

УДК 539.193/194

МИКРОВОЛНОВЫЙ СПЕКТР, ЦЕНТРОБЕЖНОЕ ВОЗМУЩЕНИЕ, ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ И КОНФОРМАЦИЯ 5-МЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА

© 2008 А.Х. Мамлеев*, Р.В. Галеев, Л.Н. Гундерова, М.Г. Файзуллин, А.А. Шапкин

Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, Уфа

Статья поступила 14 января 2008 г.

Исследован микроволновый спектр 5-метил-1,3-диоксана в диапазоне частот 12—35 ГГц. Идентифицированы вращательные переходы *a*- и *c*-типов с $J \leq 30$. Определены вращательные постоянные $A = 4658,5244(33)$, $B = 2383,3930(12)$, $C = 1724,28907(88)$ МГц и квартичные константы центробежного искажения молекулы в основном колебательном состоянии. Определены компоненты дипольного момента $\mu_a = 1,76 \pm 0,01$, $\mu_c = 1,10 \pm 0,01$ D и полный дипольный момент молекулы $\mu = 2,08 \pm 0,01$ D. Выполнены квантово-химические расчеты 5-метил-1,3-диоксана методом функционала плотности B3PW91/aug-cc-pVDZ. Результаты расчетов сопоставлены с экспериментальными данными. Установлено, что конформация *кресло* с экваториальной ориентацией метильной группы является наиболее стабильной.

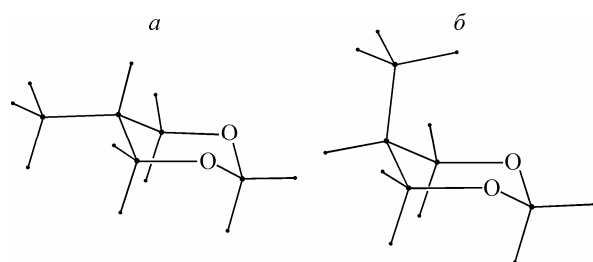
Ключевые слова: 5-метил-1,3-диоксан, микроволновый спектр, конформация, дипольный момент.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к 1,3-диоксациклоалканам обусловлен значением этих соединений в тонком органическом синтезе, а также комплексом практически полезных свойств (биологически активные вещества, ингибиторы коррозии, компоненты полимерных и горючесмазочных материалов) и особенностями строения (электронные и стерические внутримолекулярные взаимодействия). В последние годы для исследования строения и конформационных свойств этих соединений широко применяют *ab initio* квантово-химические методы различного уровня [1—5]. Установлено, что для изолированных молекул (без учета влияния растворителей и межмолекулярных взаимодействий) использование адекватного уровня теории позволяет получить хорошее согласие между *ab initio* предсказаниями и результатами эксперимента. Однако до настоящего времени имеется сравнительно мало экспериментальных данных по 1,3-диоксациклоалканам в газовой фазе.

В работе [6] по значениям вращательных постоянных и компонент дипольного момента 1,3-диоксана установлено, что наиболее стабильной конформацией молекулы является форма *кресло*. В метилзамещенных 1,3-диоксанах возможно экваториальное или аксиальное расположение заместителя относительно кольца. Методом микроволновой спектроскопии установлено [7, 8], что для 2-метил-1,3-диоксана и 4-метил-1,3-диоксана низшей по энергии является конформация *кресло* с экваториальным расположением метильной группы. Вращательные переходы, принадлежащие другим энергетически менее выгодным конформерам этих молекул, идентифицировать не удалось. Настоящее исследование вращательного спектра 5-метил-1,3-диоксана является продолжением цикла работ авторов по изучению строения и конформационных свойств метилзамещенных 1,3-диоксанов.

* E-mail: mwsm@anrb.ru



Две конформации 5-метил-1,3-диоксана:
a — экваториальный конформер *кресло*,
b — аксиальный конформер *кресло*

МИКРОВОЛНОВЫЙ СПЕКТР

Исследование вращательного спектра 5-метил-1,3-диоксана выполнено на микроволновом спектрометре в диапазоне частот 12—35 ГГц при температуре поглощающей ячейки $\approx -50^\circ\text{C}$ и давлении паров вещества в пределах 0,1—1 Па. Погрешность измерения частот $\approx 0,05$ МГц.

