

УДК 539.193/194

**СТРУКТУРА И СПЕКТРЫ 1,3-ДИОКСАНОВ.
МИКРОВОЛНОВЫЙ СПЕКТР, СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ
И РАСЧЕТЫ *AB INITIO* 5-МЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА**

© 2010 А.Х. Мамлеев^{1*}, Л.Н. Гундерова¹, Р.В. Галеев¹, **А.А. Шапкин**¹, М.Г. Файзуллин¹,
А.П. Никитина², Д.В. Шорников²

¹Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, Уфа

²Уфимский государственный нефтяной технический университет

Статья поступила 1 октября 2008 г.

В микроволновом спектре препарата 5-метил-1,3-диоксана в диапазоне частот 18—42 ГГц идентифицированы вращательные переходы *a*- и *c*-типов с $4 \leq J \leq 11$ пяти изотопомеров молекулы с изотопами ¹³C и ¹⁸O в различных положениях. Найдены спектроскопические константы изотопомеров. Определены замещенные r_s и эффективные r_o структурные параметры 5-метил-1,3-диоксана. Методом функционала плотности V3PW91/aug-cc-pVDZ вычислена равновесная структура молекулы. Результаты квантово-химических расчетов сопоставлены с экспериментальными данными.

Ключевые слова: 5-метил-1,3-диоксан, микроволновый спектр, структура, квантово-химические расчеты.

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении длительного времени 1,3-диоксаны исследуются различными методами [1—3]. Накоплен обширный материал по физико-химическим свойствам этих соединений [4]. Использование современных методов позволяет исследовать тонкие детали пространственного строения подобных соединений [5—8]. В последние годы опубликован ряд работ [9—11] по изучению 1,3-диоксанов *ab initio* квантово-химическими методами различного уровня. Однако экспериментальных исследований строения и конформационных свойств этих соединений в газовой фазе выполнено мало.

В работах [12, 13] 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 преимущественной конформацией молекулы является форма *кресло*.

В метилзамещенных 1,3-диоксанах возможно экваториальное или аксиальное расположение заместителя относительно кольца. В работах [14—17] методом микроволновой спектроскопии установлено, что для 2-метил-1,3-диоксана, 4-метил-1,3-диоксана и 5-метил-1,3-диоксана низшей по энергии является конформация *кресло* с экваториальным расположением метильной группы.

Структура 1,3-диоксана была впервые определена методом газовой электронографии [18], но приведенные в [18] данные не отличаются высокой точностью. Нами методами микроволновой спектроскопии и квантовой химии найдены структурные параметры 1,3-диоксана [19] и 2-метил-1,3-диоксана [20]; экспериментально установлено влияние замещения атома водо-

* E-mail: mws@anrb.ru

рода во втором положении метильной группой на строение 1,3-диоксанового кольца. Настоящее исследование 5-метил-1,3-диоксана является продолжением цикла работ авторов по изучению строения и конформационных свойств метилзамещенных 1,3-диоксанов с использованием вышеуказанных методов.

МИКРОВОЛНОВЫЙ СПЕКТР

Исследование выполнено на микроволновом спектрометре в диапазоне частот 18—42 ГГц при температуре поглощающей ячейки $\approx -50^\circ\text{C}$ и давлении паров вещества $\approx 0,1\text{—}1$ Па. Погрешность измерения частот $\approx 0,05$ МГц. Содержание изотопозамещенных молекул в препарате 5-метил-1,3-диоксана соответствовало естественной распространенности изотопов ^{13}C ($\approx 1,1\%$) и ^{18}O ($\approx 0,2\%$).

