

УДК 539.193/194

СТРУКТУРА И СПЕКТРЫ 1,3-ДИОКСАНОВ. МИКРОВОЛНОВЫЙ СПЕКТР, СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ И РАСЧЕТЫ *AB INITIO* 1,3-ДИОКСАНА© 2007 А.Х. Мамлеев^{1*}, Л.Н. Гундерова¹, Р.В. Галеев¹, А.А. Шапкин¹, М.Г. Файзуллин¹, Н.В. Горбунова², Д.В. Шорников², Е.А. Кантор²¹Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, Уфа²Уфимский государственный нефтяной технический университет

Статья поступила 9 июня 2006 г.

Исследованы микроволновые спектры молекулы 1,3-диоксана (C₄H₈O₂) основного изотопного состава и четырех ее изотопомеров: ¹³C(2)¹²C₃H₈¹⁶O₂, ¹³C(4)¹²C₃H₈¹⁶O₂, ¹³C(5)¹²C₃H₈¹⁶O₂, ¹⁸O(1)¹²C₄H₈¹⁶O в диапазоне частот 28—44 ГГц. Идентифицированы вращательные переходы *b*- и *c*-типов с $2 \leq J \leq 5$. Определены вращательные постоянные, квартичные константы центробежного искажения, изотопозамещенная r_s - и эффективная r_0 -структуры кольца молекулы. Экспериментальные данные сопоставлены с результатами квантовохимических расчетов различного уровня.

Ключевые слова: 1,3-диоксан, микроволновый спектр, r_s -структура.**ВВЕДЕНИЕ**

Шестичленные циклические органические соединения являются классическими объектами конформационного анализа. На примере этих соединений впервые установлена взаимосвязь между конформационным строением молекул и их поведением в химических реакциях. Результаты исследований таких систем широко представлены в монографиях по конформационному анализу [1—3]. Среди шестичленных насыщенных гетероциклических соединений 1,3-диоксаны по ряду причин оказались весьма удобными объектами для конформационных исследований [4]. Результаты исследования 1,3-диоксана разными методами приведены в [4—11]. В работах [10, 11] методом микроволновой спектроскопии для молекулы 1,3-диоксана основного изотопного состава были определены вращательные постоянные и дипольный момент. По этим данным сделан вывод о том, что наиболее стабильной конформацией молекулы является форма *кресло*. Структура 1,3-диоксана была впервые определена методом газовой электронографии [9], но приведенные в [9] данные не отличаются высокой точностью. В настоящее время для исследования подобных соединений успешно применяют метод микроволновой спектроскопии совместно с квантовохимическими расчетами [12—15].

Нами продолжен анализ микроволнового спектра молекулы 1,3-диоксана основного изотопного состава и впервые выполнено исследование микроволновых спектров четырех ее изотопомеров. Целью настоящего исследования было определение структуры молекулы методом микроволновой спектроскопии с применением квантовохимических расчетов разного уровня. Полученные результаты в дальнейшем будут использованы для изучения влияния заместителей, присоединенных по периметру кольца, на строение кольца 1,3-диоксана.

* E-mail: mwsm@anrb.ru

МИКРОВОЛНОВЫЙ СПЕКТР

Исследование выполнено на микроволновом спектрометре в диапазоне частот 28—44 ГГц при температуре поглощающей ячейки около $-50\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении паров вещества порядка 0,1—1 Па. Погрешность измерения частот лучше 0,05 МГц. Методом радиочастотного микроволнового двойного резонанса идентифицированы спектральные линии молекулы основного изотопного состава и линии малой интенсивности изотопомеров с изотопами ^{13}C и ^{18}O (естественная распространенность приблизительно 1,1 и 0,2 % соответственно), относящиеся к вращательным переходам *b*- и *c*-типов с $2 \leq J \leq 5$. В силу симметрии 1,3-диоксан имеет всего четыре различных изотопомера с монозамещением ^{13}C или ^{18}O , причем интенсивность линий изотопомеров $^{13}\text{C}(4)$ и $^{18}\text{O}(1)$ удвоена.

