

УДК 541.67:537.635

**ИНДУЦИРУЕМЫЕ ТОКИ И ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ ЯМР ^1H
В КЛАСТЕРАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ $(\mu\text{-H})_2\text{Fe}_3(\mu_3\text{-Q})(\text{CO})_9$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)****М.Р. Рыжиков^{1,2}, С.Г. Козлова^{1,2}**¹Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: sgk@niic.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 17 декабря 2016 г.

Проведены квантово-химические расчеты индуцированных электрических токов в комплексах $(\mu\text{-H})_2\text{Fe}_3(\mu_3\text{-Q})(\text{CO})_9$, где $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$. Показано, что возникновение аномальных химических сдвигов ЯМР ^1H на мостиковых атомах водорода связано, в первую очередь, с влиянием индуцированных токов на атомах железа.

DOI: 10.15372/JSC20170502

Ключевые слова: кластерные трехъядерные соединения железа, индуцируемые токи, химические сдвиги ЯМР ^1H , теория функционала плотности.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальной проблемой физики, химии, биологии и медицины является изучение реакции вещества на воздействие внешних факторов. Одним из таких факторов является электромагнитное поле. Механизмы наблюдаемых эффектов в этой области исследований остаются неясными и часто подвергаются дискуссии [1–8].

Эффективным методом, позволяющим изучать воздействие магнитного поля на молекулярные системы, является метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Внешнее магнитное поле индуцирует в исследуемой системе электрические токи, которые определяют характеристики магнитного экранирования резонирующих ядер [9]. Ранее предпринимались попытки связать индуцируемые токи и химические сдвиги ЯМР. Например, аномальный химический сдвиг ЯМР ^{19}F в молекуле ClF был описан индуцированными токами, исходя из анализа эффектов перемешивания магнитным полем основного и возбужденных состояний молекулы (рис. 1, а) [10]. Позднее это описание было представлено в наглядной форме в виде диаграмм из молекулярных орбиталей (МО) (см. рис. 1, б) [11]. Диаграммы МО также использовались для описания индуцируемых токов в ряде соединений переходных металлов [11–13]. Современные расчетные методы позволяют получить наглядную картину полного распределения индуцированных токов. На атомах фтора в молекуле F_2 индуцированные токи циркулируют в одном направлении, тогда как в молекуле ClF индуцированные токи циркулируют в разных, что соответствует диаграммам как Корнуэлла [10], так и Габуды [11–13] (см. рис. 1, в). Так, методом анализа наведенных токов был объяснен разброс химических сдвигов ЯМР ^1H в комплексах переходных металлов с электронной конфигурацией d^8 [14].

Аномальные значения химических сдвигов ЯМР ^1H , которые смещены в сильное поле на величину $\sim 5\text{--}25$ м.д., обнаружены в одно- и двухъядерных комплексах, а также в многоядерных кластерах переходных металлов, в том числе в трехъядерных халькогенидных кластерах железа

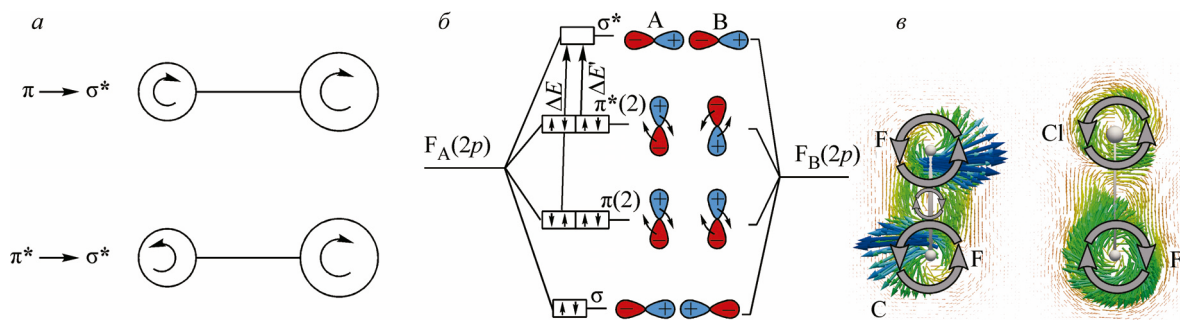


Рис. 1. Диаграмма Корнуэлла (а), диаграмма Габуды (б), расчет индуцированных токов в молекулах F_2 (слева) и ClF (справа) (в).