Модельные расчеты вращательных спектров изотопомеров с изотопами ^{13}C и ^{18}O в различных положениях выполнены для конформации *кресло* с экваториальной ориентацией метильной группы (см. рисунок, а) с использованием программы ASROT [21]. В процессе моделирования использованы вращательные постоянные A, B, C и компоненты дипольного момента μ_a, μ_c , вычисленные методом функционала плотности B3PW91/aug-cc-pVDZ с помощью пакета программ PC GAMESS [22]. Выбор метода обусловлен тем, что он хорошо воспроизводит результаты микроволновых экспериментов по совокупности параметров $\{A, B, C, \mu_a, \mu_b, \mu_c\}$ для молекул 1,3-диоксана [19], 2-метил-1,3-диоксана [14], 4-метил-1,3-диоксана [15] и 5-метил-1,3-диоксана [17].

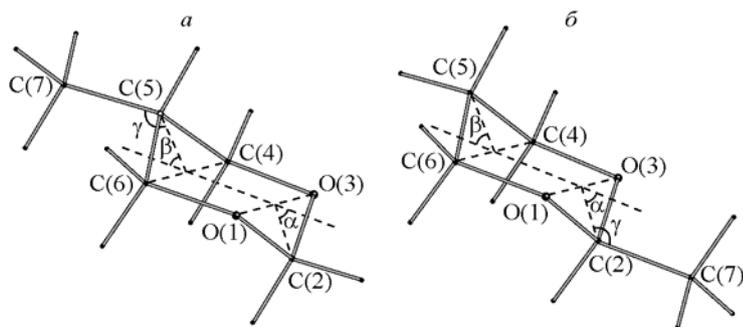
Изотопозамещение каждого из семи тяжелых атомов в 5-метил-1,3-диоксане приводит к появлению только пяти вращательных спектров. Это связано с тем, что молекула 5-метил-1,3-диоксана симметрична (симметрия C_s) относительно плоскости, проходящей через атомы C(2), C(5) и C(7) (см. рисунок, а). В силу симметрии спектры монозамещенных изотопомеров с изотопом ^{13}C в положениях 4 и 6, а также с изотопом ^{18}O в положениях 1 и 3 совпадают.

В спектре исследуемого соединения методом радиочастотного микроволнового двойного резонанса были идентифицированы вращательные переходы *a*- и *c*-типов с $4 \leq J \leq 9$, принадлежащие монозамещенным изотопомерам с изотопом ^{13}C (табл. 1). Для изотопомера с изотопом ^{18}O идентифицированы вращательные переходы только *a*-типа с $8 \leq J \leq 11$ (табл. 2). Интенсивности *a*-переходов с $J < 8$ и *c*-переходов для изотопомера с ^{18}O оказались слишком слабыми, чтобы их можно было надежно идентифицировать.

Параметры, описывающие спектры, определены с использованием гамильтониана Уотсона в кватричном приближении центробежного искажения [23]:

$$H_R = AP_Z^2 + BP_X^2 + CP_Y^2 - \Delta_J P^4 - \Delta_{JK} P^2 P_Z^2 - \Delta_K P_Z^4 - 2\delta_J P^2 (P_X^2 - P_Y^2) - \delta_K [P_Z^2 (P_X^2 - P_Y^2) + (P_X^2 - P_Y^2) P_Z^2]. \quad (1)$$

При обработке спектров (см. табл. 1, 2) варьировали вращательные постоянные A, B, C при фиксированных значениях констант центробежного искажения, принятых равными соответствующим константам молекулы основного изотопного состава [17]: $\Delta_J = 0,1507(17)$, $\Delta_{JK} = 0,2513(61)$, $\Delta_K = 0,662(20)$, $\delta_J = 0,03825(57)$, $\delta_K = 0,3177(42)$ кГц. Спектроскопические пара-



Конформеры *кресло*—*экваториал*:
а) 5-метил-1,3-диоксан, б) 2-метил-1,3-диоксан

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные значения частот f (МГц), разности между экспериментальными и вычисленными значениями частот δ (МГц) монозамещенных изотопомеров 5-метил-1,3-диоксана с изотопом ^{13}C в разных положениях

