

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.193/194

МИКРОВОЛНОВЫЙ СПЕКТР, ЦЕНТРОБЕЖНОЕ ВОЗМУЩЕНИЕ, ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ И КОНФОРМАЦИЯ 4-МЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА

© 2007 А.Х. Мамлеев*, Р.В. Галеев, Л.Н. Гундерова, М.Г. Файзуллин, А.А. Шапкин

Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, Уфа

Статья поступила 14 июня 2006 г.

С доработки — 27 марта 2007 г.

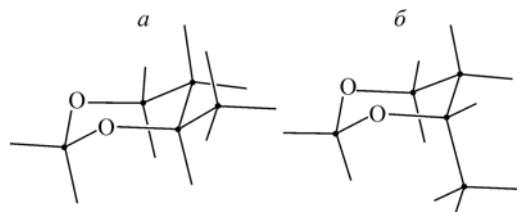
Исследован микроволновый спектр 4-метил-1,3-диоксана в диапазоне частот 16—40 ГГц. Идентифицированы вращательные переходы *a*-, *b*- и *c*-типов с $J \leq 57$. Найдены вращательные постоянные (МГц) $A = 4802,335(2)$, $B = 2376,163(1)$, $C = 1738,852(1)$ и квартичные константы центробежного искажения для основного колебательного состояния молекулы. Определены компоненты дипольного момента (Д) $\mu_a = 0,73(1)$, $\mu_b = 1,32(1)$, $\mu_c = 1,36(1)$ и полный дипольный момент $\mu = 2,03(1)$. Полученные экспериментальные данные соответствуют конформации молекулы *кресло* с экваториальной ориентацией метильной группы.

Ключевые слова: 4-метил-1,3-диоксан, микроволновый спектр, конформация, дипольный момент.

Метод микроволновой спектроскопии успешно используется для конформационных исследований 1,3-диоксациклоалканов [1—3]. В работе [1] по значениям вращательных постоянных и компонент дипольного момента 1,3-диоксана установлено, что наиболее стабильной конформацией молекулы является форма *кресло*. В работах [2, 3] по микроволновым данным сделан вывод о том, что стабильной конформацией 2-метил-1,3-диоксана является форма *кресло* с экваториальным расположением метильной группы. Настоящее исследование микроволнового спектра 4-метил-1,3-диоксана является продолжением цикла работ авторов по изучению стабильных конформаций метилзамещенных 1,3-диоксанов.

Микроволновый спектр. Исследование выполнено на микроволновом спектрометре в диапазоне частот 16—40 ГГц. Температуру поглощающей ячейки поддерживали на уровне -50°C , а давление паров 4-метил-1,3-диоксана — в пределах 0,1—1 Па. Погрешность измерения частот $\approx 0,05$ МГц.

Модельные расчеты микроволнового спектра 4-метил-1,3-диоксана выполнены для двух конформаций молекулы (см. рисунок). Значения вращательных постоянных и компонент дипольного момента для указанных конформаций вычислены методом B3PW91/aug-cc-pVDZ с использованием программного комплекса GAUSSIAN-03 [4]. Наблюдаемый спектр 4-метил-1,3-диоксана оказался близким к расчетному для конформера *кресло* с экваториальной ориентацией метильной группы. Идентификация спектра проведена с использованием эффекта Штарка и метода радиочастотного микроволнового двойного ре-



Две конформации 4-метил-1,3-диоксана: *а* — экваториальный конформер *кресло*, *б* — аксиальный конформер *кресло*

* E-mail: mwsm@anrb.ru

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные значения частот f_s (МГц) и разности δ (МГц) между экспериментальными и вычисленными значениями частот вращательных переходов 4-метил-1,3-диоксана в основном колебательном состоянии

