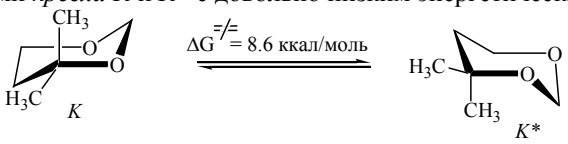
ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И КОНФОРМАЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ МОЛЕКУЛ 4,4-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА

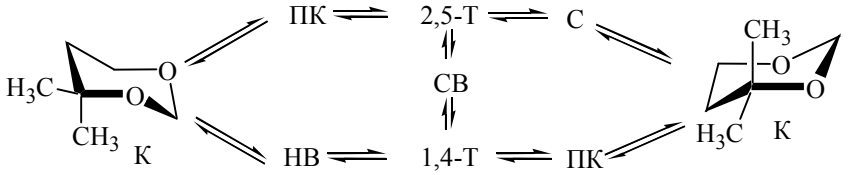
[1]Курамшина А.Е., [2]Цеплин Е.Е., [1]Бочкор С.А., [2]Хвостенко О.Г., [1]Кузнецов В.В.
[1]Уфимский государственный нефтяной технический университет,
[2]Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, г. Уфа

[1]Курамшина А.Е.
[2]Цеплин Е.Е.
[1]Бочкор С.А.
[2]Хвостенко О.Г.
[1]Кузнецов В.В
Уфимский государственный нефтяной технический университет
Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН

Согласно данных ЯМР ^{1}H 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 исследована поверхность потенциальной энергии (ППЭ) молекул этого соединения. Расчеты подтверждают данные ЯМР. Показано, что конформационная изомеризация включает несколько равновесных процессов, представленных на схеме. При этом формы *1,4-* и *2,5-Т* соответствуют локальным минимумам на ППЭ. Максимумы (переходные состояния, ПС) отвечают 4 конформациям для 6-31G** и двум – для AM1. В рамках последнего метода оба направления конформационной изомеризации характеризуются близкими значениями $\Delta E^{\neq}$ но различными величинами ΔE 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. В соответствие с этим маршрут, предполагающий образование *1,4-Т*-формы несколько более предпочтителен.



Изучение фотоэлектронных спектров (ФЭС) показало, что расчетные характеристики динамических процессов конформационной изомеризации соответствуют температурной зависимости кривых фотоионизации[1]. Обнаружено, что в температурном интервале 20-150 С0 форма первой полосы фотоионизации, соответствующей двум высшим занятым молекулярным орбиталям - неподеленным парам электронов атомов кислорода, претерпевает видоизменения, указывающие на конформационную природу ее ассиметричной структуры. По анализу температурной динамики спектральных полос, выполненному с помощью математической обработки формы полосы, при разложении суммарной кривой на составляющие функции Гаусса, проведены количественные оценки относительной стабильности основного и локальных минимумов молекулы 4,4-диметил-1,3-диоксана и найдены экспериментальные значения энергий ионизации двух высших занятых молекулярных орбиталей в разных конформационных состояниях. Полученные экспериментальные данные подтверждают результаты теоретических исследований электронного и пространственного строения молекул исследуемого соединения и свидетельствуют об их хорошем качественном соответствии между собой.

Литература

1. *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.