

НАУЧНЫЙ ОБЗОР

УДК 539.193

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТЕЙ МЕТОДОВ
МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПРИ ИЗУЧЕНИИ
ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ**

Лидия Александровна Королева¹, Александра Валерьевна Королева²

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет

Автор, ответственный за переписку: Лидия Александровна Королева, koroleva.msu@rambler.ru

Аннотация. Проведено сравнение методов, применяемых при изучении внутреннего вращения (ВВ) в основном (S_0) и возбужденном (S_1) электронных состояниях в ряду α,β -ненасыщенных карбонильных соединений: $R_4R_3C=CR_2-COR_1$, где $R_1 = H, R_1 = F, R_1 = Cl; R_2 = H, R_2 = CH_3, R_2 = F; R_3 = R_4 = H = CH_3$. Выявлены различия в значениях (0- ν)-переходов крутильного колебания для *s-транс*- и *s-цис*-изомеров для некоторых исследуемых соединений в методах анализа колебательной структуры $n-\pi^*$ -перехода УФ-спектров поглощения высокого разрешения и ИК-Фурье-спектров, применяемых при изучении ВВ в S_0 -электронном состоянии. Установлены причины таких различий. Показано, что в состоянии S_0 более надежное определение значений (0- ν)-переходов крутильного колебания обеих изомерных форм молекул получено в методе анализа колебательной структуры $n-\pi^*$ -перехода УФ-спектров поглощения. Предложено новое отнесение для переходов крутильного колебания *s-транс*-изомера акролеина в спектре метода полостной кольцевой спектроскопии (CRDS) в возбужденном S_1 -состоянии. Сделан вывод: метод анализа колебательной структуры $n-\pi^*$ -перехода УФ-спектров поглощения высокого разрешения паров исследуемых соединений является более надежным и точным при изучении ВВ в обоих электронных состояниях.

Ключевые слова: ν – частота крутильного колебания, ν – колебательное квантовое число, ω – волновое число, таблица Деландра (ТД), основное и возбужденное электронные состояния

DOI: 10.55959/MSU0579-9384-2-2023-64-6-507-525

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания № 121031300176-3.

Для цитирования. Королева Л.А., Королева А.В. Сравнительный анализ возможностей методов молекулярной спектроскопии при изучении внутреннего вращения // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2023. Т. 64. № 6. С. 507–525.

SCIENTIFIC REVIEW

COMPARATIVE ANALYSIS OF THE CAPABILITIES OF MOLECULAR SPECTROSCOPY METHODS IN STUDYING INTERNAL ROTATION

Lidiya A. Koroleva¹, Alexandra V. Koroleva²¹ Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry² Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics**Corresponding author:** Lidiya A. Koroleva, koroleva.msu@rambler.ru

Abstract: In the review the comparison of the methods used to study internal rotation (IR) in the ground (S_0) and excited (S_1) electronic states in the series of α,β -unsaturated carbonyl compounds: $R_4R_3C = CR_2-COR_1$, where $R_1 = H$, $R_1 = F$, $R_1 = Cl$; $R_2 = H$, $R_2 = CH_3$, $R_2 = F$; $R_3 = R_4 = H = CH_3$, is made. Differences in the values of (0- ν)-transitions of torsional vibration for *s-trans*- and *s-cis*-isomers for some studied compounds are revealed in the methods of analysis of the vibrational structure of $n-\pi^*$ -transition of high-resolution UV absorption spectra and IR-Fourier-spectra, used in the study (IR) in (S_0) electronic state. The reasons for such differences are established. It is shown that in the (S_0) state a more reliable determination of the values of (0- ν)-transitions of torsional vibration of both isomeric forms of molecules was obtained in the method of analysis of the vibrational structure of $n-\pi^*$ -transition of UV absorption spectra. A new assignment for transitions of torsional vibration of the *s-trans* isomer of acrolein in the spectrum of the Cavity Ringdown Spectroscopy (CRDS) method in the excited (S_1) state is proposed. It is concluded that the method of analyzing the vibrational structure of $n-\pi^*$ -transition of high-resolution UV absorption spectra of vapors of the studied compounds is more reliable and accurate when studying (IR) in both electronic states.

