

**Чиркина Елена Александровна,**

к.х.н., доцент, Ангарский государственный технический университет,

e-mail: chirkina\_ea@mail.ru

**Кривдин Леонид Борисович,**

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

e-mail: krivdin\_office@irioch.irk.ru

## **МЕХАНИЗМЫ ПЕРЕДАЧИ СПИН-СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УГЛЕРОД-УГЛЕРОД В РЯДУ ПРОИЗВОДНЫХ БИЦИКЛОБУТАНА**

Chirkina E.A., Krivdin L.B.

## **MECHANISMS OF TRANSMISSION OF THE SPIN-SPIN INTERACTION OF CARBON-CARBON IN A SERIES OF BICYCLOBUTANE DERIVATIVES**

**Аннотация.** В рамках самосогласованной теории конечных возмущений SCPT INDO проведен расчет констант спин-спинового взаимодействия  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  с предварительной оптимизацией геометрических параметров в 17 производных бицикло[1.1.0.]бутана. Наблюдается хорошее соответствие рассчитанных констант с экспериментальными значениями, известными в литературе и измеренными в настоящей работе. По результатам выполненных расчетов проведено изучение гибридизационных эффектов в рассмотренном ряду соединений. Все производные бициклобутана характеризуются аномально низким *s*-характером эндоциклических гибридных орбиталей, образующих связь между мостиковыми атомами углерода. Эффекты замещения слабо сказываются на *s*-порядке мостиковой связи. Наличие ненасыщенной *спиро*-структуры в 2-положении бициклобутанового фрагмента приводит к резкому уменьшению *s*-характера эндоциклических гибридных орбиталей мостиковых атомов углерода.

**Ключевые слова:** константы спин-спинового взаимодействия, гибридизация, бициклобутан, самосогласованная теория конечных возмущений.

**Abstract.** Within the framework of the self-consistent theory of finite perturbations SCPT INDO, the  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  spin-spin interaction constants were calculated with preliminary optimization of geometric parameters in 17 derivatives of bicyclo [1.1.0.] Butane. The calculated constants are in good agreement with the experimental values known in the literature and measured in this work. Based on the results of the calculations performed, a study of hybridization effects in the considered series of compounds was carried out. All bicyclobutane derivatives are characterized by an abnormally low *s*-character of endocyclic hybrid orbitals forming a bond between bridging carbon atoms. Substitution effects have little effect on the *s*-order of the bridge bond. The presence of an unsaturated spiro-structure in the 2-position of the bicyclobutane fragment leads to a sharp decrease in the *s*-character of endocyclic hybrid orbitals of bridging carbon atoms.

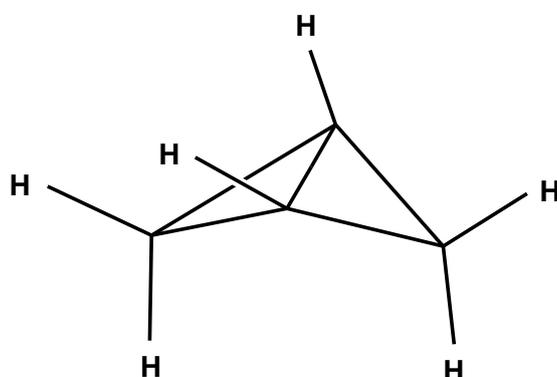
**Keywords:** constants of spin-spin interaction, hybridization, bicyclobutane, self-consistent theory of finite perturbations.

Константы спин-спинового взаимодействия (КССВ)  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  широко используют для изучения гибридизационных эффектов и оценки *s*-порядков связей в органических молекулах [1, 2], что представляет особый интерес для стericки напряженных малых циклов в которых, как известно, наблюдаются значительные отклонения от классических представлений о гибридизации атомных орбиталей. Изучение КССВ  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  позволяет провести строгую количествен-

ную оценку *s*-характеров гибридных орбиталей соответствующих углерод-углеродных связей при использовании известных корреляционных соотношений типа “константа – гибридизация” [2-4].

Ранее мы провели подробное изучение гибридизационных эффектов в значениях КССВ  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  производных циклопропана и циклобутана [4]. Было, в частности, установлено, что гибридные орбитали, образующие углеродный скелет циклопропана и циклобутана, имеют пониженный по сравнению с  $sp^3$ -гибридными орбиталями *s*-характер, что проявляется в ряде аномальных химических и физико-химических свойств, отражающих стерическое напряжение малых циклов.

