

УДК 539.193/194

**МИКРОВОЛНОВЫЙ СПЕКТР, ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ И ТФП РАСЧЕТЫ ГЕОМЕТРИИ *транс*- И *цис*-ИЗОМЕРОВ 2,5-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА****А.Х. Мамлеев, Р.В. Галеев, М.Г. Файзуллин***Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН*

E-mail: mwsм@anrb.ru

*Статья поступила 28 ноября 2011 г.**С доработки — 21 марта 2012 г.*

Исследован микроволновый спектр 2,5-диметил-1,3-диоксана. В спектре идентифицированы вращательные переходы *a*- и *c*-типов *транс*- и *цис*-изомеров молекулы. По экспериментальным частотам переходов вычислены значения вращательных постоянных и квартичных констант центробежного искажения изомеров. Определены дипольные моменты. Выполнены квантово-химические расчеты методом функционала плотности ВЗРW91/аug-сс-рVDZ. Результаты расчетов сопоставлены с экспериментальными данными. Проведено сравнение равновесной геометрии 1,3-диоксана, 2-метил-, 5-метил- и 2,5-диметил-1,3-диоксанов. Установлено, что алкильное замещение приводит к изменению геометрии кольца.

**Ключевые слова:** *транс*- и *цис*-изомеры 2,5-диметил-1,3-диоксан, микроволновый спектр, конформация, дипольный момент, квантово-химические расчеты.

Гетероциклические органические соединения широко распространены в природе, используются в медицине и химической промышленности. Они играют важную роль в биологических процессах, являются структурными компонентами нуклеиновых кислот и стероидов, определяют их строение, конформационные превращения, биохимическую активность. Одними из представителей класса шестичленных насыщенных гетероциклических соединений являются 1,3-диоксаны. С точки зрения стереохимии они проявляют ряд интересных особенностей строения, обладают комплексом практически полезных свойств [1—4]. 1,3-Диоксаны являются объектом экспериментальных и теоретических исследований уже много лет. В последние годы опубликован ряд работ [5—7] по изучению 1,3-диоксанов *ab initio* и DFT квантово-химическими методами различного уровня. Однако экспериментальных работ по изучению строения и конформационных свойств этих соединений в газовой фазе выполнено мало. В частности, значительный интерес представляет изучение влияния заместителей, присоединенных по периметру кольца, на структуру и динамику конформационных переходов молекул.

Как и для многих насыщенных шестичленных гетероциклов форма *кресла* соответствует наиболее энергетически выгодному конформеру 1,3-диоксана. Присоединение заместителей по периметру цикла не изменяет данной ситуации, а сами заместители располагаются по отношению к циклу преимущественно в экваториальном положении. Для ряда метилзамещенных 1,3-диоксанов это было подтверждено экспериментально методом микроволновой спектроскопии [8—13]. Настоящая работа посвящена анализу микроволнового спектра и квантово-химическим расчетам 2,5-диметил-1,3-диоксана (**I**) и является продолжением цикла работ авторов по изучению стабильных конформеров замещенных 1,3-диоксанов. Молекула **I** методом микроволновой спектроскопии изучена впервые.

## МИКРОВОЛНОВЫЙ СПЕКТР

Вращательный спектр **I** исследован в диапазоне частот 10—40 ГГц на микроволновом спектрометре со штарковской модуляцией при давлении паров исследуемого вещества 0,1—1 Па и температуре поглощающей ячейки  $\approx -50$  °С. Погрешность измерения частот спектральных линий поглощения не превышает 0,05 МГц. Модельный расчет вращательного спектра молекулы выполнен с использованием пакета программ PROSPE [14] по значениям вращательных постоянных и компонент дипольного момента, полученных при оптимизации геометрии молекулы методом функционала плотности В3PW91/aug-cc-pVDZ. Данное сочетание метод/базис хорошо предсказывает результаты микроволнового эксперимента ряда исследованных нами 1,3-диоксанов [8—13].