Keywords: ν – frequency of torsional vibration, ν – vibrational quantum number, ω – wave number, Deslandres table (DT), the ground and excited electronic states

Financial Support. The work was carried out within the framework of the state task No. 121031300176-3.

For citation: Koroleva L.A., Koroleva A.V. Comparative analysis of the capabilities of molecular spectroscopy methods in studying internal rotation // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry. 2023. T. 64. № 6. S. 507–525.

Одним из интересных и важных случаев внутреннего вращения (ВВ) является вращение вокруг одинарной С-С-связи, находящейся в сопряжении с двумя двойными связями типа =С-С=. Систематическим изучением внутреннего вращения в ряду α,β -ненасыщенных карбонильных соединений с общей формулой $R_4R_3C=CR_2-COR_1$, где $R_1 = H$, $R_1 = F$, $R_1 = Cl$; $R_2 = H$, $R_2 = CH_3$, $R_2 = F$; $R_3 = R_4 = H$, $R_3 = R_4 = CH_3$, мы занимаемся уже несколько десятилетий [1–10]. В этих соединениях наблюдается внутреннее вращение вокруг С-С-связи, находящейся в сопряжении с двумя двойными связями С=С и С=О. В зависимости от поставленной задачи при изучении внутреннего вращения используются различные методы [11]. Для всех исследуемых соединений в газовой фазе в

микроволновых и ИК-спектрах установлено или принято, что все они представляют равновесную смесь двух плоских *s-trans*- и *s-cis*-изомеров. Микроволновой спектр *s-trans*-изомера молекулы акролеина ($CH_2=CH-COH$) в газе был исследован в работе [12], а спектр *s-cis*-изомера этой молекулы – в работах [13, 14]. Исследовать *s-cis*-изомер акролеина непросто, так как разность энергии (ΔH) между изомерами этой молекулы при комнатной температуре очень велика ($\Delta H = 600 \text{ см}^{-1}$) [15], а концентрация этого изомера мала (4%). Для метакролеина ($CH_2=C(CH_3)-COH$) авторы работы [16] наблюдали в микроволновом спектре вращательные переходы только для *s-trans*-изомера и даже сделали вывод, что *s-cis*-изомера не существует при комнатной температуре. Однако в ИК-Фурье-спектре в дальней

области были найдены для *s-цис*-изомера частота крутильного колебания и ее обертонов [17]. Для *цис*-изомера метакролеина, по аналогии со строением этого изомера для всех исследуемых соединений, авторы приняли плоское строение. Исследование микроволновых спектров молекул акрилоилфторида ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COF}$) [18] и метакрилоилфторида ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COF}$) [19] показало, что обе молекулы состоят из смеси плоских *s-транс*- и *s-цис*-изомеров с более устойчивым *s-транс*-изомером. Для акрилоилхлорида ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COCl}$) микроволновой спектр был изучен также для обеих изомерных форм молекулы. Однако расшифровать этот спектр удалось только для более устойчивого *s-транс*-изомера. Для *цис*-изомера этой молекулы принято плоское строение [20]. Микроволновые спектры для молекул метакрилоилхлорида ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COCl}$) и 2-фторакрилоилфторида ($\text{CH}_2=\text{CF}-\text{COF}$) не изучались. Для метакрилоилхлорида принято плоское строение обеих изомерных форм. Однако для молекулы 2-фторакрилоилфторида авторы работы [21] по ИК-спектрам доказали плоское строение *s-транс*- и *s-цис*-изомеров с более устойчивым *s-транс*-изомером. На рис. 1 в качестве примера представлена равновесная смесь *s-транс*- и *s-цис*-изомеров молекулы метакрилоилфторида. Аналогичные рисунки равновесных смесей можно представить для *s-транс*- и *s-цис*-изомеров приведенных выше молекул.

Разность энергии изомеров, найденная для акрилоилфторида из микроволнового спектра [18], очень мала: 90 ± 100 кал/моль (31 ± 35 см⁻¹), что совпадает со значением ΔH , представленном нами в работе [2] (40 ± 20 см⁻¹) и указывает на приблизительно равное процентное содержание в равновесной смеси *s-транс*- и *s-цис*-изомеров.

