

На правах рукописи

ФАЙЗУЛЛИН МАРАТ ГАЯЗОВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛ 1,3-ДИОКСАНА
И 2-МЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА МЕТОДОМ МИКРОВОЛНОВОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ**

Специальность 01.04.17 – химическая физика,
в том числе физика горения и взрыва

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Уфа – 2006

Работа выполнена в лаборатории спектроскопии когерентного излучения Института физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН и на кафедре физики Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник
Мамлеев Айрат Хабибович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук
профессор Березин Валентин Иванович

доктор химических наук
профессор Фурлей Иван Иванович

Ведущая организация: Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

Защита состоится «29» декабря 2006 г. в 14³⁰ на заседании диссертационного совета Д 002.099.01 при Институте физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН по адресу: 450075, г. Уфа, пр. Октября, 151, ИФМК УНЦ РАН.

Отзывы направлять по адресу: 450075, г. Уфа, пр. Октября, 151, ИФМК УНЦ РАН, диссертационный совет Д 002.099.01.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИФМК УНЦ РАН.

Автореферат разослан « » ноября 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.099.01
кандидат физико-математических наук

Ломакин Г.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Циклические органические соединения широко распространены в природе, используются в медицине, химической промышленности и необходимы для многих других производств. Они играют важную роль в биологических процессах, являются структурными компонентами нуклеиновых кислот и стероидов, определяют их строение, конформационные превращения, биохимическую активность.

Свойства циклических соединений интенсивно исследуются различными физическими методами. Для определения геометрической структуры циклических молекул, находящихся в газовой фазе, достаточно успешно применяется метод микроволновой спектроскопии. Из анализа микроволнового спектра можно однозначно установить конформацию молекулы, определить с высокой точностью ее структурные параметры, измерить компоненты дипольного момента. Определение геометрии циклических соединений, изучение их электрических и динамических свойств имеет огромное значение как для развития теории строения молекул, так и для практических применений.

Одними из представителей класса шестичленных насыщенных гетероциклических соединений являются 1,3-диоксаны. Их применяют в качестве ингибиторов коррозии, биологически активных препаратов, растворителей в процессах физико-химического разделения сырья и т.д. Особенности строения и поведения этих соединений привлекают внимание исследователей в области стереохимии. Несмотря на то, что 1,3-диоксаны являются объектом экспериментальных и теоретических исследований уже много лет, остаются нерешённые проблемы. В частности, значительный интерес представляет изучение влияния заместителей, присоединённых по периметру кольца, на структуру и динамику конформационных переходов молекулы. Следует отметить, что имеется сравнительно мало работ, посвящённых экспериментальному изучению геометрической структуры 1,3-диоксациклоалканов.

Ввиду актуальности проблемы строения гетероциклических соединений исследование молекул 1,3-диоксана и 2-метил-1,3-диоксана методом микроволновой спектроскопии является весьма целесообразным.

Цель работы. Исследование строения и конформации молекул 1,3-диоксана и 2-метил-1,3-диоксана методом микроволновой спектроскопии с привлечением квантово-химических расчетов.

Научная новизна. Впервые исследованы вращательные спектры четырёх изотопомеров 1,3-диоксана с изотопами ^{13}C и ^{18}O в естественной концентрации. Определены r_s - и r_o -структуры кольца молекулы. Проведен сравнительный анализ полученных структур с данными квантово-химических расчётов.

Впервые исследован микроволновый спектр молекулы 2-метил-1,3-диоксана, найдены спектроскопические константы молекулы основного изотопного состава и пяти изотопомеров с изотопами ^{13}C и ^{18}O в естественной концентрации. Определены r_s - и r_o -структуры углеродно-кислородного остова молекулы. Проведен сравнительный анализ полученных структур с данными квантово-химических расчётов.

По эффекту Штарка определены компоненты дипольного момента и полный дипольный момент молекулы 2-метил-1,3-диоксана.

Практическая ценность. Определение структуры и конформационных свойств циклических органических соединений имеет большое значение для развития теории строения молекул. Результаты микроволновых исследований молекул 1,3-диоксана и 2-метил-1,3-диоксана могут быть использованы в молекулярной спектроскопии, молекулярной физике, квантовой химии, конформационном анализе.

Положения, выносимые на защиту:

- методом микроволновой спектроскопии установлено, что наиболее стабильной для 2-метил-1,3-диоксана является конформацией *кресло* с экваториальным расположением метильной группы;

- определена замещенная r_s -структура остова 2-метил-1,3-диоксана по данным микроволнового эксперимента;
- определена эффективная r_o -геометрия 2-метил-1,3-диоксана по данным микроволнового эксперимента и квантово-химических расчётов;
- определена замещенная r_s -структура остова 1,3-диоксана по данным микроволнового эксперимента;
- определена эффективная r_o -геометрия 1,3-диоксана по данным микроволнового эксперимента и квантово-химических расчётов;
- измерен дипольный момент молекулы 2-метил-1,3-диоксана по эффекту Штарка.

Апробация работы. Результаты исследований докладывались на XXIII съезде по спектроскопии (Москва, 2005г.); XV Симпозиуме по молекулярной спектроскопии высокого разрешения HighRus-2006 (Томск, 2006 г.); XII и XIII Всероссийских конференциях «Структура и динамика молекулярных систем» (Йошкар-Ола, Яльчик, 2005, 2006 гг.); Международной уфимской зимней школе-конференции по математике и физике для студентов, аспирантов и молодых учёных (Уфа, 2005 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 статей и 7 тезисов докладов.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 100 страницах и содержит 24 таблицы, 18 рисунков, 116 библиографических ссылок. Работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, формулируются цель и задачи исследования, указывается научная новизна, практическая значимость и апробация работы.

В первой главе диссертации дан обзор литературы по экспериментальному исследованию циклогексана и его производных с применением различных физических методов, рассмотрены некоторые вопросы теории вращательных спектров, описывается применение эффекта Штарка и явления двойного резонанса в микроволновой спектроскопии.