Настоящая работа посвящена изучению гибридизационных эффектов в ряду производных одного из наиболее интересных и ярких представителей стерически напряженных малых циклов – бицикло[1.1.0]бутана.



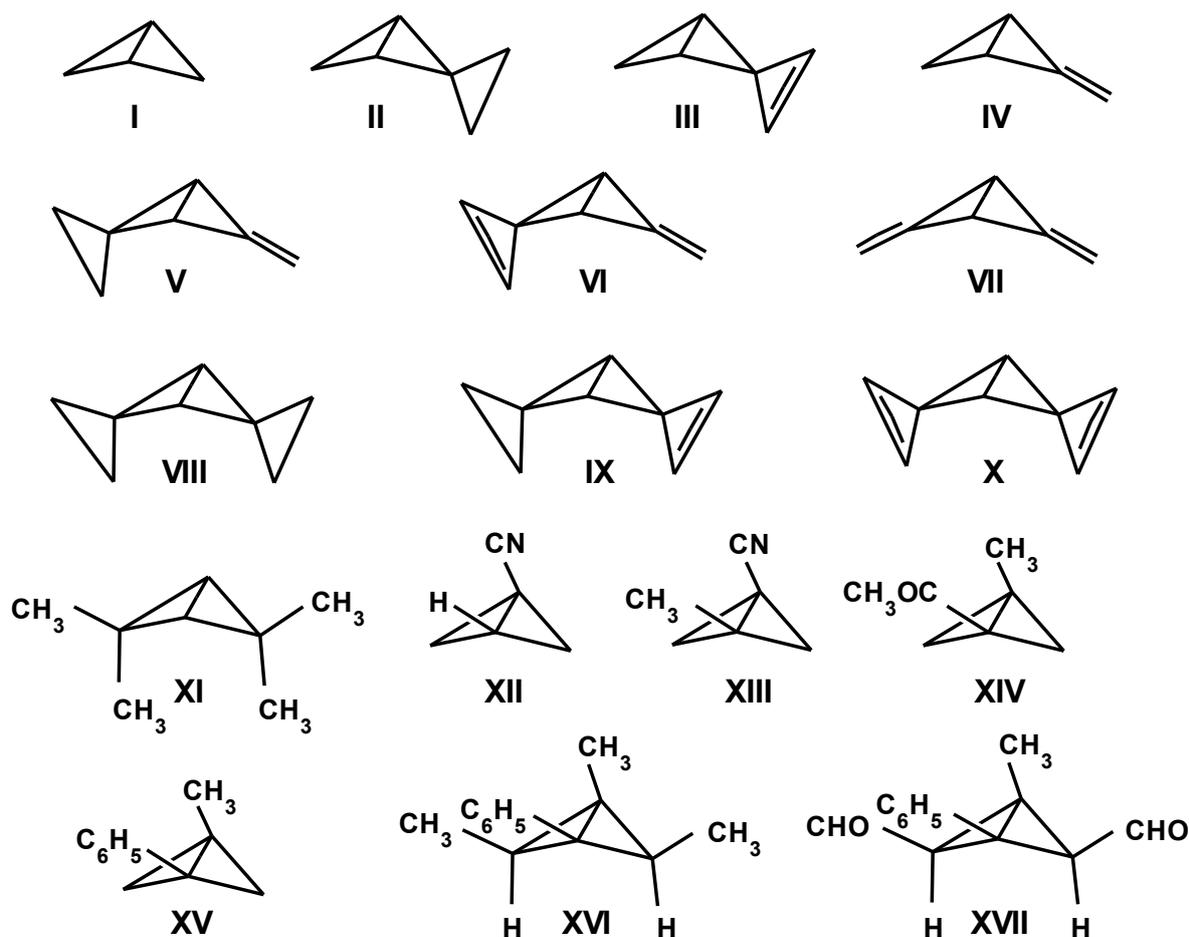
Незамещенный бициклобутан интенсивно изучался с привлечением различных экспериментальных методов, квантово-химических расчетов (см. работы [7-11], ссылки в них). Интересным результатом этих исследований является вывод о сильном стерическом напряжении в системе бициклобутана, приводящем к высокой реакционной способности центральной углерод-углеродной связи  $\text{C}^1$ - $\text{C}^3$  и “необычной” гибридизации мостиковых атомов углерода.

С целью изучения гибридизационных эффектов и природы мостиковой связи в бициклобутанах мы провели расчет КССВ  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  в 17 наиболее интересных представителях этого ряда I-XVII (схема 1).