$J'(K'_a, K'_c) \leftarrow J(K_a, K_c)$	$^{13}\text{C}(2)$		$^{13}\text{C}(4)$		$^{13}\text{C}(5)$		$^{13}\text{C}(7)$	
	f	δ	f	δ	f	δ	f	δ
5(1,5) \leftarrow 4(1,4)	18293,64	-0,01	—	—	—	—	18090,01	0,02
5(0,5) \leftarrow 4(0,4)	18623,21	0,06	18695,09	-0,05	18732,98	0,11	—	—
5(4,2) \leftarrow 4(3,2)	—	—	38398,92	0,05	—	—	38693,28	0,12
5(4,1) \leftarrow 4(3,1)	38676,26	0,00	38303,52	-0,04	—	—	38619,04	-0,13
7(3,5) \leftarrow 6(3,4)	28753,29	0,04	29031,51	0,00	28968,15	0,00	—	—
7(3,4) \leftarrow 6(3,3)	—	—	30421,22	0,01	30246,09	-0,00	29522,71	-0,02
8(2,7) \leftarrow 7(2,6)	31173,02	0,01	31360,19	0,02	31374,80	-0,02	30821,73	-0,06
8(1,7) \leftarrow 7(1,6)	31858,13	-0,08	31969,59	-0,02	32039,07	0,08	31541,68	0,11
8(4,5) \leftarrow 7(4,4)	33146,87	-0,01	33513,48	-0,06	33407,33	-0,04	32697,39	0,00
8(4,4) \leftarrow 7(4,3)	33510,35	0,01	33964,26	0,02	33796,32	0,05	—	—
9(1,9) \leftarrow 8(1,8)	32110,53	-0,06	32253,66	-0,04	32308,01	-0,01	31766,30	-0,13
9(0,9) \leftarrow 8(0,8)	32131,46	0,08	32269,93	0,07	32327,61	0,02	31789,88	0,06
9(2,8) \leftarrow 8(2,7)	34724,23	-0,12	34912,85	0,02	34943,56	-0,09	34341,77	0,08
9(1,8) \leftarrow 8(1,7)	35147,63	0,10	35270,91	-0,01	35348,15	-0,04	34798,95	-0,05

Т а б л и ц а 2

Экспериментальные значения частот f (МГц), разности между экспериментальными и вычисленными значениями частот δ (МГц) изотопомера 5-метил-1,3-диоксана с изотопом ^{18}O

$J'(K'_a, K'_c) \leftarrow J(K_a, K_c)$	f	δ	$J'(K'_a, K'_c) \leftarrow J(K_a, K_c)$	f	δ
9(1,8) \leftarrow 8(1,7)	34862,56	-0,05	10(1,9) \leftarrow 9(1,8)	38155,23	0,09
9(4,6) \leftarrow 8(4,5)	37296,01	-0,07	10(2,9) \leftarrow 9(2,8)	37965,91	-0,01
9(4,5) \leftarrow 8(4,4)	38223,13	-0,01	10(5,6) \leftarrow 9(5,5)	41535,58	0,01
9(5,5) \leftarrow 8(5,4)	37272,38	0,09	10(5,5) \leftarrow 9(5,4)	41785,16	-0,08
9(5,4) \leftarrow 8(5,3)	37368,35	0,07	11(1,10) \leftarrow 10(1,9)	41485,49	-0,05

метры изотопомеров приведены в табл. 3. Там же даны необходимые для вычисления замещенных r_s -координат тяжелых атомов спектроскопические параметры основного изотопомера [17].

По данным табл. 3 методом Крейчмана—Костейна [24, 25] определены замещенные r_s -координаты атомов углерода и кислорода 5-метил-1,3-диоксана в системе главных осей инерции молекулы основного изотопного состава (табл. 4). Для атомов углерода во втором, пятом и седьмом положениях, расположенных в плоскости симметрии молекулы (a , c), координата b принята равной нулю.