Обратная спектральная задача для молекулы 1,3-диоксана основного изотопного состава решена методом наименьших квадратов по экспериментальным значениям частот 90 вращательных переходов с $J \leq 26$ [11] и 8 впервые идентифицированных нами переходов с $3 \leq J \leq 5$ (табл. 1) с использованием гамильтониана Уотсона в квартичном приближении центробежного искажения [16]:

$$\hat{H}_R = A\hat{P}_Y^2 + B\hat{P}_X^2 + C\hat{P}_Z^2 - \Delta_J\hat{P}^4 - \Delta_{JK}\hat{P}^2\hat{P}_Z^2 - \Delta_K\hat{P}_Z^4 - 2\delta_J\hat{P}^2(\hat{P}_X^2 - \hat{P}_Y^2) - \delta_K[\hat{P}_Z^2(\hat{P}_X^2 - \hat{P}_Y^2) + (\hat{P}_X^2 - \hat{P}_Y^2)\hat{P}_Z^2]. \quad (1)$$

Получены значения вращательных постоянных $A = 4999,93(1)$, $B = 4807,61(1)$, $C = 2757,11(1)$ МГц и квартичных констант центробежного искажения $\Delta_J = 1,1(2)$, $\Delta_{JK} = -1,46(1)$, $\Delta_K = 0,56(5)$, $\delta_J = 0,008(2)$, $\delta_K = -2,02(3)$ кГц. В скобках приведены погрешности, соответствующие стандартному отклонению варьируемых параметров. Среднеквадратичное отклонение частот σ составляет 0,14 МГц, что сравнимо с точностью измерения частот в [11].

Идентификация линий поглощения, относящихся к изотопомерам с изотопами ^{13}C и ^{18}O , затруднена в связи с их малой интенсивностью. Идентификацию удалось облегчить, используя более точные расчеты модельных спектров изотопомеров. Для этого главные моменты инерции изотопомеров были вычислены введением поправок к экспериментальным значениям главных

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные значения частот переходов f , разности между экспериментальными и вычисленными частотами δ (МГц) молекулы 1,3-диоксана основного изотопного состава и четырех ее изотопомеров

Переход	Изотопомер									
	$^{12}\text{C}_4\text{H}_8\text{ }^{16}\text{O}_2$		$^{13}\text{C}(2)$		$^{13}\text{C}(5)$		$^{13}\text{C}(4)$		$^{18}\text{O}(1)$	
	f	δ	f	δ	f	δ	f	δ	f	δ
3(2,1)←2(1,1)	—	—	29002,55	0,09	28974,26	-0,03	—	—	—	—
3(3,1)←2(2,1)	—	—	29333,48	-0,13	29250,94	-0,01	—	—	—	—
4(1,3)←3(2,2)	—	—	—	—	—	—	28146,85	-0,08	27881,98	-0,02
4(2,3)←3(1,2)	—	—	—	—	—	—	28265,20	0,06	28057,48	0,02
4(2,2)←3(3,1)	32025,53	0,01	32106,51	0,00	32117,46	0,01	31396,31	-0,04	—	—
4(3,2)←3(2,1)	33368,70	0,00	32832,86	-0,02	32715,64	0,01	33223,30	0,01	33116,83	0,00
4(2,2)←3(1,2)	39114,39	-0,03	—	—	38786,79	0,04	38659,06	-0,01	38264,77	0,07
4(3,2)←3(2,2)	39240,10	0,03	—	—	—	—	38870,87	-0,04	38569,46	-0,07
5(2,3)←4(3,2)	38208,02	-0,01	37934,45	-0,05	—	—	37753,43	-0,06	37356,94	-0,03
5(3,3)←4(2,2)	38412,90	0,01	38001,39	0,02	—	—	38108,97	0,06	37882,28	0,03
5(3,2)←4(4,1)	41210,57	-0,01	41524,57	0,00	41578,12	-0,01	40217,12	0,06	—	—
5(4,2)←4(3,1)	43561,83	-0,01	42776,01	0,07	42603,98	-0,01	43439,79	0,03	—	—

Т а б л и ц а 2

Вращательные постоянные A, B, C (МГц) и главные моменты инерции (коэффициент преобразования 505379,1) I_A, I_B, I_C (а.е.м. \AA^2) молекулы 1,3-диоксана основного изотопного состава и четырех ее изотопомеров

Параметр	Изотопомер				
	$^{12}\text{C}_4\text{H}_8^{16}\text{O}_2$	$^{13}\text{C}(2)$	$^{13}\text{C}(5)$	$^{13}\text{C}(4)$	$^{18}\text{O}(1)$
A	4999,948(2)	4916,123(9)	4897,933(3)	4982,294(6)	4969,724 (9)
B	4807,617(2)	4805,696(9)	4805,685(3)	4731,176(5)	4666,377(8)
C	2757,104(4)	2732,220(15)	2726,543(6)	2727,908(7)	2704,306(7)
I_A	101,07687(4)	102,8003(2)	103,1821(1)	101,4350(1)	101,6916(2)
I_B	105,12050(4)	105,1625(2)	105,1628(1)	106,8189(1)	108,3022(2)
I_C	183,3007(2)	184,9701(10)	185,3553(4)	185,2625(5)	186,8794(5)
N	8	8	7	10	7
σ	0,02	0,08	0,03	0,06	0,06

П р и м е ч а н и е. В скобках приведены погрешности, соответствующие стандартному отклонению; N — число переходов, включенных в обратную задачу; σ — среднеквадратичное отклонение частот (МГц).