Расчет КССВ  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  был проведен в рамках самосогласованной теории конечных возмущений SCPT в приближении INDO с учетом Ферми-контактного (FC), орбитального (OB) и спин-дипольного (SD) механизмов спин-спинового взаимодействия. Полные значения рассчитанных констант  $J(\text{TO})$  являются, таким образом, суммой трех составляющих вкладов – FC, OB и SD:

$$J(\text{TO}) = J(\text{FC}) + J(\text{OB}) + J(\text{SD}) \quad (1)$$

Схема 1



При расчете КССВ  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  в ряду соединений I–XVII были использованы геометрические параметры, оптимизированные методом MNDO для каждого из изученных соединений (рис. 1). Как видно из этих данных, геометрические параметры циклопропановых фрагментов в производных бициклобутана близки таковым в самом циклопропане (длина связи  $r_{\text{CC}}$  1.525 Å, валентный угол C-C-C  $60.0^\circ$  [3]) за исключением длины связи между мостиковыми атомами углерода, которая заметно удлинена до 0.05 Å по сравнению с незамещенным циклопропаном. Наличие двойной связи или *спиро*-структуры в 2-положении бициклобутанового фрагмента приводит к увеличению валентного угла  $\text{C}^1\text{-C}^2\text{-C}^3$  на  $1\text{--}3^\circ$  и укорочению соседних углерод-углеродных связей  $\text{C}^1\text{-C}^2$  и  $\text{C}^2\text{-C}^3$  на 0.02–0.04 Å по сравнению с незамещенным бициклобутаном, что является следствием проявления гибридизационных эффектов.

Анализ результатов расчета показывает хорошее соответствие между экспериментально измеренными КССВ  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  и рассчитанными полными значениями этих констант. Таким образом, проведенный расчет восполняет пробел в изучении углерод-углеродных констант производных бициклобутана, известных до настоящей работы всего в нескольких соединениях этого ряда.