При моделировании вращательного спектра 5-метил-1,3-диоксана использовали значения вращательных постоянных A , B , C и компонент дипольного момента μ_a , μ_c молекулы, вычисленные по программе Gaussian-03 [9] методом функционала плотности B3PW91/aug-cc-pVDZ для двух конформаций молекулы — *кресло* с экваториальным и аксиальным расположением метильной группы (см. рисунок). Данный метод хорошо воспроизводит спектроскопические параметры A , B , C , μ_a , μ_b , μ_c 1,3-диоксана [10], 2-метил-1,3-диоксана [11] и 4-метил-1,3-диоксана [8]. Отклонения от соответствующих экспериментальных значений не превышают 5 МГц для вращательных постоянных и 0,03 D для компонент дипольного момента этих молекул.

Наблюдаемый спектр 5-метил-1,3-диоксана оказался близким к расчетному для конформера *кресло* с экваториальной ориентацией метильной группы. Идентификация спектра проведена с использованием эффекта Штарка и метода радиочастотного—микроволнового двойного резонанса. Экспериментальные значения частот вращательных переходов a - и c -типов с $J \leq 30$ приведены в табл. 1.

Обратная спектральная задача решена методом наименьших квадратов с использованием гамильтониана Уотсона квазижесткого асимметричного волчка в квартичном приближении центробежного искажения (A-редукция, Γ^r -представление) [12]. Полученные по экспериментальным частотам переходов (см. табл. 1) значения вращательных постоянных и квартичных констант центробежного искажения приведены в табл. 2.

ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ МОЛЕКУЛЫ

Для многих переходов 5-метил-1,3-диоксана с малыми значениями квантового числа J , так же как и для ранее изученных метилзамещенных 1,3-диоксанов [7, 8], наблюдался эффект Штарка второго порядка. Расчеты коэффициентов Штарка выполнены в приближении метода возмущения второго порядка Голдена и Вильсона [13]. Компоненты дипольного момента относительно главных осей инерции $\mu_a = 1,76 \pm 0,01$ и $\mu_c = 1,10 \pm 0,01$ D ($\mu_b = 0$ по соображениям симметрии) получены методом наименьших квадратов по экспериментальным значениям сдвигов штарковских компонент $\Delta f_{\text{эксп}}$ ряда вращательных переходов (табл. 3). Полный дипольный момент молекулы $\mu = 2,08 \pm 0,01$ D, что сопоставимо с экспериментальными значениями дипольных моментов 1,3-диоксана ($\mu = 2,06$) [6], 2-метил-1,3-диоксана ($\mu = 1,84$) [7] и 4-метил-1,3-диоксана ($\mu = 2,03$) [8].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 4 приведены экспериментальные значения вращательных постоянных, компонент дипольного момента и полного дипольного момента 5-метил-1,3-диоксана, а также их вычисленные значения (методом B3PW91/aug-cc-pVDZ) для экваториального и аксиального конформеров *кресло*. Из данных табл. 4 следует, что расчетные параметры для экваториального конформера *кресло* хорошо согласуются с экспериментом. Отклонения от эксперимента вычисленных значений вращательных постоянных для экваториального конформера *кресло* оказались

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные значения частот $f_{\text{эксп}}$ (МГц) и разности $f_{\text{эксп}} - f_{\text{выч}}$ (МГц) между экспериментальными и вычисленными значениями частот вращательных переходов 5-метил-1,3-диоксана в основном колебательном состоянии