Шестичленные насыщенные циклические органические соединения являются классическими объектами конформационного анализа. Именно на примере этих соединений впервые была установлена взаимосвязь между конформационным строением молекул и их поведением в химических реакциях. Результаты исследований данного класса соединений различными физическими методами (*MW*, *ED*, *IR*, *R*, *NMR* и др.) широко представлены в монографиях по конформационному анализу. В связи с бурным развитием вычислительной техники в последнее время значительную роль в структурных исследованиях молекул стали играть квантово-химические расчеты. Совместное применение физических методов (особенно *MW* и *ED*) и квантово-химических расчетов расширяет возможности получения ценной информации о конформационном поведении и структурных параметрах циклических соединений, что необходимо для решения проблемы «структура-свойство». Однако опубликовано лишь незначительное число работ, в которых экспериментально в газовой фазе изучено строение шестичленных насыщенных циклических соединений.

Объектами исследования данной диссертационной работы являются молекулы 1,3-диоксана и 2-метил-1,3-диоксана. Структура 1,3-диоксана была ранее [1] определена методом газовой электронографии (*ED*). Микроволновый спектр 1,3-диоксана основного изотопного состава был исследован в работах [2, 3]. По экспериментальным значениям вращательных постоянных и компонент дипольного момента молекулы в [2] сделан вывод о том, что наиболее стабильным конформером 1,3-диоксана является *кресло*. Экспериментальные структурные данные по молекуле 2-метил-1,3-диоксана в литературе отсутст-

вуют. Исследование микроволнового вращательного спектра этой молекулы выполнено впервые.

Основные закономерности вращательных спектров можно описать, основываясь на модели «жесткого волчка». Данная модель служит в качестве первого приближения при описании и интерпретации вращательных спектров реальных молекул, а также является основой для учета эффектов нежесткости. Более тонкие детали вращательного спектра, обусловленные различного рода внутримолекулярными движениями и взаимодействиями с внешними полями обычно учитывают, применяя методы теории возмущений или другую эквивалентную технику. Кратко рассмотрена модель «квазижесткого волчка», в которой учтено влияние центробежных возмущений. Отклонение от спектра жесткого волчка, обусловленное центробежным возмущением, позволяет получить дополнительную информацию о силовом поле молекулы.

Обсуждается вопрос определения геометрической структуры молекул в микроволновой спектроскопии. В зависимости от набора экспериментальных значений моментов инерции различных изотопомеров молекулы и способа обработки данных может быть получена r_o - либо r_s -структура. При недостаточном наборе изотопомеров ограничиваются частичной структурой. Возможность точного определения геометрии молекул является достоинством метода микроволновой спектроскопии.

Рассмотрен эффект Штарка асимметричного волчка. Эффект Штарка в микроволновой спектроскопии применяют для молекулярной модуляции сигнала поглощения, для идентификации вращательных переходов, а также для измерения компонент дипольного момента молекулы. Дипольный момент характеризует распределение электрических зарядов и является важной молекулярной константой. Знание величины дипольного момента необходимо для изучения природы химической связи, оценки прочности донорно-акцепторных и межмолекулярных связей, для квантово-химических расчетов. По величине

дипольного момента можно судить об изомерии и конформации молекул органических соединений, о взаимном влиянии атомов и связей в молекуле.

Наконец, обсуждается явление двойного резонанса и его использование в микроволновой спектроскопии для анализа сложных и насыщенных вращательных спектров.

Во второй главе дано описание экспериментальной аппаратуры и методик, применяемых для измерения частоты линии поглощения и определения дипольного момента молекул.

Исследования выполнялись на микроволновом спектрометре лабораторного изготовления с молекулярной модуляцией трёх типов: по эффекту Штарка, по радиочастотному-микроволновому двойному резонансу и по микроволновому-микроволновому двойному резонансу. Приведены блок-схемы и технические данные микроволнового спектрометра, дано описание конструкции и режимов работы. Рабочий диапазон спектрометра $6,9 \div 53$ ГГц. Чувствительность спектрометра в режиме штарковской модуляции, определенная по переходу $0 \rightarrow 1$ молекулы $O^{16}C^{13}S^{34}$, равна 10^{-10} см⁻¹ при отношении сигнал/шум = 2/1. Разрешающая способность, определяемая как полуширина линии на полувысоте, составляет около 100 кГц.

В третьей главе приведены результаты микроволновых и квантово-химических исследований молекулы 1,3-диоксана. Микроволновый спектр молекулы 1,3-диоксана основного изотопного состава исследован ранее в работах [2,3]. Авторы идентифицировали 90 вращательных переходов с $J \leq 26$, определили спектроскопические параметры и компоненты дипольного момента молекулы.

В спектре молекулы основного изотопного состава нами дополнительно идентифицированы 8 вращательных переходов с $3 \leq J \leq 5$. По 98 вращательным переходам заново определены спектральные параметры 1,3-диоксана. Спектр молекулы описан в приближении квазижесткого асимметричного волчка с ис-

пользованием гамильтониана Уотсона в квартичном приближении центробежного искажения (А-редукция, I^r -представление) [4]:

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

где A, B, C – вращательные постоянные; $\Delta_J, \Delta_{JK}, \Delta_K, \delta_J, \delta_K$ – квартичные постоянные центробежного искажения. Вращательные постоянные ($M\Gamma u$) и квартичные константы центробежного искажения ($K\Gamma u$) найдены равными: $A = 4999,93(1)$, $B = 4807,61(1)$, $C = 2757,11(1)$, $\Delta_J = 1,1(2)$, $\Delta_{JK} = -1,46(1)$, $\Delta_K = 0,56(5)$, $\delta_J = 0,008(2)$, $\delta_K = -2,02(3)$.