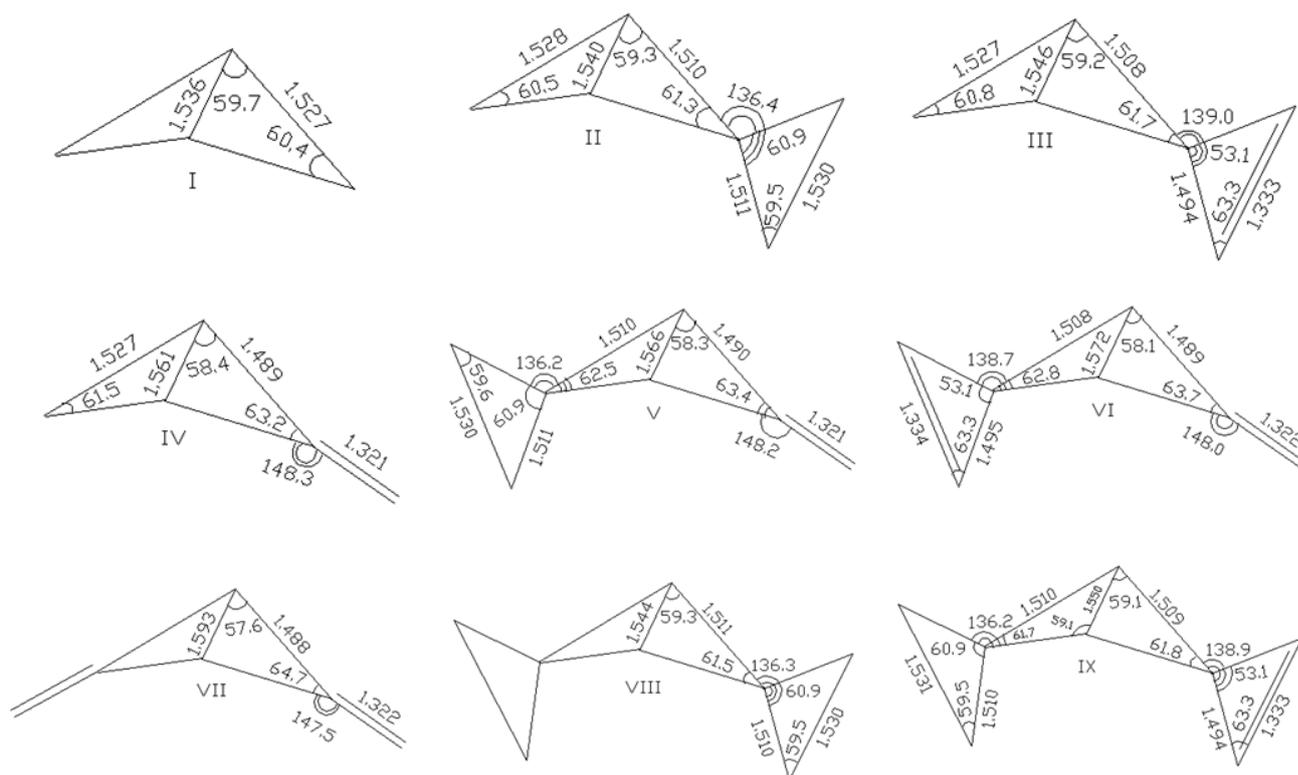


Рисунок 1 – Геометрические параметры производных бицикло[1.1.0]бутана, оптимизированные методом MNDO

Изученные в настоящей работе КССВ  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  разбиваются на две группы: константы между двумя мостиковыми атомами углерода ( $\text{C}^1$ ,  $\text{C}^3$ ) и, с другой стороны, константы между мостиковым атомом углерода ( $\text{C}^1$  или  $\text{C}^3$ ) и соседним метиленовым атомом углерода ( $\text{C}^2$  или  $\text{C}^4$ ).

Величина констант последнего типа составляет приблизительно +(21-23) Гц, что несколько выше рассчитанного полного значения КССВ  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  в циклопропане (+15.6 Гц). Наблюдаемые различия в 5-7 Гц связаны, по-видимому, с более высоким (по сравнению с циклопропаном) s-характером эндоциклических гибридных орбиталей мостиковых атомов углерода, участвующих в образовании связей с соседними метиленовыми атомами углерода. КССВ  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  этого типа определяются доминирующим Ферми-контактным вкладом +(25-28) Гц и содержат заметный вклад неконтактных взаимодействий, составляющих в сумме -(4-5) Гц. Вклад спин-дипольного взаимодействия всегда отрицателен и по абсолютной величине меньше 1 Гц, в то время как орбитальный вклад составляет -(3-4) Гц.

Введение одного или нескольких заместителей ( $X = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CHO}, \text{COCH}_3, \text{CN}$ ) в любые положения бициклобутана практически не сказывается в значениях констант последнего типа. С другой стороны, при наличии в 2-положении бициклобутанового фрагмента двойной связи в соединениях (IV–VII) константа  $J_{\text{CC}}(1,2)$  возрастает до  $+(28-31)$  Гц, а при наличии в этом положении фрагмента *спиро*-структуры, например, в соединениях (VIII–X), значение константы  $J_{\text{CC}}(1,2)$  увеличивается до  $+(30-40)$  Гц. Наблюдаемые эффекты связаны с увеличением  $s$ -характера эндоциклических гибридных орбиталей атома  $\text{C}^2$ , которые проявляются наиболее сильно в *спиро*-соединениях (II, III, V–X).

Более интересной представляется вторая группа констант, включающих спин-спиновое взаимодействие между мостиковыми атомами углерода и содержащих информацию о наиболее ярких гибридизационных эффектах в производных бициклобутана, обуславливающих ряд специфических физико-химических свойств и реакционную способность этого класса стерически напряженных карбоциклов.

Прежде всего, самым необычным является отрицательный знак константы между мостиковыми атомами углерода, измеренный экспериментально в 1-метил-3-фенил-экзо,экзо-2,4-диэтоксикарбонил-бицикло[1.1.0]бутане [4] и надежно подтвержденный расчетами SCPT INDO в настоящей работе для всей серии изученных соединений (I–XVII). Это является единственным известным примером отрицательной прямой  $\text{KCCB } ^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$ , то есть константой между ядрами углерода, непосредственно связанными химической связью. Как следует из полученных данных, в ряду изученных производных бициклобутана (I–XVII) все три вклада константы  $J_{\text{CC}}(1,3)$  отрицательны и сравнимы по величине. Например, в незамещенном бициклобутане (I) величины вкладов  $J_{\text{CC}}(1,3)$  составляют, соответственно,  $J(\text{FC}) -3.4$  Гц,  $J(\text{OB}) -2.9$  Гц и  $J(\text{SD}) -2.2$  Гц. Примерно такое же соотношение сохраняется и для остальных производных бициклобутана. Значения и соотношения вкладов константы  $J_{\text{CC}}(1,3)$  в бициклобутанах являются крайне необычными и отражают исключительные свойства мостиковой связи  $\text{C}^1-\text{C}^3$ . Так, до настоящего времени не известно ни одной прямой  $\text{KCCB } ^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$  (за исключением самих бициклобутанов), характеризующейся отрицательным Ферми-контактным вкладом.

