

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

**КОНСТАНТЫ СПИН-СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ЯДРАМИ  
УГЛЕРОДА В СТЕРИЧЕСКИ НАПРЯЖЕННЫХ СИСТЕМАХ НА ПРИМЕРЕ  
БИЦИКЛОПЕНТАНОВ И БИЦИКЛОГЕКСАНОВ**

Chirkina E.A., Krivdin L.B.

**CONSTANTS OF SPIN-SPIN INTERACTION BETWEEN CARBON NUCLEI IN  
STERICALLY STRESSED SYSTEMS ON THE EXAMPLE OF  
BICYCLOPENTANES AND BICYCLOHEXANES**

**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 16 производных бицикло[2.1.0]пентана и 11 производных бицикло[2.2.0]гексана. По результатам проведенных расчетов, мостиковая связь в изученном ряду соединений характеризуется необычно низким s-характером гибридных орбиталей, составляющим 4.8-8.8 % в производных бицикло[2.1.0]пентана и 11.3-12.9 % в производных бицикло[2.2.0]гексана, что соответствует орбитальной гибридизации от  $sp^{10.30}$  до  $sp^{19.92}$  в бицикло[2.1.0]пентанах и от  $sp^{6.76}$  до  $sp^{7.89}$  в бицикло[2.2.0]гексанах. Константы спин-спинового взаимодействия между мостиковыми и немостиковыми, либо между двумя немостиковыми атомами углерода в изученном ряду соединений коррелируют с соответствующими константами спин-спинового взаимодействия  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  в изоструктурных циклопропанах и циклобутанах, что свидетельствует о близких гибридизационных эффектах в этих системах.

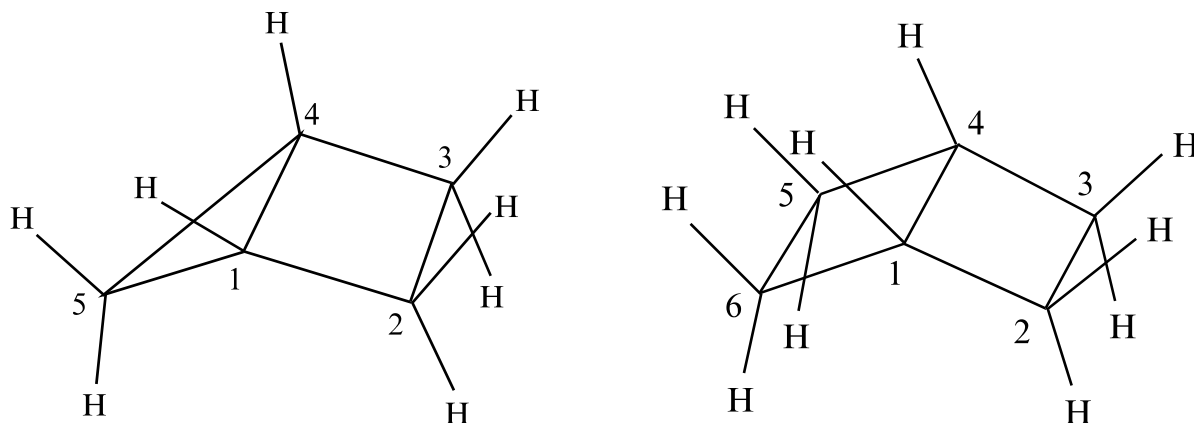
**Ключевые слова:** константы спин-спинового взаимодействия, гибридизация, бициклопентан, бициклогексан, самосогласованная теория конечных возмущений.