СТРУКТУРА И ОБСУЖДЕНИЕ

Найденные по координатам (см. табл. 4) замещенные r_s -структурные параметры 5-метил-1,3-диоксана приведены в табл. 5. Там же даны равновесные r_e -структурные параметры 5-метил-1,3-диоксана, полученные оптимизацией геометрии молекулы методом B3PW91/aug-cc-pVDZ с использованием комплекса программ PC GAMESS [22]. Эффективная r_o -структура 5-метил-1,3-диоксана (см. табл. 5) определена путем подгонки методом наименьших квадратов струк-

Т а б л и ц а 3

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 5-метил-1,3-диоксана основного изотопного состава и пяти изотопомеров с изотопами ^{13}C и ^{18}O

Параметр	Изотопомер					
	$^{12}\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	$^{13}\text{C}(2)$	$^{13}\text{C}(4)$	$^{13}\text{C}(5)$	$^{13}\text{C}(7)$	$^{18}\text{O}(1)$
A	4658,524(3)*	4655,07(1)	4593,797(4)	4653,54(6)	4657,96(1)	4545,5(2)
B	2383,393(1)	2350,861(5)	2382,439(2)	2370,551(5)	2316,979(7)	2355,12(1)
C	1724,2891(9)	1707,738(2)	1715,073(1)	1718,297(4)	1689,324(3)	1694,85(1)
I_a	108,48478(8)	108,5652(2)	110,0134(1)	108,601(2)	108,4980(2)	111,183(5)
I_b	212,0418(1)	214,9761(4)	212,1268(2)	213,1906(4)	218,1198(6)	214,588(1)
I_c	293,0941(2)	295,9348(4)	294,6692(2)	294,1163(6)	299,1606(5)	298,186(2)
N	62	12	13	11	11	10
σ	0,06	0,07	0,04	0,06	0,10	0,08

* В скобках приведены погрешности в единицах последней значащей цифры, соответствующие стандартному отклонению; N — число экспериментальных частот, включенных в обратную задачу; σ — стандартное отклонение частот (МГц).

Т а б л и ц а 4

Замещенные r_s -координаты a, b, c (\AA) тяжелых атомов 5-метил-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)	C(7)
a	-1,106(2)*	-1,692(1)	-1,106(2)	0,255(6)	1,017(2)	0,255(6)	2,471(1)
b	1,168(1)	0	-1,168(1)	-1,233(1)	0	1,233(1)	0
c	-0,202(8)	0,298(5)	-0,202(8)	0,140(11)	-0,351(4)	0,140(11)	0,113(13)

* В скобках приведены погрешности в единицах последней значащей цифры, вычисленные по формуле Костейна $\delta(x) = 0,0015/x$ [26].

Т а б л и ц а 5

Замещенные r_s -, эффективные r_o - и равновесные r_e -структурные параметры (длины связей, \AA , углы, град.) 5-метил-1,3-диоксана

Параметр	r_s	r_o	r_e	Параметр	r_s	r_o	r_e
C(2)—O(3)	1,399(4)	1,404(3)	1,403	O(1)—C(2)—O(3)	113,2(4)	112,7(3)	112,9
O(3)—C(4)	1,405(7)	1,425(6)	1,422	C(2)—O(3)—C(4)	110,9(6)	110,8(5)	110,8
C(4)—C(5)	1,530(5)	1,525(5)	1,528	O(3)—C(4)—C(5)	111,5(5)	110,9(5)	111,1
C(5)—C(7)	1,526(5)	1,530(4)	1,524	C(4)—C(5)—C(6)	107,4(4)	108,1(4)	107,9
O(1)...O(3)	2,336(2)	2,338(2)	2,338	α	54,6(1,3)	55,2(1,2)	55,1
C(4)...C(6)	2,465(2)	2,470(2)	2,470	β	46,9(1,3)	47,7(1,2)	47,4
C(2)...C(5)	2,786(2)	2,791(2)	2,794	γ	129,5(1,2)	128,2(1,1)	129,4

Пр и м е ч а н и е. В скобках приведены погрешности в единицах последней значащей цифры; нумерация атомов и углы α, β и γ показаны на рисунке a .