Связующие (разрыхляющие) МО σ (σ^*) и π (π^*) для двух атомов А и В (б). Наиболее сильные токи соответствуют синему цвету, наиболее слабые — красному (в)

$(\mu-H)_2Fe_3(\mu_3-Q)(CO)_9$, где $Q = S, Se, Te$ [14—20]. Для комплекса $(\mu-H)_2Fe_3(\mu_3-Q)(CO)_9$ исследование электронного строения показало, что вблизи уровня Ферми нет МО, содержащих атомные орбитали атомов водорода. Следовательно, возникновение аномального химического сдвига не может быть связано с перемешиванием МО, как это было обнаружено в молекуле ClF [10]. Существуют другие объяснения возникновения аномально больших величин химических сдвигов ЯМР 1H . Возможно влияние индуцированных токов в индивидуальных атомах металла на экранирование ядра атома водорода. Подобное поведение было описано для одноядерных комплексов переходных металлов (рис. 2, а) [21, 22]. Другим объяснением может служить формирование кольцевых токов, которое было предложено Поплом [23] для описания химических сдвигов ЯМР 1H в молекуле бензола (см. рис. 2, б). В сетке из ароматических связей углерода под действием магнитного поля возникает ток, который влияет на экранирование ближайших атомов водорода [23, 24]. Аналогичные токи возможны и в кластерных соединениях с переходными элементами [5]. Можно ожидать, что для комплексов $(\mu-H)_2Fe_3(\mu_3-Q)(CO)_9$ этот механизм также может проявляться в экранировании или дезэкранировании атомов водорода, связанных с атомами металла.

В данной работе представлены результаты расчетов распределения индуцированных токов в халькогенидных кластерах железа $(\mu-H)_2Fe_3(\mu_3-Q)(CO)_9$ ($Q = S, Se, Te$).

ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ

Перед проведением расчетов распределения индуцированных токов была проведена оптимизация геометрических параметров кластеров $(\mu-H)_2Fe_3(\mu_3-Q)(CO)_9$ ($Q = S, Se, Te$) с точечной симметрией C_1 . Для оптимизации использовали теорию функционала плотности (DFT), реализованную в программном комплексе ADF [25, 26] с функционалом плотности PBE [27] и полноэлектронным базисом TZ2P [28] для всех атомов. Учет скалярных релятивистских эффектов

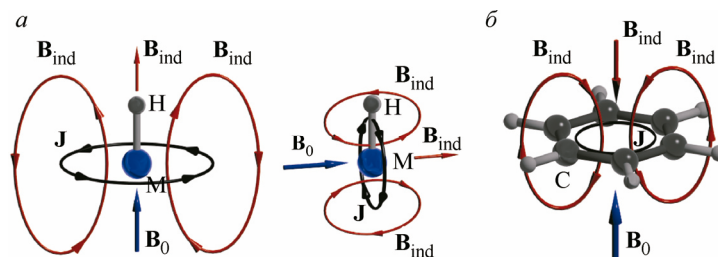


Рис. 2. Наведенное индуцированное поле от токов на атоме переходного металла (М) (а) и индуцированные кольцевые токи в молекуле бензола (б). B_0 — вектор внешнего магнитного поля (синий), B_{ind} — наведенные магнитные поля (красные), J — кольцевые токи (черные)

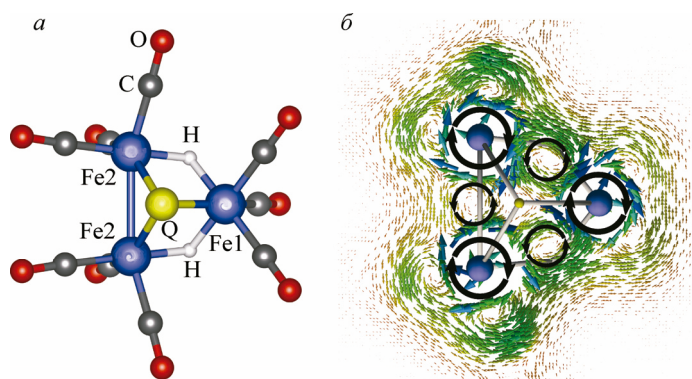


Рис. 3. Структура кластеров вида $(\mu\text{-H})_2\text{Fe}_3(\mu_3\text{-Q})(\text{CO})_9$ (а) и наведенные токи в кластере $(\mu\text{-H})_2\text{Fe}_3(\mu_3\text{-S})(\text{CO})_9$ (б).