**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 16 bicyclo [2.1.0] pentane derivatives and 11 bicyclo [2.2.0] hexane derivatives. According to the results of the calculations, the bridging bond in the studied series of compounds is characterized by an unusually low s-character of hybrid orbitals, amounting to 4.8-8.8% in bicyclo [2.1.0] pentane derivatives and 11.3-12.9% in bicyclo [2.2.0] hexane derivatives, which corresponds to orbital hybridization from  $sp^{10.30}$  to  $sp^{19.92}$  in bicyclo [2.1.0] pentanes and from  $sp^{6.76}$  to  $sp^{7.89}$  in bicyclo [2.2.0] hexanes. The constants of spin-spin interaction between bridging and non-bridging, or between two non-bridging carbon atoms in the studied series of compounds correlate with the corresponding constants of spin-spin interaction  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  in isostructural cyclopropanes and cyclobutanes, which indicates similar hybridization effects in these systems.

**Keywords:** spin-spin coupling constants, hybridization, bicyclopentane, bicyclohexane, self-consistent theory of finite perturbations.

В продолжение наших исследований по изучению гибридизационных эффектов в стерически напряженных карбоциклах [1–3] в настоящей работе проведен расчет констант спин-спинового взаимодействия (КССВ)  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  в

производных бицикло[2.1.0]пентана и бицикло[2.2.0]гексана, для которых, подобно бицикло[1.1.0]бутану [3], следует ожидать существенных отклонений от классических представлений о гибридизации атомных орбиталей и которые, с точки зрения электронного строения, мало изучены [4].



Наибольший интерес представляет связь между мостиковыми атомами углерода, в наибольшей степени подверженная влиянию гибридизационных эффектов и стерического напряжения.

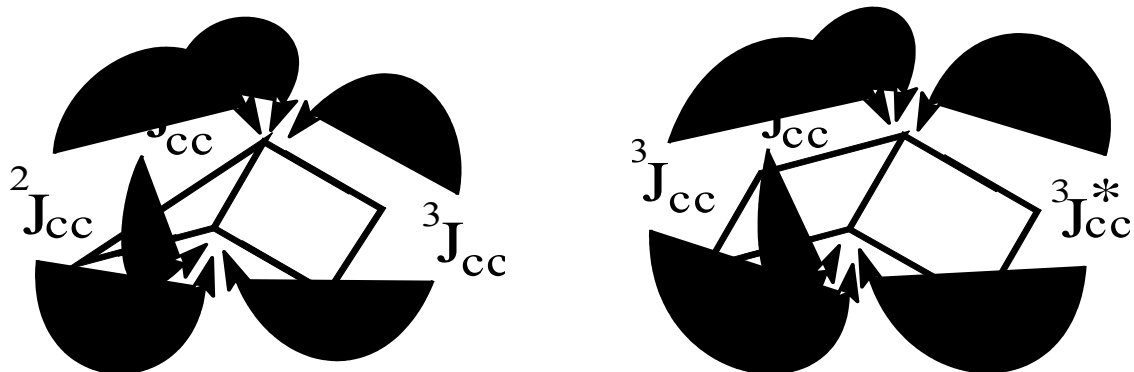
Расчет полных значений  $K_{CC}$   $^{13}C$ - $^{13}C$   $J_{CC}(TO)$  проведен в рамках самосогласованной теории конечных возмущений SCPT INDO с учетом Ферми-контактного  $J_{CC}(FC)$ , орбитального  $J_{CC}(OB)$  и спин-дипольного  $J_{CC}(SD)$  вкладов с полной оптимизацией геометрических параметров методом MNDO:

$$J_{CC}(TO) = J_{CC}(FC) + J_{CC}(OB) + J_{CC}(SD) \quad (1)$$

Из данных оптимизированных геометрических параметров производных бицикло[2.1.0]пентана (I–XVI) и бицикло[2.2.0]гексана видно, что длина мостиковой связи изменяется в диапазонах 1.55-1.58 Å в производных бицикло[2.1.0]пентана и 1.57-1.61 Å в производных бицикло[2.2.0]гексана, на 0.02-0.03 Å превышая длину связи в соответствующих производных циклопропана и циклобутана [2]. Наиболее заметные удлинения мостиковой связи происходят в ненасыщенных производных бицикло[2.1.0]пентана и бицикло[2.2.0]гексана, что связа-но с усилением стерического напряжения и, как следствие, общим стремлением молекулярной системы к разгибанию валентных углов и, соответственно, к перегибридации орбиталей мостиковой связи в сторону уменьшения s-характера. Длины немостиковых углерод-углеродных связей в изученном ряду соединений близки таковым в родственных производных циклопропана и циклобутана.