Т а б л и ц а 6

Замещенные r_s -структурные параметры (длины связей, Å, углы, град.)
1,3-диоксана, 2-метил-1,3-диоксана и 5-метил-1,3-диоксана

Параметр	1,3-Диоксан	2-Метил-1,3-диоксан	5-Метил-1,3-диоксан
C(2)—O(3)	1,405(5)	1,412(4)	1,399(4)
O(3)—C(4)	1,417(6)	1,414(6)	1,405(7)
C(4)—C(5)	1,527(4)	1,524(3)	1,530(5)
C—C _{Me}	—	1,510(5)	1,526(5)
O(1)—C(2)—O(3)	112,8(5)	111,5(4)	113,2(4)
C(2)—O(3)—C(4)	110,6(3)	111,4(3)	110,9(6)
O(3)—C(4)—C(5)	110,2(3)	110,2(3)	111,5(5)
C(4)—C(5)—C(6)	108,5(4)	108,4(3)	107,4(4)
α	55,6(8)	54,7(8)	54,6(1,3)
β	48,6(8)	48,8(6)	46,9(1,3)
γ	—	124,2(8)	129,5(1,2)

Примечание. В скобках приведены погрешности в единицах последней значащей цифры; нумерация атомов и углы α , β и γ показаны на рисунке.

турных параметров молекулы к экспериментальным значениям 18 моментов инерции с помощью программы STRFIT [21]. В качестве исходной при определении r_o -структуры молекулы была использована r_e -структура 5-метил-1,3-диоксана. При подгонке относительные положения атомов водорода были фиксированы. Стандартное отклонение вычисленных моментов инерции от экспериментальных составило $\sigma = 0,0057$ а.е.м. · Å².

Из анализа табл. 5 следует, что для 5-метил-1,3-диоксана структурные параметры, найденные различными методами, достаточно хорошо согласуются между собой. Отличия в длинах связей r_o - и r_e -структур не превышают 0,006 Å, а для углов составляют не более 1,2°. Значения соответствующих параметров r_s - и r_o -структур в пределах приведенных в табл. 5 оценок погрешностей не отличаются, за исключением r_s -длины связи O(3)—C(4), которая оказалась короче r_o -длины на 0,02 Å. Известно [25, 27], что отличие r_s -, r_o - и r_e -структур физически обусловлено наличием в основном колебательном состоянии молекулы "нулевых колебаний". Близость параметров трех структур указывает на то, что для 5-метил-1,3-диоксана влияние "нулевых колебаний" на структуру не столь значительно.

Замещенные r_s -структурные параметры 5-метил-1,3-диоксана интересно сравнить с аналогичными параметрами 1,3-диоксана [19] и 2-метил-1,3-диоксана [20] (табл. 6). Из табл. 6 видно, что замещение атома водорода 1,3-диоксана метильной группой во втором или в пятом положениях по-разному влияет на геометрию кольца. При замещении во втором положении происходит уплощение ацетального фрагмента, уменьшение угла O(1)—C(2)—O(3) и увеличение угла C(2)—O(3)—C(4). В то же время при замещении в пятом положении уплощается алифатический фрагмент, при этом угол C(4)—C(5)—C(6) уменьшается, а угол O(3)—C(4)—C(5) увеличивается. При анализе длин связей можно говорить лишь о тенденциях их изменений, поскольку сами различия укладываются в рамки указанных погрешностей. Однако длина связи C—C_{Me} в 5-метил-1,3-диоксане больше (примерно на 0,016 Å), чем в 2-метил-1,3-диоксане.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы вращательные спектры пяти изотопомеров 5-метил-1,3-диоксана с изотопами ¹⁸O(1), ¹³C(2), ¹³C(4), ¹³C(5), ¹³C(7). По экспериментальным значениям главных моментов инерции определены замещенные r_s - и эффективные r_o -структурные параметры молекулы. Экспериментально установлено влияние замещения атома водорода в пятом положении метильной группой на строение 1,3-диоксанового кольца. Методом B3PW91/aug-cc-pVDZ выпол-