моментов инерции молекулы основного изотопного состава. Расчет поправок выполнен в двух вариантах: для принятых в [10] структурных параметров и для структурных параметров, полученных с помощью квантовохимических расчетов по программам [17]. Вычисление поправок в двух вариантах удачно определило границы частотных диапазонов для поиска слабых спектральных линий. Экспериментальные значения частот идентифицированных переходов b - и c -типов с $2 \leq J \leq 5$ молекулы 1,3-диоксана пяти различных изотопных составов приведены в табл. 1.

Обратные спектральные задачи для каждого изотопомера решены методом наименьших квадратов на основе гамильтониана (1) для трех варьируемых параметров A, B, C при фиксированных значениях квартичных констант центробежного искажения, принятых равными соответствующим константам молекулы основного изотопного состава. В табл. 2 приведены полученные значения вращательных постоянных и соответствующих им главных моментов инерции.

СТРУКТУРА КОЛЬЦА 1,3-ДИОКСАНА

По экспериментальным значениям вращательных постоянных (см. табл. 2) методом Крейчмана [18] определены r_s -координаты атомов углерода и кислорода в системе главных осей инерции молекулы основного изотопного состава (табл. 3). Для атомов углерода во втором и пятом положениях координата a принята равной нулю с учетом симметрии молекулы (см. рисунок). Определенные по r_s -координатам атомов r_s -структурные параметры кольца 1,3-диоксана приведены в табл. 4, где β и α — двугранные углы (см. рисунок).

Т а б л и ц а 3

Изотопозамещенные (r_s) координаты a, b, c (\AA) атомов кольца 1,3-диоксана в системе главных осей инерции молекулы основного изотопного состава

Координата	O(1)	C(2)	O(3)	C(4)	C(5)	C(6)
a	1,170(1)	0,0	-1,170(1)	-1,239(1)	0,0	1,239(1)
b	0,673(2)	1,298(1)	0,673(2)	-0,664(2)	-1,439(1)	-0,664(2)
c	0,241(6)	-0,222(7)	0,241(6)	-0,221(7)	0,219(7)	-0,221(7)

П р и м е ч а н и е. В скобках приведены погрешности, вычисленные по формуле Костейна [19] $\delta(x) = 0,0015/x$, в единицах последней значащей цифры.

Т а б л и ц а 4

Экспериментальные и *ab initio* структурные параметры кольца (длины связей, Å, углы, град.), вращательные постоянные A , B , C (МГц), компоненты дипольного момента μ_b , μ_c и полный дипольный момент μ (D) 1,3-диоксана

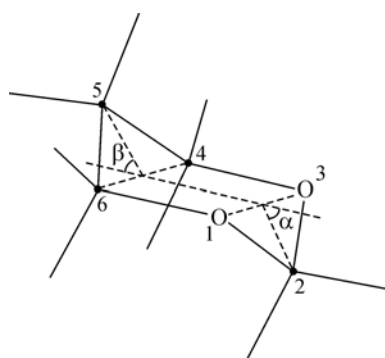
Параметр	Эксперимент			B3PW91/ aug-cc-pVDZ	B3PW91/ 6-31G(d, p)	B3LYP/ 6-31G(2df, p)	MP4(SDQ)/ 6-31G(d, p)
	r_s^a	r_0^b	ЭГ ^c				
C(2)—O(3)	1,405(5)	1,404(2)	1,393(25)	1,404	1,401	1,403	1,407
O(3)—C(4)	1,417(6)	1,426(1)	1,439(39)	1,424	1,421	1,422	1,428
C(4)—C(5)	1,527(4)	1,527(4)	1,528(13)	1,525	1,526	1,531	1,526
O(1)C(2)O(3)	112,8(5)	112,9(3)	115(2,8)	113,0	113,2	113,1	112,9
C(2)O(3)C(4)	110,6(3)	110,7(6)	110,9(1,5)	110,8	110,6	111,0	110,3
O(3)C(4)C(5)	110,2(3)	110,1(6)	109,2 (8)	110,4	110,3	110,4	110,0
C(4)C(5)C(6)	108,5(4)	108,6(2)	107,7(1,1)	108,9	108,5	108,6	108,6
α	55,6(8)	55,5(4)	—	55,2	55,4	54,9	56,0
β	48,6(8)	48,8(3)	—	47,9	48,5	48,0	49,5
A	4999,948(2)	5000,127	—	5002,120	5024,000	4998,190	5009,780
B	4807,617(2)	4807,780	—	4810,480	4818,960	4805,520	4807,210
C	2757,104(4)	2757,210	—	2754,700	2764,550	2750,690	2760,460
μ_b^d	1,61(2)	—	—	1,60	1,55	1,45	1,78
μ_c^d	1,29(1)	—	—	1,31	1,26	1,14	1,63
μ^d	2,06(3)	—	—	2,07	2,00	1,84	2,41