С целью определения структуры кольца молекулы 1,3-диоксана были исследованы микроволновые спектры монозамещённых изотопомеров с изотопами ^{13}C и ^{18}O в естественной концентрации (1,1% и 0,2% соответственно). Однократное изотопозамещение 6 тяжелых атомов в 1,3-диоксане приводит к появлению четырех вращательных спектров. Это связано с тем, что молекула 1,3-диоксана симметрична (C_s -симметрия) относительно плоскости (b, c), проходящей через атомы C(2), C(5) (рис. 1). В силу симметрии спектры монозамещённых изотопомеров с изотопом ^{13}C в положениях 4 и 6, а также с изотопом ^{18}O в положениях 1 и 3 идентичны, поэтому интенсивности их линий поглощения удвоены по сравнению с интенсивностями линий в спектрах других изотопомеров. Идентификация спектральных линий изотопомеров затруднена в связи с их малой интенсивностью.

Для облегчения идентификации линий поглощения изотопомеров были проделаны модельные расчеты их спектров. При этом элементы тензора инерции изотопозамещённой молекулы I'_{jk} вычислялись по экспериментальным значениям главных моментов инерции I_X, I_Y, I_Z исходной молекулы с помощью уравнений Крейчмана [5]:

$$\begin{aligned} I'_{xx} = & I_X + \mu(y^2 + z^2), \\ I'_{xy} = & -\mu xy, \end{aligned} \quad \text{и т.д.} \quad (2)$$

где x, y, z – координаты замещаемого атома; $\mu = \Delta m M / (M + \Delta m)$ – приведенная масса для монозамещения, M – масса исходной молекулы, Δm – разность масс изотопозамещенной и исходной молекул.

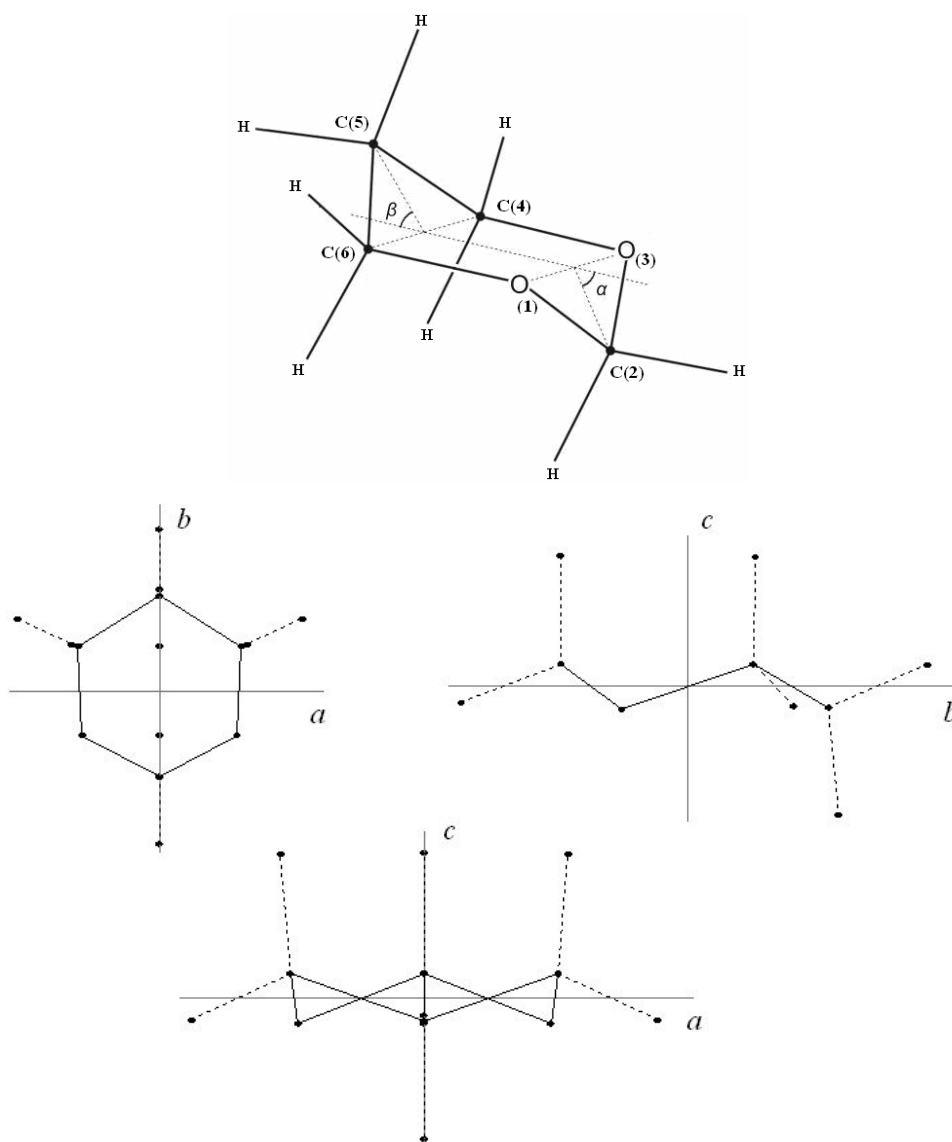


Рис. 1. Молекула 1,3-диоксана, проекции на главные оси инерции.

Плоскость (b, c) является плоскостью симметрии.

Идентификацию спектральных линий изотопомеров проводили методом радиочастотного-микроволнового двойного резонанса (РЧ-МВ ДР). Для накачки использовали частоты переходов ${}^c Q_{10}$ -ветви, попадающие в радиочастотный диапазон. Таким образом, были идентифицированы несколько пар одно-

типных микроволновых переходов ${}^cR_{10}$ - ${}^bR_{11}$ - и ${}^bR_{11}$ -ветвей с $2 \leq J \leq 5$, принадлежащих спектрам изотопомеров с изотопами ${}^{13}\text{C}$ и ${}^{18}\text{O}$.

Таблица 1 – 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) пяти изотопомеров 1,3-диоксана

Параметры	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	101,0769	102,8003(2)	103,1821(1)	101,4350(1)	101,6916(2)
I_b	105,1205	105,1625(2)	105,1628(1)	106,8189(1)	108,3022(2)
I_c	183,3007	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

Примечание. В скобках даны погрешности, соответствующие стандартному отклонению, N – число переходов, включённых в обратную задачу, σ – стандартное отклонение частот.

