ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И КОНФОРМАЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ МОЛЕКУЛ 4,4-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА

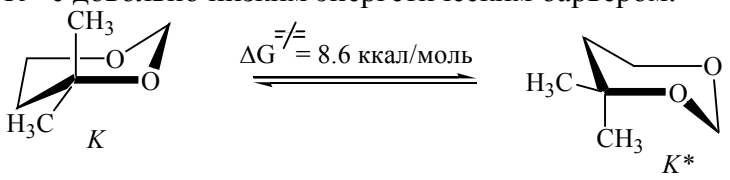
[1]Курамшина А.Е., [2]Цеплин Е.Е., [1]Бочкор С.А., [2]Хвостенко О.Г., [1]Кузнецов В.В.

[1]Уфимский государственный нефтяной технический университет, г.Уфа
[2]Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, г.Уфа

Результаты исследования маршрутов конформационной изомеризации молекулы 4,4-диметил-1,3-диоксана с помощью методов AM1 и 6-31G** в сравнении с данными фотоэлектронной спектроскопии свидетельствуют о присутствии на поверхности потенциальной энергии этого соединения трех форм, отвечающих главному и локальным минимумам (конформеры кресла, а также 1,4- и 2,5-твист). Выявлены также расчетные формы, соответствующие переходным состояниям между отмеченными конформерами.

1. Теоретическое исследование поверхности потенциальной энергии 4,4-диметил-1,3-диоксана

Согласно данных ЯМР ^{1}H [1] молекулы 4,4-диметил-1,3-диоксана при комнатной температуре пребывают в состоянии быстрой инверсии между двумя вырожденными по энергии формами *кресла К* и *К** с довольно низким энергетическим барьером.



Нами с помощью квантово-химических методов в рамках пакета HyperChem 5.02 [2] исследована поверхность потенциальной энергии (ППЭ) молекул этого соединения. Расчеты подтверждают данные ЯМР. Показано, что конформационная изомеризация включает несколько равновесных процессов, представленных на схеме: *К↔2,5-Т↔К**(1), *К↔1,4-Т↔К**(2), *К↔1,4-Т↔2,5-Т↔К**(3) и *К↔2,5-Т↔1,4-Т↔К** (4). Они включают *1,4-* и *2,5-Т* формы, соответствующие локальным минимумам на ППЭ. Максимумы (переходные состояния, ПС) отвечают 4 конформациям для 6-31G** и двум – для AM1. В рамках последнего метода пути конформационной изомеризации (1) и (2) характеризуются близкими значениями $\Delta E^{\neq}$ но различными величинами ДЕ для *2,5-Т* и *1,4-Т* форм. Ab initio подход демонстрирует одинаковые ΔE для *твист*-конформеров, но различные $\Delta E^{\neq}$ для двух отмеченных маршрутов (табл. 1). В соответствие с этим маршрут, предполагающий образование *1,4-Т*-формы несколько более предпочтителен.