нен расчет равновесной r_c -структуры 5-метил-1,3-диоксана. Как в случае 1,3-диоксана [19] и 2-метил-1,3-диоксана [20], результаты квантово-химических расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Eliel E.L., Knoeber Sr.M.C.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1968. – **90**. – P. 3444 – 3458.
2. *Eliel E.L., Wilen S.M.* Stereochemistry of Organic Compounds. – N. Y.: Wiley, 1994.
3. *Внутреннее* вращение молекул / Под ред. В. Дж. Орвилл-Томаса. – М.: Мир, 1975.
4. *Рахманкулов Д.Л., Сыркин А.М., Караханов Р.А. и др.* Физико-химические свойства 1,3-диоксанов. – М.: Химия, 1980.
5. *Alonso J.L., Wilson E.B. Jr.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1980. – **102**. – P. 1248 – 1251.
6. *Lopez J.C., Alonso J.L., Villamanan R.M.* // J. Mol. Struct. – 1986. – **147**. – P. 67 – 76.
7. *Lee Jung Eun, Oh Jung Jin.* // J. Mol. Spectroscop. – 2000. – **199**. – P. 124 – 127.
8. *Antolinez S., Lesarri A., Mata S. et al.* // J. Mol. Struct. – 2002. – **612**. – P. 125 – 131.
9. *Smith G.D., Jaffe R.L., Yoon D.Y.* // Chem. Phys. Lett. – 1998. – **289**. – P. 460 – 486.
10. *Fillmore Freeman, Katie Uyen Do.* // J. Mol. Struct. (Theochem). – 2002. – **577**. – P. 43 – 54.
11. *Кураמיшина А.Е., Бочкор С.А., Кузнецов В.В.* // Журн. орган. химии. – 2006. – **42**, № 4. – С. 629 – 631.
12. *Kewley R.* // Canad. J. Chem. – 1972. – **50**. – P. 1690 – 1697.
13. *Lowe R.S., Kewley R.* // J. Mol. Spectroscop. – 1976. – **60**. – P. 312 – 323.
14. *Мамлеев А.Х., Галеев Р.В., Гундерова Л.Н. и др.* // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 2. – С. 373 – 375.
15. *Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Галеев Р.В. и др.* // Там же. – 2007. – **48**, № 5. – С. 1020 – 1023.
16. *Файзуллин М.Г., Галеев Р.В., Гундерова Л.Н. и др.* // Сб. статей XIV Всерос. конф. "Структура и динамика молекулярных систем. Яльчик-2007", Казань—Москва—Йошкар-Ола—Уфа, 2007. – С. 613 – 616.
17. *Мамлеев А.Х., Галеев Р.В., Гундерова Л.Н. и др.* // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 4. – С. 667 – 671.
18. *Schultz G., Hargittai I.* // Acta Chim. Acad. Sci. Hungaria. – 1975. – **83**. – P. 1974.
19. *Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Галеев Р.В. и др.* // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 3. – С. 501 – 506.
20. *Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Галеев Р.В. и др.* // Там же. – № 6. – С. 1097 – 1103.
21. *Kisiel Z.* "Programs for ROtational SPEctroscopy (PROSPE)", <http://info.ifpan.edu.pl/~kisiel/prospe.htm>
22. *Granovsky A.A.*, PC GAMESS version 7.1, <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>
23. *Watson J.K.G.* // J. Chem. Phys. – 1967. – **46**. – P. 1935.
24. *Kraitchman J.* // Amer. J. Phys. – 1953. – **21**. – P. 17 – 24.
25. *Costain C.C.* // J. Chem. Phys. – 1958. – **29**. – P. 864 – 874.
26. *Costain C.C.* // Trans. Amer. Cryst. Assos. – 1966. – **2**. – P. 157.
27. *Watson J.K.G.* // J. Mol. Spectr. – 1973. – **48**. – P. 479 – 502.