

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.193/194

МИКРОВОЛНОВЫЙ СПЕКТР И ТФП РАСЧЕТЫ 4,4-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА

© 2011 А.Х. Мамлеев*, Р.В. Галеев, М.Г. Файзуллин

Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН

Статья поступила 26 мая 2010 г.

В микроволновом спектре образца 4,4-диметил-1,3-диоксана в диапазоне частот 12—37 ГГц идентифицированы вращательные переходы *a*-, *b*- и *c*-типов с $J \leq 54$ в основном колебательном состоянии молекулы. Определены вращательные постоянные, кватертичные константы центробежного возмущения и дипольный момент молекулы. Установлено, что обнаруженные переходы принадлежат конформеру *кресло*. Методом V3PW91/aug-cc-pVDZ рассчитана геометрия 1,3-диоксана, 4-метил-1,3-диоксана и 4,4-диметил-1,3-диоксана. Расчеты показали, что алкильное замещение приводит к заметному изменению геометрии остова 1,3-диоксана.

Ключевые слова: 4,4-диметил-1,3-диоксан, микроволновый спектр, структура, квантовая химия.

Шестичленные циклические органические соединения являются классическими объектами конформационного анализа. Как представители данного класса соединений, 1,3-диоксациклоалканы имеют ряд интересных особенностей строения, обладают целым комплексом практически полезных свойств, используются в качестве реагентов тонкого органического синтеза [1—4]. Ранее [5—10] методом микроволновой спектроскопии и компьютерного моделирования нами были исследованы незамещенный и ряд метилзамещенных 1,3-диоксанов. Экспериментально было установлено, что предпочтительным является конформер *кресло* (*K*) либо *экваториальное кресло* (*K_e*) и что алкильное замещение влияет на геометрию остова молекулы. В настоящей работе в рамках программы систематического изучения замещенных 1,3-диоксана проведено исследование 4,4-диметил-1,3-диоксана (**I**) вышеуказанными методами. Исследование данной молекулы методом микроволновой спектроскопии выполнено впервые.

Микроволновый спектр. Исследование проведено на микроволновом спектрометре в диапазоне частот 12—37 ГГц при температуре поглощающей ячейки ≈ -50 °С и давлении паров вещества $\approx 0,1$ —1 Па. Погрешность измерения частот $\approx 0,05$ МГц.

Модельный расчет вращательного спектра выполнен с использованием пакета программ PROSPE [11] по спектроскопическим параметрам молекулы, вычисленным в рамках программы Gamess [12] с помощью гибридного обменно-корреляционного функционала плотности V3PW91 с базисным набором Даннинга aug-cc-pVDZ. Данное сочетание метод/базис хорошо предсказывает вращательные параметры для всех ранее изученных нами алкилзамещенных 1,3-диоксанов [5—10]. Первоначальную идентификацию вращательных переходов в насыщенном спектре **I** проводили методом радиочастотного микроволнового двойного резонанса (РЧМВДР) [13]. Техника двойного резонанса применена для идентификации и измерения частот K_a дублета 5(3) ← 4(3) (переходы *a*-типа), накачиваемых радиочастотой 6,8 МГц, и пары K_a дублетов 3(3) ← 2(2) (переходы *b*- и *c*-типов), накачиваемых радиочастотой 16,9 МГц. Частоты остальных переходов *R*- и *Q*-ветвей были измерены в режиме работы спектрометра с модуляцией по эффекту Штарка. Идентификацию некоторых из них подтверждали методом РЧМВДР.

* E-mail: mwsm@anrb.ru

Т а б л и ц а 1

Сравнение экспериментальных и расчетных параметров молекулы I

Параметр	Эксперимент	Расчет	Параметр	Эксперимент	Расчет
A , МГц	3261,7966(23)	3263,53	δ_K , кГц	-0,3028(50)	-0,3102
B , МГц	1788,6271(17)	1786,90	μ_a , Д	0,99(2)	0,98
C , МГц	1607,3330(16)	1604,87	μ_b , Д	1,40(2)	1,33
Δ_J , кГц	0,0897(60)	0,0959	μ_c , Д	1,30(1)	1,35
Δ_{JK} , кГц	0,1945(33)	0,2212	μ , Д	2,15(2)	2,13
Δ_K , кГц	0,103(25)	0,069	N^*	51	—
δ_J , кГц	0,01069(15)	0,01042	σ^{**} МГц	0,05	—

* Число измеренных частот переходов.