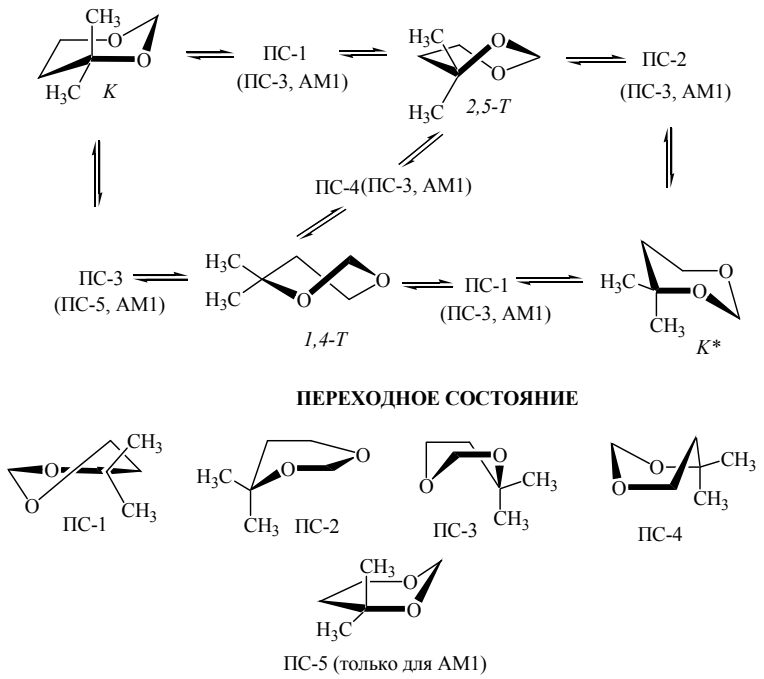


Схема. Возможные пути интерконверсии К ↔ К 4,4-диметил-1,3-диоксана*

Таблица 1. Относительные энергии инверсии К ↔ К* (ДЕ and ДЕ≠, ккал/моль)

Метод	Минимумы (ΔE)			Максимумы (ΔE≠)				
	К	1,4-Т	2,5-Т	ПС-1	ПС-2	ПС-3	ПС-4	ПС-5
AM1	0	1.5	2.8	-	-	3.6	-	3.2
6-31G**	0	3.5	3.5	6.8	8.3	5.2	4.2	-

С другой стороны теоретические барьеры псевдовращения относительно невелики, что делает возможным реализацию обоих маршрутов интерконверсии. Это подтверждается хорошим соответствием экспериментального ($\Delta G^{\neq}$) и расчетного (ДЕ$^{\neq}$ для ПС-2, ab initio) значениями соответствующего максимума на ППЭ (8.6 и 8.3 ккал/моль соответственно).

2. Экспериментальное исследование ППЭ 4,4-диметил-1,3-диоксана методом фотоэлектронной спектроскопии

Обзорный фотоэлектронный спектр (ФЭС) 4,4-диметил-1,3-диоксана (ДМД) (рис. 1) полученный в широком интервале энергий ионизации от 8 эВ до 16 эВ, на модернизированном ФЭ спектрометре ЭС 3201, полностью согласуется с результатами квантово-химических расчетов.

