

УДК 539.193/194

СТРУКТУРА И СПЕКТРЫ 1,3-ДИОКСАНОВ. II. МИКРОВОЛНОВЫЙ СПЕКТР, СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ И РАСЧЕТЫ *AB INITIO* 2-МЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА© 2007 А.Х. Мамлеев^{1*}, Л.Н. Гундерова¹, Р.В. Галеев¹, А.А. Шапкин¹, М.Г. Файзуллин¹, А.П. Никитина², Д.В. Шорников², Е.А. Кантор²¹Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, Уфа²Уфимский государственный нефтяной технический университет

Статья поступила 13 марта 2007 г.

Исследованы микроволновые спектры пяти изотопомеров с изотопами ^{13}C и ^{18}O в естественной распространенности молекулы 2-метил-1,3-диоксана в диапазоне частот 22—50 ГГц. Идентифицированы вращательные переходы *a*- и *c*-типов с $4 \leq J \leq 12$. Определены вращательные постоянные, замещенные r_s и эффективные r_o структурные параметры молекулы. Выполнены расчеты 2-метил-1,3-диоксана *ab initio* с оптимизацией структуры молекулы. Результаты квантовохимических расчетов различного уровня сопоставлены с экспериментальными данными.

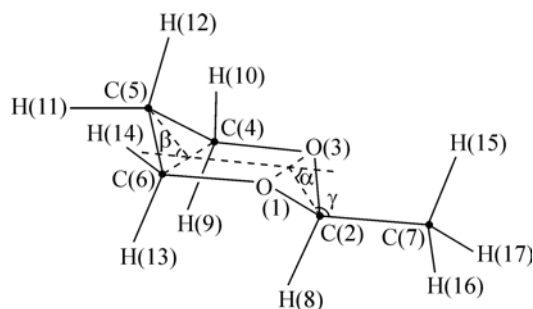
Ключевые слова: 2-метил-1,3-диоксан, микроволновый спектр, структура, квантовохимические расчеты.

ВВЕДЕНИЕ

Структурные исследования шестичленных насыщенных циклических соединений представляют интерес в связи с конформационным поведением циклов и заместителей, присоединенных по периметру кольца. Как известно, конформация молекул отражается на реакционной способности и биохимической активности веществ. Конформация 1,3-диоксана ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$) была установлена методом микроволновой спектроскопии в результате исследования вращательного спектра молекулы основного изотопного состава [1, 2]. Нами [3—5] выполнено исследование микроволновых спектров четырех изотопомеров 1,3-диоксана с изотопами ^{18}O и ^{13}C в разных положениях. Определены замещенные r_s и эффективные r_o структурные параметры кольца молекулы. Проведены квантовохимические расчеты 1,3-диоксана методами теории функционала плотности и теории возмущений. Экспериментальные данные сопоставлены с результатами квантовохимических расчетов различного уровня.

Продолжением этих работ стало изучение метилзамещенных 1,3-диоксанов. Результаты

исследования микроволнового спектра молекулы 2-метил-1,3-диоксана основного изотопного состава ($^{12}\text{C}_5\text{H}_{10}^{16}\text{O}_2$) приведены в [6, 7]. По экспериментальным значениям вращательных постоянных и компонент дипольного момента сделан вывод о том, что наиболее стабильной конформацией мо-



Стабильная конформация и нумерация атомов 2-метил-1,3-диоксана

* E-mail: mwsm@anrb.ru

лекулы является форма *кресло* с экваториальной ориентацией метильной группы (см. рисунок). В данной статье приведены результаты исследования микроволновых спектров пяти изотопомеров 2-метил-1,3-диоксана с изотопами ^{13}C и ^{18}O ($^{13}\text{C}(2)^{12}\text{C}_4\text{H}_{10}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}(4)^{12}\text{C}_4\text{H}_{10}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}(5)^{12}\text{C}_4\text{H}_{10}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}(7)^{12}\text{C}_4\text{H}_{10}^{16}\text{O}_2$, $^{18}\text{O}(1)^{12}\text{C}_5\text{H}_{10}^{16}\text{O}$) в естественной распространенности. Целью настоящего исследования было определение структуры молекулы 2-метил-1,3-диоксана методом микроволновой спектроскопии с применением квантовохимических расчетов разного уровня.

МИКРОВОЛНОВЫЙ СПЕКТР

Исследование выполнено на микроволновом спектрометре в диапазоне частот 22—50 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 2-метил-1,3-диоксана соответствовало естественной распространенности ^{13}C ($\approx 1,1\%$) и ^{18}O ($\approx 0,2\%$).