^a r_s -структурные параметры вычислены по r_s -координатам табл. 3.

^b r_0 -структурные параметры вычислены методом наименьших квадратов с помощью программы *strfit* [22].

^c По данным электронографии [9].

^d Экспериментальные значения взяты из [10].



Конформация молекулы 1,3-диоксана

По 15 экспериментальным значениям вращательных постоянных (см. табл. 2) методом наименьших квадратов с использованием программы *strfit* [22] определена эффективная r_0 -структура. В качестве исходной была выбрана структура молекулы, полученная *ab initio* (B3PW91/aug-cc-pVDZ). При подгонке относительные положения атомов водорода были зафиксированы. Численный эксперимент показал, что небольшие неточности в положениях атомов водорода не влияют существенно на подгоночные параметры кольца. В табл. 4 для сравнения приведены значения девяти структурных параметров кольца, хотя для подгонки требуется всего семь независимых параметров. Среднеквадратичное отклонение σ вычисленных по r_0 -структуре моментов инерции от экспериментальных составило 0,0037 (а. е. м. Å²).

Квантовохимические расчеты молекулы 1,3-диоксана были выполнены методами теории функционала плотности (B3LYP, B3PW91) и методами теории возмущений (MP2, MP4) в базисах 6-311G(d, p), 6-31G(d, p), 6-31G(2d, f, p) и aug-cc-pVDZ [17]. В табл. 4 приведены структурные параметры, вычисленные *ab initio* некоторыми квантовохимическими методами, давшими наиболее близкие к эксперименту результаты, а также найденные методом электронографии [9]. В этой же таблице приведены вращательные постоянные основного изотомера 1,3-диоксана и компоненты дипольного момента молекулы.

ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные параметры кольца r_0 и r_s оказались достаточно близкими (см. табл. 4), что свидетельствует о малом вкладе нулевых колебаний в эффективные моменты инерции молекулы. Исключением является r_0 -длина связи O(3)—C(4), которая оказалась несколько больше, чем r_s , что, по-видимому, связано с корреляцией структурных параметров кольца, возникающей при определении r_0 -структуры методом наименьших квадратов.

Электроннографические данные в пределах указанных авторами [9] погрешностей согласуются с r_s -структурными параметрами настоящей работы. Однако эти погрешности слишком велики, чтобы проводить детальные сравнения. Отметим лишь близкие значения длины связи C—C, полученные двумя методами. Заметные различия между значениями длин связей O(3)—C(4) и O(3)—C(2), полученными двумя экспериментальными методами, можно объяснить известными трудностями метода электроннографии в определении близких по величине межъядерных расстояний. Средние значения длин связей O(3)—C(4) и O(3)—C(2), полученные двумя методами, хорошо согласуются друг с другом: 1,416 в [9] и 1,411 Å и в настоящей работе.

Как известно [20, 21], замещенная r_s -структура является хорошим приближением к равновесной r_e -структуре молекулы. Равновесную структуру 1,3-диоксана можно получить с помощью современных квантовохимических методов расчета разного уровня. Появляется возможность использовать полученные экспериментальные данные для выбора адекватного квантовохимического метода расчета.

Как видно из табл. 4, все приведенные квантовохимические методы достаточно хорошо воспроизводят r_s -структурные параметры и экспериментальные значения вращательных постоянных молекулы основного изотопного состава. Значения компонент дипольного момента наиболее адекватно воспроизводит метод V3PW91 с базисом aug-cc-pVDZ.