** Среднеквадратичное отклонение частот.

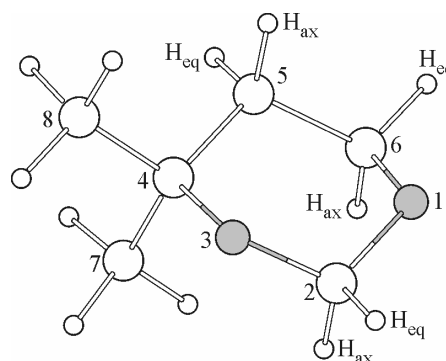
Обратная спектральная задача решена методом наименьших квадратов по экспериментальным значениям частот переходов [14] с применением гамильтониана Уотсона (A — редукция, I' — представление):

$$H_R = AP_Z^2 + BP_X^2 + CP_Y^2 - \Delta_J P^4 - \Delta_{JK} P^2 P_Z^2 - \Delta_K P_Z^4 - 2\delta_J P^2 (P_X^2 - P_Y^2) - \delta_K [P_Z^2 (P_X^2 - P_Y^2) + (P_X^2 - P_Y^2) P_Z^2],$$

где A , B , C — вращательные постоянные; Δ_J , Δ_{JK} , Δ_K , δ_J , δ_K — квартичные константы центробежного искажения; P_g — компоненты углового момента вдоль главных осей инерции; $g = Z, X, Y$ [15]. Полученные экспериментальные значения вращательных постоянных и квартичных констант центробежного возмущения приведены в табл. 1. Там же для сравнения приведены рассчитанные методом ВЗРW91/aug-cc-pVDZ вращательные параметры конформера *кресло* I.

Исследование поверхности потенциальной энергии молекулы I методом ВЗРW91/aug-cc-pVDZ показало наличие на ней четырех пар вырожденных по энергии минимумов: глобальный минимум *кресло* { $K(1)$ и $K(2)$ }, локальные минимумы *1,4-твист-ванна* { $1,4-TB(1)$ и $1,4-TB(2)$ }, *2,5-твист-ванна* { $2,5-TB(1)$ и $2,5-TB(2)$ }, и *3,6-твист-ванна* { $3,6-TB(1)$ и $3,6-TB(2)$ }. Разности энергий глобального и локальных минимумов составляют 3,8, 4,2 и 4,1 ккал/моль соответственно. Подобные отличия в энергиях для *твист-конформеров* приводят к тому, что в условиях эксперимента интенсивности обуславливаемых ими микроволновых переходов будут отличаться от интенсивностей линий основного конформера по меньшей мере на два порядка. По этой причине поиск следов альтернативных конформеров в спектре не увенчался успехом.

Дипольный момент. Для определения дипольного момента молекулы измерен эффект Штарка переходов $3_{12} \leftarrow 2_{02}$ и $4_{04} \leftarrow 3_{13}$ при разных напряженностях электрического поля. Поглощающая ячейка прокалибрована по эффекту Штарка молекулы OCS ($\mu = 0,71521$ Д [16]). Расчеты эффекта Штарка выполнены в приближении метода возмущения второго порядка Голдена и Вильсона [17]. По экспериментальным значениям сдвигов штарковских компонент переходов [14] методом наименьших квадратов определены компоненты дипольного момента относительно главных осей инерции μ_a , μ_b , μ_c и полный дипольный момент μ молекулы (см. табл. 1). Хорошее совпадение экспериментальных и вычисленных значений вращательных постоянных и дипольных моментов свидетельствует о том, что наблюдаемые в спектре переходы принадлежат конформеру *кресло* (см. рисунок).