$K_{CC}$   $^{13}C$ - $^{13}C$  мостиковых связей. Спин-спиновое взаимодействие между мостиковыми атомами углерода в изученном ряду соединений передается по трем независимым маршрутам: прямому, геминальному и вицинальному в про-

изводных бицикло[2.1.0]пентана и прямому, и двум вицинальным в производных бицикло[2.2.0]гексана:



Вычитая из полного значения КССВ  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  соответствующие инкременты  $^2J_{\text{CC}}$  и  $^3J_{\text{CC}}$ , можно получить составляющую спин-спинового взаимодействия  $^1J_{\text{CC}}$ , передающуюся непосредственно через электронную пару мостиковой связи и отражающую, таким образом, орбитальную гибридизацию мостиковых атомов углерода.

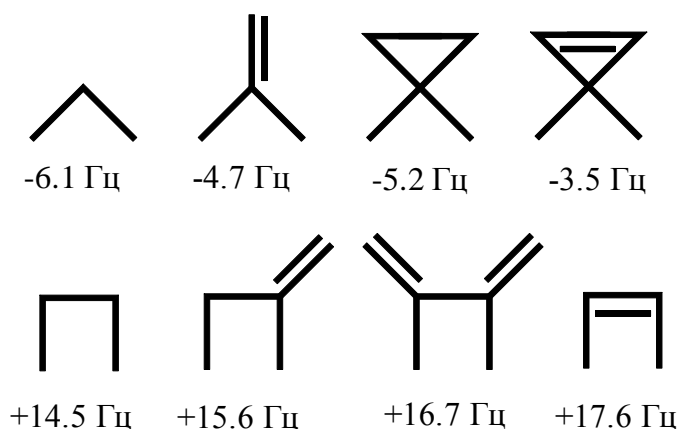
Производные бицикло[2.1.0]пентана:

$$^1J_{1,4}(\text{ТО}) = J_{1,4}(\text{ТО}) - (^2J_{\text{CC}} + ^3J_{\text{CC}}) \quad (2)$$

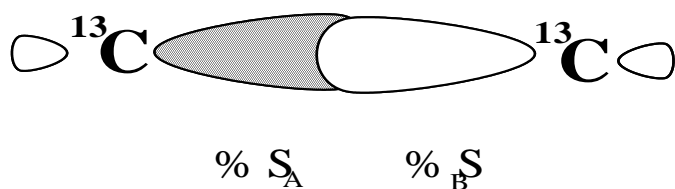
Производные бицикло[2.2.0]гексана:

$$^1J_{1,4}(\text{ТО}) = J_{1,4}(\text{ТО}) - (^3J_{\text{CC}} + ^3J_{\text{CC}}^*) \quad (3)$$

Геминальные ( $^2J_{\text{CC}}$ ) и вицинальные ( $^3J_{\text{CC}}$ ) инкременты спин-спинового взаимодействия  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  для различных типов замещения были определены нами ранее [2] в модельных производных циклопропана и циклобутана:



Используя соотношения типа “константа-гибридизация” (4) [2], легко рассчитать  $s$ -характер гибридных орбиталей и по уравнению (5) определить орбитальную гибридизацию мостиковой связи.

