

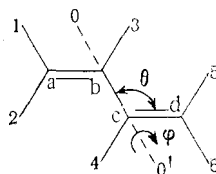
В. М. МАМАЕВ, Х. А. ОРАЗБЕРДИЕВ, Н. М. СЕРГЕЕВ

**АНАЛИЗ КОНФОРМАЦИОННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ КОНСТАНТ СПИН-СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРОТОНОВ В БУТАДИЕНЕ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 18 X 1974)

Константы спин-спинового взаимодействия (к.с.с.в.) между ядрами  $^1\text{H}-^1\text{H}$  в диеновых системах изучались многими исследователями, поскольку такие системы являются фрагментами молекул, представляющих интерес для химических исследований <sup>(1)</sup>. В многочисленных экспериментальных работах <sup>(2-4)</sup> определены значения к.с.с.в. бутадиена и его производных и представлены доводы в пользу  $\pi$ - или  $\sigma$ -механизма передачи спин-спинового взаимодействия. Несмотря на то, что метод конечных возмущений с волновыми функциями в приближении ч.п.д.п. эффективен

Рис. 1. Обозначения для молекулы бутадиена.  $\theta$  — плоский угол  $\text{C}_b\text{C}_c\text{C}_d$ .  $\varphi$  — двугранный угол между плоскостями  $\text{C}_a\text{C}_b\text{C}_c$  и  $\text{C}_b\text{C}_c\text{C}_d$ .  $\varphi=0$  соответствует транс-,  $\varphi=180^\circ$  — цис-форме. Угол  $\text{C}_b\text{C}_c\text{H}_4$  всегда равен углу  $\text{H}_4\text{C}_c\text{C}_d$



для изучения механизма спин-спинового взаимодействия <sup>(5, 6)</sup>, имеется незначительное количество теоретических работ, посвященных диеновым системам <sup>(7, 8)</sup>. В этих работах оцениваются  $\pi$ - и  $\sigma$ -вклады в к.с.с.в., но численный анализ конформационных зависимостей отсутствует.

В настоящей работе вычисляется контактный вклад в  $^5J_{ct}^5J_{cc}^4J_c$ . Расчет выполнен в рамках метода конечных возмущений с волновыми функциями, вычисленными в ч.п.д.п. приближении <sup>(9)</sup>. Геометрия бутадиена взята из <sup>(10)</sup>. Мы получили вышеуказанным методом кривые зависимостей  $J(\theta, \varphi)$  для к.с.с.в.  $^5J_{ct}=J_{15}$ ,  $^5J_{cc}=J_{25}$ ,  $^4J_c=J_{35}$ . Угол  $\varphi=0-180^\circ$  с шагом  $15^\circ$ ,  $\theta=102,4-162,4^\circ$  с шагом  $10^\circ$ . Обозначения приведены на рис. 1.

К.с.с.в.  $^5J_{ct}$ . На рис. 2  $I$  представлены графики зависимостей  $^5J_{ct}(\theta, \varphi)$ . Согласно <sup>(7, 8)</sup>  $^5J_{ct}$  в бутадиене обеспечивается  $\pi$ -механизмом, так что зависимость  $^5J_{ct}$  от угла  $\varphi$  должна иметь вид:  $^5J_{ct} \sim \cos^2 \varphi$  (см. <sup>(11)</sup>). Анализ кривых на рис. 2 методом наименьших квадратов показал, что для  $\varphi < 90^\circ$   $J(\theta, \varphi)$  аппроксимируется соотношением

$$J(\theta, \varphi) = A(\theta) + B(\theta) \cos^2 \varphi \quad (1)$$

(см. табл. 1). В то же время при  $\varphi > 90^\circ$  наблюдаются отклонения от зависимости (1). Мы предположили, что эти отклонения обусловливаются, главным образом, взаимодействием через пространство протонов  $\text{H}_2-\text{H}_5$ , так что

$$J(\theta, \varphi) = A(\theta) + B(\theta) \cos^2 \varphi + \Delta J(\theta, \varphi). \quad (2)$$

В (2)  $\Delta J(\theta, \varphi)$  —  $\sigma$ -вклад в  $J_{ct}$  через пространство. Мы представили  $\Delta J_{ct}$  в функции  $R_{25}$  — расстояния между  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_5$ , используя рассчитанные значения  $J(\theta, \varphi)$ .