С другой стороны, орбитальный вклад прямых углерод-углеродных констант, как правило, в несколько раз превышает спин-дипольный вклад и, в свою очередь, составляет по абсолютной величине не более 15-20 % от значения положительного Ферми-контактного вклада. Чем же объясняются столь необычные значения  $\text{KCCB } ^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$  между мостиковыми атомами углерода в бициклобутанах, изменяющиеся в диапазоне от  $-4.6$  Гц в 1-метил-3-фенил-экзо,экзо-2,4-диформилбицикло [1.1.0] бутане (XVII) до  $-13.7$  Гц в 4-метилен-2-этиленбицикло [1.1.0] бутане (VI)?

Прежде всего это связано с “необычной” гибридизацией мостиковых атомов углерода, что проявляется в пониженном  $s$ -порядке связи  $C^1-C^3$ . Для оценки  $s$ -характера эндоциклических гибридных орбиталей мостиковых атомов углерода, образующих связь  $C^1-C^3$ , можно использовать известные соотношения типа “константа-гибридизация” [3], например, полученное нами [4] корреляционное уравнение (2).

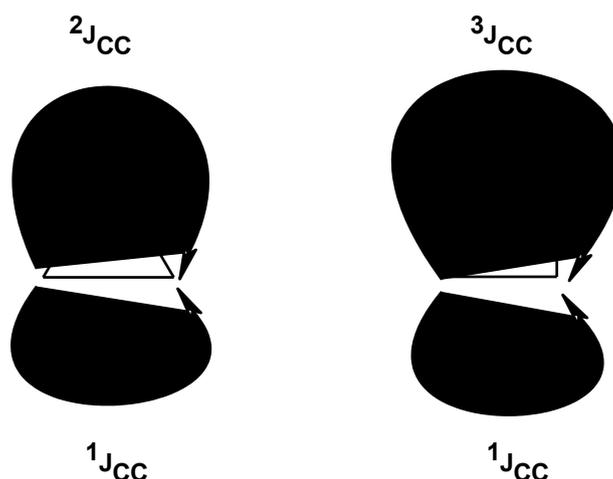
$$J_{CC}(TO) = 0.06838 \% S_A \% S_B - 9.96, \quad (2)$$

где  $J_{CC}(TO)$  – полное значение рассчитанной константы между атомами углерода А и В, а  $\% S_A \% S_B$  – произведение  $s$ -характеров гибридных орбиталей, образующих соответствующую углерод-углеродную связь  $C(A)-C(B)$ .

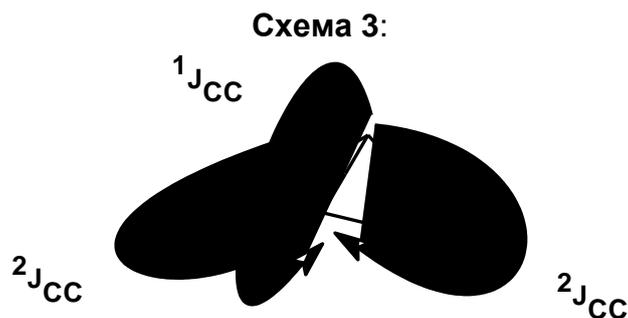
Для соотношений типа (2) необходимо использовать “истинно прямую” КССВ  $^{13}C-^{13}C$ , то есть ту часть спин-спинового взаимодействия, которое передается непосредственно через электроны связи, соединяющей взаимодействующие атомы. Для нахождения истинно прямой КССВ  $^{13}C-^{13}C$  из рассчитанного значения полной константы  $J(TO)$  необходимо вычесть соответствующие инкременты дальних путей передачи спин-спинового взаимодействия (то есть через две или более связей).

Например, спин-спиновое взаимодействие между двумя соседними атомами углерода в циклопропане и циклобутане передается аддитивно по двум независимым маршрутам – прямому и геминальному в циклопропане и, с другой стороны, – прямому и вицинальному в циклобутане (схема 2). Недоучет этого обстоятельства заведомо приводит к существенным ошибкам при изучении гибридизационных эффектов в циклических и полициклических соединениях [12].