Расчет энергий Гиббса методами В3PW91/aug-cc-pVDZ и MP2/aug-cc-pVDZ при температуре 75 °С и атмосферном давлении (условия синтеза вещества) показал, что *транс*-изомер стабильнее *цис*-формы соответственно на 1,26 или на 0,56 ккал/моль, это соответствует соотношению изомеров в смеси 86,2:13,8 или 69,3:30,7. Проведенные нами экспериментальные оценки относительных интенсивностей спектральных линий поглощения дают соотношение 70:30 в пользу *транс*-изомера.

Спектры обоих изомеров проявляют черты, характерные для слегка асимметричных вытянутых волчков (рассчитанные методом В3PW91/aug-cc-pVDZ параметры асимметрии  $\kappa = -0,836$  и  $-0,778$  соответственно) с характерными особенностями: группировка линий в полосы, появление *K*-дублетов, сильный эффект Штарка. Другой особенностью спектра является его высокая насыщенность, что связано как с существованием двух изомерных форм, так и с наличием низкочастотных колебаний молекулы, приводящих к появлению во вращательном спектре колебательных сателлитов, сопровождающих каждый вращательный переход основного состояния.

Как и ожидалось, более интенсивные спектральные линии поглощения **I** оказались близкими к расчетному спектру *транс*-изомера молекулы *K2e5e*. Спектр менее распространенного *цис*-изомера *K2e5a* был обнаружен только после тщательных поисков, поскольку его вращательные переходы менее интенсивны и расположены далеко от расчетных значений. Первоначальную идентификацию вращательных переходов проводили с использованием эффективного в таких случаях метода радиочастотного-микроволнового двойного резонанса. В табл. 1 приведены экспериментальные значения частот вращательных переходов *a*- и *c*-типов *транс*- и *цис*-изомеров **I**, идентифицированные в микроволновом спектре и включенные в обратную задачу.

Обратную спектральную задачу решали с использованием приведенного гамильтониана Уотсона квазижесткого асимметричного волчка в квартичном приближении центробежного искажения (*A* — редукция, *I'* — представление) [15]:

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

где *A*, *B*, *C* — вращательные постоянные;  $\Delta_J$ ,  $\Delta_{JK}$ ,  $\Delta_K$ ,  $\delta_J$ ,  $\delta_K$  — квартичные константы центробежного искажения;  $P_g$  — компоненты углового момента вдоль главных осей инерции;  $g = Z, X, Y$ . В случае *цис*-изомера определены только четыре из пяти квартичных констант центробежного искажения. Центробежная константа  $\delta_J$  мала по сравнению с другими и плохо определяется по идентифицированному набору переходов, в связи с этим она была принята равной нулю. В табл. 2 сведены полученные спектроскопические константы изомеров молекулы. Там же для сравнения приведены расчетные значения параметров изомеров молекулы.

Для определения электрического дипольного момента изомеров молекулы измерены сдвиги компонент Штарка переходов  $4(2,3) \leftarrow 3(2,2)$ ,  $4(2,2) \leftarrow 3(2,1)$  для *транс*-изомера и  $6(3,3) \leftarrow 5(2,3)$ ,  $5(3,3) \leftarrow 4(2,3)$  для *цис*-изомера при разных значениях штарковского напряжения (табл. 3). Расчеты эффекта Штарка выполнены в приближении метода возмущения второго порядка Голдена и Вильсона [16]. Дипольный момент молекулы OCS ( $\mu = 0,71521$  Д [17]) был использован в качестве стандарта при калибровке поглощающей ячейки.