Отметим, что найденное значение r_s -длины связи C—C молекулы 1,3-диоксана (1,527 Å) в пределах погрешностей совпадает со значениями r_s -длин связей C(3)—C(4) в насыщенных пятичленных гетероциклических соединениях: 1,524 Å в тетрагидроселенофене [23, 24] и 1,527 Å в тетрагидротиофене [25].

Из сравнения экспериментальных значений двугранных углов α и β (см. табл. 4) следует, что фрагмент O(3)C(4)C(5)C(6)O(1) более уплощен по сравнению с фрагментом C(6)O(1)C(2)O(3)C(4), что подтвердили и квантовохимические расчеты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы вращательные спектры молекулы 1,3-диоксана основного изотопного состава и четырех изотопмеров с $^{18}\text{O}(1)$, $^{13}\text{C}(2)$, $^{13}\text{C}(4)$, $^{13}\text{C}(5)$. Определены r_s - и r_0 -структуры кольца. Проведены квантовохимические расчеты 1,3-диоксана методами теории функционала плотности и методом теории возмущений. Экспериментальные данные сопоставлены с результатами квантовохимических расчетов различного уровня.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Верещагин А.Н., Катаев В.Е., Бредихин А.А. и др. Конформационный анализ углеводородов и их производных. — М.: Наука, 1990.
2. Eliel E.L., Wilen S.M. Stereochemistry of Organic Compounds. — N. Y.: Wiley, 1994.
3. Симонетта М., Гавезотти А., Кучицу К. и др. Молекулярные структуры: Прецизионные методы исследования. — М.: Мир, 1997.
4. Eliel E.L., Knoeber Sr.M.C. // J. Amer. Chem. Soc. — 1968. — **90**. — P. 3444 — 3458.
5. Otto M.M. // Ibid. — 1937. — **59**. — P. 1590.
6. Рахманкулов Д.Л., Сыркин А.М., Караханов Р.А. и др. Физико-химические свойства 1,3-диоксанов. — М.: Химия, 1980.
7. Саммитов Ю.Ю. // Химия гетероцикл. соед. — 1980. — № 11. — С. 1443 — 1470.
8. Внутреннее вращение молекул / Под ред. В.Дж. Орвилл-Томаса. — М.: Мир, 1975.
9. Schultz G., Hargittai I. // Acta Chim. Acad. Sci. Hungaria. — 1975. — **83**. — P. 1974.
10. Kewley R. // Canad. J. Chem. — 1972. — **50**. — P. 1690 — 1697.
11. Lowe R.S., Kewley R. // J. Mol. Spectr. — 1976. — **60**. — P. 312 — 323.

12. *Alonso J.L., Wilson E.B., Jr.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1980. – **102**. – P. 1248 – 1251.
13. *Lopez J.C., Alonso J.L., Villamanan R.M.* // J. Mol. Struct. – 1986. – **147**. – P. 67 – 76.
14. *Eun L.J., Jin O.J.* // J. Mol. Spectr. – 2000. – **199**. – P. 124 – 127.
15. *Antolinez S., Lesarri A., Mata S. et al.* // J. Mol. Struct. – 2002. – **612**. – P. 125 – 131.
16. *Watson J.K.G.* // J. Chem. Phys. – 1967. – **46**. – P. 1935.
17. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 03. – Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2003.
18. *Kraitchman J.* // Amer. J. Phys. – 1953. – **21**. – P. 17 – 24.
19. *Costain C.C.* // Trans. Amer. Cryst. Assoc. – 1966. – **2**. – P. 157.
20. *Costain C.C.* // J. Chem. Phys. – 1958. – **29**. – P. 864 – 874.
21. *Watson J.K.G.* // J. Mol. Spectr. – 1973. – **48**. – P. 479 – 502.
22. *Kisiel Z.* Programs for ROTational SPEctroscopy (PROSPE), <http://info.ifpan.edu.pl/~kisiel/prospe.htm>.
23. *Mamleev A.H., Pozdeev N.M., Magdesieva N.N.* // J. Mol. Struct. – 1976. – **33**. – P. 211 – 215.
24. *Галеев Р.В., Гундерова Л.Н., Мамлеев А.Х., Поздеев Н.М.* // Журн. структур. химии. – 1999. – **40**, № 3. – С. 596 – 598.
25. *Мамлеев А.Х., Поздеев Н.М.* // Там же. – 1979. – **20**, № 6. – С. 1114 – 1115.