее полной величины (с точностью до 5 м.д., порядка ошибки расчета). Возрастание заселенности а.о. центрального атома при включении в расчетный базис $3d$ -а.о. приводит к увеличению доли его вклада в диамагнитное экранирование и сопровождается соответствующим уменьшением вкладов от электронов лигандов. Однако основные выводы о роли вкладов от различных групп атомов в диамагнитное экранирование и о причинах изменений этих вкладов не зависят от того, учтены ли при расчете виртуальные $3d$ -а.о. центрального атома.

Проведенные нами расчеты показывают, что нелокальные вклады в диамагнитное экранирование у различных соединений фтора могут претерпевать очень большие изменения, порядка 100 м.д., что составляет уже 50% от диапазона химических сдвигов F^{19} в исследованных фторидах. Пренебрежение такими изменениями константы экранирования, т. е. использование приближения Сайки — Сликтера, может привести к грубым ошибкам при оценке и интерпретации химических сдвигов я.м.р. F^{19} в тетраэдрических и октаэдрических фторидах.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
27 XII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Saika, C. P. Slichter, J. Chem. Phys., **22**, 26 (1954). ² A. J. Sadley, Org. Magn. Reson., **2**, № 1, 63 (1970). ³ H. J. Kolker, M. Karplus, J. Chem. Phys., **41**, 1259 (1964). ⁴ а) Е. Л. Розенберг, М. Е. Дяткина, ЖСХ, **11**, 323 (1970); б) Е. Л. Розенберг, М. Е. Дяткина, ЖСХ, **12**, 296 (1971). ⁵ J. A. Pople, G. A. Segal, J. Chem. Phys., **43**, S 136 (1965). ⁶ Н. М. Клименко, М. Е. Дяткина, ЖСХ, **6**, 604, 756 (1965). ⁷ Н. М. Клименко, Е. Л. Розенберг, М. Е. Дяткина, ЖСХ, **8**, 950 (1967); Е. Л. Розенберг, С. П. Долин, М. Е. Дяткина, ЖСХ, **10**, 897 (1969); **11**, 75 (1970). ⁸ N. F. Ramsey, Phys. Rev., **78**, 699 (1950). ⁹ Е. Л. Розенберг, ЖСХ, **12**, 555 (1971).