Для изомеров метакрилоилфторида ΔH составляет 320 ± 30 см⁻¹ [4, 6]. Разности энергии *s-транс*- и *s-цис*-изомеров акрилоилхлорида, метакрилоилхлорида и 2-фторакрилоилфторида приведены соответственно в работах [22, 23, 21]. Небольшие значения разности энергии в молекулах исследуемых соединений позволяют сделать вывод, что в их спектрах поглощения будут проявляться полосы поглощения обеих изомерных форм исследуемых молекул (концентрация *цис*-изомера не менее 30%).

При изучении внутреннего вращения исследуемых соединений ряда α,β -ненасыщенных карбонильных соединений, приведенных выше, используют различные экспериментальные методы: микроволновые спектры, ИК-Фурье-спектры в дальней области, анализ колебательной структуры УФ-спектров поглощения высокого разрешения в газе и получение спектров методом CRDS (Cavity Ringdown Spectroscopy), в котором используется сверхзвуковая струя исследуемого соединения. С помощью этих методов можно получить для исследуемых молекул одни из главных характеристик ВВ: частоты изомерных форм крутильного колебания и значения частот (0- ν)-переходов (уровней энергии) этого колебания до высоких значений колебательного квантового числа ν в основном (S_0), возбужденном (S_1) или обоих электронных состояниях.

Нами используется метод анализа колебательной структуры полос $n-\pi^*$ -перехода УФ-спектров поглощения высокого разрешения исследуемых соединений в газовой фазе. Достоинство применяемого нами метода заключается в его информативности, так как колебательная структура паров многих исследуемых соединений ряда

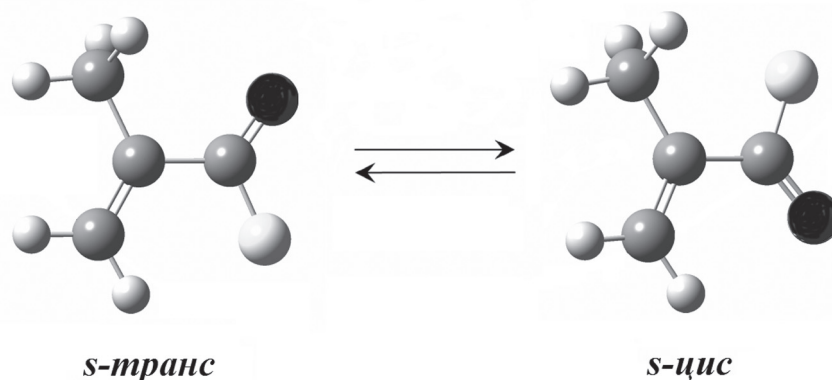


Рис. 1. Равновесная смесь *s-транс*- и *s-цис*-изомеров молекулы метакрилоилфторида