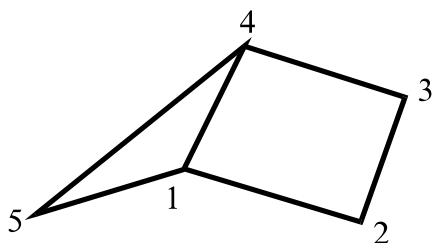


$${}^1J_{CC}(TO) = 0.06838 (\% S_A (\% S_B) - 9.96) \quad (4)$$

$$sp^n : \% S = 100 / (n+1); n = (100 - \% S) / (\% S) \quad (5)$$

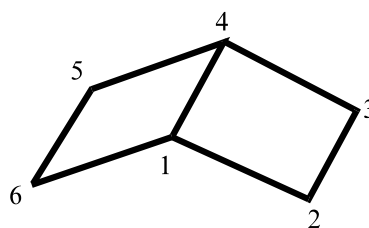
Как следует из полученных данных, все изученные соединения (I-XXVII) обладают аномально низким s-характером мостиковой связи, однако производные бицикло[2.1.0]пентана характеризуются более низким s-характером мостиковых орбиталей (%S 4.8-8.8), чем производные бицикло[2.2.0]гексана (%S 11.3-12.9), что связано с более сильным стерическим напряжением в первом случае. Обескураживающее, на первый взгляд, различие констант между мостиковыми атомами углерода  $J_{1,4}(TO)$  в незамещенном бицикло[2.1.0]пентане (+3.2 Гц) и незамещенном бицикло[2.2.0]гексане (+30.4 Гц) связано не столько с различием s-характеров гибридных орбиталей, образующих мостиковую связь (хотя и этот фактор вносит ощутимый вклад), сколько с различием путей передачи спин-спиново-го взаимодействия.

Действительно, в бицикло[2.2.0]гексане (XVII) КССВ  ${}^{13}C$ - ${}^{13}C$  между мостиковыми атомами углерода передается по одному прямому и двум вицинальным путям, каждый из которых составляет +14.5 Гц, а при переходе к бицикло[2.1.0]пентану (I) один из вицинальных путей (+14.5 Гц) заменяется на геминальный (-6.1 Гц), что должно привести к уменьшению полного значения константы более, чем на 20 Гц, что и наблюдается в действительности. "Истинно прямые константы" между мостиковыми атомами углерода составляют, таким образом, -5.2 Гц в бицикло[2.1.0]пентане и +1.4 Гц в бицикло[2.2.0]гексане, что отвечает орбитальным гибридизациям, соответственно,  $sp^{10.99}$  и  $sp^{6.76}$ :



$$J_{1,4}(TO) + 3.2 \text{ Гц} ({}^1J_{1,4} - 5.2 \text{ Гц})$$

$$sp^{10.99} - sp^{10.99} (\%S 8.3)$$



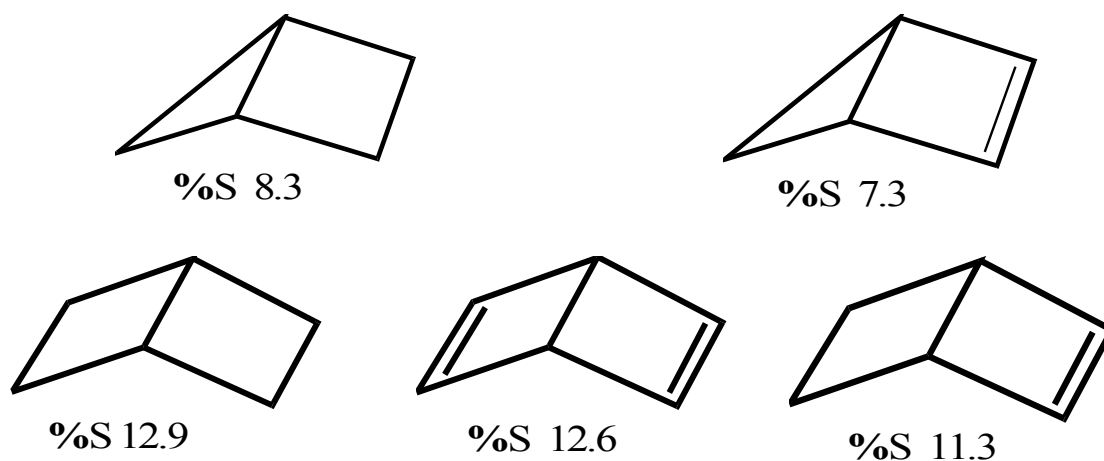
$$J_{1,4}(TO) + 30.4 \text{ Гц} ({}^1J_{1,4} - 1.4 \text{ Гц})$$