Для конформации бутадиена, близкой к цис-форме, ( $160^\circ < \varphi < 180^\circ$ )  $\Delta J(R_{25})$  аппроксимируется формулой:

$$\Delta J(R_{25}) = A / [\exp(\alpha R_{25}^2) - 1]. \quad (3)$$

Если  $A = -1,03$  гц и  $\alpha = 0,407 \text{ \AA}^{-2}$ , то среднее квадратическое отклонение аппроксимирующих точек от рассчитанных равно  $0,05$  гц в диапазоне  $R_{25} = 1,1 - 2,3 \text{ \AA}$ .  $\sigma$ -вклад  $\Delta J_{ct}$  быстро меняется с расстоянием: при уменьшении  $R_{25}$  с  $2$  до  $1 \text{ \AA}$  он увеличивается в  $8$  раз.

Таблица 1

Результаты анализа кривых  $J(\theta, \varphi)$  для  $\varphi = 0 - 75^\circ$   
 $J(\theta, \varphi) = A(\theta) + B(\theta) \cos^2 \varphi$ . Коэффициент корреляции  $K \geq 0,997$

$\theta^\circ$	${}^5J_{cc}$		${}^5J_{ct}$		${}^4J_c$	
	A	B	A	B	A	B
102,4	0,18	0,52	0,19	1,05	-2,94	+1,15
112,4	0,41	0,29	0,41	0,62	-2,82	+1,31
122,4	0,44	0,23	0,41	0,44	-2,64	+1,38
132,4	0,41	0,24	0,34	0,39	-2,54	+1,44
142,4	0,37	0,25	0,25	0,39	-2,48	+1,42
152,4	0,33	0,28	0,16	0,38	-2,43	+1,34
162,4	0,27	0,35	0,06	0,55	-2,38	+1,25

На рис. 2 I представлены результаты расчетов, оценивающих роль  $H_2 - H_5$ -взаимодействия. В рамках ч.л.д.п. метода Н-Н матричный элемент фокиана имеет вид:

$$F = \beta_{\mu\nu} - 1/2 P_{\mu\nu} \gamma_{\mu\nu}, \quad (4)$$

где

$$\beta_{\mu\nu} = S_{\mu\nu} (\beta^A + \beta^B) / 2,$$

$P_{\mu\nu} = 2 \sum_j^{\text{зап}} C_{\mu j} \cdot C_{\nu j}$  — матрица плотности,  $\gamma_{\mu\nu}$  — кулоновский интеграл,  $S_{\mu\nu}$  —

интеграл перекрытия — параметр, зависящий от типа атома.

Кривая Ia на рис. 2 I соответствует случаю  $\gamma_{25} = 0$ , а кривая Ie — случаю  $F_{25} = 0$ . Можно видеть, что для  $\varphi < 90^\circ$  пренебрежение элементами  $\gamma_{25}$ .

Таблица 2

Расчетные угловые зависимости  ${}^5J_{cc}$ ,  ${}^5J_{ct}$ ,  ${}^4J_c$  в бутадиене

J, гц	$\theta$ , град.	$\varphi$ , град.						
		90	105	120	135	150	165	180
${}^5J_{cc}$	102,4	0,20	0,21	0,16	-0,27	-1,39	-2,37	-2,35
${}^5J_{ct}$	102,4	0,13	0,06	0,09	0,22	0,34	0,17	-0,07
${}^4J_c$	102,4	-2,70	-2,24	-1,49	-0,61	0,17	0,57	0,61
${}^5J_{cc}$	122,4	0,45	0,46	0,48	0,49	0,48	0,50	0,54
${}^5J_{ct}$	122,4	0,40	0,39	0,41	0,45	0,51	0,55	0,56
${}^4J_c$	122,4	-2,60	-2,44	-2,12	-1,73	-1,36	-1,09	-1,00
${}^5J_{cc}$	162,4	0,27	0,29	0,35	0,43	0,52	0,59	0,62
${}^5J_{ct}$	162,4	0,08	0,12	0,20	0,33	0,46	0,56	0,60
${}^4J_c$	162,4	-2,36	-2,25	-2,00	-1,67	-1,32	-1,05	-0,94

или  $F_{25}$  не дает эффекта. В то же время для  $\varphi > 90^\circ$  исключение прямого  $H_2 - H_5$ -взаимодействия приближает кривую  ${}^5J_{ct}(\theta, \varphi)$  к симметричному виду. Сравнение Ia и Ie приводит к выводу, что главную роль во вкладе через пространство в  ${}^5J_{ct}$  играет часть  $H_2 - H_5$ -взаимодействия, определяемая интегралом перекрытия  $S_{25}$ .