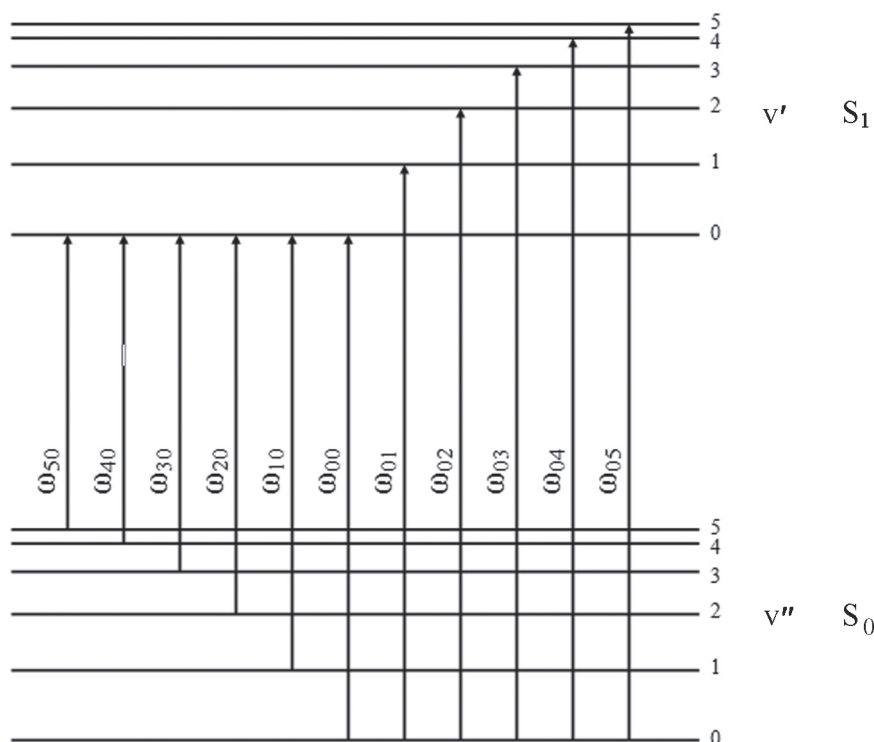


Рис. 2. Схема переходов между уровнями энергии крутильного колебания основного электронного (S_0) и возбужденного (S_1) состояния ($v'' = v_{кр.}'' = \omega_{00} - \omega_{10}$; $v' = v_{кр.}' = \omega_{01} - \omega_{00}$)

α, β -ненасыщенных карбонильных соединений содержит сотню и более полос поглощения (акрилоилфторид [9], метакрилоилфторид [24], метакрилоилхлорид [23]). Большинство из этих полос поглощения для каждого изучаемого соединения относятся к определенному переходу между уровнями энергии крутильного колебания *s-транс*- или *s-цис*-изомера этого соединения из основного (S_0) электронного состояния в возбужденное (S_1). Поэтому в применяемом нами методе для каждого изомера исследуемой молекулы ряда α, β -ненасыщенных карбонильных соединений мы определяем частоты крутильного колебания и значения частот (0- v)-переходов этого колебания не только в основном (S_0), но и в возбужденном (S_1) электронных состояниях до высоких значений колебательного квантового числа v (рис. 2). Это еще одно достоинство применяемого нами метода и его отличие от ИК-Фурье-спектроскопии в дальней ИК-области, в которой наблюдаются переходы крутильного колебания каждого изомера исследуемой молекулы только в основном (S_0) электронном состоянии. Наблюдаемый в УФ-спектре переход соответствует переходу (S_0) \rightarrow (S_1) и имеет симметрию ${}^1A' - {}^1A''$.

По полученным значениям частот (0- v)-переходов крутильного колебания можно построить в одномерной модели потенциальные функции внутреннего вращения (ПФВВ) вида:

$$V(\varphi) = \frac{1}{2} \sum V_n (1 - \cos n \varphi), \quad (1)$$

где φ – угол поворота одной группы атомов («волчка») относительно другой («остова»).

Из анализа колебательной структуры $n-\pi^*$ -перехода УФ-спектра высокого разрешения мы определяем как для *s-транс*-, так и для *s-цис*-изомеров исследуемых молекул не только частоты крутильного колебания и значения (0- v)-переходов этого колебания в электронных состояниях S_0 и S_1 , но и 0-0-полосы, а также другие фундаментальные колебательные частоты в состояниях S_0 и S_1 .

Выражение для волновых чисел всех возможных колебательных переходов этого электронного перехода (т.е. системы полос) представлено в работе [26].

Разработанный в нашей группе комплекс программ сокращает время расшифровки колебательной структуры $n-\pi^*$ -перехода УФ-спектра и делает ее более надежной. По программе

NONIUS для каждой исследуемой молекулы из всех полос ее колебательной структуры находим прогрессии и секвенции по наиболее повторяющимся интервалам, которые являются строчками, столбцами и диагональными элементами многочисленных таблиц Деландра (ТД) для *s-транс*- или *s-цис*-изомеров [7–9, 23, 24, 27, 28]. По программе ν_{00} определяются в случае каждой построенной ТД для *s-транс*- или *s-цис*-изомеров исследуемых соединений значения частот крутильного колебания и (0- ν)-переходов этого колебания до высоких значений ν , гармонические частоты ω_e и коэффициенты ангармоничности – x_{11} . Так как для всех указанных выше соединений ряда α,β -ненасыщенных карбонильных соединений, кроме акролеина, было изучено внутреннее вращение относительно С–С-связи методом анализа *n- π^** -перехода УФ-спектров высокого разрешения в газе и методом анализа длинноволновых ИК-Фурье-спектров тоже в газе, мы можем сравнить результаты анализа этих методов спектроскопии в основном (S_0) электронном состоянии. Как оказалось, в этих двух методах совпали значения частот крутильного колебания и (0- ν)-переходов этого колебания для обеих изомерных форм молекул акрилоилфторида [10, 26], 2-фторакрилоилфторида [27, 21] и метакролеина [28, 17]. Частоты переходов крутильного

