

## 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<sub>e</sub>*) 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  $\approx -50$  °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: mwsam@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 | $\delta_K$ , кГц  | -0,3028(50) | -0,3102 |
| $B$ , МГц           | 1788,6271(17) | 1786,90 | $\mu_a$ , Д       | 0,99(2)     | 0,98    |
| $C$ , МГц           | 1607,3330(16) | 1604,87 | $\mu_b$ , Д       | 1,40(2)     | 1,33    |
| $\Delta_J$ , кГц    | 0,0897(60)    | 0,0959  | $\mu_c$ , Д       | 1,30(1)     | 1,35    |
| $\Delta_{JK}$ , кГц | 0,1945(33)    | 0,2212  | $\mu$ , Д         | 2,15(2)     | 2,13    |
| $\Delta_K$ , кГц    | 0,103(25)     | 0,069   | $N^*$             | 51          | —       |
| $\delta_J$ , кГц    | 0,01069(15)   | 0,01042 | $\sigma^{**}$ МГц | 0,05        | —       |

\* Число измеренных частот переходов.

\*\* Среднеквадратичное отклонение частот.

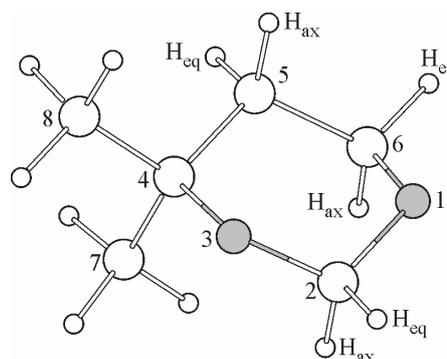
Обратная спектральная задача решена методом наименьших квадратов по экспериментальным значениям частот переходов [14] с применением гамильтониана Уотсона ( $A$  — редукция,  $I'$  — представление):

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

где  $A, B, C$  — вращательные постоянные;  $\Delta_J, \Delta_{JK}, \Delta_K, \delta_J, \delta_K$  — квартичные константы центробежного искажения;  $P_g$  — компоненты углового момента вдоль главных осей инерции;  $g = Z, X, Y$  [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  $\mu_a, \mu_b, \mu_c$  и полный дипольный момент  $\mu$  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                 | <b>I</b> | <b>II</b> | <b>III</b> | Параметр                                     | <b>I</b> | <b>II</b> | <b>III</b> |
|--------------------------|----------|-----------|------------|----------------------------------------------|----------|-----------|------------|
| O(1)—C(2)                | 1,404    | 1,404     | 1,404      | C(5)—H <sub>eq</sub>                         | 1,100    | 1,100     | 1,100      |
| C(2)—O(3)                | 1,402    | 1,404     | 1,403      | C(6)—H <sub>ax</sub>                         | 1,106    | 1,108     | 1,107      |
| O(3)—C(4)                | 1,446    | 1,424     | 1,432      | C(6)—H <sub>eq</sub>                         | 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 <sub>Me</sub> (7)—C(4) | 1,532    | —         | 1,514      | C(4)—C(5)—C(6)                               | 111,6    | 108,9     | 109,6      |
| C <sub>Me</sub> (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 <sub>Me</sub> (7)—C(4)—C <sub>Me</sub> (8) | 110,0    | —         | —          |
| C(2)...C(5)              | 2,777    | 2,778     | 2,774      | C <sub>Me</sub> (7)—C(4)—C(3)                | 110,6    | —         | —          |
| C(2)—H <sub>ax</sub>     | 1,108    | 1,111     | 1,111      | C <sub>Me</sub> (7)—C(4)—C(5)                | 112,2    | —         | —          |
| C(2)—H <sub>eq</sub>     | 1,095    | 1,095     | 1,095      | C <sub>Me</sub> (8)—C(4)—C(3)                | 104,6    | —         | 107,6      |
| C(4)—H <sub>ax</sub>     | —        | 1,108     | 1,109      | C <sub>Me</sub> (8)—C(4)—C(5)                | 110,8    | —         | 113,9      |
| C(4)—H <sub>eq</sub>     | —        | 1,097     | —          | O(1)—C(4)—O(3)—C(6)                          | -2,2     | 0         | 0,03       |
| C(5)—H <sub>ax</sub>     | 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<sub>eq</sub> сохраняют свою длину неизменной при замещении, в то время как длины связей C—H<sub>ax</sub> меняются незначительно. В то же время связи C2—H<sub>ax</sub>, C6—H<sub>ax</sub> в молекулах **I**, **II**, **III** и C4—H<sub>ax</sub> в молекуле **II** удлинены по сравнению с соответствующими экваториальными связями C—H<sub>eq</sub>, а связи C5—H<sub>ax</sub> и C5—H<sub>eq</sub> в **I**, **II**, **III** практически равны. Отношение соответствующих связей C—H<sub>ax</sub>/C—H<sub>eq</sub> 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<sub>ax</sub>/C—H<sub>eq</sub> 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.