Т а б л и ц а 1

## Идентифицированные вращательные переходы 2,5-диметил-1,3-диоксана (МГц)

$J_{K'a,K'c} \leftarrow J_{Ka,Kc}$	$f_3$	$\Delta f$	$J_{K'a,K'c} \leftarrow J_{Ka,Kc}$	$f_3$	$\Delta f$	$J_{K'a,K'c} \leftarrow J_{Ka,Kc}$	$f_3$	$\Delta f$
<i>транс-Изомер</i>								
2 <sub>2,1</sub> ←1 <sub>1,1</sub>	15065,55	-0,03	15 <sub>4,11</sub> ←14 <sub>5,9</sub>	13084,24	0,01	40 <sub>2,38</sub> ←39 <sub>3,36</sub>	35695,93	-0,13
2 <sub>2,0</sub> ←1 <sub>1,0</sub>	14807,60	-0,02	17 <sub>3,15</sub> ←17 <sub>3,14</sub>	12338,27	0,04	40 <sub>3,38</sub> ←39 <sub>4,36</sub>	35689,37	0,13
4 <sub>1,3</sub> ←3 <sub>0,3</sub>	15204,81	0,04	17 <sub>5,12</sub> ←16 <sub>6,10</sub>	11247,90	-0,00	40 <sub>11,30</sub> ←39 <sub>12,28</sub>	36202,54	0,01
4 <sub>2,3</sub> ←3 <sub>2,2</sub>	10560,07	0,03	18 <sub>4,15</sub> ←18 <sub>3,15</sub>	11218,69	-0,04	42 <sub>8,35</sub> ←42 <sub>7,35</sub>	13597,75	-0,01
4 <sub>2,2</sub> ←3 <sub>2,1</sub>	10732,81	-0,08	20 <sub>6,15</sub> ←19 <sub>7,13</sub>	12663,42	0,03	44 <sub>16,29</sub> ←43 <sub>17,27</sub>	12678,77	-0,01
4 <sub>2,3</sub> ←4 <sub>3,1</sub>	16130,90	-0,01	20 <sub>0,20</sub> ←20 <sub>2,19</sub>	35498,86	-0,04	44 <sub>16,28</sub> ←43 <sub>17,26</sub>	12678,77	-0,01
5 <sub>0,5</sub> ←4 <sub>0,4</sub>	12883,20	0,01	20 <sub>1,20</sub> ←20 <sub>1,19</sub>	35407,61	0,01	46 <sub>6,40</sub> ←45 <sub>8,37</sub>	35767,66	0,01
5 <sub>1,4</sub> ←4 <sub>1,3</sub>	13821,14	-0,10	22 <sub>3,20</sub> ←22 <sub>1,21</sub>	35189,63	0,00	48 <sub>8,40</sub> ← 8 <sub>9,40</sub>	13398,46	0,01
5 <sub>3,3</sub> ←5 <sub>2,3</sub>	15624,11	-0,05	22 <sub>4,18</sub> ←22 <sub>4,19</sub>	14021,46	0,03	50 <sub>22,29</sub> ←49 <sub>23,27</sub>	10616,45	-0,02
6 <sub>2,5</sub> ←5 <sub>2,4</sub>	15781,24	-0,01	22 <sub>6,16</sub> ←22 <sub>5,18</sub>	34659,76	0,01	50 <sub>22,28</sub> ←49 <sub>23,26</sub>	10616,45	-0,02
6 <sub>3,4</sub> ←5 <sub>3,3</sub>	15939,40	0,06	24 <sub>4,21</sub> ←24 <sub>2,22</sub>	35051,31	0,03	51 <sub>10,41</sub> ←51 <sub>10,42</sub>	14513,66	-0,13
6 <sub>3,3</sub> ←5 <sub>3,2</sub>	15978,44	-0,08	24 <sub>4,20</sub> ←24 <sub>5,20</sub>	12430,33	0,04	53 <sub>7,46</sub> ←52 <sub>9,43</sub>	36319,16	-0,04
6 <sub>3,4</sub> ←6 <sub>2,4</sub>	15230,34	-0,06	26 <sub>5,22</sub> ←26 <sub>5,21</sub>	12395,94	0,02	53 <sub>10,43</sub> ←53 <sub>11,43</sub>	38501,46	-0,00
6 <sub>3,3</sub> ←6 <sub>2,5</sub>	16436,09	0,02	27 <sub>5,23</sub> ←27 <sub>3,24</sub>	37473,52	0,01	54 <sub>10,45</sub> ←54 <sub>9,45</sub>	13000,54	0,01
7 <sub>2,5</sub> ←7 <sub>1,7</sub>	15620,16	0,01	27 <sub>6,21</sub> ←26 <sub>7,19</sub>	36871,04	-0,04	66 <sub>29,38</sub> ←65 <sub>30,36</sub>	12682,23	0,02
9 <sub>1,8</sub> ←8 <sub>2,6</sub>	16089,55	0,07	29 <sub>4,25</sub> ←29 <sub>4,26</sub>	35696,17	-0,04	66 <sub>29,37</sub> ←65 <sub>30,35</sub>	12682,23	0,02
10 <sub>0,10</sub> ←9 <sub>1,8</sub>	12505,68	0,03	30 <sub>14,17</sub> ←29 <sub>15,15</sub>	12947,77	0,03	68 <sub>26,43</sub> ←67 <sub>27,41</sub>	12834,17	-0,02