колебания *s-транс*- и *s-цис*-изомеров акрилоилфторида в основном (S_0) электронном состоянии, полученные из УФ-спектров поглощения высокого разрешения и ИК-Фурье-спектров в дальней области, приведены в табл. 1, 2. Однако не для всех исследуемых соединений ряда α,β -ненасыщенных карбонильных соединений методами анализа колебательной структуры *n- π^** -перехода УФ-спектров поглощения высокого разрешения и анализа ИК-спектров в дальней области мы получили совпадающие значения частот *s-транс*- и *s-цис*-изомеров в электронном состоянии S_0 . Сильное различие в значениях частот для этих изомеров наблюдается для молекул акрилоилхлорида, метакрилоилхлорида и метакрилоилфторида. Остановимся подробнее на различиях значений частот крутильного колебания и (0- ν)-переходов этого колебания для каждого из этих соединений в сравниваемых нами методах и попытаемся установить причины этих различий. Для всех исследуемых соединений УФ-спектры снимались в кварцевой кювете с длиной хода 3 м. Кювета перед съемкой откачивалась до высокого вакуума. В ИК-Фурье-спектроскопии в области поглощения, где проявляются частоты обоих изомеров исследуемых молекул (около 100 cm^{-1}) можно использовать кюветы только с полиэтиленовыми окнами, ко-

Т а б л и ц а 1

Частоты переходов крутильного колебания и значения ω_e , x_{11} для *s-транс*-изомера акрилоилфторида в основном (S_0) электронном состоянии, полученные из нескольких таблиц Деландра УФ-спектра и из ИК-Фурье-спектра (cm^{-1})

УФ-спектр [9]					ИК-Фурье-спектр [26]			
(0- ν)-переход	ν_{00}	$\nu'' = 525$	$\nu'' = 1226$	средние значения*	ν -($\nu+1$)-переход	частота	(0- ν)-переход	частота
0-1	116,7	116,7	116,0	116,5±0,5	0-1	116,7	0-1	116,7
0-2	231,7	231,6	230,6	231,3±0,7	1-2	114,9	0-2	231,6
0-3	345,0	344,8	343,8	344,5±0,7	2-3	113,1	0-3	344,7
0-4	456,4	456,2	455,7	456,1±0,4	3-4	111,4	0-4	456,1
0-5	566,2	565,9	565,7	565,9±0,3	4-5	109,4	0-5	565,5
0-6	674,2	673,9	–	674,1±0,6	5-6	107,7	0-6	673,2
0-7	780,5	780,2	–	780,4±0,6	6-7	105,8	0-7	779,0
0-8	885,0	884,7	–	884,9±0,6	7-8	104,0	0-8	883,2
ω_e	117,6	117,5	116,7	117,3±0,6	–	–	–	–
$-x_{11}$	0,9	0,9	0,7	0,8±0,1	–	–	–	–

* Указаны наибольшие отклонения от среднего значения. Для $\nu = 6-8$ ошибка 3σ .

Т а б л и ц а 2

Частоты переходов крутильного колебания и значения ω_e и x_{11} для *s-цис*-изомера акрилоилфторида в основном (S_0) электронном состоянии, полученные из нескольких таблиц Деландра УФ-спектра и из ИК-Фурье-спектра (см^{-1})

УФ-спектр [9]					ИК-Фурье-спектр [26]			
(0- ν)-переход	ν_{00}	$\nu'' = 975$	$\nu'' = 1124$	средние значения*	ν -($\nu+1$)-переход	частота	(0- ν)-переход	частота
0-1	101,3	101,2	100,9	101,1±0,2	0-1	101,4	0-1	101,4
0-2	201,4	201,3	201,0	201,2±0,2	1-2	100,2	0-2	201,6
0-3	300,3	300,2	300,4	300,3±0,1	2-3	98,9	0-3	300,5
0-4	398,1	398,0	–	398,1±0,1	3-4	97,6	0-4	398,1
0-5	494,7	494,5	–	494,6±0,1	4-5	96,3	0-5	494,4
ω_e	101,9	101,8	101,2	101,6±0,4	–	–	–	–
$-x_{11}$	0,6	0,6	0,4	0,5±0,1	–	–	–	–

* Указаны наибольшие отклонения от среднего значения.