Наиболее сильные токи соответствуют синему цвету, наиболее слабые — красному

был проведен методом нулевого порядка приближения (ZORA) [29]. Расчет колебательных спектров для оптимизированных структур не выявил наличия мнимых частот. Таким образом, геометрия исследуемых комплексов соответствует локальному минимуму энергии. Полученные геометрические параметры были использованы для дальнейших теоретических расчетов. Константы магнитного экранирования для ядер атомов водорода были найдены методом GIAO [30], реализованным в программном комплексе ADF. Кроме этого, для расчета констант магнитного экранирования и индуцированных токов методом GIPAW использовали программу Quantum-Espresso [31] с модулем для расчета параметров ЯМР QE-GIPAW [32, 33]. В качестве функционала плотности был использован PBE [27] и псевдопотенциал PAW [34].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследуемые кластеры содержат треугольник из атомов железа (Fe_3), над центром которого располагается атом халькогена в позиции μ_3 (рис. 3, а). Мостиковые атомы водорода (позиция μ) связывают атомы железа в позициях Fe1 и Fe2. Каждый атом железа координирует три терминальных карбонильных лиганда. В табл. 1 представлены расчетные и экспериментальные межатомные расстояния, которые хорошо согласуются между собой [20, 35—38]. Для расчета химического сдвига ^1H ЯМР использовали формулу $\delta = \sigma_{\text{TMS}} - \sigma_{\text{calc}}$, где σ_{TMS} — константа магнитного экранирования на атоме водорода тетраметилсилана, рассчитанная на том же уровне теории, что и константа магнитного экранирования (σ_{calc}) исследуемого кластера. Как видно из табл. 2, все расчетные методы (GIAO и GIPAW) дают хорошее согласие с экспериментальными значениями. Таким образом, можно полагать, что и расчетные индуцированные токи должны соответствовать токам, которые возникают в реальности.

Рассчитанная картина распределения векторов индуцированных токов позволяет объяснить возникновение аномального химического сдвига ^1H ЯМР в комплексах $(\mu\text{-H})_2\text{Fe}_3(\mu_3\text{-Q})(\text{CO})_9$, где $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ (см. рис. 3, б). Наиболее сильными по величине являются токи на

Т а б л и ц а 1

Основные межатомные расстояния (Å) в кластерных соединениях $(\mu\text{-H})_2\text{Fe}_3(\mu_3\text{-Q})(\text{CO})_9$, где $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ (теория/эксперимент)

| Соединение | Fe1—Fe2 | Fe2—Fe2 | Fe1—Q | Fe2—Q | Fe1—H | Fe2—H |
|---|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $(\mu\text{-H})_2\text{Fe}_3(\mu_3\text{-S})(\text{CO})_9$ | 2,67/2,66 | 2,59/2,60 | 2,24/2,22 | 2,20/2,19 | 1,66/1,55 | 1,67/1,67 |
| $(\mu\text{-H})_2\text{Fe}_3(\mu_3\text{-Se})(\text{CO})_9$ | 2,70/2,69 | 2,62/2,61 | 2,36/2,34 | 2,33/2,31 | 1,66/1,58 | 1,67/1,66 |
| $(\mu\text{-H})_2\text{Fe}_3(\mu_3\text{-Te})(\text{CO})_9$ | 2,73/2,70 | 2,65/2,67 | 2,54/2,51 | 2,51/2,48 | 1,66/1,49 | 1,67/1,68 |