Идентификация линий поглощения, относящихся к изотопомерам с изотопами ^{13}C и ^{18}O , затруднена в связи с их малой интенсивностью. Для облегчения идентификации линий поглощения изотопомеров были проделаны модельные расчеты их спектров. При этом главные моменты инерции изотопомеров вычисляли введением поправок к экспериментальным значениям главных моментов инерции молекулы основного изотопного состава [6, 7]. Расчет поправок выполнен для конформации *кресло* с экваториальной ориентацией метильной группы в двух вариантах: с использованием структурных параметров 1,3-диоксана [3—5] и для структурных параметров 2-метил-1,3-диоксана, полученных с помощью квантовохимических расчетов по программам [8]. Отклонения вычисленных таким образом главных моментов инерции монозамещенных молекул от экспериментальных в итоге оказались меньше 1 %.

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные значения частот f (МГц), разности между экспериментальными и вычисленными значениями частот δ (МГц) 2-метил-1,3-диоксана основного изотопного состава и монозамещенных изотопомеров с изотопом ^{13}C

$J''_{K_1'K_1''} \leftarrow J'_{K_1'K_1'}$	$^{12}\text{C}_5\text{H}_{10}^{16}\text{O}_2$		$^{13}\text{C}(2)^{12}\text{C}_4\text{H}_{10}^{16}\text{O}_2$		$^{13}\text{C}(4)^{12}\text{C}_4\text{H}_{10}^{16}\text{O}_2$		$^{13}\text{C}(5)^{12}\text{C}_4\text{H}_{10}^{16}\text{O}_2$		$^{13}\text{C}(7)^{12}\text{C}_4\text{H}_{10}^{16}\text{O}_2$	
	f	δ	f	δ	f	δ	f	δ	f	δ
$5_{4,1} \leftarrow 4_{3,1}$	39034,56	0,06	38980,90	0,09	38530,69	0,08	38920,55	-0,01	38883,76	0,14
$5_{4,2} \leftarrow 4_{3,2}$	39154,53	-0,08	39097,65	-0,07	38655,93	0,09	—	—	38985,61	-0,05
$6_{0,6} \leftarrow 5_{0,5}$	22927,00	-0,04	22861,56	-0,08	22713,16	0,06	22671,43	0,03	22504,85	-0,04
$6_{1,6} \leftarrow 5_{1,5}$	22785,60	0,04	22717,49	0,04	22579,56	-0,07	22518,58	-0,02	22344,34	0,04
$6_{1,5} \leftarrow 5_{0,5}$	36697,55	0,03	36540,73	0,12	36455,55	0,12	—	—	—	—
$6_{2,5} \leftarrow 5_{1,5}$	38369,04	-0,04	38242,40	-0,16	38035,40	-0,15	37952,12	-0,03	37711,12	-0,05
$6_{4,3} \leftarrow 5_{3,3}$	43591,06	-0,01	43513,96	-0,06	43066,72	-0,09	43390,72	-0,06	43300,30	-0,04
$6_{4,2} \leftarrow 5_{3,2}$	43158,23	0,04	43091,93	0,09	42617,36	-0,05	42996,22	0,08	42928,21	-0,03
$7_{0,7} \leftarrow 6_{0,6}$	26453,98	-0,05	—	—	26208,61	0,05	26155,55	-0,03	25960,76	0,03
$7_{1,7} \leftarrow 6_{1,6}$	26388,40	0,05	26310,68	0,03	26147,51	0,01	26082,78	-0,01	25882,88	-0,07
$7_{4,4} \leftarrow 6_{4,3}$	30676,82	0,03	30551,27	0,05	30469,74	0,00	30208,29	0,00	29913,06	0,04
$7_{4,3} \leftarrow 6_{4,2}$	30922,35	-0,03	30787,77	-0,10	30731,52	0,04	30421,98	0,01	30108,52	-0,01
$8_{4,5} \leftarrow 7_{4,4}$	35126,46	0,01	34983,71	0,01	34886,80	-0,07	34593,91	0,03	34257,92	0,02
$8_{4,4} \leftarrow 7_{4,3}$	35732,26	0,00	35568,96	-0,02	35528,75	0,04	—	—	34747,78	0,01
$8_{5,4} \leftarrow 7_{5,3}$	35039,84	0,03	34895,13	0,07	34806,46	0,07	34499,88	0,03	—	—
$8_{5,3} \leftarrow 7_{5,2}$	35087,26	-0,04	—	—	34858,19	-0,09	34539,36	-0,03	—	—