К.с.с.в.  ${}^5J_{cc}$ . В случае  $\varphi < 90^\circ$   ${}^5J_{cc}(\theta, \varphi)$  имеет вид (1). Для формы бутадиена, близкой к цис-форме, ( $178^\circ < \varphi < 182^\circ$ ) нужно добавить  $\Delta J_{cc}$  вида (3), но с  $A = -19,761$  гц и  $\alpha = 1,441 \text{ \AA}^{-2}$ . Среднее квадратическое отклонение равно  $0,04$  гц в диапазоне  $R_{25} = 1,1 - 1,9 \text{ \AA}$ . В отличие от  $\Delta J_{ct}$ , A и  $\alpha$  су-

шественно зависят от  $\varphi$ : если  $163^\circ < \varphi < 167^\circ$ , то  $A = -25$  гц,  $\alpha = 1,337 \text{ \AA}^{-2}$ . В <sup>(8)</sup> при обсуждении <sup>5</sup> $J_{cc}$  бутадиена в цис-форме делается вывод о переоценке, в методе конечных возмущений, вклада через пространство. Этот недостаток в <sup>(8)</sup> относят к общей проблеме, связанной с методом расчета.

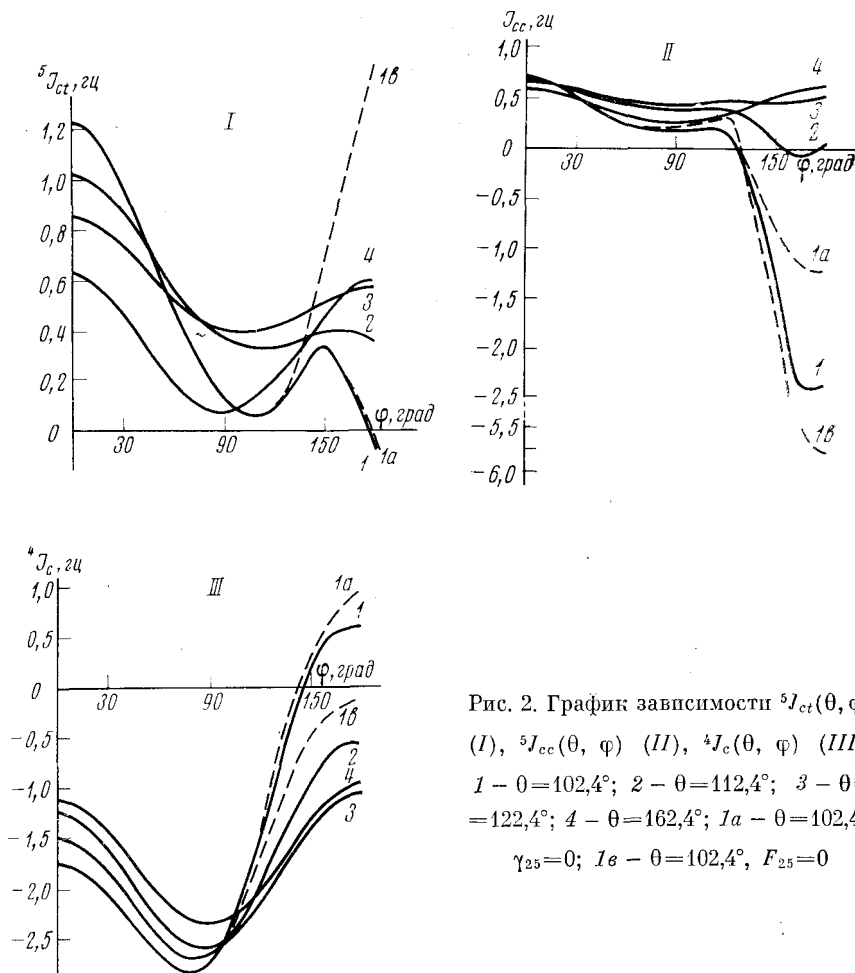


Рис. 2. График зависимости <sup>5</sup> $J_{ct}(\theta, \varphi)$  (I),  $J_{cc}(\theta, \varphi)$  (II), <sup>4</sup> $J_c(\theta, \varphi)$  (III).  
 1 -  $\theta = 102,4^\circ$ ; 2 -  $\theta = 112,4^\circ$ ; 3 -  $\theta = 122,4^\circ$ ; 4 -  $\theta = 162,4^\circ$ ; 1a -  $\theta = 102,4^\circ$ ,  
 $\gamma_{25} = 0$ ; 1a -  $\theta = 102,4^\circ$ ,  $F_{25} = 0$