11 <sub>2,9</sub> ←11 <sub>3,9</sub>	10710,61	-0,00	30 <sub>14,16</sub> ←29 <sub>15,14</sub>	12947,77	0,03	68 <sub>26,42</sub> ←67 <sub>27,40</sub>	12834,17	-0,02
13 <sub>2,11</sub> ←12 <sub>2,10</sub>	35794,76	0,05	30 <sub>4,26</sub> ←30 <sub>4,27</sub>	38486,87	-0,02	71 <sub>12,59</sub> ←71 <sub>13,59</sub>	13991,34	-0,03
13 <sub>3,10</sub> ←12 <sub>3,9</sub>	35784,51	0,09	33 <sub>5,29</sub> ←33 <sub>5,28</sub>	35845,41	0,03	77 <sub>14,64</sub> ←77 <sub>13,64</sub>	13114,94	0,01
15 <sub>4,12</sub> ←14 <sub>5,10</sub>	11674,20	-0,04	36 <sub>6,30</sub> ←36 <sub>7,30</sub>	13544,49	0,00	78 <sub>15,64</sub> ←78 <sub>14,64</sub>	32740,73	-0,01
<i>цис-Изомер</i>								
4 <sub>3,2</sub> ←3 <sub>2,2</sub>	22261,06	-0,01	11 <sub>0,11</sub> ←10 <sub>0,10</sub>	32814,18	0,02	33 <sub>9,24</sub> ←33 <sub>8,26</sub>	30898,13	0,06
4 <sub>3,1</sub> ←3 <sub>2,1</sub>	22166,54	-0,03	12 <sub>1,12</sub> ←11 <sub>1,11</sub>	35708,43	0,07	35 <sub>10,26</sub> ←35 <sub>9,26</sub>	31067,14	-0,05
5 <sub>3,3</sub> ←4 <sub>2,3</sub>	25487,13	0,06	12 <sub>0,12</sub> ←11 <sub>0,11</sub>	35725,91	-0,02	40 <sub>11,30</sub> ←40 <sub>10,30</sub>	33228,63	-0,02
5 <sub>3,2</sub> ←4 <sub>2,2</sub>	25218,71	0,05	16 <sub>4,13</sub> ←15 <sub>5,11</sub>	33639,73	0,05	40 <sub>11,29</sub> ←40 <sub>10,31</sub>	36761,75	-0,00
5 <sub>2,4</sub> ←4 <sub>2,3</sub>	15703,76	-0,11	19 <sub>6,14</sub> ←18 <sub>7,12</sub>	36344,48	0,03	40 <sub>10,30</sub> ←40 <sub>9,32</sub>	36346,29	-0,09
5 <sub>2,3</sub> ←4 <sub>2,2</sub>	16075,88	-0,05	19 <sub>6,13</sub> ←18 <sub>7,11</sub>	36709,98	-0,07	41 <sub>11,31</sub> ←41 <sub>10,31</sub>	31691,70	-0,02
5 <sub>1,5</sub> ←4 <sub>1,4</sub>	15093,16	-0,10	19 <sub>7,13</sub> ←19 <sub>6,13</sub>	23690,74	-0,05	41 <sub>11,30</sub> ←41 <sub>10,32</sub>	36869,30	0,03
6 <sub>3,3</sub> ←5 <sub>2,3</sub>	28190,04	0,02	20 <sub>7,14</sub> ←20 <sub>6,14</sub>	23268,88	-0,02	44 <sub>12,33</sub> ←44 <sub>11,33</sub>	36668,48	0,04
8 <sub>1,8</sub> ←7 <sub>1,7</sub>	23983,96	0,05	22 <sub>7,15</sub> ←22 <sub>6,17</sub>	23932,54	0,04	50 <sub>13,38</sub> ←50 <sub>12,38</sub>	36892,71	-0,03
8 <sub>0,8</sub> ←7 <sub>0,7</sub>	24105,67	-0,05	27 <sub>8,19</sub> ←27 <sub>7,21</sub>	27272,25	0,02	51 <sub>13,39</sub> ←51 <sub>12,39</sub>	34767,50	0,01
10 <sub>5,6</sub> ←10 <sub>4,6</sub>	16923,21	-0,01	28 <sub>8,21</sub> ←28 <sub>7,21</sub>	23031,11	-0,11	56 <sub>14,43</sub> ←56 <sub>13,43</sub>	35954,16	0,07
11 <sub>5,7</sub> ←11 <sub>4,7</sub>	16709,92	-0,02	28 <sub>8,20</sub> ←28 <sub>7,22</sub>	27478,89	0,07	62 <sub>15,48</sub> ←62 <sub>14,48</sub>	33799,36	0,06
11 <sub>5,6</sub> ←11 <sub>4,8</sub>	17043,31	0,05	31 <sub>9,22</sub> ←31 <sub>8,24</sub>	30463,33	0,08	66 <sub>16,51</sub> ←66 <sub>15,51</sub>	37634,31	-0,01
11 <sub>1,11</sub> ←10 <sub>1,10</sub>	32784,36	0,00	32 <sub>10,23</sub> ←32 <sub>9,23</sub>	33484,38	-0,07	67 <sub>16,52</sub> ←67 <sub>15,52</sub>	34215,99	-0,06