Т а б л и ц а 2

Экспериментальные значения частот f (МГц), разности между экспериментальными и вычисленными значениями частот δ (МГц) изомера 2-метил-1,3-диоксана с изотопом ^{18}O

$J''_{K_1 K'_1} \leftarrow J'_{K_1 K'_1}$	f	δ	$J''_{K_1 K'_1} \leftarrow J'_{K_1 K'_1}$	f	δ	$J''_{K_1 K'_1} \leftarrow J'_{K_1 K'_1}$	f	δ
$8_{1,7} \leftarrow 7_{1,6}$	32836,04	-0,04	$9_{1,8} \leftarrow 8_{1,7}$	36246,99	-0,02	$11_{2,9} \leftarrow 10_{2,8}$	46478,14	-0,02
$8_{2,7} \leftarrow 7_{2,6}$	32381,98	0,05	$9_{2,8} \leftarrow 8_{2,7}$	36009,38	-0,02	$11_{3,9} \leftarrow 10_{3,8}$	45844,27	0,11
$8_{4,5} \leftarrow 7_{4,4}$	35005,86	0,18	$10_{0,10} \leftarrow 9_{0,9}$	36756,87	0,02	$11_{5,6} \leftarrow 10_{5,5}$	49431,89	-0,06
$8_{4,4} \leftarrow 7_{4,3}$	35726,59	-0,08	$10_{1,10} \leftarrow 9_{1,9}$	36753,26	-0,04	$12_{2,10} \leftarrow 11_{2,9}$	49830,71	-0,12
—	—	—	—	—	—	$12_{3,10} \leftarrow 11_{3,9}$	49486,79	0,06

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

Параметр	Изономер					
	$^{12}\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	$^{13}\text{C}(2)$	$^{13}\text{C}(4)$	$^{13}\text{C}(5)$	$^{13}\text{C}(7)$	$^{18}\text{O}(1)$
A	4658,123(3)	4653,892(7)	4593,024(6)	4654,752(3)	4657,663(5)	4543,666(46)
B	2503,222(2)	2491,894(3)	2488,432(3)	2462,158(2)	2436,759(3)	2500,398(5)
C	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)
N	16	14	16	13	13	13
σ	0,05	0,09	0,08	0,04	0,06	0,09

Примечание. 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).

Моноизотопозамещение каждого из 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 (симметрия C_s) относительно плоскости, проходящей через атомы C(2), C(5) и C(7) (см. рисунок). В силу симметрии спектры монозамещенных изомеров 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 изомеров.

Методом радиочастотного—микроволнового двойного резонанса были идентифицированы спектральные линии монозамещенных молекул с изотопом ^{13}C , соответствующие вращательным переходам a - и c -типов с $4 \leq J \leq 8$. Для изомера с изотопом ^{18}O идентифицированы вращательные переходы только a -типа с $7 \leq J \leq 12$. Интенсивности c -переходов и a -переходов с $J < 7$ для изомера с ^{18}O оказались слишком слабыми, чтобы их можно было надежно идентифицировать. Экспериментальные значения частот идентифицированных переходов приведены в табл. 1, 2.

Параметры, описывающие спектры, определены с использованием гамильтониана Уотсона в квартичном приближении центробежного искажения [9]:

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

Вращательные постоянные A , B , C (МГц) для основного изотопомера, компоненты дипольного момента μ_a , μ_b , μ_c и полный дипольный момент μ (в Д) молекулы 2-метил-1,3-диоксана

Параметр	Эксперимент	MP2/6-31G**	V3LYP/ 6-31G(2df, p)	V3PW91/ aug-cc-pVDZ	V3PW91/ 6-31G**
A	4658,123(3)	4661,11	4655,08	4662,61	4668,71
B	2503,222(2)	2516,40	2497,08	2498,39	2510,03
C	1783,949(2)	1791,97	1778,53	1779,79	1787,51
μ_a	1,43(1)	1,72	1,27	1,41	1,38
μ_b	0,00	0	0	0	0
μ_c	1,15(1)	1,37	0,95	1,12	1,03
μ	1,84(2)	2,20	1,59	1,80	1,72

Ранее [7] для молекулы 2-метил-1,3-диоксана основного изотопного состава по экспериментальным значениям частот 83 переходов с $J \leq 40$ нами получены следующие значения констант центробежного искажения: $\Delta_J = 0,150(3)$, $\Delta_{JK} = 0,218(4)$, $\Delta_K = 0,624(8)$, $\delta_J = 0,0394(5)$, $\delta_K = 0,292(6)$ кГц. 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. Спектроскопические параметры для всех исследованных изотопомеров приведены в табл. 3.