Конформер *кресло* 4,4-диметил-1,3-диоксана

Сравнение геометрических параметров (B3PW91/aug-cc-pVDZ) соединений **I**, **II** и **III**
(длины связей в Å, углы в град.)

Параметр	I	II	III	Параметр	I	II	III
O(1)—C(2)	1,404	1,404	1,404	C(5)—H _{eq}	1,100	1,100	1,100
C(2)—O(3)	1,402	1,404	1,403	C(6)—H _{ax}	1,106	1,108	1,107
O(3)—C(4)	1,446	1,424	1,432	C(6)—H _{eq}	1,097	1,097	1,097
O(1)—C(6)	1,422	1,424	1,423	O(1)—C(2)—O(3)	113,1	113,0	113,0
C(4)—C(5)	1,539	1,525	1,528	C(2)—O(3)—C(4)	114,5	110,8	111,5
C(5)—C(6)	1,524	1,525	1,524	O(3)—C(4)—C(5)	108,3	110,4	109,3
C _{Me} (7)—C(4)	1,532	—	1,514	C(4)—C(5)—C(6)	111,6	108,9	109,6
C _{Me} (8)—C(4)	1,522	—	—	C(5)—C(6)—O(1)	110,3	110,4	110,5
O(1)...O(3)	2,341	2,341	2,340	C(6)—O(1)—C(2)	110,2	110,8	110,6
C(4)...C(6)	2,533	2,481	2,495	C _{Me} (7)—C(4)—C _{Me} (8)	110,0	—	—
C(2)...C(5)	2,777	2,778	2,774	C _{Me} (7)—C(4)—C(3)	110,6	—	—
C(2)—H _{ax}	1,108	1,111	1,111	C _{Me} (7)—C(4)—C(5)	112,2	—	—
C(2)—H _{eq}	1,095	1,095	1,095	C _{Me} (8)—C(4)—C(3)	104,6	—	107,6
C(4)—H _{ax}	—	1,108	1,109	C _{Me} (8)—C(4)—C(5)	110,8	—	113,9
C(4)—H _{eq}	—	1,097	—	O(1)—C(4)—O(3)—C(6)	-2,2	0	0,03
C(5)—H _{ax}	1,099	1,099	1,100	O(1)—C(4)—C(6)—O(3)	3,6	0	-0,05

Структура и обсуждение. Как уже отмечалось ранее, использованное сочетание метод/базис (B3PW91/aug-cc-pVDZ) хорошо предсказывает параметры, полученные при экспериментальном исследовании микроволновых спектров 1,3-диоксанов. В частности, отклонения расчетных спектральных параметров от соответствующих им экспериментальных значений для **I** (настоящая работа), 1,3-диоксана (**II**) [6] и 4-метил-1,3-диоксана (**III**) [7] не превышают 3,5 МГц (<0,2 %) для вращательных постоянных и 0,03 Д (<1,5 %) для дипольных моментов молекул. Такая точность теоретических расчетов позволяет провести корректный анализ изменений структурных параметров в ряду **I**, **II**, **III**.

Как следует из табл. 2, алкильное замещение в четвертом положении приводит к изменению геометрии фрагмента O(3)—C(4)—C(5) молекул **I** и **III**, а фрагмент O(1)—O(3)—C(4)—C(6) становится неплоским (особенно заметно в **I**). Увеличиваются длины ближайших к C(4) связей O(3)—C(4) и C(4)—C(5), увеличивается межатомное расстояние C(4)...C(6), увеличиваются углы C(4)—C(5)—C(6) и C(2)—O(3)—C(4) и уменьшается угол O(3)—C(4)—C(5). Геометрия ацетального фрагмента **I**, как и **III**, не претерпела существенных изменений при замещении. Связи C—H_{eq} сохраняют свою длину неизменной при замещении, в то время как длины связей C—H_{ax} меняются незначительно. В то же время связи C2—H_{ax}, C6—H_{ax} в молекулах **I**, **II**, **III** и C4—H_{ax} в молекуле **II** удлинены по сравнению с соответствующими экваториальными связями C—H_{eq}, а связи C5—H_{ax} и C5—H_{eq} в **I**, **II**, **III** практически равны. Отношение соответствующих связей C—H_{ax}/C—H_{eq} мало зависит от замещения. Изменения в геометрии фрагмента O(3)—C(4)—C(5) цикла в **I** и **III** обусловлены положительным индуктивным эффектом (+I) алкильных заместителей, что приводит к перераспределению зарядов на C(4) и ближайших к нему атомах (табл. 3). Отношения длин связей в парах C—H_{ax}/C—H_{eq} в **I**, **II**, **III** можно объяснить балансом различных стереоэлектронных взаимодействий, аналогичных рассматриваемым в [18].