Альтернативное объяснение может быть дано на основе выражения для  $\Delta J_{cc}$ . При указанных  $A$  и  $\alpha$  изменение  $R_{25}$  с 2 до  $1 \text{ \AA}$  приводит к увеличению  $\Delta J_{cc}$  почти в 75 раз. Расчет с исключением  $\gamma_{25}$  не изменил вида кривой <sup>5</sup> $J_{cc}(\theta, \varphi)$  при  $\varphi < 90^\circ$ . В случае  $\varphi > 90^\circ$  произошло некоторое приближение к симметричной форме (см. рис. 2, кривые I, 1a). Интересным является то, что при  $F_{25} = 0$  эффект противоположный (см. рис. 2 II). Это означает, что часть  $\text{H}_2 - \text{H}_5$ -взаимодействия, определяемая элементом матрицы плотности  $P_{2,5}$  и другая часть этого взаимодействия, определяемая интегралом перекрытия  $S_{25}$ , дают вклады в  $\Delta J_{cc}$  противоположных знаков. Кроме того, мы должны постулировать существование иных взаимодействий, монотонно зависящих от  $R_{25}$ .

К.с.с.в. <sup>4</sup> $J_c$ . Результаты представлены на рис. 2 III и в табл. 1, 2. В случае  $\varphi < 90^\circ$  справедлива зависимость (1). Если бутадиен находится в цис-форме, то необходимо добавить  $\Delta J_c(R_{25})$  вида (3), с  $A = +5,85$  гц и  $\alpha = 0,9025 \text{ \AA}$ ; тогда среднее квадратическое отклонение составляет 0,12 гц в диапазоне 1,1–1,9  $\text{ \AA}$ .

В <sup>(8)</sup> различие между <sup>4</sup> $J_c$  в цис- и транс-конфигурациях объясняется прямым  $\text{H}_3 - \text{H}_5$ -взаимодействием. Наши расчеты с исключением  $F_{25}$  и  $\gamma_{25}$

указывают на существенное  $H_2-H_5$ -взаимодействие. Как и в случае  ${}^5J_{cc}$ , эффект исключения  $\gamma_{25}$  и  $F_{25}$  противоположный, но приближение к симметричной форме кривой происходит, когда  $F_{25}=0$  (см. рис. 2 III).

В заключение выражаем благодарность В. Н. Солгану за помощь в программировании.

Поступило  
25 IX 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> U. S. Chwieller, G. Englert et al., Pure and Appl. Chem., v. 20, 356 (1969).  
<sup>2</sup> P. Albrigtsen, A. V. Cunliffe, R. K. Harris, J. Magn. Resonance, v. 2, 150 (1970).  
<sup>3</sup> A. A. Bothner-By, R. K. Harris, J. Am. Chem. Soc., v. 87, 3445 (1965). <sup>4</sup> A. A. Bothner-By, R. K. Harris, J. Am. Chem. Soc., v. 87, 3451 (1965). <sup>5</sup> J. A. Pople, J. W. McIver jr., N. S. Ostlund, J. Chem. Phys., v. 59, 2960 (1968). <sup>6</sup> J. A. Pople, J. W. McIver jr., N. S. Ostlund, J. Chem. Phys., v. 49, 2965 (1968). <sup>7</sup> M. Bacon, G. E. Maciel, Mol. Phys., v. 21, 257 (1971). <sup>8</sup> I. R. Peat, W. F. Reynolds, Canad. J. Chem., v. 51, 2968 (1973). <sup>9</sup> J. A. Pople, D. L. Beveridge, P. A. Dobosh, J. Chem. Phys., v. 47, 2026 (1967). <sup>10</sup> Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions, № 18, London, 1965. <sup>11</sup> R. Wasylshen, T. Schaefer, Canad. J. Chem., v. 50, 1852 (1972).