СТРУКТУРА И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Математическое моделирование структуры 2-метил-1,3-диоксана выполнено с использованием комплекса программ GAUSSIAN [8]. Расчеты производились *ab initio* методами разного уровня. В табл. 4 приведены экспериментальные и вычисленные *ab initio* методами MP2/6-31G(d , p), V3LYP/6-31G(2df, p), V3PW91/6-31G**, V3PW91/aug-cc-pVDZ значения вращательных постоянных и компонент дипольного момента основного изотопомера 2-метил-1,3-диоксана. Эти методы дали наиболее близкие к эксперименту результаты. Из табл. 4 следует, что метод V3PW91/aug-cc-pVDZ лучше других методов воспроизводит экспериментальные данные. Отклонения вычисленных этим методом значений вращательных постоянных от экспериментальных не превышают 0,3 %, а для значений компонент дипольного момента не выходят за рамки 3 %. Структура 2-метил-1,3-диоксана, полученная методом V3PW91/aug-cc-pVDZ, была использована в качестве исходной для определения r_o -структуры молекулы.

Эффективная r_o -структура 2-метил-1,3-диоксана (табл. 5) определена путем подгонки методом наименьших квадратов структурных параметров молекулы к экспериментальным значениям 18 моментов инерции с использованием программы STRFIT [10]. При подгонке относительные положения атомов водорода были фиксированы. Стандартное отклонение вычисленных моментов инерции от экспериментальных составило $\sigma = 0,0049$ (а.е.м. \AA^2). В табл. 5 для сравнения приведена структура молекулы, полученная методом V3PW91/aug-cc-pVDZ. Отличия в длинах связей двух структур не превышают 0,003 \AA , а для углов составляют не более 1,1°.

По экспериментальным значениям вращательных постоянных (см. табл. 3) методом Крейчмана—Костейна [11, 12] определены r_s -координаты атомов углерода и кислорода 2-метил-1,3-диоксана в системе главных осей инерции молекулы основного изотопного состава (табл. 6). Для атомов углерода во втором, пятом и седьмом положениях, расположенных в плоскости симметрии молекулы (a , c) (см. рисунок) координата b принята равной нулю. Для сравнения в табл. 6 приведены также координаты тяжелых атомов, найденные *ab initio* и подгонкой (r_o -координаты).

Из табл. 6 следует, что r_s -, r_o - и *ab initio* координаты в основном согласуются между собой. Отклонения вычисленных подгонкой и разными квантовохимическими методами значений ко-

Т а б л и ц а 5

Структурные параметры (длины связей в Å, углы в град.) молекулы 2-метил-1,3-диоксана

Параметр	B3PW91/aug- cc-pVDZ	r_o -структура	Параметр	B3PW91/aug- cc-pVDZ	r_o -структура
C(2)—O(3)	1,411	1,409(4)	H(10)—C(4)—O(3)	106,3	105,8
O(3)—C(4)	1,423	1,425(5)	H(11)—C(5)—C(4)	110,3	110,4
C(4)—C(5)	1,524	1,527(3)	H(12)—C(5)—C(4)	109,7	109,7
C(2)—C(7)	1,508	1,509(5)	H(15)—C(7)—C(2)	109,6	109,6*
C(2)—H(8)	1,112	1,112*	H(16)—C(7)—C(2)	109,8	109,8*
C(4)—H(9)	1,107	1,107*	H(15)—C(7)—H(16)	109,1	109,1*
C(4)—H(10)	1,097	1,097*	H(16)—C(7)—H(17)	109,2	109,2*
C(5)—H(11)	1,100	1,100*	O(1)—C(2)—O(3)—C(4)	-60,8	-61,0
C(5)—H(12)	1,099	1,099*	C(2)—O(3)—C(4)—C(5)	56,8	57,3
C(7)—H(15)	1,097	1,097*	O(3)—C(4)—C(5)—C(6)	-52,2	-53,3
C(7)—H(16)	1,097	1,097*	C(7)—C(2)—O(3)—C(4)	179,4	179,7
O(1)—C(2)—O(3)	111,8	112,0(4)	C(2)—O(1)—O(3)—C(4)	125,6	125,4
C(2)—O(3)—C(4)	111,5	111,4(5)	C(5)—C(4)—C(6)—O(1)	-132,2	-131,1
O(3)—C(4)—C(5)	110,6	110,1(5)	H(8)—C(2)—O(3)—C(4)	58,2	58,5
C(4)—C(5)—C(6)	108,7	108,4(3)	H(9)—C(4)—O(3)—C(2)	-64,7	-64,6
C(7)—C(2)—O(3)	108,6	108,3(5)	H(10)—C(4)—O(3)—C(2)	178,7	178,6
H(8)—C(2)—O(1)	108,1	108,4	H(11)—C(5)—C(4)—O(3)	-173,2	-174,2
H(9)—C(4)—O(3)	109,4	110,5	H(12)—C(5)—C(4)—O(3)	67,6	66,6