Заключение. Исследован вращательный спектр 4,4-диметил-1,3-диоксана в основном колебательном состоянии. Определены вращательные параметры и дипольный момент молекулы. Проведена геометрическая оптимизация молекулы методом B3PW91/aug-cc-pVDZ. Экспериментальные данные хорошо согласуются с результатами квантово-химических расчетов. Вы-

Т а б л и ц а 3

Распределение зарядов (по Малликену) на тяжелых атомах I, II и III

Атом	I	II	III	Атом	I	II	III
O1	-0,579	-0,551	-0,570	C5	1,245	0,566	0,569
C2	1,144	1,046	1,050	C6	1,000	0,866	1,010
O3	-0,599	-0,551	-0,632	C7	1,171	—	0,450
C4	-1,764	0,866	0,631	C8	1,023	—	—

полнен сравнительный анализ равновесных геометрических параметров 1,3-диоксана, 4-метил-1,3-диоксана и 4,4-диметил-1,3-диоксана. Установлено влияние алкильного замещения в четвертом положении на строение остова молекулы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-03-97021).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рахманкулов Д.Л., Караханов Р.А., Злотский и др. Итоги науки и техники. Технология органических веществ. – М.: ВИНТИ, 1979, 5, 6.
2. Внутреннее вращение молекул / Ред. В.Дж. Орвилл-Томас. – М.: Мир, 1975.
3. Кузнецов В.В. // Химия гетероцикл. соед. – 2006. – С. 643.
4. Кузнецов В.В. // Изв. РАН. Сер. хим. – 2005. – С. 1499
5. Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Галеев Р.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2006. – 47, № 2. – С. 373 – 375.
6. Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Галеев Р.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2007. – 48, № 3. – С. 501 – 506.
7. Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Галеев Р.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2007. – 48, № 5. – С. 1020 – 1023.
8. Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Галеев Р.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2007. – 48, № 6. – С. 1097 – 1103.
9. Мамлеев А.Х., Галеев Р.В., Гундерова Л.Н. и др. // Журн. структур. химии. – 2008. – 49, № 4. – С. 667 – 671.
10. Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Галеев Р.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2010. – 51, № 2. – С. 264 – 269.
11. Kisiel Z. Programs for ROtational SPEctroscopy (PROSPE), <http://info.ifpan.edu.pl/~kisiel/prospe.htm>.
12. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. – 1993. – 14. – P. 1347 – 1363.
13. Wodarczk F.J., Wilson E.B. Jr. // J. Mol. Spectroscop. – 1971. – 37. – P. 445.
14. Мамлеев А.Х., Галеев Р.В., Файзуллин М.Г. // Электронный журнал "Исследовано в России". – 2010. – 29. – С. 348 – 354. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2010/029.pdf>
15. Watson J.K.G. // J. Chem. Phys. – 1967. – 46. – P. 1935.
16. Muentner J.S. // J. Chem. Phys. – 1968. – 48. – P. 4544.
17. Golden S., Wilson E.B. Jr. // J. Chem. Phys. – 1948. – 16. – P. 669 – 685.
18. Alabugin I.V., Manoharan M., Zeidan T.A. // J. Amer. Chem. Soc. – 2003. – 125, N 46. – P. 14014 – 14031.