Здесь  $\Delta f$  — разность экспериментальных и расчетных частот.

Т а б л и ц а 2

Экспериментальные и расчетные (B3PW91/aug-cc-pVDZ) параметры транс- и цис-изомеров I

Параметр	транс-Изомер		цис-Изомер	
	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет
A, МГц	4535,3424(16)*	4539,0641	3497,0971(26)	3530,8854
B, МГц	1459,56619(52)	1455,9770	1690,4651(14)	1671,3212
C, МГц	1183,89408(43)	1180,8850	1459,5418(14)	1439,2697
$\Delta_J$ , кГц	0,04684(16)	0,04618	0,1991(30)	0,201
$\Delta_{JK}$ , кГц	0,0791(11)	0,0774	-0,4517(43)	-0,516
$\Delta_K$ , кГц	0,78262(98)	0,77600	1,291(50)	1,472
$\delta_J$ , кГц	0,009270(33)	0,009155	0	-0,000787
$\delta_K$ , кГц	0,1215(11)	0,1206	-0,0607(33)	-0,0564
$\mu_a$ , Д	1,50(1)	1,48	1,03(1)	1,01
$\mu_c$ , Д	1,03(1)	0,98	1,35(33)	1,38
$\mu$ , Д	1,82(1)	1,78	1,70(26)	1,71
N**	63	—	42	—
$\sigma$ , МГц***	0,045	—	0,058	—

\* В скобках приведены стандартные отклонения в единицах последних значащих цифр.

\*\* Число измеренных частот переходов.

\*\*\* Среднеквадратичное отклонение частот.