$J'(K'_a, K'_c) \leftarrow J(K_a, K_c)$	$f_{\text{эксп}}$	$f_{\text{эксп}} - f_{\text{выч}}$	$J'(K'_a, K'_c) \leftarrow J(K_a, K_c)$	$f_{\text{эксп}}$	$f_{\text{эксп}} - f_{\text{выч}}$
2(2,1)←1(1,1)	16358,90	-0,05	9(0,9)←8(0,8)	32441,94	-0,09
2(2,0)←1(1,0)	15823,51	0,05	9(1,9)←8(1,8)	32423,23	0,04
3(2,1)←2(2,0)	12791,24	0,02	9(1,8)←8(1,7)	35471,39	-0,03
3(1,2)←2(1,1)	13225,64	-0,06	9(2,8)←8(2,7)	35077,04	-0,04
3(2,2)←2(2,1)	12323,03	0,01	9(2,8)←8(3,6)	17333,01	-0,02
3(1,2)←2(0,2)	16942,71	0,06	9(2,8)←9(2,7)	15894,81	0,02
3(2,1)←2(1,1)	19740,22	0,00	11(5,7)←10(6,5)	18637,23	0,00
4(0,4)←3(0,3)	15390,74	-0,03	11(3,8)←11(3,9)	14556,80	-0,02
4(2,2)←3(2,1)	17372,07	-0,08	12(6,7)←11(7,5)	17598,92	0,10
4(1,4)←3(1,3)	14903,44	0,02	12(6,6)←11(7,4)	17770,30	-0,14
4(3,2)←3(3,1)	16639,85	0,10	13(2,12)←12(3,10)	21946,06	0,08
4(3,1)←3(3,0)	16726,45	0,04	13(6,8)←12(7,6)	22220,72	0,04
4(2,3)←3(2,2)	16333,74	0,04	14(7,8)←13(8,6)	21045,46	0,08
5(2,3)←4(2,2)	21992,69	0,17	14(4,10)←14(4,11)	16572,34	0,00
5(1,5)←4(1,4)	18479,74	-0,01	16(8,9)←15(9,7)	24475,48	0,11
5(1,4)←4(1,3)	21487,62	-0,01	16(8,8)←15(9,6)	24516,63	-0,11
5(3,2)←4(3,1)	21118,86	-0,07	16(6,11)←16(5,11)	15432,85	-0,01
5(4,2)←4(4,1)	20812,30	0,14	17(5,12)←17(5,13)	18322,76	-0,03
5(3,2)←5(2,4)	14356,57	0,05	19(7,13)←19(6,13)	18332,79	-0,01
6(0,6)←5(0,5)	22182,61	-0,07	20(1,20)←19(2,18)	19836,11	0,06
6(1,6)←5(1,5)	22005,08	0,01	20(0,20)←19(1,18)	19836,11	-0,06
6(2,4)←5(3,2)	15517,51	-0,02	21(6,15)←21(6,16)	25152,80	-0,02
6(2,5)←6(0,6)	15339,52	0,10	22(7,16)←22(7,15)	15755,22	0,00
6(4,3)←6(3,3)	17004,27	-0,07	23(8,16)←23(7,16)	17043,85	0,03
7(3,5)←6(3,4)	29102,38	-0,05	24(6,19)←23(8,16)	19901,68	-0,06
7(3,4)←6(3,3)	30414,28	-0,03	25(8,17)←25(8,18)	16547,85	0,00
7(2,6)←7(0,7)	17600,11	0,05	28(10,18)←27(12,15)	20682,24	-0,02
8(4,4)←7(4,3)	33976,37	-0,05	28(9,19)←28(9,20)	17187,22	0,02
8(1,7)←7(1,6)	32151,58	-0,02	29(6,23)←28(8,20)	34695,64	-0,01
8(2,7)←7(2,6)	31498,21	-0,02	30(8,23)←29(10,20)	31600,77	0,05
8(4,5)←7(4,4)	33570,56	0,04	30(10,21)←30(9,21)	17450,07	-0,02

менее 4 МГц. Несколько хуже, чем в случае с 1,3-диоксаном [10], 2-метил-1,3-диоксаном [11] и 4-метил-1,3-диоксаном [8], данный метод предсказывает компоненты дипольного момента 5-метил-1,3-диоксана. Как результат, угол между направлением дипольного момента 5-метил-1,3-диоксана, определенным экспериментально и предсказанным методом ВЗРW91/aug-cc-pVDZ, оказался равным 15,1°. Аналогичный угол для 4-метил-1,3-диоксана составляет 3,8° [8]; для 2-метил-1,3-диоксана — 3,9° [11]; для 1,3-диоксана — 0,6° [10]. В то же время вычисленное значение полного дипольного момента 5-метил-1,3-диоксана всего на 0,02 D меньше экспериментального.

В спектре препарата 5-метил-1,3-диоксана, как и ранее для 2-метил-1,3-диоксана [7] и 4-метил-1,3-диоксана [8], вращательные переходы, принадлежащие менее стабильным кон-

Т а б л и ц а 2

Вращательные постоянные A, B, C (МГц) и константы центробежного искажения $\Delta_J, \Delta_{JK}, \Delta_K, \delta_J, \delta_K$ (кГц) 5-метил-1,3-диоксана

Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение
A	4658,5244(33)*	Δ_J	0,1507(17)	δ_J	0,03825(57)	N	62
B	2383,3930(12)	Δ_{JK}	0,2513(61)	δ_K	0,3177(42)	σ	0,064
C	1724,28907(88)	Δ_K	0,662(20)				

* В скобках приведено стандартное отклонение в единицах последних значащих цифр. N — число переходов, включенных в обратную задачу. σ — среднеквадратичное отклонение частот (МГц).