Расчетные и экспериментальные значения (м.д.) изотропных констант магнитного экранирования (σ) на атоме водорода и химических сдвигов (δ) ^1H ЯМР

| Соединение | $\sigma_{\text{PBE/TZ2P}}$ | $\sigma_{\text{PBE/PAW}}$ | $\sigma_{\text{BP84/TZP}} [20]$ | $\delta_{\text{PBE/TZ2P}}$ | $\delta_{\text{PBE/PAW}}$ | $\delta_{\text{BP84/TZP}} [20]$ | $\delta_{\text{эсп}} [20]$ |
|--|----------------------------|---------------------------|---------------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------------|----------------------------|
| $(\mu\text{-H})_2\text{Fe}_3(\mu_3\text{-Q})(\text{CO})_9$ | 49,79 | 50,10 | 49,9 | -18,52 | -20,05 | -18,8 | -23,6±0,3 |
| $(\mu\text{-H})_2\text{Fe}_3(\mu_3\text{-Q})(\text{CO})_9$ | 50,20 | 50,24 | 50,5 | -18,93 | -20,19 | -19,4 | -24,2±0,3 |
| $(\mu\text{-H})_2\text{Fe}_3(\mu_3\text{-Q})(\text{CO})_9$ | 50,68 | 50,60 | 51,2 | -19,41 | -20,55 | -20,1 | -24,6±0,3 |

атомах железа, и их векторы направлены так, чтобы усилить внешнее магнитное поле. При этом на атомах водорода возникли вихри, направление которых противоположно направлению циркуляции токов на атомах железа. В этом случае происходит не усиление, а ослабление внешнего магнитного поля, и на ядрах водорода наблюдается экранирование, которое приводит к аномальному химическому сдвигу в сторону сильного поля. Кольцевые токи, огибающие снаружи и изнутри треугольник из атомов металла, гораздо слабее токов, возникающих на атомах водорода, и вряд ли оказывают большое влияние на экранирование.

Можно отметить, что полученное распределение наведенных токов указывает и на характер химического связывания. Например, на связи Fe—Fe (без мостикового атома водорода) образуется диамагнитный вихрь, который экранирует внешнее магнитное поле и является одним из признаков ковалентной связи металл—металл (см. рис. 3, б), аналогично диамагнитному вихрю на связи F—F в молекуле F_2 (см. рис. 1, в).

ВЫВОДЫ

Из проведенных квантово-химических расчетов следует, что возникновение аномального химического сдвига ЯМР ^1H на мостиковых атомах водорода в трехъядерных кластерах железа связано, в первую очередь, с влиянием индуцированных токов на атомах металла [21, 22], а индуцированные кольцевые токи в комплексах не являются доминирующими.

Представленные в работе результаты показывают, что визуализация распределения наведенных электрических токов внешним магнитным полем, получаемая при квантово-химических расчетах, может быть использована для детального анализа локальных магнитных свойств различных молекулярных систем и для объяснения реакции системы на воздействие внешних магнитных полей при различных условиях окружающей среды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Provasi P.F., Pagola G.I., Ferraro M.B., Pelloni S., Lazzeretti P. // J. Phys. Chem. A. – 2014. – **118**. – P. 6333 – 6342.
2. Wei Y., Tian A., Li Y., Wang X., Cao B. // J. Mater. Chem. – 2012. – **22**. – P. 8499 – 8504.
3. Micali N., Engelkamp H., vanRhee P.G., Christianen P.C.M., Monsù Scolaro L., Maan J.C. // Nature Chem. – 2012. – **4**. – P. 201 – 207.
4. Buckingham A.D. // J. Chem. Phys. – 2014. – **140**. – P. 011103.
5. Kozlova S.G., Ryzhikov M.R., Gabuda S.P., Fedorov V.E. // J. Phys. Chem. A. – 2012. – **116**. – P. 11776 – 11780.
6. Kozlova S.G., Gabuda S.P., Ryzhikov M.R., Slepков V.A. // Comp. Theor. Chem. – 2015. – **1066**. – P. 100 – 103.
7. Kozlova S.G., Kompankov N.B., Ryzhikov M.R., Slepков V.A. // Chem. Phys. Lett. – 2015. – **642**. – P. 1 – 4.
8. Kozlova S.G., Ryzhikov M.R., Kompankov N.B., Zavakhina M.S. // J. Phys. Chem. B. – 2016. – **120**, N 30. – P. 7517 – 7521.
9. Abragam A. The Principles of Nuclear Magnetism. – Oxford: Oxford Univ. Press, 1961.
10. Cornwell C.D. // J. Chem. Phys. – 1966. – **44**, N 3. – P. 874 – 880.
11. Габуда С.П., Земсков С.В. Ядерный магнитный резонанс в комплексных соединениях. – Новосибирск: Наука, 1976.
12. Габуда С.П., Земсков С.В. // Журн. структур. химии. – 1987. – **28**, № 3. – С. 56 – 74.
13. Габуда С.П., Козлова С.Г., Лундин А.Г. // Успехи физ. наук. – 2011. – **181**, № 5. – С. 521 – 541.