$J'(K'_1K'_1) \leftarrow J(K_1K_1)$	f_s	δ	$J'(K'_1K'_1) \leftarrow J(K_1K_1)$	f_s	δ
2(2,1) \leftarrow 1(1,0)	16145,78	-0,06	15(7,9) \leftarrow 14(8,7)	23384,18	0,08
2(2,1) \leftarrow 1(1,1)	16783,13	-0,02	17(5,12) \leftarrow 17(4,13)	20138,40	-0,01
2(2,0) \leftarrow 1(1,1)	16893,05	0,02	17(6,11) \leftarrow 17(5,12)	20135,64	-0,02
2(2,0) \leftarrow 1(1,0)	16255,78	0,06	18(5,13) \leftarrow 18(5,14)	20575,19	0,06
3(1,2) \leftarrow 2(0,2)	17036,04	0,07	19(4,16) \leftarrow 18(5,13)	20375,47	-0,01
3(2,2) \leftarrow 2(1,1)	19623,48	-0,05	20(6,15) \leftarrow 20(4,16)	37274,59	0,02
3(2,2) \leftarrow 2(1,2)	21535,43	-0,03	20(7,14) \leftarrow 20(6,14)	18691,97	0,01
3(2,1) \leftarrow 2(1,2)	22064,87	0,04	23(8,16) \leftarrow 23(7,16)	22340,64	-0,02
3(2,1) \leftarrow 2(1,1)	20152,90	0,00	24(7,17) \leftarrow 24(7,18)	22309,44	-0,03
4(1,4) \leftarrow 3(0,3)	16295,81	0,00	24(8,17) \leftarrow 24(7,17)	17998,73	-0,01
4(2,3) \leftarrow 3(2,2)	16373,90	-0,02	24(6,18) \leftarrow 24(6,19)	37233,18	-0,03
4(2,2) \leftarrow 3(2,1)	17318,38	-0,03	25(6,19) \leftarrow 24(9,16)	19157,42	0,03
8(2,7) \leftarrow 8(1,8)	20131,07	-0,16	27(5,22) \leftarrow 26(8,19)	17917,17	-0,07
8(4,5) \leftarrow 8(3,5)	15716,64	-0,02	27(7,20) \leftarrow 27(7,21)	39223,64	0,17
8(4,4) \leftarrow 8(3,5)	16198,16	0,00	28(9,20) \leftarrow 28(8,20)	16722,37	0,02
9(2,7) \leftarrow 9(1,8)	15802,33	-0,03	29(8,21) \leftarrow 29(7,22)	37682,83	0,02
9(5,5) \leftarrow 8(5,4)	37746,89	0,05	35(11,25) \leftarrow 35(10,25)	18005,24	0,01
10(2,9) \leftarrow 9(2,8)	38886,26	0,02	35(12,24) \leftarrow 35(11,24)	38879,80	0,04
10(3,8) \leftarrow 10(2,9)	22073,02	-0,06	37(11,26) \leftarrow 37(10,27)	38494,21	-0,05
11(5,6) \leftarrow 10(6,4)	17575,20	-0,07	38(12,27) \leftarrow 38(11,27)	21248,27	0,00
12(5,8) \leftarrow 12(4,8)	17690,19	-0,02	39(12,27) \leftarrow 39(11,28)	37792,09	-0,07
12(5,8) \leftarrow 11(6,5)	21459,40	-0,02	40(11,29) \leftarrow 39(14,26)	37290,85	-0,02
13(2,12) \leftarrow 12(3,10)	22368,19	0,00	42(9,33) \leftarrow 41(12,30)	38452,13	-0,05
13(3,10) \leftarrow 13(3,11)	21554,34	-0,11	46(15,32) \leftarrow 46(14,32)	39745,64	0,06
13(6,7) \leftarrow 12(7,6)	20509,50	0,10	50(16,35) \leftarrow 50(15,35)	36835,10	0,04
15(6,10) \leftarrow 15(5,10)	21721,33	-0,01	53(11,42) \leftarrow 52(14,39)	38310,95	0,03
15(7,9) \leftarrow 14(8,6)	23381,64	0,02	57(18,40) \leftarrow 57(17,40)	37727,51	-0,07

зонанса. Экспериментальные значения частот вращательных переходов a -, b - и c -типов с $J \leq 57$ приведены в табл. 1.