Т а б л и ц а 3

Результаты измерения эффекта Штарка ряда микроволновых переходов

Переход	V^*	M	$\Delta f_{\text{эксп}}$, МГц	$\delta \Delta f$, МГц**	Переход	V^*	M	$\Delta f_{\text{эксп}}$, МГц	$\delta \Delta f$, МГц**
2(2,1)←-1(1,1)	290	0	5,68	-0,05	3(1,2)←-2(0,2)	245	1	4,08	-0,03
	70	1	-7,67	-0,01		280	1	5,38	0,01
3(1,2)←-2(1,1)	440	1	-7,18	-0,17	3(2,1)←-2(1,1)	250	1	6,59	0,10
	520	1	-9,78	0,01		285	1	8,32	-0,12
	250	2	-7,77	0,06		120	2	6,95	0,04
	270	2	-9,00	0,14		135	2	8,87	0,12

* V — напряжение генератора Штарка в Вольтах.

** $\delta \Delta f$ — разности между экспериментальными и вычисленными значениями сдвигов штарковских компонент.

Т а б л и ц а 4

Экспериментальные и вычисленные значения вращательных постоянных A, B, C (МГц), компонент дипольного момента μ_a, μ_c и общего дипольного момента μ (D) 5-метил-1,3-диоксана

Пара метр	Эксперимент	ВЗРВ91/aug-cc-pVDZ		Пара метр	Эксперимент	ВЗРВ91/aug-cc-pVDZ	
		кресло экватор.	кресло аксиал.			кресло экватор.	кресло аксиал.
A	4658,5244(33)	4662,3	3855,80	κ^*	-0,551	-0,552	-0,232
B	2383,3930(12)	2379,9	2777,36	μ_a	1,76(1)	1,97	0,89
C	1724,28907(88)	1721,4	2105,04	μ_c	1,10(1)	0,60	1,75
				μ	2,08(1)	2,06	1,96

* Параметр асимметрии $\kappa = (2B - A - C)/(A - C)$.

формерам молекулы, не были идентифицированы. Главная причина неудачи, видимо, заключается в сравнительно слабой интенсивности спектров этих конформеров. Для оценки относительных интенсивностей спектров различных конформеров методом ВЗРВ91/aug-cc-pVDZ были вычислены конформационные энергии. Для 2-метил-1,3-диоксана, 4-метил-1,3-диоксана и 5-метил-1,3-диоксана разность энергий между аксиальным и экваториальным конформерами кресло оказалась равной 4,8, 3,3 и 1,2 ккал/моль соответственно, что хорошо согласуется с экспериментальными данными (3,98 [14], 2,9 и 0,8 ккал/моль [15] соответственно). Разность

энергий между скрученной *ванной* и экваториальным *креслом* по расчетам оказалась еще большей и составила для 2-метил-1,3-диоксана примерно 5,9; для 4-метил-1,3-диоксана — 6,4, для 5-метил-1,3-диоксана — 5,5 ккал/моль. Отсюда следует, что в условиях эксперимента интенсивность линий поглощения конформера *кресло* с аксиальным расположением метильной группой в спектре препарата должна быть, по крайней мере, на порядок меньше интенсивности основного конформера, а для скрученной *ванны* — на 4 порядка.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 08-03-97021).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Smith G.D., Jaffe R.L., Yoon D.Y. // Chem. Phys. Lett. – 1998. – **289**. – P. 460 – 486.
2. Freeman F., Do K.U. // J. Mol. Struct. (Theochem). – 2002. – **577**. – P. 43 – 54.
3. Кузнецов В.В., Алексеева Е.А. // Химия гетероцикл. соед. – 2003. – № 6. – С. 839 – 846.
4. Мазитова Е.Г., Кураמיшина А.Е., Кузнецов В.В. // Журн. орган. химии. – 2004. – **40**, вып. 4. – С. 615 – 616.
5. Кураמיшина А.Е., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // Там же. – 2006. – **42**, вып. 4. – С. 629 – 631.
6. Kewley R. // Canad. J. Chem. – 1972. – **50**. – P. 1690 – 1697.
7. Мамлеев А.Х., Галеев Р.В., Гундерова Л.Н. и др. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 2. – С. 373 – 375.
8. Мамлеев А.Х., Галеев Р.В., Гундерова Л.Н. и др. // Там же. – 2007. – **48**, № 5. – С. 1020 – 1023.
9. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian-03; Gaussian Inc, Pittsburgh PA, 2003.
10. Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Галеев Р.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 3. – С. 501 – 506.
11. Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Галеев Р.В. и др. // Там же. – № 6. – С. 1097 – 1103.
12. Watson J.K.G. // J. Chem. Phys. – 1967. – **46**. – P. 1935.
13. Golden S., Wilson E.B. Jr. // Ibid. – 1948. – **16**. – P. 669 – 685.
14. Nader F.W., Eliel E.L. // J. Amer. Chem. Soc. – 1970. – **92**. – P. 3050 – 3055.
15. Eliel E.L., Knoeber M.C. // Ibid. – 1968. – **90**. – P. 3444 – 3458.