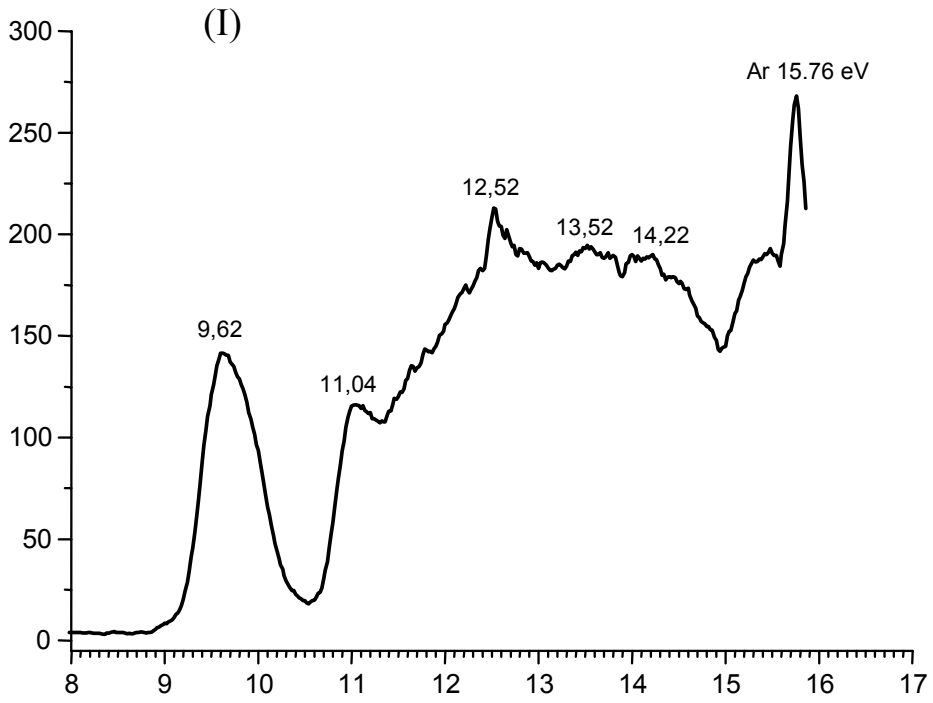


Рис. 1 Фотоэлектронный спектр 4,4-диметил-1,3-диоксана

Он содержит первую полосу с двумя близко расположенными максимумами, соответствующими отрыву электрона высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) – связывающей -и второй занятой молекулярной орбитали (ЗМО) - разрыхляющей комбинации двух неподеленных электронных пар атомов кислорода (n_o), входящих в структуру гетероцикла. При этом рассматриваемая полоса имеет сложную форму, которая обусловлена наложением колебательной структуры полос двух ЗМО и определенной ассиметрией, выражающейся в наличии “плеч” на ее низко- и высокоэнергетичном склонах. Последнее служит первым экспериментальным подтверждением расчетных результатов, полученным на основе ФЭС, поскольку указывает на присутствие у молекулы неэквивалентных конформеров, характеризующихся разными значениями энергий ионизации двух высших ЗМО. Вторым экспериментальным подтверждением служит изученная нами зависимость этих спектров от температуры исследуемого образца (30 и 150 ^{0}C), когда при повышении температуры наблюдается рост относительной интенсивности второстепенных пиков кривой фотоионизации, образующих “плечи” на склонах полос [3].

Из теории известно, что молекула, имеющая два конформационных минимума на ППЭ, E_1 и E_2, разделенных небольшим барьером, инвертирует между двумя состояниями, находясь с большей вероятностью в конформации с меньшей энергией ($E_1 < E_2$). И тогда соотношение вероятностей пребывания ее в двух конформациях составит величину $K_2/K_1 = e^{-\Delta E/kT}$, где $\Delta E = E_2 - E_1$. Отсюда видно, что при любой температуре соотношение $K_2/K_1 < 1$, а при $T \to \infty$ величина $K_2/K_1 \to 1$. Это означает, что при повышении температуры молекулы (ее колебательного возбуждения), обусловленном повышением температуры стенок камеры, должен наблюдаться рост спектральных пиков, соответствующих менее выгодным конформерам, то есть, тех пиков, которые составляют “плечи” на спектральных полосах. Именно такая картина была обнаружена нами для исследованного 1,3-диоксана (рис. 2).

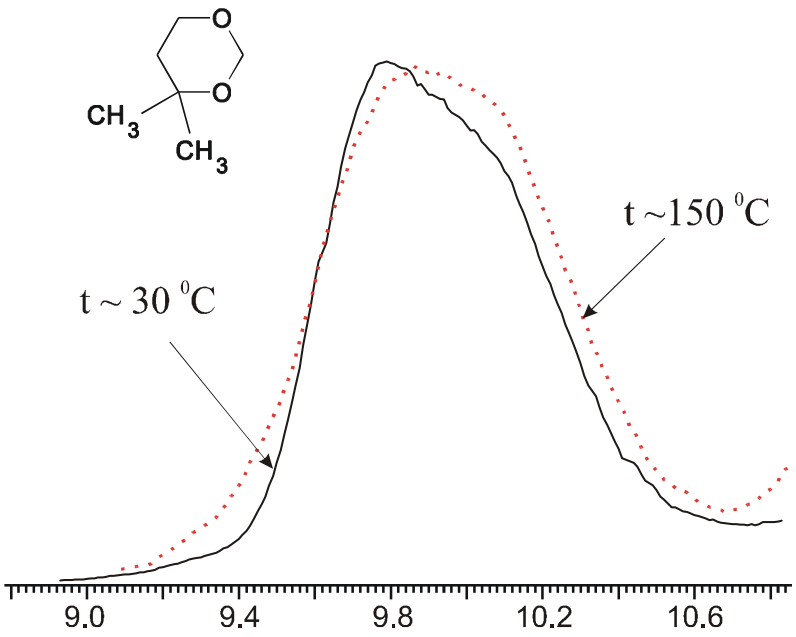


Рис. 2. Влияние температуры на вид первой полосы фотоэлектронного спектра 4,4-диметил-1,3-диоксана