Схема 2



Спин-спиновое взаимодействие между мостиковыми атомами углерода в бициклобутане передается по трем маршрутам – прямому и двум геминальным (схема 3).



Если считать, что указанные пути передачи спин-спинового взаимодействия действительно независимы друг от друга, то полное значение константы между мостиковыми атомами углерода в производных бициклобутана (I–XVII) является аддитивной суммой трех ее составляющих:

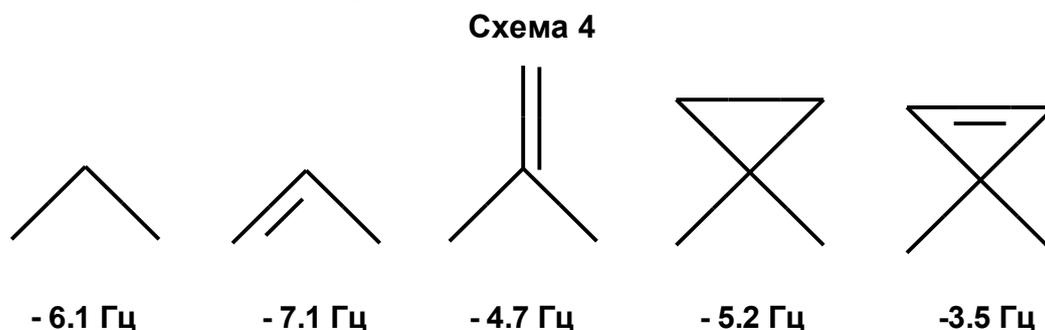
$$J_{CC} = {}^1J_{CC} + {}^2J_{CC} + {}^2J_{CC}^* \quad (3)$$

Здесь  ${}^1J_{CC}$  – составляющая полной константы, передающаяся непосредственно через электронную пару мостиковой связи (истинная прямая константа), а  ${}^2J_{CC}$  и  ${}^2J_{CC}^*$  – геминальные составляющие этой константы.

Таким образом, истинная прямая константа  ${}^1J_{CC}$  является разностью полного значения рассчитанной константы и суммы двух геминальных путей передачи спин-спинового взаимодействия:

$${}^1J_{CC} = J_{CC} - ({}^2J_{CC} + {}^2J_{CC}^*) \quad (4)$$

Соответствующие инкременты геминальных путей передачи спин-спинового взаимодействия  ${}^{13}\text{C}$ - ${}^{13}\text{C}$  были определены нами ранее при изучении производных циклопропана [4] (схема 4).



Подставляя найденные из уравнения (4) значения  ${}^1J_{CC}$  в соотношение типа “константа-гибридизация” (2), легко определить s-характеры эндоциклических гибридных орбиталей мостиковых атомов углерода в изученном ряду производных бициклобутана. Как следует из полученных данных, все они обладают чрезвычайно низким s-порядком мостиковой связи. В незамещенном бициклобутане (I) s-характер эндоциклических гибридных орбиталей составляет 14.33 %, таким образом, в рамках формальной гибридизационной модели (5):

$$sp^n: \quad n = (100 - \% S) / (\% S) \quad (5)$$

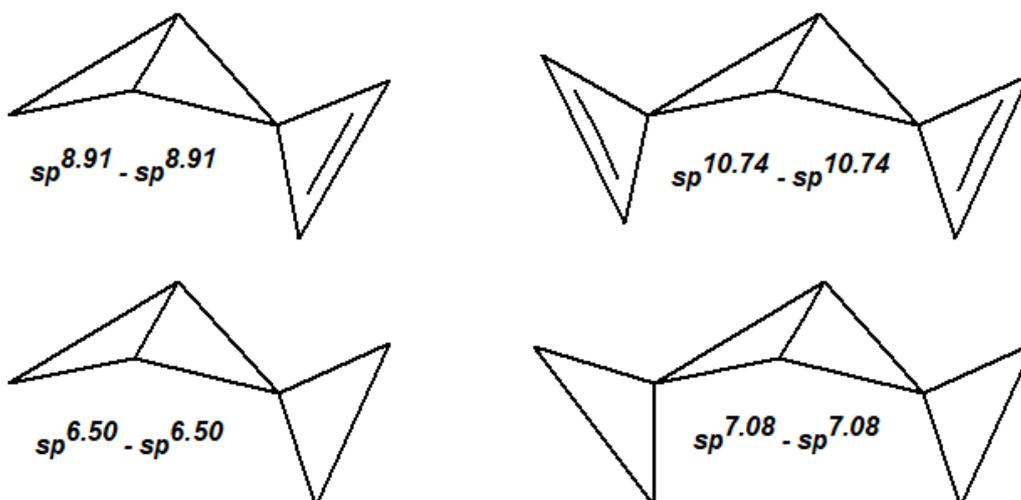
мостиковая связь бициклобутана может быть охарактеризована как  $sp^{5.98} - sp^{5.98}$ . Это соответствует значительно более низкому s-порядку связи, чем в молекуле циклопропана [4] (схема 5).