Примечание. В скобках приведены погрешности в единицах последней значащей цифры; * — фиксированные в подгонке параметры.

Т а б л и ц а 6

Экспериментальные и вычисленные координаты a , b , c (Å) атомов углерода и кислорода в системе главных осей инерции молекулы 2-метил-1,3-диоксана основного изотопного состава

Атом	Координата	r_s	r_o	MP2/ 6-31G(d, p)	B3LYP/ 6-31G(2df, p)	B3PW91/ 6-31G**	B3PW91/ aug-cc-pVDZ
O(1)	a	0,289(5)	0,298(5)	0,299	0,297	0,296	0,296
	b	1,167(1)	1,168(1)	1,173	1,168	1,168	1,169
	c	0,177(8)	0,174(9)	0,177	0,169	0,172	0,178
C(2)	a	0,904(2)	0,908(2)	0,907	0,910	0,907	0,911
	b	0	0	0	0	0	0
	c	-0,326(5)	-0,325(5)	-0,330	-0,327	-0,326	-0,321
O(3)	a	0,289(5)	0,298(5)	0,299	0,297	0,296	0,296
	b	-1,167(1)	-1,168(1)	-1,173	-1,168	-1,168	-1,169
	c	0,177(8)	0,174(9)	0,177	0,169	0,172	0,178
C(4)	a	-1,072(1)	-1,075(1)	-1,077	-1,074	-1,072	-1,075
	b	-1,236(1)	-1,238(1)	-1,233	-1,241	-1,237	-1,238
	c	-0,199(8)	-0,202(7)	-0,206	-0,197	-0,199	-0,197
C(5)	a	-1,818(1)	-1,819(1)	-1,811	-1,825	-1,819	-1,823
	b	0	0	0	0	0	0
	c	0,292(5)	0,292(5)	0,299	0,290	0,291	0,280
C(6)	a	-1,072(1)	-1,075(1)	-1,077	-1,074	-1,072	-1,075
	b	1,236(1)	1,238(1)	1,233	1,241	1,237	1,238
	c	-0,199(8)	-0,202(7)	-0,206	-0,197	-0,199	-0,197
C(7)	a	2,352(1)	2,354(1)	2,358	2,358	2,352	2,358
	b	0	0	0	0	0	0
	c	0,105(14)	0,105(14)	0,099	0,111	0,107	0,099

Примечание. В скобках приведены погрешности в единицах последней значащей цифры, вычисленные по формуле Костейна $\delta(x) = 0,0015/x$ [14].

Замещенные r_s структурные параметры молекул 1,3-диоксана и 2-метил-1,3-диоксана

Параметр	2-Метил-1,3-диоксан	1,3-Диоксан [5]	Параметр	2-Метил-1,3-диоксан	1,3-Диоксан [5]
C(2)—O(3)	1,412(4)	1,405(5)	O(1)C(2)O(3)	111,5(4)	112,8(5)
O(3)—C(4)	1,414(6)	1,417(6)	C(2)O(3)C(4)	111,4(3)	110,6(3)
C(4)—C(5)	1,524(3)	1,527(4)	O(3)C(4)C(5)	110,2(3)	110,2(3)
C(2)—C(7)	1,510(5)	—	C(4)C(5)C(6)	108,4(3)	108,5(4)
O(1)...O(3)	2,334(1)	2,341(3)	C(7)C(2)O(3)	108,4(3)	—
C(4)...C(6)	2,472(1)	2,478(2)	α	54,7(8)	55,6(8)
C(2)...C(4)	2,334(2)	2,320(2)	β	48,8(6)	48,6(8)
C(2)...C(5)	2,791(3)	2,773(3)	γ	124,2(8)	—
C(5)...C(7)	4,174(2)	—			

Пр и м е ч а н и е. В скобках приведены погрешности в единицах последней значащей цифры.