Полоса в области 9-11 эВ из ФЭС ДМД соответствует двум высшим занятым МО, соответствующим неподеленным парам электронов атомов кислорода, а сама молекула, согласно результатам описанных выше квантово-химических расчетов, имеет три конформационных минимума. Отсюда следует, что указанная полоса является, во-первых, суммарной и, во-вторых, должна состоять, по меньшей мере из шести пиков. Последние должны при этом сохранять свою энергию в спектрах, записанных при разных температурах, но изменяться по относительным интенсивностям синхронно по трем группам при изменении температуры, причем так, чтобы с ростом температура росли именно те пики, которые изначально (равно как и впоследствие) являются меньшими (не максимальными) по интенсивности. Это сочетание трех условий создает жесткие ограничения числа вариантов при математической обработке полученных спектров, то есть при разложении суммарной кривой на составляющие, что позволило нам получить достаточно однозначное разложение полосы при 9-11 эВ на функции Гаусса, которое было выполнено для разнотемпературных ФЭС ДМД с помощью стандартной программы Origin (рис. 3,4). Разложение показало, во-первых, полное соответствие результата теоретической концепции, описанной выше, и, во-вторых, позволило получить экспериментальные значения $ЭИ_{эксп}$ молекулы ДМД как в ее основной конформации (С), так и в двух ее промежуточных твист формах: 2,5-Т и 1,4-Т (табл. 2, рис. 5). Сравнение найденных таким образом величин $ЭИ_{эксп}$ с аналогичными расчетными $ЭИ_{расч}$, полученными методом HF 6-31G** (табл. 1, рис. 6), выявило хорошее качественное соответствие данных разложения расчетным значениям энергий МО.

Таблица 2. Экспериментальные (ЭИ, метод ФЭС) и расчетные (метод HF 6-31G) энергии двух высших занятых молекулярных орбиталей ЗМО1 и ЗМО2 - (эВ) для молекулы ДМД**

Орбитали →	ЗМО1		ЗМО2	
Конформер	ЭИ (эксп)	ЕЗМО (расч) HF 6-31G**	ЭИ (эксп)	ЕЗМО (расч) HF 6-31G**
К	9,6	-11,21	9,64	-11,29
1,4-Т	9,52	-10,85	9,96	-11,34
2,5-Т	9,48	-10,81	10,06	-11,74