Т а б л и ц а 3

Частоты переходов крутильного колебания и значения ω_e и x_{11} для *s-транс*-изомера метакрилоилхлорида в основном (S_0) электронном состоянии, полученные из нескольких таблиц Деландра УФ-спектра и из ИК-Фурье-спектра (см^{-1})

УФ-спектр [23, 30]							ИК-Фурье-спектр [29]	
(0- ν)-переход	ν_{00}	$\nu' = 511$	$\nu' = 705$	$\nu' = 1689$	$\nu' = 1928$	средние значения*	ν -($\nu+1$)-переход	частота
0-1	63,6	64,2	63,6	63,3	63,8	63,7±0,3	0-1	55,7
0-2	126,6	127,7	126,7	126,2	126,7	126,8±0,6	1-2	53,8 (109,5)**
0-3	189,1	190,2	189,1	188,8	188,9	189,2±0,6	2-3	52,4(161,9)
0-4	251,1	252,0	250,9	251,0	250,2	251,0±0,6	–	–
0-5	312,5	312,9	312,0	312,8	310,7	312,2±0,9	–	–
0-6	373,4	373,0	372,5	374,3	–	373,3±0,8	–	–
0-7	433,7	–	–	–	–	433,7±0,8	–	–
0-8	493,6	–	–	–	–	493,6±0,8	–	–
ω_e	63,8	64,7	64,0	63,6	64,2	64,0±0,5	–	–
$-x_{11}$	0,3	0,4	0,3	0,2	0,4	0,3±0,1	–	–

* Указаны наибольшие отклонения от среднего значения.

** В скобках значения (0- ν)-переходов, полученные из переходов ν -($\nu+1$).

торы пропускают излучение в этой области, но не держат вакуум. При анализе 136 полос поглощения колебательной структуры *n- π* *-перехода УФ-спектра высокого разрешения молекулы метакрилоилхлорида были найдены 0-0-полосы и фундаментальные частоты ее обеих изомерных форм в электронном состоянии S_1 [23]. От 0-0-полосы, фундаментальных частот $\nu' = 511$, ν'

$= 705$, $\nu' = 1689$, $\nu' = 1928 \text{ см}^{-1}$ *s-транс*-изомера этого соединения по программе NONIUS нами были построены ТД. Из каждой таблицы Деландра по программе ν_{00} найдена частота крутильного колебания, и определены значения (0- ν)-переходов этого колебания (табл. 3). Как видно из табл. 3, наблюдается хорошее согласие в значениях частот крутильного колебания

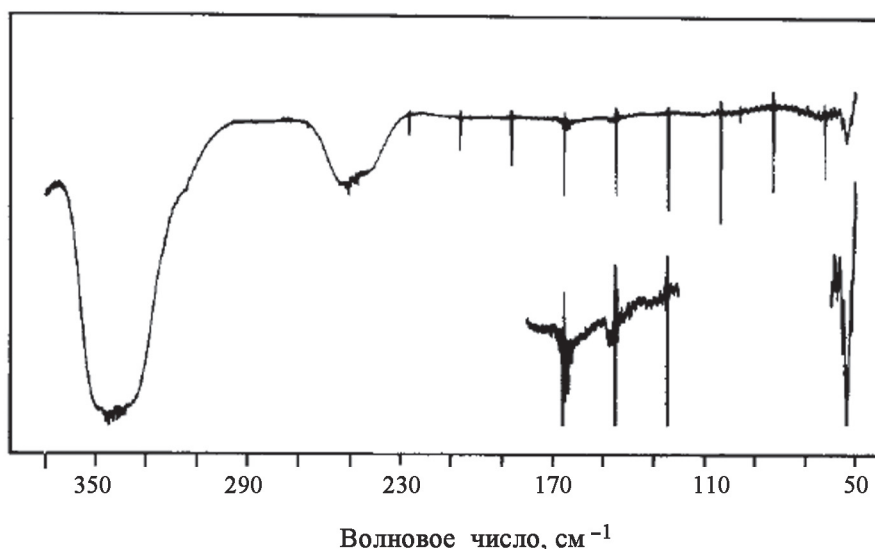


Рис. 3. Длинноволновый ИК-спектр метакрилоилхлорида в газовой фазе, полученный с разрешением $0,1 \text{ см}^{-1}$. Отчетливые, интенсивные и одинаково-разнесенные линии, наблюдаемые ниже 230 см^{-1} , отнесены к примеси HCl [29]