Т а б л и ц а 3

Результаты измерения эффекта Штарка вращательных переходов изомеров I

Переход	V*	M	$\Delta f_s^{**}$	$\delta \Delta f^{***}$	Переход	V	M	$\Delta f_s$	$\delta \Delta f$
	транс-Изомер					цис-Изомер			
4 <sub>2,3</sub> ←3 <sub>2,2</sub>	210,0	0	-2,79	0,01	6 <sub>3,3</sub> ←5 <sub>2,3</sub>	360	1	6,17	-0,08
	250,0	0	-3,96	-0,01		410	1	7,99	0,06
	290,0	0	-5,27	0,02		160	2	5,29	0,08
	60,0	1	2,17	0,00		180	2	6,53	0,04
	80,0	1	3,68	-0,10		225	2	9,64	-0,11
4 <sub>2,2</sub> ←3 <sub>2,1</sub>	110,0	1	6,84	0,00	5 <sub>3,3</sub> ←4 <sub>2,3</sub>	100	1	-2,93	0,06
	400,0	0	2,04	0,02		120	1	-4,08	0,04
	450,0	0	2,58	0,03		130	1	-4,72	0,01
	540,0	0	3,67	0,02		160	1	-6,82	-0,13
	100,0	1	-6,21	-0,04					

\* Напряжение генератора Штарка в Вольтах.

\*\* Экспериментальное значение сдвига штарковской компоненты в МГц.

\*\*\* Разность между экспериментальным и вычисленным значениями сдвига штарковской компоненты в МГц.

В табл. 2 приведены найденные значения двух компонент  $\mu_a$ ,  $\mu_c$  и полные дипольные моменты  $\mu$  обоих изомеров молекулы. Компонента  $\mu_b$  принята равной нулю по соображениям симметрии.

Полные дипольные моменты транс- (1,82 Д) и цис- (1,70 Д) изомеров I сопоставимы с экспериментальными значениями дипольных моментов 1,3-диоксана II (2,06 Д) [ 8 ], 2-метил-1,3-диоксана III (1,84 Д) [ 10 ] и 5-метил-1,3-диоксана IV (2,08 Д) [ 11 ].

Сравнение расчетных геометрических параметров соединений I, II, III и IV  
(длины связей в Å, углы в град.)

Параметр	I транс	I цис	II	III	IV	Параметр	I транс	I цис	II	III	IV
C(2)—O(1,3)	1,411	1,411	1,404	1,411	1,403	O(3)C(4)C(5)	111,3	111,1	110,4	110,6	111,1
O(1,3)—C(6,4)	1,421	1,423	1,424	1,423	1,422	C(4)C(5)C(6)	107,7	107,0	108,9	108,7	107,9
C(4,6)—C(5)	1,527	1,531	1,524	1,524	1,528	$\alpha^*$	54,2	54,5	55,2	54,4	55,1
C(2)—C(7)	1,508	1,508	—	1,508	—	$\beta^{**}$	47,3	48,1	48,0	47,8	47,4
C(5)—C(8)	1,524	1,527	—	—	1,524	C(2)—H <sub>ax</sub>	1,112	1,112	1,111	1,112	1,111
O(1)···O(3)	2,334	2,333	2,341	2,337	2,338	C(2)—H <sub>eq</sub>	—	—	1,095	—	1,095
C(4)···C(6)	2,465	2,462	2,481	2,476	2,470	C(4,6)—H <sub>ax</sub>	1,109	1,107	1,108	1,107	1,109
C(2)···C(5)	2,815	2,820	2,778	2,799	2,794	C(4,6)—H <sub>eq</sub>	1,098	1,098	1,097	1,097	1,098
O(1)C(2)O(3)	111,6	111,6	113,0	111,8	112,9	C(5)—H <sub>ax</sub>	1,101	—	1,099	1,099	1,101
C(2)O(3)C(4)	111,5	111,3	110,8	111,5	110,8	C(5)—H <sub>eq</sub>	—	1,103	1,100	1,100	—