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

Экспериментальные значения моментов инерции пяти изотопомеров были использованы для нахождения r_s -координат всех атомов кольца молекулы (табл. 2) согласно формулам Крейчмана [5]:

$$|x| = \left\{ \frac{1}{2\mu} [(I'_Y - I_Y) + (I'_Z - I_Z) - (I'_X - I_X)] \right. \\ \times \left[1 + \frac{(I'_X - I_X) - (I'_Y - I_Y) + (I'_Z - I_Z)}{2(I_X - I_Y)} \right] \\ \left. \times \left[1 + \frac{(I'_X - I_X) + (I'_Y - I_Y) - (I'_Z - I_Z)}{2(I_X - I_Z)} \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

где I_X, I_Y, I_Z – главные моменты инерции исходной молекулы, I'_X, I'_Y, I'_Z – главные моменты инерции изотопозамещенной молекулы, μ – приведенная масса (выражения для y и z получаются циклической перестановкой индексов). Для 1,3-диоксана имеет место соответствие $x \leftrightarrow a, y \leftrightarrow b, z \leftrightarrow c$. С учётом симметрии молекулы (рис. 1) координата a атомов углерода во втором и пятом положениях принята равной нулю.

Таблица 2 – r_s -координаты a, b, c (Å) атомов кольца 1,3-диоксана в системе главных осей инерции молекулы основного изотопного состава

	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)

Примечание. В скобках приведены погрешности, вычисленные по эмпирической формуле Костейна [6] $\delta(x) = 0,0015/x$, в единицах последней значащей цифры.

Определенные по r_s – координатам атомов r_s – структурные параметры кольца 1,3 – диоксана приведены в табл. 3, где β и α – двугранные углы (рис. 1). Там же для сравнения приведены данные, полученные методами теории функционала плотности (*B3LYP, B3PW91*) и теории возмущений (*MP4*) в различных базисах с использованием программного комплекса *GAUSSIAN 03* [7]. Как видно из таблицы, все приведённые квантово-химические методы в пределах 1% воспроизводят r_s – структурные параметры и экспериментальные значения вращательных постоянных. Среди них наилучшее согласие одновременно по

вращательным постоянным и компонентам дипольного момента обеспечивает метод *B3PW91/aug-cc-pVDZ*.

Таблица 3 – Экспериментальные и расчётные структурные параметры кольца (длины связей в Å, углы в градусах), вращательные постоянные *A*, *B*, *C* (МГц), компоненты дипольного момента μ_b , μ_c и полный дипольный момент μ (Д) молекулы 1,3 – диоксана

Параметр	Эксперимент			<i>B3PW91/</i>	<i>B3PW91/</i>	<i>B3LYP/</i>	<i>MP4(SDQ)/</i>
	r_s ^{a)}	r_o ^{b)}	ED ^{c)}	<i>aug-cc- pVDZ</i>	<i>6-31 G(d,p)</i>	<i>6-31 G(2df,p)</i>	<i>6-31 G(d,p)</i>
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
<i>A</i>	4999,948(2)	5000,127	–	5002,120	5024,000	4998,190	5009,780
<i>B</i>	4807,617(2)	4807,780	–	4810,480	4818,960	4805,520	4807,210
<i>C</i>	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. 2.

^{b)} r_o – структурные параметры вычислены методом наименьших квадратов с помощью программы *STRFIT* [8].

^{c)} По данным электронографии [1].

^{d)} Экспериментальные значения взяты из [2].

По 15 экспериментальным значениям вращательных постоянных (табл. 1) методом наименьших квадратов с использованием программы *STRFIT* [8] определена эффективная r_o –структура. В качестве исходной выбрана структура молекулы, полученная методом *B3PW91/aug-cc-pVDZ*. При подгонке относительные положения атомов водорода были зафиксированы. Подгонка положений одних лишь тяжёлых атомов сходится при небольших изменениях структуры молекулы: длины связей изменялись в пределах 0,002 Å, валентные и торсионные углы – в пределах 0,2° от начальных значений параметров. Стандартное отклонение подгонки $\sigma = 0,0037 \text{ а.е.м.} \cdot \text{Å}^2$.

Электроннографические данные (табл.3) в пределах указанных авторами [1] погрешностей согласуются с r_s – структурными параметрами. Однако, эти погрешности слишком велики, чтобы проводить детальные сравнения. Следует отметить, что оба метода дали близкие значения для длины связи C – C: 1,527 Å (*MW*) и 1,528 Å (*ED*). Заметные различия между значениями длин связей O(3) – C(4) и O(3) – C(2), полученными двумя экспериментальными методами, можно объяснить известными трудностями метода электронографии в определении близких по величине межъядерных расстояний. При этом средние значения указанных длин связей, равные 1,416 Å в [1] и 1,411 Å – в диссертационной работе, хорошо согласуются друг с другом.

Структурные r_o - и r_s - параметры кольца оказались достаточно близкими (табл.3), что свидетельствует о малом вкладе нулевых колебаний в эффективные моменты инерции молекулы. Исключением является r_o -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_o -структуры методом наименьших квадратов.

В четвёртой главе приведены результаты микроволновых и квантово-химических исследований молекулы 2-метил-1,3-диоксана.

Микроволновый спектр молекулы 2-метил-1,3-диоксана основного изотопного состава исследован в диапазоне 8 – 40 ГГц при температуре поглощающей ячейки –50°C и давлении паров вещества в пределах 0,1-1 Па. Погрешность измерения частот $\approx 0,05$ МГц.

Модельный расчёт вращательного спектра выполнен для конформаций *кресло* и *ванна* с аксиальным и экваториальным расположением метильной группы. В расчёте использованы вращательные постоянные и компоненты дипольного момента, полученные на основе квантово-химических расчётов методом *B3PW91/aug-cc-pVDZ*.