$$sp^{6.76} - sp^{6.76} (\%S 12.9)$$

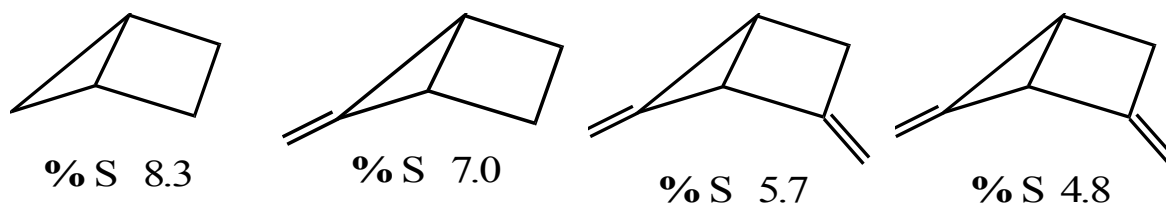
Фронтальные срезы распределения электронной плотности молекулярных орбиталей, описывающих связывание мостиковых углеродов бицикло[2.1.0]пентана и бицикло[2.2.0]гексана также наглядно демонстрируют более высокую долю участия  $2p_z$ -орбиталей в образовании мостиковой связи в бицикло[2.1.0]пентане, то есть более низкий  $s$ -порядок связи между мостиковыми атомами углерода в этом соединении. Данная закономерность прослеживается и для всего ряда производных бицикло[2.1.0]пентана (I-XVI) по сравнению с производными бицикло[2.2.0]гексана (XVII-XXVII).

Интересно проследить, как влияет характер замещения основных структурных фрагментов в производных бицикло[2.1.0]пентана и бицикло[2.2.0]гексана на  $s$ -порядок мостиковой связи. Как показывают полученные данные, наиболее важным фактором, влияющим на  $s$ -характер мостиковых гибридных орбиталей, является степень ненасыщенности молекул.

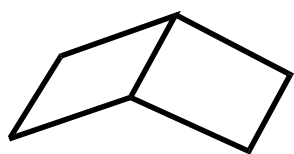
Так, введение двойных связей в основные структурные фрагменты бицикло[2.1.0]пентана и бицикло[2.2.0]гексана приводит к заметному уменьшению  $s$ -характера мостиковых гибридных орбиталей:



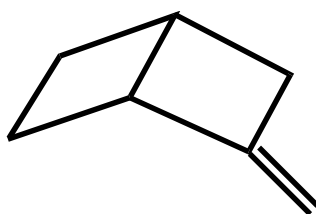
С другой стороны, последовательное введение метиленовых групп в качестве боковых заместителей бицикло[2.1.0]пентана также приводит к резкому понижению  $s$ -порядка мостиковой связи; общий эффект трех метиленовых групп заключается в понижении  $s$ -характера мостиковых гибридных орбиталей на 3.5 %.



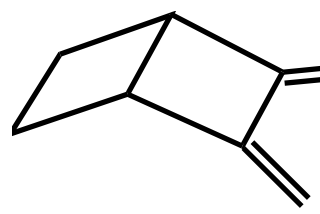
Аналогичная закономерность проявляется и в производных бицикло[2.2.0]гексана, однако она выражена существенно слабее. Так, последовательное введение четырех метиленовых заместителей в основной структурный фрагмент бицикло[2.2.0]гексана приводит к понижению s-характера мостиковых гибридных орбиталей на 0.6 %.