Обратная спектральная задача решена в приближении квазижесткого асимметричного волчка с использованием гамильтониана Уотсона в кватричном приближении центробежного искажения (A -редукция, I' -представление) [5]. Полученные по экспериментальным частотам переходов значения вращательных постоянных и кватричных констант центробежного искажения приведены в табл. 2.

Дипольный момент молекулы. У большинства вращательных переходов с малыми значениями J наблюдали характерный для молекул типа квазижесткого асимметричного волчка эффект Штарка второго порядка. В табл. 3 приведены результаты измерения сдвигов частоты штарковских компонент переходов 2(2,1) \leftarrow 1(1,0), 3(1,2) \leftarrow 2(0,2) и 4(2,2) \leftarrow 3(2,1). Для измерения дипольного момента 4-метил-1,3-диоксана поглощающая ячейка была предварительно прокалбрована по эффекту Штарка молекулы OCS, дипольный момент которой был принят равным 0,71521 Д [6]. Расчеты эффекта Штарка выполнены в приближении метода возмуще-

Т а б л и ц а 2

Вращательные постоянные A, B, C (МГц) и константы центробежного искажения $\Delta_J, \Delta_{JK}, \Delta_K, \delta_J, \delta_K$ (кГц) 4-метил-1,3-диоксана

Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение
A	4802,335(2)*	N^{**}	54	Δ_J	0,1496(6)	δ_J	0,0423(1)
B	2376,163(1)	σ^{***}	0,06	Δ_{JK}	0,157(5)	δ_K	0,260(3)
C	1738,852(1)			Δ_K	0,76(3)		

* В скобках приведено стандартное отклонение в единицах последней значащей цифры.

** Число переходов, включенных в обратную задачу.

*** Среднеквадратичное отклонение частот, МГц.

Т а б л и ц а 3

Результаты измерения эффекта Штарка микроволновых переходов

Переход	V, B^*	M	$\Delta f_s, \text{МГц}$	$\delta \Delta f, \text{МГц}^{**}$	Переход	V, B^*	M	$\Delta f_s, \text{МГц}$	$\delta \Delta f, \text{МГц}^{**}$
2(2,1) ← 1(1,0)	450	0	-3,62	0,12	4(2,2) ← 3(2,1)	300	1	-1,80	0,05
	530	0	-5,18	0,01		400	1	-3,25	0,04
	600	0	-6,74	-0,08		500	1	-5,10	0,05
3(1,2) ← 2(0,2)	200	1	5,48	-0,02	180	2	-3,63	-0,16	
	260	1	9,32	0,03	210	2	-4,70	0,03	
	300	1	12,41	0,04	300	2	-9,70	-0,05	
	100	2	5,67	-0,04	150	3	-5,60	0,05	
	110	2	6,85	-0,06					
	130	2	9,63	-0,02					

* V — напряжение генератора Штарка.

** $\delta \Delta f$ — разность между экспериментальным и вычисленным значениями сдвига штарковских компонент.

ния второго порядка Голдена и Вильсона [7]. По экспериментальным значениям сдвигов частоты методом наименьших квадратов определены компоненты дипольного момента 4-метил-1,3-диоксана $\mu_a = 0,73 \pm 0,01$, $\mu_b = 1,32 \pm 0,01$, $\mu_c = 1,36 \pm 0,01$ Д относительно главных осей инерции и полный дипольный момент $\mu = 2,03 \pm 0,01$ Д молекулы.