и (0- ν)-переходов этого колебания для этого изомера, полученных в разных ТД. Многократное повторение значений частот для одинаковых (0- ν)-переходов в разных таблицах Деландра [23] обеспечивает надежность отнесения и высокую точность их определения. Как видно из табл. 3, частота крутильного колебания *s-транс*-изомера мет-акрилоилхлорида в газе составляет $63 \pm 0,3 \text{ см}^{-1}$ и отличается от значения $55,7 \text{ см}^{-1}$, полученного для этого изомера из ИК-спектров в дальней области [29]. Как показано на рис. 3, полиэтиленовые окна кюветы в ИК-Фурье-спектрах в дальней области не держат вакуум и происходит гидролиз вещества даже при продувке азотом при высоком давлении. Вследствие гидролиза метакрилоилхлорида его концентрация уменьшается, и мы наблюдаем малоинтенсивный спектр. Авторы [29] отмечают на этом спектре много полос поглощения HCl, но не замечают, что в области 64 см^{-1} есть полоса поглощения, которую хорошо видно, особенно, если увеличить интенсивность спектра. Низкая интенсивность ИК-Фурье спектра привела авторов [29] к ошибке в определении значений частот каждого изомера метакрилоилхлорида. Значение $55,7 \text{ см}^{-1}$, очевидно, относится к частоте крутильного колебания *цис*-изомера этой молекулы. Анализ колебательной структуры $n-\pi^*$ -перехода УФ-спектра паров метакрилоилхлорида позволил по программе NONIUS построить три таблицы Деландра для *s-цис*-изомера этой молекулы: от 0-0-полосы, $\nu' = 584 \text{ см}^{-1}$, $\nu' = 1826 \text{ см}^{-1}$ и

по программе ν_{00} определить частоту крутильного колебания и значения (0- ν)-переходов (табл. 4). Как видно из табл. 4, частота крутильного колебания для *s-цис*-изомера этой молекулы равна $53,2 \pm 0,2 \text{ см}^{-1}$ и тоже, как для *s-транс*-изомера, многократно повторяется, обеспечивая надежность отнесения и точность ее измерения. Значения частоты *s-цис*-изомера в этих двух методах после нашего переотнесения частоты $55,7 \text{ см}^{-1}$ работы [29] отличаются на $2,57 \text{ см}^{-1}$. Это связано с разным выбором начала полос. Обычно начало полос неизвестно. Ошибаясь в измерении полос разных переходов, можно неправильно восстановить всю систему уровней крутильного колебания. Однако наш метод даже при незнании начала полос имеет преимущество в том, что при анализе колебательной структуры $n-\pi^*$ -перехода УФ-спектров различные переходы находятся как разностные величины. В колебательной структуре $n-\pi^*$ -перехода УФ-спектров исследуемых соединений наблюдаются полосы двух типов: перпендикулярные (C) и гибридные (A + B)-типов с разными контурами. Полосы каждого типа имеют характерные особенности на своем контуре: полосы (C)-типа обычно имеют на своем контуре максимум поглощения, на контуре полос (A + B)-типа наблюдается провал. Измеряя полосы поглощения одного типа единообразно (по характерной особенности), можно точно найти разность между полосами одного контура. Если переход происходит между полосами

Частоты переходов крутильного колебания и значения ω_e и x_{11} для *s-цис*-изомера метакрилоилхлорида в основном (S_0) электронном состоянии, полученные из нескольких таблиц Деландра УФ-спектра и из ИК-Фурье-спектра (см^{-1})

УФ-спектр [23, 30]				ИК-Фурье-спектр [29]		
(0- v)-переход	ν_{00}	$\nu' = 584$	$\nu' = 1826$	средние значения*	$\nu-(\nu+1)$ -переход	частота
0-1	53,1	53,4	53,2	53,2±0,2	0-1	40,5
0-2	105,9	106,7	106,0	106,2±0,4	–	–
0-3	158,5	159,8	158,6	159,0±0,7	–	–
0-4	210,8	212,7	210,9	211,5±1,0	–	–
0-5	262,9	–	262,8	262,9±0,1	–	–
0-6	–	–	314,5	314,5±0,8	–	–
0-7	–	–	365,9	365,9±0,8	–	–
ω_e	53,2	53,5	53,3	53,3±0,2	–	–
$-x_{11}$	0,1	0,1	0,1	0,1±0,02	–	–

* Указаны наибольшие отклонения от среднего значения.