В наблюдаемом спектре 2-метил-1,3-диоксана идентифицированы вращательные переходы которые оказались близким к расчетному для конформера кресло с экваториальной ориентацией метильной группы (рис.2). По картине эффекта Штарка и методом радиочастотного - микроволнового двойного резонанса идентифицированы 83 вращательных перехода a - и c - типов с $J \leq 40$. Линии, принадлежащие другим возможным конформерам молекулы, в спектре не обнаружены.

Таблица 4 – Вращательные постоянные A, B, C (МГц), константы центробежного искажения $\Delta_J, \Delta_{JK}, \Delta_K, \delta_J, \delta_K$ (кГц) 2-метил-1,3-диоксана основного изотопного состава, конформация *кресло-экватор*.

Параметр	Значение	Параметр	Значение
A	4658,122(2)	Δ_J	0,150(6)
B	2503,221(1)	Δ_{JK}	0,218(4)
C	1783,950(1)	Δ_K	0,624(8)
N	83	δ_J	0,0394(5)
σ	0,07	δ_K	0,292(6)

Примечание. В скобках приведены погрешности, соответствующие стандартному отклонению, N —число переходов, включенных в обратную задачу, σ —среднеквадратичное отклонение частот (МГц).

Решение обратной спектральной задачи выполнено с использованием гамильтониана Уотсона (A -редукция, I^r -представление) в кватричном приближении центробежного искажения (1). Полученные методом наименьших квадратов по экспериментальным частотам переходов значения вращательных постоянных и кватричных констант центробежного искажения приведены в табл. 4.

Для измерения дипольного момента 2-метил-1,3-диоксана поглощающая ячейка была прокалибрована по эффекту Штарка молекулы OCS, дипольный момент которой принят равным 0,71521 Д. У большинства переходов 2-метил-1,3-диоксана с малыми значениями J наблюдали характерный для молекул типа квазижесткого асимметричного волчка эффект Штарка второго порядка.

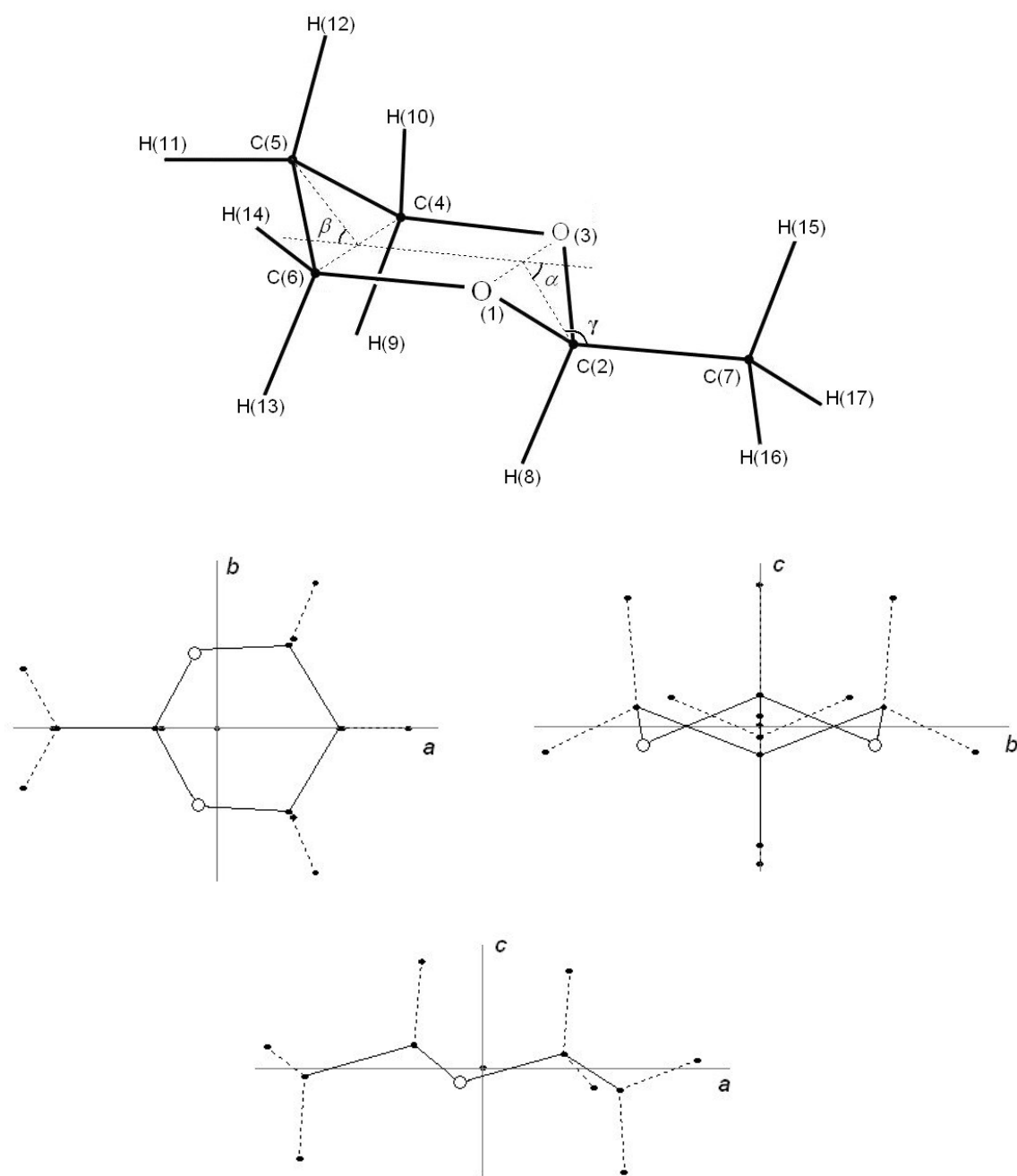


Рис. 2. Молекула 2-метил-1,3-диоксана, углы α , β , γ и проекции на главные оси инерции. Плоскость (a, c) является плоскостью симметрии.