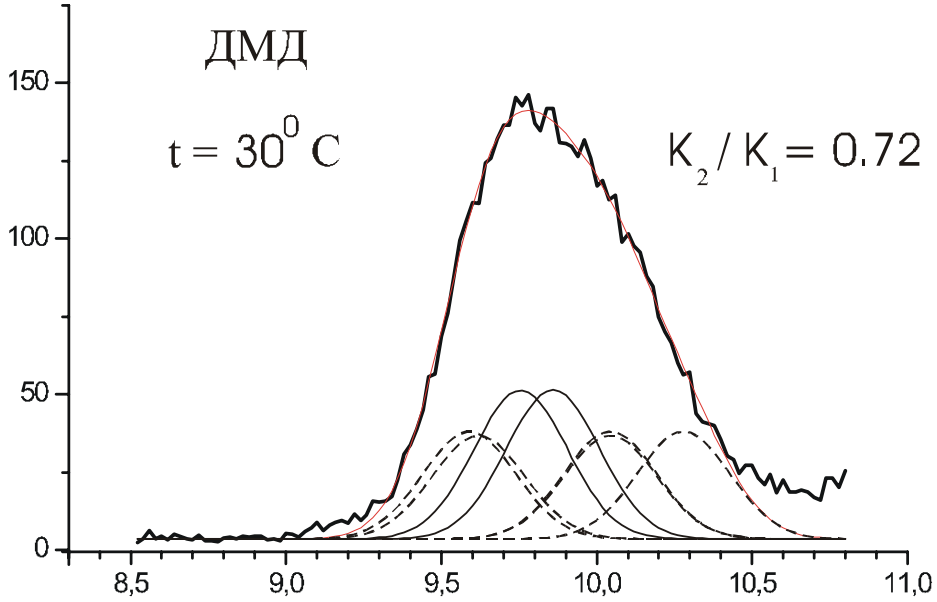


Рис. 3 Разложение первой полосы ФЭС ДМД при 300С на функции Гаусса

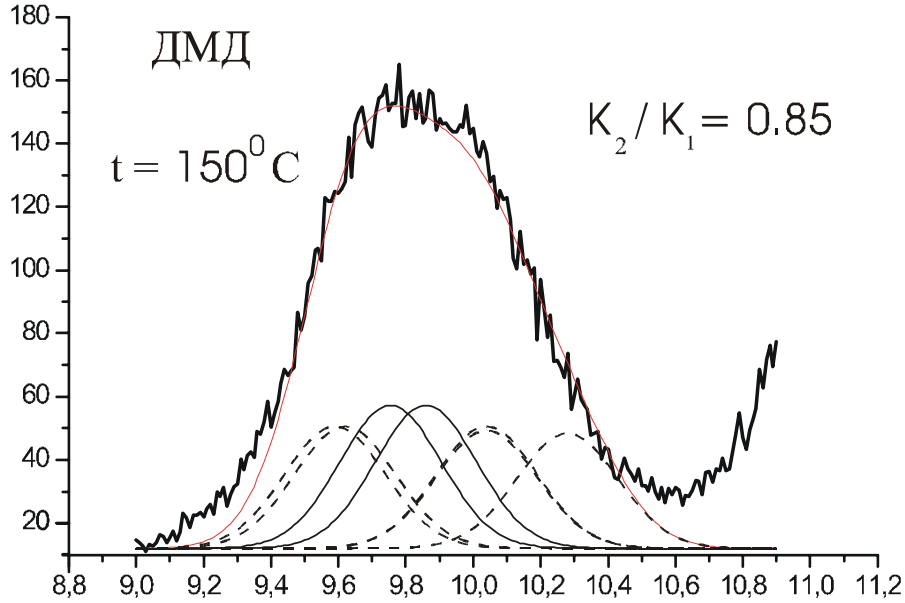


Рис. 4 Разложение первой полосы ФЭС ДМД при 1500С на функции Гаусса

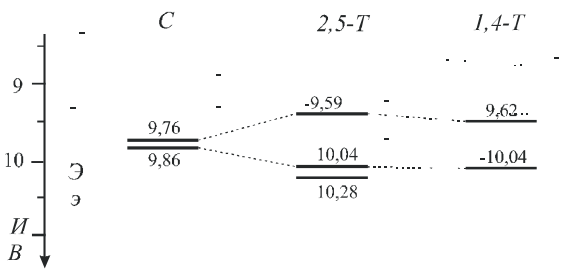


Рис. 5. Расположение высших занятых молекулярных орбиталей 4,4-диметил-1,3-диоксана на шкале энергии по данным разложения экспериментальной кривой фотоионизации на гауссианы.

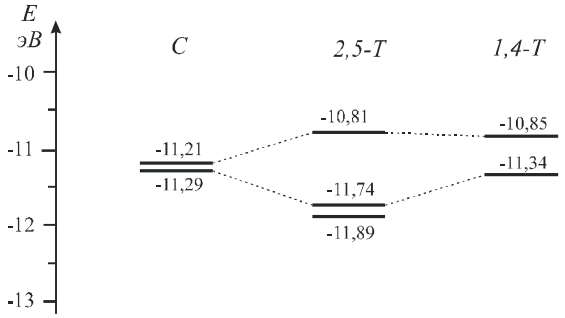


*Рис. 6 Расположение высших занятых молекулярных орбиталей 4,4-диметил-1,3-диоксана на шкале энергии по данным расчета ab initio HF 6-31G**.*

Все в совокупности позволяет сделать важные для настоящей работы выводы о правомерности использованных квантово-химических расчетов, а, следовательно, о справедливости полученных на их основе выводов о характере ППЭ молекул изученного соединения, их конформационной динамике, особенностях пространственного и электронного строения.

Литература

1. *Гиттинс В.М., Уин-Джонс Е., Уайт Р.Ф.* Инверсия колец некоторых шестичленных гетероциклических соединений // Внутреннее вращение молекул / Под ред. В. Дж. Орвилл-Томаса. – М.: Мир, 1977. - С.352-404.
2. HyperChem 5.02. Trial version. http://www.hyper.com.
3. *Курамшина А.Е., Цеплин Е.Е., Бочкор С.А., Хвостенко О.Г., Кузнецов В.В.* Фотоэлектронные спектры и конформационная подвижность 4,4-диметил-1,3-диоксана. Региональная школа-конференция для студентов, аспирантов и молодых ученых по математике и физике. Уфа, РИО БашГУ, 2003. С.107-108.