ординат тяжелых атомов 2-метил-1,3-диоксана от соответствующих им r_s -координат либо лежат в пределах указанных погрешностей, либо незначительно их превышают. Как известно [12, 13], замещенная r_s -структура является промежуточной между равновесной r_e и эффективной r_o структурами. Различие между этими структурами обусловлено эффектом нулевых колебаний. Близость структур говорит о том, что для данной молекулы влияние нулевых колебаний на значения структурных параметров незначительно.

Определенные по r_s -координатам атомов (см. табл. 6) структурные параметры 2-метил-1,3-диоксана интересно сравнить с r_s -структурными параметрами 1,3-диоксана [5] (табл. 7). Как видно из табл. 7, расхождения между соответствующими r_s -структурными параметрами двух молекул для фрагмента O(1)O(3)C(4)C(5)C(6) не превышают 0,003 Å для связей и 0,2° для углов. Отличия в параметрах для фрагмента O(1)C(2)O(3) значительнее. Следует отметить увеличение связи C(2)—O(3) в 2-метил-1,3-диоксане на 0,007 Å, а также уменьшение углов O(1)C(2)O(3) на 1,3° и α (см. рисунок) на 0,9° по сравнению с соответствующими значениями в 1,3-диоксане. Это означает, что в 2-метил-1,3-диоксане фрагмент O(1)C(2)O(3) более вытянут и уплощен. Указанные изменения приводят к увеличению в 2-метил-1,3-диоксане по сравнению с 1,3-диоксаном расстояний C(2)...C(4) и C(2)...C(5) на 0,014 и 0,018 Å соответственно и уменьшению расстояния O(1)...O(3) на 0,007 Å. Таким образом, замещение атома водорода во втором положении метильной группой заметно повлияло на строение 1,3-диоксанового кольца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы вращательные спектры 2-метил-1,3-диоксана основного изотопного состава и пяти изотопмеров с изотопами $^{18}\text{O}(1)$, $^{13}\text{C}(2)$, $^{13}\text{C}(4)$, $^{13}\text{C}(5)$, $^{13}\text{C}(7)$. По экспериментальным значениям моментов инерции определены r_s и r_o -структурные параметры молекулы. Экспериментально установлено влияние замещения атома водорода во втором положении метильной группой на строение 1,3-диоксанового кольца. Результаты квантовохимических расчетов 2-метил-1,3-диоксана методами теории функционала плотности и теории возмущений хорошо согласуются с экспериментальными данными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kewley R. // *Canad. J. Chem.* – 1972. – **50**. – P. 1690 – 1697.
2. Lowe R.S., Kewley R. // *J. Mol. Spectr.* – 1976. – **60**. – P. 312 – 323.
3. Файзуллин М.Г., Галеев Р.В., Гундерова Л.Н. и др. // *Вестник Башк. ун-та.* – 2006. – № 2. – С. 29 – 32.
4. Файзуллин М.Г., Галеев Р.В., Гундерова Л.Н. и др. // *Электронный журнал "Исследовано в России"*. – 2006. – **154**. – С. 1431 – 1435. <http://zhurnal.apc.relarn.ru/articles/2006/154.pdf>.

5. Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Галеев Р.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 3. – С. 501 – 506.
6. Мамлеев А.Х., Галеев Р.В., Гундерова Л.Н. и др. // Электронный журнал "Исследовано в России". – 2005. – **25**. – С. 267 – 274. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2005/025.pdf>.
7. Мамлеев А.Х., Галеев Р.В., Гундерова Л.Н. и др. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 2. – С. 373 – 375.
8. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian-03; Gaussian Inc, Pittsburgh PA, 2003.
9. Watson J.K.G. // J. Chem. Phys. – 1967. – **46**. – P. 1935.
10. Kisiel Z. Programs for ROtational SPEctroscopy (PROSPE), <http://info.ifpan.edu.pl/~kisiel/prospe.htm>.
11. Kraitchman J. // Amer. J. Phys. – 1953. – **21**. – P. 17 – 24.
12. Costain C.C. // J. Chem. Phys. – 1958. – **29**. – P. 864 – 874.
13. Watson J.K.G. // J. Mol. Spectroscop. – 1973. – **48**. – P. 479.
14. Costain C.C. // Trans. Amer. Cryst. Assos. – 1966. – **2**. – P. 157.