Схема 5



Наиболее низкими s-порядками мостиковой связи обладают производные бициклобутана, содержащие фрагменты с ненасыщенной *спиро*-структурой в 2- или 4-положениях бициклобутанового фрагмента, например, 2-этиленбицикло[1.1.0]бутан (III) и 2,4-диэтиленбицикло [1.1.0]бутан (X). Интересно отметить, что соответствующие насыщенные *спиро*-производные бициклобутана 2-этиленбицикло[1.1.0]бутан (II) и 2,4-диэтиленбицикло[1.1.0] бутан (VIII) обладают существенно более высоким s-порядком мостиковой связи (схема 6).

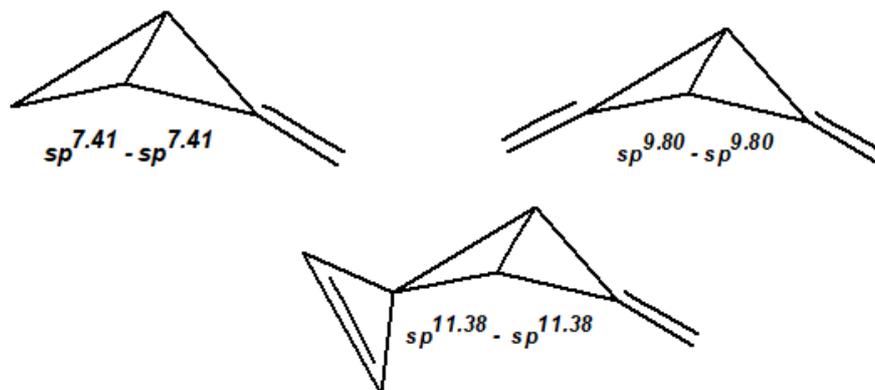
Схема 6



Наличие заместителей при мостиковых атомах углерода ( $X=CH_3$ ,  $C_6H_5$ ,  $COCH_3$ ,  $CN$ ), а также в 2-положении бициклобутанового фрагмента ( $X=CH_3$ ,  $CHO$ ) мало сказывается на s-характерах эндоциклических гибридных орбиталей мостиковых атомов углерода (%S 12-16 %), которые близки таковым в незамещенном бициклобутане (% S 14.33 %). Напротив, наличие двойной связи в 2(4)-положениях бициклобутана приводит к резкому увеличению s-порядка мостиковой связи, как, например, в 2-метиленибицикло[1.1.0]бутане (IV) или 2,4-диметиленибицикло[1.1.0]бутане (VII). Наиболее низкий s-порядок мостиковой

связи из всех изученных соединений наблюдается в 4-метилен-2-этиленбицикло[1.1.0]бутане (VI), представляющем собой комбинацию ненасыщенной *спиро*-структуры и двойной связи в 2,4-положениях бициклобутана (схема 7).

Схема 7



Таким образом, все производные бициклобутана характеризуются аномально низким *s*-порядком мостиковой связи, что подтверждается характером распределения электронной плотности ВЗМО незамещенного бициклобутана (I), локализованной в основном на мостиковых атомах углерода. ВЗМО бициклобутана содержит большой вклад *2p*-орбиталей мостиковых углеродов, имеет высокий *p*-характер (или низкий *s*-характер) и описывает их связывание. О низком *s*-характере эндоциклических гибридных орбиталей в производных бициклобутана косвенно свидетельствует и значительное удлинение мостиковой связи (рис.1), достигающее в отдельных соединениях 1.56-1.57 Å, что значительно выше длины связи C<sup>1</sup>-C<sup>2</sup> в бициклобутанах (1.49-1.53 Å) и связи C-C в циклопропанах (1.53 Å).