Расчеты эффекта Штарка выполнены в приближении метода возмущения второго порядка Голдена и Вильсона. В табл. 5 приведены результаты измерения эффекта Штарка переходов $2(1,1) \leftarrow 1(0,1)$, $3(0,3) \leftarrow 2(0,2)$ и $5(3,3) \leftarrow 4(2,3)$. По экспериментальным значениям сдвигов штарковских компонент методом наименьших квадратов определены компоненты дипольного момента относитель-

но главных осей инерции молекулы: $\mu_a = 1,43 \pm 0,01$, $\mu_c = 1,15 \pm 0,01$ (Д), ($\mu_b = 0$). Полный дипольный момент μ равен $1,84 \pm 0,02$ Д.

Таблица 5 – Результаты измерения эффекта Штарка микроволновых переходов.

Переход	f (МГц)	V (В)	M	Δf (МГц)	$\delta\Delta f$ (МГц)
2(1,1) ← 1(0,1)	12167,82	300	0	-6,01	-0,01
		200	1	10,79	0,01
3(0,3) ← 2(0,2)	12293,57	600	0	-4,25	-0,04
5(3,3) ← 4(2,3)	34810,32	340	1	-4,00	0,01
		120	3	-4,26	0,07

Примечание. Здесь f - экспериментальное значение частоты перехода (в отсутствие поля E); Δf - экспериментальное значение сдвига штарковской компоненты; V - напряжение (связь между E и V дается формулой $E^2 = KV^2$, где калибровочный множитель $K = 4,402 \pm 0,018$ см⁻²); $\delta\Delta f$ - разность между экспериментальными и вычисленными значениями сдвига штарковской компоненты.

Содержание изотопозамещенных молекул в препарате 2-метил-1,3-диоксана соответствовало естественной распространенности углерода-13 ($\approx 1,1\%$) и кислорода-18 ($\approx 0,2\%$). Идентификация линий поглощения, относящихся к изотопомерам с изотопами ¹³C и ¹⁸O, затруднена в связи с их малой интенсивностью. Для облегчения идентификации линий поглощения изотопомеров были проделаны модельные расчеты их спектров. При этом, как и в случае с 1,3-диоксаном, главные моменты инерции изотопомеров вычислялись по уравнениям Крейчмана (2).

Изотопозамещение семи тяжелых атомов в 2-метил-1,3-диоксане приводит к появлению пяти вращательных спектров. Это связано с тем, что молекула 2-метил-1,3-диоксана симметрична (C_s-симметрия) относительно плоскости, проходящей через атомы C(2), C(5) и C(7) (рис. 2).

Методом РЧ-МВ ДР были идентифицированы спектральные линии монозамещенных молекул с изотопом ¹³C, соответствующие вращательным перехо-

дам *a*- и *c*-типов с $4 \leq J \leq 8$. Для изотопомера с изотопом ^{18}O идентифицированы вращательные переходы только *a*-типа с $7 \leq J \leq 12$. Интенсивности *c*-переходов и *a*-переходов с $J < 7$ оказались слишком слабыми, чтобы их можно было надежно идентифицировать.

Таблица 6 – Вращательные постоянные *A*, *B*, *C* (МГц) и главные моменты инерции (коэффициент преобразования 505379,1) I_a , I_b , I_c (а.е.м. Å²) молекулы 2-метил – 1,3 – диоксана основного изотопного состава и пяти изотопомеров с изотопами ^{13}C и ^{18}O .

Параметр	Конформер					
	$^{12}\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	$^{13}\text{C}(2)$	$^{13}\text{C}(4)$	$^{13}\text{C}(5)$	$^{13}\text{C}(7)$	$^{18}\text{O}(1)$
<i>A</i>	4658,123(3)	4653,892(7)	4593,024(6)	4654,752(3)	4657,663(5)	4543,666(46)
<i>B</i>	2503,222(2)	2491,894(3)	2488,432(3)	2462,158(2)	2436,759(3)	2500,398(5)
<i>C</i>	1783,949(2)	1778,887(4)	1767,347(3)	1763,533(2)	1749,996(3)	1766,228(4)
I_a	108,4941(1)	108,5928(2)	110,0319(1)	108,5727(1)	108,5049(1)	111,2272(11)
I_b	201,8914(1)	202,8093(3)	203,0914(2)	205,2586(2)	207,3981(3)	202,1194(4)
I_c	283,2924(3)	284,0985(6)	285,9536(5)	286,5720(3)	288,7887(4)	286,1347(6)
<i>N</i>	16	14	16	13	13	13
σ	0,05	0,09	0,08	0,04	0,06	0,09

Примечание. В скобках приведены погрешности, соответствующие стандартному отклонению, *N* – число экспериментальных частот, включённых в обратную задачу, σ – стандартное отклонение частот (МГц).

Параметры, описывающие спектры, определены с использованием гамильтониана Уотсона в квартичном приближении центробежного искажения (*A*-редукция, I' -представление). При обработке спектров варьировались вращательные постоянные *A*, *B*, *C* при фиксированных значениях констант центробежного искажения, принятых равными соответствующим константам молекулы основного изотопного состава. Спектроскопические параметры для всех исследованных изотопомеров приведены в табл. 6.

По экспериментальным значениям вращательных постоянных (табл. 6) методом Крейчмана – Костейна [5] определены r_s – координаты атомов углеро-

да и кислорода 2-метил-1,3-диоксана в системе главных осей инерции молекулы основного изотопного состава (табл. 7). Для атомов углерода во втором, пятом и седьмом положениях, расположенных в плоскости симметрии молекулы (a , c) (рис. 2) координата b принята равной нулю. По r_s -координатам (табл. 7) определена r_s -геометрия остова молекулы (табл. 8).