Обсуждение результатов. В табл. 4 приведены экспериментальные значения главных моментов инерции, компонент дипольного момента и их вычисленные значения для экваториального и аксиального конформеров *кресло*. Из данных табл. 4 следует, что идентифицированные в спектре вращательные переходы 4-метил-1,3-диоксана принадлежат экваториальному конформеру *кресло*. Действительно, отклонения вычисленных значений главных моментов инерции и компонент дипольного момента экваториального конформера *кресло* от экспериментальных значений не превышают 0,2 и 4 % соответственно. Хорошее согласие между экспериментальными и расчетными данными для экваториального конформера *кресло* (см. табл. 4) свидетельствует о том, что структура молекулы 4-метил-1,3-диоксана, вычисленная методом ВЗРW91/aug-cc-pVDZ, близка к реальной.

В микроволновом спектре 4-метил-1,3-диоксана, так же как и в спектре 2-метил-1,3-диоксана [2, 3], не были идентифицированы переходы, принадлежащие аксиальному конформеру. Таким образом, конформация типа *кресло* с экваториальным расположением метильной группы является наиболее стабильной для обеих молекул. Этот вывод согласуется с оценками

Т а б л и ц а 4

Экспериментальные и вычисленные значения главных моментов инерции I_a, I_b, I_c (а.е.м. Å²), компонент дипольного момента μ_a, μ_b, μ_c и общего дипольного момента μ (Д) 4-метил-1,3-диоксана*

Параметр	Эксперимент	Конформер кресло**		Параметр	Эксперимент	Конформер кресло**	
		экваториальный	аксиальный			экваториальный	аксиальный
I_a	105,2361	105,1859	126,3821	μ_a	0,73	0,76	1,33
I_b	212,6871	212,9776	188,5655	μ_b	1,32	1,35	1,42
I_c	290,6396	291,1968	246,3019	μ_c	1,36	1,35	1,03
P_a	199,0453	199,4942	154,2426	μ	2,03	2,06	2,20
P_b	91,5943	91,7025	92,0592	μ_a/μ	0,36	0,37	0,60
P_c	13,6418	13,4833	34,3228	μ_b/μ	0,65	0,66	0,64
k	-0,58	-0,58	-0,35	μ_c/μ	0,67	0,66	0,47

$$* P_a = \sum m_i a_i^2, P_b = \sum m_i b_i^2, P_c = \sum m_i c_i^2, k = (2B - A - C)/(A - C).$$

** Вычислено методом ВЗРВ91/aug-cc-pVDZ.

работы [8], по которым аксиальные конформеры выше по энергии экваториальных на 3,5 и 2,9 ккал/моль для 2-метил-1,3-диоксана и 4-метил-1,3-диоксана соответственно. С учетом приведенных оценок и условий эксперимента интенсивность линий поглощения вращательных спектров аксиальных конформеров должна быть примерно на 2 порядка меньше интенсивности экваториальных, поэтому их наблюдение в насыщенном спектре молекул достаточно проблематично.

Полученные значения квартичных констант центробежного искажения 4-метил-1,3-диоксана (см. табл. 2) близки к величинам соответствующих констант 2-метил-1,3-диоксана [2, 3]. Экспериментальное значение полного дипольного момента 4-метил-1,3-диоксана 2,03Д сопоставимо со значением 2,06Д 1,3-диоксана [1] и значением 1,84Д 2-метил-1,3-диоксана [2, 3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kewley R. // Canad. J. Chem. – 1972. – 50. – P. 1690 – 1697.
2. 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>
3. Мамлеев А.Х., Галеев Р.В., Гундерова Л.Н. и др. // Журн. структур. химии. – 2006. – 47, № 2. – С. 373 – 375.
4. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03. – Gaussian Inc, Pittsburgh PA, 2003.
5. Watson J.K.G. // J. Chem. Phys. – 1967. – 46. – P. 1935.
6. Muenter J.S. // Ibid. – 1968. – 48. – P. 4544.
7. Golden S., Wilson E.B.Jr. // Ibid. – 1948. – 16. – P. 669 – 685.
8. Eliel E.L., Knoeber M.C. // J. Amer. Chem. Soc. – 1968. – 90. – P. 3444 – 3458.