Регистрацию спектров ЯМР <sup>13</sup>C и измерение КССВ <sup>13</sup>C-<sup>13</sup>C проводили на спектрометре ЯМР Bruker AM-400 в режиме импульсной последовательности INADEQUATE [13]. Резонансные условия спектрометра стабилизировали по сигналу дейтерия ацетона-d<sub>6</sub>, используемого одновременно в качестве растворителя и внутреннего стандарта для отсчета химических сдвигов <sup>13</sup>C (29.8 м.д.). Измеренные химические сдвиги <sup>13</sup>C (м.д.) составили:

1-Метил-3-цианобицикло[1.1.0]бутан (XIII): C<sup>1</sup> 21.64; C<sup>2</sup> 39.25; C<sup>3</sup> -4.64; CH<sub>3</sub> 11.34; CN 118.64;

1-Ацетил-3-метилбицикло[1.1.0]бутан (XIV): C<sup>1</sup> 30.11; C<sup>2</sup> 37.50; C<sup>3</sup> 21.59; CH<sub>3</sub> 11.14; CH<sub>3</sub>CO 26.39; CH<sub>3</sub>CO 200.85.

Геометрические параметры изученных соединений оптимизировали методом MNDO [16-18] со стандартной параметризацией при использовании программного комплекса MOPAC.

Подготовку исходных данных и формирование входных файлов для расчетов по программе МОРАС (графическое кодирование молекулы в виде Z-матрицы, предварительная оптимизация геометрических параметров методом молекулярной механики) выполняли с привлечением программы PCMODEL. Расчет КССВ  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  проводили методом SCPT INDO [14] по программе SCPT, предоставленной Г.Е. Сальниковым (Новосибирский институт органической химии СО РАН) при использовании следующих параметров для атомов:  $S^2_{\text{C}(0)}$  3.6762,  $\langle r^{-3} \rangle$  2.8256.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Krivdin L.B., Kalabin G.A. //Progr. NMR Spectrosc. /Eds. J.W. Emsley, J.Feeney, L.H.Sutcliffe. Oxford: Pergamon Press, 1989. Vol. 21. P. 293-448.
2. Krivdin L.B., Della E.W. //Progr. NMR Spectrosc. /Eds J.W. Emsley, J.Feeney, L.H.Sutcliffe. Oxford: Pergamon Press, 1991. Vol. 23. P. 301-610.
3. Frei K., Bernstein H.J. //J. Chem. Phys. 1963. Vol. 38. N 5. P. 1216-1226.
4. Schulman J.M., Newton M.D. //J. Am. Chem. Soc. 1974. Vol. 96. N 20. P. 6295-6297.
5. Ефимов В.Н., Переляев Ю.Н., Кривдин Л.Б. //ЖОрХ. 1993. Т. 29. Вып. 9. P. 1776-1789.
6. Pomerantz M., Fink R., Gray G.A. //J. Am. Chem. Soc. 1976. Vol. 98. N 1. P. 291-291.
7. Pomerantz M., Fink R. //J.C.S. Chem. Commun. N 11. P. 430-431.
8. Politzer P., Kirschenheuter G.P., Alster J. //J. Am. Chem. Soc. 1987. Vol. 109. N 4. P. 1033-1037.
9. Maksic Z., Klasinc L., Randic M. //Theor. Chim. Acta. 1966. Vol. 4. N 1. P. 273-286.
10. Shevlin P.B., Mckee M.L. //J. Am. Chem. Soc. 1987. Vol. 110. N 6. P. 1666-1671.
11. Collins S., Dutler R., Rauk A. //J. Am. Chem. Soc. 1986. Vol. 109. N 9. P. 2564-2569.
12. Della E.W., Pigou P.E., Taylor D.K., Krivdin L.B., Contreras R.H. //Aust. J. Chem. 1993. Vol. 46. P. 63-72.
13. Bax A., Freeman R., Kempell S.P. //J. Am. Chem. Soc. 1980. Vol. 102. N 14. P. 4849-4851.
14. Blizzard A.C., Santry D.P. //J. Chem. Phys. 1971. Vol. 55. N 2. P. 950-963;
15. Blizzard A.C., Santry D.P. //J. Chem. Phys. 1973. Vol. 58. N 10. P. 4714.
16. Dewar M.J.S., Thiel W. //J. Am. Chem. Soc. 1977. Vol. 99. N 15. P. 4899-4906.
17. Dewar M.J.S., Thiel W. //J. Am. Chem. Soc. **1977**. Vol. 99. N 15. P. 4907-4917.
18. Dewar M.J.S., McKee M.L., Rzepa K.S. //J. Am. Chem. Soc. **1978**. Vol. 100. N 11. P. 3607.