Таблица 7 – r_s -координаты a , b , c (Å) тяжелых атомов 2-метил-1,3-диоксана в системе главных осей инерции молекулы основного изотопного состава

Атом	C(5)	C(6)	C(4)	O(1)	O(3)	C(2)	C(7)
a	-1.818(1)	-1.072(1)	-1.072(1)	0.287(5)	0.287(5)	0.904(2)	2.352(1)
b	0	1.236(1)	-1.236(1)	1.167(1)	-1.167(1)	0	0
c	0.292(5)	-0.199(8)	-0.199(8)	0.176(9)	0.176(9)	-0.326(5)	0.105(14)

Математическое моделирование структуры 2-метил-1,3-диоксана выполнено с использованием комплекса программ *GAUSSIAN 03* [7]. Расчеты производились *ab initio* методами разного уровня. В табл. 8 приведены экспериментальные и вычисленные методами *MP2/6-31G***, *B3LYP/6-31G(2df, p)*, *B3PW91/6-31G***, *B3PW91/aug-cc-pVDZ* значения структурных параметров, вращательных постоянных и компонент дипольного момента основного изотопа 2-метил-1,3-диоксана. Эти методы дали наиболее близкие к эксперименту результаты. Из таблицы следует, что метод *B3PW91/aug-cc-pVDZ*, как и в случае с 1,3-диоксаном, лучше других *ab initio* методов воспроизводит данные микроволнового эксперимента. Отклонения вычисленных по этому методу значений вращательных постоянных от соответствующих экспериментальных величин не превышают 0,3%, а для значений компонент дипольного момента не выходят за рамки 3%. Среднеквадратичное значение разностей между 18 экспериментальными и вычисленными методом *B3PW91/aug-cc-pVDZ* моментами инерции $\Delta I_{\text{ср.кв.}} = 0,34$ а.е.м.·Å². Структура 2-метил-1,3-диоксана, полученная методом *B3PW91/aug-cc-pVDZ*, использована в качестве исходной для определения r_0 -структуры молекулы.

Таблица 8 – Экспериментальные и расчётные значения структурных параметров (длины связей в Å, углы в градусах) остова молекулы 2-метил-1,3-диоксана, вращательные постоянные и компоненты дипольного момента.

Параметр	r_s	r_o	B3PW91/ aug-cc-pVDZ	B3PW91/ 6-31G**	B3LYP/ 6-31G(2df, p)	MP2/ 6-31G**
C2-C7	1,511(5)	1,509(5)	1,508	1,508	1,513	1,504
C2-O3	1,412(4)	1,409(4)	1,411	1,409	1,410	1,415
O3-C4	1,414(6)	1,425(6)	1,423	1,419	1,421	1,429
C4-C5	1,525(3)	1,527(3)	1,524	1,525	1,530	1,521
C2...C5	2,791(3)	2,796(2)	2,799	2,794	2,804	2,790
C5...C7	4,174(2)	4,177(1)	4,186	4,174	4,187	4,162
O1...O3	2,334(1)	2,335(1)	2,337	2,336	2,336	2,346
C4...C6	2,472(1)	2,476(2)	2,476	2,473	2,482	2,465
O1-C2-O3	111,5(4)	112,0(4)	111,8	112,0	111,9	112,2
C2-O3-C4	111,4(4)	111,4(5)	111,5	111,4	111,8	110,6
O3-C4-C5	110,2(5)	110,1(5)	110,6	110,4	110,5	110,0
C4-C5-C6	108,3(3)	108,4(3)	108,7	108,3	108,4	108,3
α	54,7(1,0)	54,6(1,1)	54,4	54,4	53,9	55,3
β	48,8(1)	48,9(1,1)	47,8	48,4	47,9	50,0
γ	124,1(1,1)	124,1(1,1)	124,7	124,1	124,2	123,30
A	4658,122(2)	4658,248	4662,61	4668,71	4655,08	4661,11
B	2503,221(1)	2503,295	2498,39	2510,03	2497,08	2516,40
C	1783,950(1)	1784,006	1779,79	1787,51	1778,53	1791,97
μ_a	1,43(1)	–	1,41	1,38	1,27	1,72
μ_c	1,15(1)	–	1,12	1,03	0,95	1,37
μ	1,84(2)	–	1,80	1,72	1,59	2,20

Эффективная r_o -структура 2-метил-1,3-диоксана (табл. 8) определена путем подгонки методом наименьших квадратов структурных параметров молекулы к экспериментальным значениям 18 моментов инерции с использованием программы *STRFIT* [8]. При подгонке относительные положения атомов водорода были фиксированы. Стандартное отклонение вычисленных моментов инерции от соответствующих экспериментальных значений составило $\sigma = 0,0046$ (a.e.m. Å²).

Как следует из табл. 8, структуры, полученные различными методами, мало отличаются друг от друга (в пределах 1-2%). Близость замещенной (r_s), эффективной (r_o) и *ab initio* (r_e) структур говорит о том, что для данной молекулы эффект нулевых колебаний слабо отражается на значениях структурных па-

раметров. Необходимо отметить, что все квантово-химические расчёты дают завышенную, по сравнению с r_s , величину связи O(3)–C(4). Отличие же r_o -длины связи O(3)–C(4) от соответствующей r_s -величины примерно на 0,01 Å по всей видимости связано с корреляционной зависимостью структурных параметров молекулы.

Таблица 9 – r_s -структура остовов молекул 2-метил-1,3-диоксана и 1,3-диоксана.

Параметр	2-метил- 1,3-диоксан	1,3- диоксан	Параметр	2-метил- 1,3-диоксан	1,3-диоксан
C(2)–O(3)	1,412(4)	1,405(3)	O(1)C(2)O(3)	111,5(4)	112,8(3)
O(3)–C(4)	1,414(6)	1,417(4)	C(2)O(3)C(4)	111,4(4)	110,6(4)
C(4)–C(5)	1,525(3)	1,527(3)	O(3)C(4)C(5)	110,2(5)	110,2(3)
C(2)–C(7)	1,511(5)	—	C(4)C(5)C(6)	108,3(3)	108,5(3)
O(1)...O(3)	2,334(1)	2,341(2)	O(3)C(2)C(7)	108,4(5)	—
C(4)...C(6)	2,472(1)	2,478(2)	α	54,7(1,0)	55,6(8)
C(2)...C(5)	2,791(3)	2,773(2)	β	48,8(1,1)	48,6(8)
C(5)...C(7)	4,174(2)	—	γ	124,1(1,1)	—
C(2)...C(4)	2,334(2)	2,320(2)			