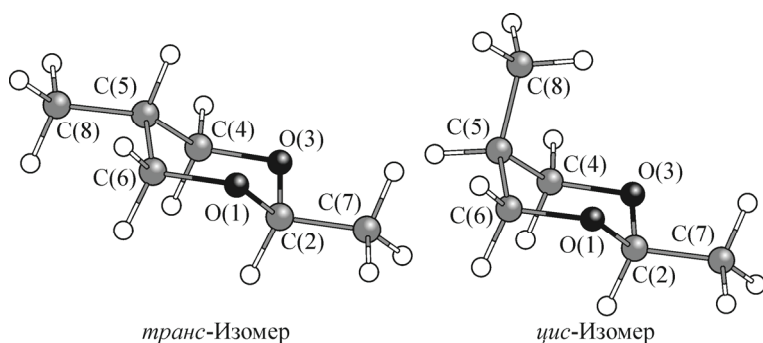
\* Угол между плоскостями O(1)C(2)O(3) и O(1)C(6)C(4)O(3).

\*\* Угол между плоскостями C(4)C(5)C(6) и O(1)C(6)C(4)O(3).

#### ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как уже было упомянуто выше, используемое сочетание метод/базис (ВЗРW91/aug-сс-рVDZ) хорошо предсказывает результаты микроволнового эксперимента ряда исследованных нами 1,3-диоксанов [8—13]. Так, отклонения внутрициклических длин связей не превышает 0,004 Å (<0,3 %) [8, 10, 12], за исключением связи O(3)—C(4), для которой наибольшее отклонение достигается в 5-метил-1,3-диоксане [12] и составляет 0,017 Å (1,2 %). Для внутрициклических углов различие не превышает 1° (<2 %) [8, 10, 12]. Отклонения значений вращательных постоянных — не более 5 МГц (<0,25 %), дипольных моментов — 0,03 Д (<2,6 %) [8—13]. Сравнение рассчитанных этим методом геометрических параметров молекул позволяет количественно оценить характер структурных изменений в ряду I, II, III и IV (табл. 4).

Замещение водорода во втором положении метильной группой сильнее всего влияет на ацетальный фрагмент O(1)C(2)O(3) [10], а замещение в пятом положении — на алифатический фрагмент C(4)C(5)C(6) диоксанового цикла [12]. В молекуле I (см. рисунок) присутствуют одновременно оба заместителя, поэтому изменения происходят и в том, и в другом фрагментах. В отличие от 4,4-диметил-1,3-диоксана [13], замещения в положениях 2 и 5 не искажают плоскости цикла O(1)C(6)C(4)O(3) и таким образом сохраняется симметрия диоксанового кольца. В I уплощаются ацетальный и алифатический фрагменты, что видно из уменьшения углов  $\alpha$  и  $\beta$ . Межатомные расстояния O(1)···O(3) и C(4)···C(6) сокращаются, а C(2)···C(5) — увеличиваются, уменьшаются валентные углы и удлиняются валентные связи при C(2) и C(5). Как и во всех изученных диоксанах связи С—О в ацетальном фрагменте короче связей С—О в плоскости цикла. Изменения в геометрии фрагментов цикла обусловлены положительным индуктивным



эффектом (+I) алкильных заместителей, что приводит к перераспределению зарядов на C(2), C(5) и ближайших к ним атомах (табл. 5).

Следует обратить внимание на то, что связи C(2)—H<sub>ax</sub> в молекулах II, IV и C(4,6)—H<sub>ax</sub> в моле-

Изомеры 2,5-диметил-1,3-диоксана

Т а б л и ц а 5

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

Атом	I транс	I цис	II	III	IV	Атом	I транс	I цис	II	III	IV
O(1,3)	-0,681	-0,636	-0,551	-0,682	-0,570	C5	-0,506	-0,561	0,566	0,446	-0,533
C2	1,118	1,287	1,046	1,276	0,928	C7	0,308	0,298	—	0,290	—
C(4,6)	1,379	1,287	0,866	0,953	1,263	C8	0,665	0,656	—	—	0,852