14. Barquera-Lozada J.E., Obenhuber A., Hauf C., Scherer W. // J. Phys. Chem. A. – 2013. – **117**. – P. 4304 – 4315.
15. Darensbourg M.Y., Bau R., Marks M.W., Burch R.R.Jr., Deaton J.C., Slater S.J. // J. Am. Chem. Soc. – 1982. – **104**. – P. 6961 – 6969.
16. Darensbourg M.Y., Deaton J.C. // Inorg. Chem. – 1981. – **20**. – P. 1644 – 1646.
17. Hayter R.G. // J. Am. Chem. Soc. – 1966. – **88**. – P. 4376.
18. Davison A., McCleverty J.A., Wilkinson G. // J. Chem. Soc. – 1963. – P. 1133 – 1138.
19. Knox S.A.R., Koepke J.W., Andrews M.A., Kaesz H.D. // J. Am. Chem. Soc. – 1975. – **97**, N 14. – P. 3942 – 3947.
20. Rizhikov M.R., Kozlova S.G., Konchenko S.N. // J. Phys. Chem. A. – 2009. – **113**. – P. 474 – 479.
21. Buckingham A.D., Stephens P.J. // J. Chem. Soc. – 1964. – P. 2747 – 2759.
22. Ruiz-Morales Y., Schreckenbach G., Ziegler T. // Organometallics. – 1996. – **15**. – P. 3920 – 3923.
23. Pople J.A. // J. Chem. Phys. – 1956. – **24**. – P. 1111 – 1118.
24. Baranac-Stojanović M. // RSC Adv. – 2014. – **4**. – P. 308 – 321.
25. ADF2016, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>
26. te Velde G.F.M., Bickelhaupt E.J., Baerends C.F.G., van Gisbergen S.J.A., Snijders J.G., Ziegler T. // J. Comput. Chem. – 2001. – **22**. – P. 931 – 967.
27. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. – 1996. – **77**. – P. 3865 – 3868.
28. van Lenthe E., Baerends E.J. // J. Comput. Chem. – 2003. – **24**. – P. 1142 – 1156.
29. van Lenthe E., Ehlers A.E., Baerends E.J. // J. Chem. Phys. – 1999. – **110**. – P. 8943 – 8953.
30. Schreckenbach G., Ziegler T. // J. Phys. Chem. – 1995. – **99**. – P. 606 – 611.
31. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N. et al. // J. Phys. Condens. Matter. – 2009. – **21**. – P. 395502.
32. Pickard C.J., Mauri F. // Phys. Rev. B. – 2001. – **63**. – P. 2451001.
33. Yates J.R., Pickard C.J., Mauri F. // Phys. Rev. B. – 2007. – **76**. – P. 024401.
34. База данных псевдопотенциалов группы THEOS. <http://theosrv1.epfl.ch/Main/Pseudopotentials>. (Мы использовали следующие псевдопотенциалы Fe.pbe-n-kjpaw_psl.0.2.4.UPF, Te.pbe-dn-kjpaw_psl.0.3.1.UPF, Se.pbe-n-kjpaw_psl.0.2.UPF, S.pbe-n-kjpaw_psl.0.1.UPF, O.pbe-n-kjpaw_psl.0.1.UPF, C.pbe-n-kjpaw_psl.0.1.UPF, H.pbe-kjpaw_psl.0.1.UPF) [Accessed 22 September 2016].
35. van Hal J.W., Whitmire K.H. // Organometallics. – 1998. – **17**. – P. 5197 – 5201.
36. Bachman R.E., Whitmire K.H. // Inorg. Chem. – 1994. – **33**. – P. 2527 – 2533.
37. Konchenko S.N., Virovets A.V., Varnek V.A., Tkachev S.V., Podberezskaya N.V., Maksakov V.A. // J. Struct. Chem. – 1996. – **37**. – P. 297 – 304.
38. Holliday R.L., Roof L.C., Hargus B., Smith D.M., Wood P.T., Pennington W.T., Kolis J.W. // Inorg. Chem. – 1995. – **34**. – P. 4392 – 4401.