Представляет интерес сравнение r_s -структурных параметров колец 2-метил-1,3-диоксана и 1,3-диоксана. Как следует из табл. 9, для фрагмента O(1)C(6)C(5)C(4)O(3) расхождения в параметрах не превышают 0,003 Å для длин связей и 0,2° для валентных углов. Увеличение расстояний C(2)...C(4) и C(2)...C(5) на 0,014 и 0,018 Å соответственно и уменьшение угла α на 0,9° (рис. 1,2) свидетельствует об уплощении фрагмента O(1)C(2)O(3) в 2-метил-1,3-диоксане по сравнению с 1,3-диоксаном. Кроме того, введение заместителя вызывает сближение атомов кислорода на 0,007 Å, что косвенно подтверждается уменьшением валентного угла O(1)C(2)O(3) на 1,3°. Следует также отметить увеличение C(2)–O(3) связи в 2-метил-1,3-диоксане на 0,007 Å. Тем самым можно констатировать, что замещение атома водорода во втором положении на метильную группу повлияло на строение кольца 1,3 – диоксана.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые исследован микроволновый спектр 2-метил-1,3-диоксана в диапазоне частот 8 - 40 ГГц. Идентифицированы вращательные переходы a - и c - типов с $J \leq 40$. Найдены вращательные постоянные и константы центробежного искажения молекулы.

2. По эффекту Штарка определены μ_a - и μ_c -компоненты дипольного момента и полный дипольный момент μ молекулы 2-метил-1,3-диоксана (в Д): $\mu_a=1,43\pm 0,01$, $\mu_c=1,15\pm 0,01$, $\mu=1,84\pm 0,02$.

3. В микроволновом спектре 2-метил-1,3-диоксана идентифицированы вращательные переходы a – и c – типов, принадлежащие монозамещённым изотопомерам молекулы с изотопами ^{13}C и ^{18}O в естественной распространённости. Определены вращательные постоянные, замещённые r_s – и эффективные r_o – структурные параметры молекулы. Проведены квантово-химические расчёты молекулы. Полученные результаты сопоставлены с экспериментальными данными.

4. На основе полученных для 2-метил-1,3-диоксана данных установлено, что наиболее стабильной для молекулы является конформация *кресло* с экваториальной ориентацией метильной группы.

5. В микроволновом спектре 1,3-диоксана идентифицированы вращательные переходы b – и c – типов четырех изотопомеров молекулы с изотопами ^{13}C и ^{18}O в естественной концентрации. Определены вращательные постоянные, изотопозамещённая r_s – и эффективная r_o – структуры кольца молекулы. Проведены расчёты молекулы квантово-химическими методами различного уровня. Полученные данные сопоставлены с результатами эксперимента.

6. Установлено влияние метил-замещения в положении С(2)-экватор на структуру кольца 1,3-диоксана.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Shultz G., Hargittai J. // Acta chim. Acad. Sci. Hungaria. – 1975. – **83**. – P. 1974.

2. Kewley R. // *Canad. J. Chem.* – 1972. – **50**. – P. 1690-1697.
3. Lowe R.S., Kewley R. // *J. Mol. Spectrosc.* – 1976. – **60**. – P. 312-323.
4. Watson J. K.G. // *J. Mol. Spectrosc.* – 1973. – **48**. – P. 479.
5. Kraitchman J. // *Am. J. Phys.* – 1953. – **21**. – P.17.
6. Costain C.C. // *Trans. Am. Cryst. Assos.* – 1966. – **2**. – P. 157.
7. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. *Gaussian 03*; Gaussian Inc, Pittsburgh PA (2003).
8. Kisiel Z. // *J. Mol. Spectrosc.* – 2003. – **218**. – P. 58-67.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Файзуллин М.Г., Никитина А.П., Шорников Д.В., Галеев Р.В., Гундерова Л.Н., Шапкин А.А., Мамлеев А.Х. Определение структуры кольца 1,3-диоксана // «Структура и динамика молекулярных систем». Сборник статей. Выпуск XII(часть 2). Йошкар-Ола – Уфа – Казань – Москва.–2005.–с.265-268.
2. Файзуллин М.Г., Горбунова Н.В., Шорников Д.В., Галеев Р.В., Гундерова Л.Н., Шапкин А.А., Мамлеев А.Х. Микроволновый спектр и конформация 2-метил-1,3-диоксана // «Структура и динамика молекулярных систем». Сборник статей. Выпуск XII(часть 2). Йошкар-Ола – Уфа – Казань – Москва.–2005.–с.269-272.
3. Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Галеев Р.В., Файзуллин М.Г., Шапкин А.А. Микроволновый спектр 2-метил-1,3-диоксана // *Электронный журнал «Исследовано в России»*.–2005.–**25**.–с. 267-274. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2005/025.pdf>
4. Файзуллин М.Г. Микроволновый спектр и структура кольца 1,3-диоксана // *Международная уфимская зимняя школа-конференция по математике и физике для студентов, аспирантов и молодых ученых: Сборник трудов. Том IV. Физика.* – Уфа: РИО БашГУ.–2005.–с.213.
5. Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Галеев Р.В., Файзуллин М.Г., Шапкин А.А. Микроволновый спектр, центробежное возмущение, дипольный момент и конформация 2-метил-1,3-диоксана // *Журн. структур. химии.*–2006.–**47**, №2.–с. 373-375.
6. Файзуллин М.Г., Галеев Р.В., Гундерова Л.Н., Шапкин А.А., Мамлеев А.Х. Определение структуры кольца 1,3-диоксана методом микроволновой спектроскопии // *Вестник БашГУ.*–2006.–№ 2.–с. 29-32.
7. Файзуллин М.Г., Галеев Р.В., Гундерова Л.Н., Шапкин А.А., Мамлеев А.Х. "Микроволновый спектр и структура кольца 1,3 - диоксана" // *Электронный журнал "Исследовано в России"*.–2006.–**154**.–с. 1431-1435. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/154.pdf>