кулах I, II, III и IV удлинены по сравнению с соответствующими экваториальными связями C—H<sub>eq</sub>, а связи C(5)—H<sub>ax</sub> и C(5)—H<sub>eq</sub> в II, III практически равны, что можно объяснить балансом стереоэлектронных взаимодействий различного типа [18, 19].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован вращательный спектр образца 2,5-диметил-1,3-диоксана в основном колебательном состоянии. Определены вращательные параметры и дипольные моменты наиболее устойчивых конформеров *транс*- и *цис*-изомеров молекулы. Установлено, что в *транс*-изомере более стабилен конформер диэкваториального кресла *K2e5e*, а в *цис*-изомере — конформер *K2e5a*. Из сопоставления экспериментальных и расчетных параметров изомеров молекулы следует, что примененное сочетание метод/базис хорошо воспроизводит вращательные параметры *транс*-изомера (расхождение составляет не более 0,3 %) и несколько хуже — *цис*-изомера (расхождение около 1,4 %).

Выполнен сравнительный анализ равновесных геометрических параметров I *транс*, I *цис*, II, III и IV в рамках метода V3PW91/aug-cc-pVDZ. Выявлено влияние алкильного замещения во втором и пятом положениях на геометрические параметры остова молекулы. Во всех исследованных молекулах наблюдается стереоэлектронное взаимодействие сверхсопряжения.

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. — Т. 5. — С. 6.
2. Внутреннее вращение молекул / Ред. В.Дж. Орвилл-Томас. — М.: Мир, 1975.
3. Кузнецов В.В. // Химия гетероцикл. соед. — 2006. — № 5. — С. 643.
4. Кузнецов В.В. // Изв. АН. Сер. хим. — 2005. — № 7. — С. 1499.
5. Smith G.D., Jaffe R.L., Yoon D.Y. // Chem. Phys. Lett. — 1998. — **289**. — P. 460 — 486.
6. Fillmore Freeman, Katie Uyen Do // J. Mol. Struct. (Theochem). — 2002. — **577**. — P. 43 — 54.
7. Файзуллин М.Г., Курамынина А.Е., Мамлеев А.Х., Кузнецов В.В. // Журн. общ. химии. — 2009. — **79**, № 12. — С. 2046 — 2050.
8. Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Галеев Р.В. и др. // Журн. структур. химии. — 2007. — **48**, № 3. — С. 501 — 506.
9. Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Галеев Р.В. и др. // Журн. структур. химии. — 2007. — **48**, № 5. — С. 1020 — 1023.
10. Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Галеев Р.В. и др. // Журн. структур. химии. — 2007. — **48**, № 6. — С. 1097 — 1103.
11. Мамлеев А.Х., Галеев Р.В., Гундерова Л.Н. и др. // Журн. структур. химии. — 2008. — **49**, № 4. — С. 667 — 671.
12. Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Галеев Р.В. и др. // Журн. структур. химии. — 2010. — **51**, № 2. — С. 264 — 269.
13. Мамлеев А.Х., Галеев Р.В., Файзуллин М.Г. // Журн. структур. химии. — 2011. — **52**, № 2. — С. 440 — 443.
14. Kisiel Z. Programs for Rotational Spectroscopy (PROSPE) <http://info.ifpan.edu.pl/~kisiel/prospe.htm>.
15. Watson J.K.G. // J. Chem. Phys. — 1967. — **46**. — P. 1935.
16. Golden S., Wilson E.B. Jr. // J. Chem. Phys. — 1948. — **16**. — P. 669 — 685.
17. Muenter J.S. // J. Chem. Phys. — 1968. — **48**. — P. 4544.
18. Alabugin I.V. // J. Org. Chem. — 2000. — **65**, N 13. — P. 3910 — 3919.
19. Alabugin I.V., Manoharan M., Zeidan T.A. // J. Amer. Chem. Soc. — 2003. — **125**, N 46. — P. 14014 — 14031.