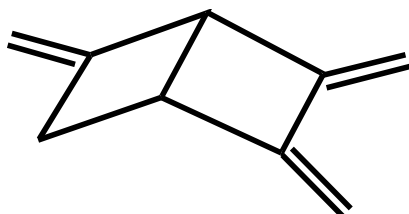
%S 12.9



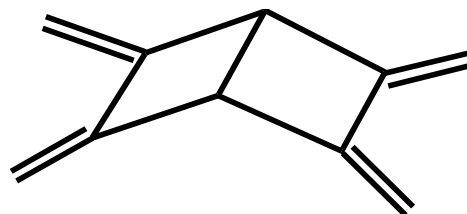
%S 12.7



%S 12.6

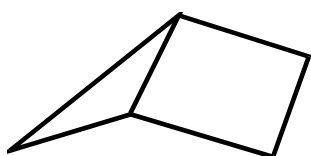


%S 12.4

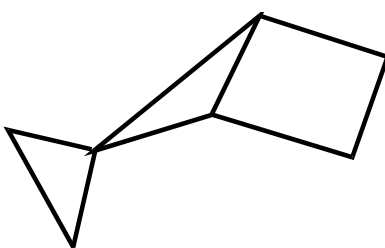


%S 12.3

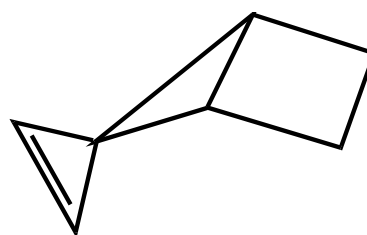
Наличие как насыщенного, так и ненасыщенного *спиро*-фрагмента в циклопропановой части бицикло[2.1.0]пентана, как ни странно, практически не влияет на орбитальную гибридизацию мостиковой связи:



%S 8.3

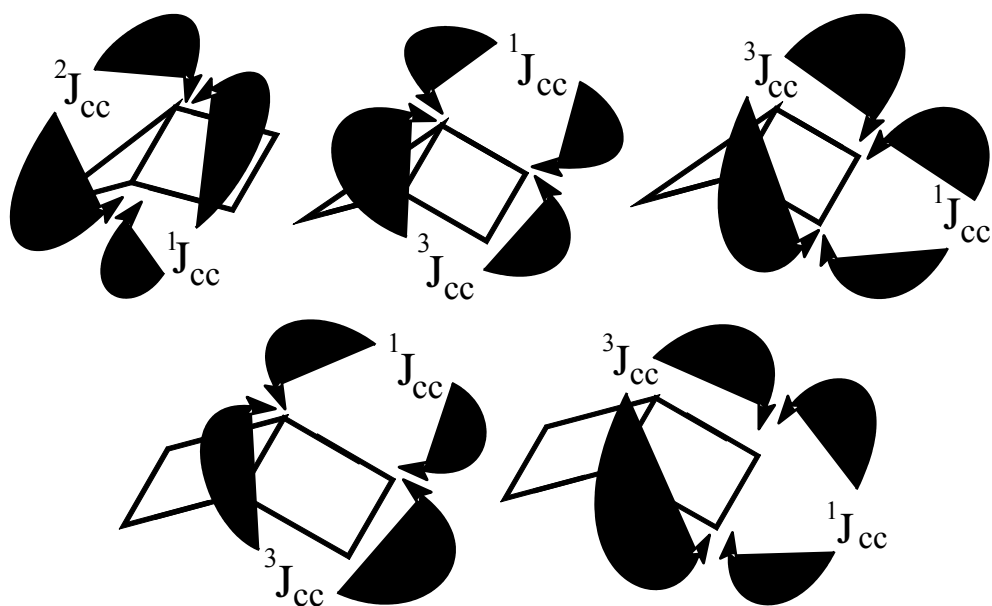


%S 8.3



%S 8.2

*KCCB*  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  немостиковых связей. Все *KCCB* между мостиковым и немостиковым, либо между двумя немостиковыми атомами углерода в изученном ряду соединений (I–XXVII) разбиваются, в соответствии с путями передачи спин-спинового взаимодействия, на две группы: константы “циклопропанового типа” ( $^{1+2}J_{\text{CC}}$ ), в которых спин-спиновое взаимодействие передается по прямому и геминальному маршрутам, и, с другой стороны, константы “циклобутанового типа” ( $^{1+3}J_{\text{CC}}$ ), в которых спин-спиновое взаимодействие передается по прямому и вицинальному путям:



Константы “циклопропанового типа”:  ${}^{1+2}J_{CC} = {}^1J_{CC} + {}^2J_{CC}$   
 Константы “циклобутанового типа”:  ${}^{1+3}J_{CC} = {}^1J_{CC} + {}^3J_{CC}$

Константы циклопропанового и цикло-бутанового типов в бицикло[2.1.0]пентанах и бицикло[2.2.0]гексанах хорошо коррелируют с соответствующими константами в изоструктурных циклопропанах и циклобутанах, изученных нами ранее [2]. Это свидетельствует в целом о близких гибридных характеристиках орбиталей немостиковых связей бицикло[2.1.0]пентанов и би-цикло[2.2.0]гексанов по сравнению с изоструктурными производными циклопропана и циклобутана.

Расчет КССВ  ${}^{13}\text{C}$ - ${}^{13}\text{C}$  проводили в рамках метода самосогласованной теории конечных возмущений SCPT [5], в приближении INDO [6] с учетом Ферми-контактного, орбитального и спин-дипольного механизмов спин-спинового взаимодействия по программе SCPTINDO при использовании следующих параметров для атома углерода:  $S^2_{C(O)} = 3.6762$ ,  $\langle r^{-3} \rangle = 2.8256$ .

Геометрические параметры изученных соединений оптимизировали методом MNDO [7] в рамках алгоритма градиентной оптимизации Дэвидона-Флетчера-Пауэла со стандартной параметризацией при использовании программы MOPAC.

Графическое кодирование молекул в виде Z-матриц, предварительную оптимизацию геометрических параметров методами молекулярной механики и подготовку исходных файлов в формате MOPAC для оптимизации геометрии методом MNDO проводили при использовании программы PCMODEL, а перекодировку выходных файлов MOPAC 6.0 во входные файлы SCPTINDO для расчета КССВ  ${}^{13}\text{C}$ - ${}^{13}\text{C}$  осуществляли при использовании оригинального конвертора файлов m2s в среде LINUX.

Расчет и построение карт распределения электронной плотности молекулярных орбиталей проводили в рамках метода INDO [6] по программе HYPERCHEM.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кривдин Л.Б., Трофимов А.Б., Зинченко С.В., Глухих Н.Г., Пестунович С.В., Домнин И.Н., Ахачинская Т.В., Донская Н.А. //ЖОрХ. 1991. Т. 27. N 7. С. 1369-1382.
2. Ефимов В.Н., Переляев Ю.Н., Кривдин Л.Б. //ЖОрХ. 1993. Т. 29. N 9. С. 1776-1789.
3. Чиркина Е.А., Сергеева О.Р., Кривдин Л.Б. //ЖОрХ. 1996. Т. 32. N 5. С. 1578-1590.
4. Wiberg K.B., Bader R.F.W., Lau C.D.H. //J. Am. Chem. Soc. 1987. Vol. 109. N 4. P. 985-1001.
5. Blizzard A.C., Santry D.P. //J. Chem. Phys. 1971. Vol. 55. N 2. P. 950-963; Blizzard A.C., Santry D.P. //J. Chem. Phys. 1973. Vol. 58. N 10. P. 4714.
6. Pople J.A., Beveridge D.L. Approximate self-consistent molecular orbital theory. V. Intermediate neglect of differential overlap. N.Y.: McGraw-Hill Book, 1970. - 221 p; Pople J.A., Beveridge D.L., Dobosh P.A. //J. Chem. Phys. 1967. Vol. 47. N 6. P. 2026-2033.
7. Dewar M.J.S., Thiel W. //J. Am. Chem. Soc. 1977. Vol. 99. N 15. P. 4899-4906; Dewar M.J.S., Thiel W. //J. Am. Chem. Soc. 1977. Vol. 99. N 15. P. 4907-4917.