разного типа, то вводится в ТД сдвиг на контур. Такое измерение обеспечивает точность значений (0- v)-переходов крутильного колебания для обеих изомерных форм исследуемых молекул при определении их по программе ν_{00} из построенных ТД. В работе [30] с использованием экспериментальных значений (0- v)-переходов обеих изомерных форм метакрилоилхлорида (табл. 3, 4), с учетом разности энергии изомеров этой молекулы, найденную нами в этой работе, и разложения вращательной постоянной $F(\varphi)$ в ряд Фурье по программе TORSIO [32], получены параметры V_n потенциальной функции внутреннего вращения (ПФВВ) этой молекулы в состоянии S_0 (табл. 5). Из этой таблицы видно, что значения параметров V_n ПФВВ, построенных по экспериментальным значениям (0- v)-переходов крутильного колебания обеих изомерных форм метакрилоилхлорида УФ-спектра и по частотам изомеров ИК-Фурье-спектра, в этих сравниваемых методах сильно отличаются. Ошибочное определение частот крутильного колебания для обеих изомерных форм метакрилоилхлорида в методе исследования длинноволновых ИК-Фурье-спектров привело к ошибочным значениям параметров V_n и барьера H^\ddagger внутреннего вращения (табл. 5). «Экспериментальный» барьер ВВ в этом методе оказался в 2 раза меньше, чем рассчитанный квантово-механическим методом [29] (табл. 5). В то же время близкое значение барьера ВВ, получен-

ное из «экспериментальной» ПФВВ применяемого нами метода и рассчитанное квантово-механическим путем [29], подтверждает, что ПФВВ, рассчитанная квантово-механическим способом лучше описывается значениями (0- v)-переходов крутильного колебания обеих изомерных форм, найденными из анализа колебательной структуры $n-\pi^*$ -перехода УФ-спектра поглощения высокого разрешения паров метакрилоилхлорида.

Большой интерес с точки зрения различия значений частот крутильного колебания и (0- v)-переходов этого колебания для обеих изомерных форм исследуемых соединений в электронном состоянии S_0 в рассматриваемых нами методах представляет метакрилоилфторид. В наших ранних работах [3, 4, 6] из анализа колебательной структуры $n-\pi^*$ -перехода УФ-спектра поглощения высокого разрешения паров метакрилоилфторида было установлено, что частота крутильного колебания *s-транс*-изомера составляет $80,3 \text{ см}^{-1}$, *s-цис*-изомера – $59,3 \text{ см}^{-1}$. В этих работах определены также значения переходов крутильного колебания обеих изомерных форм исследуемой молекулы. Из ИК-Фурье-спектров были определены значения частоты для *s-транс*- и *s-цис*-изомера метакрилоилфторида, равные $73,2$ и $55,6 \text{ см}^{-1}$ соответственно [33]. Отличаются в этих сравниваемых методах и значения (0- v)-переходов (системы уровней энергии) крутильного колебания исследуемой молекулы [3,

Т а б л и ц а 5

Параметры V_n потенциальной функции внутреннего вращения $V(\varphi)$ и барьер внутреннего вращения ΔH^\ddagger *s-транс-s-цис* метакрилоилхлорида в основном (S_0) электронном состоянии (см^{-1})

Параметры	УФ-спектр [31]	УФ-спектр [6]	ИК-Фурье-спектр [29]
V_1	300±20	250±40	288±2
V_2	1780±40	1800±100	813±37
V_3	100±10	110±20	120±3
V_4	-35±10	-65±25	–
V_5	–	–	–
V_6	–	–	39±5
ΔH^\ddagger	1980±80	1980±80	1056 (1877)*

* Квантово-механический расчет [29].

4, 6, 33]. На эти различия в значениях частот и (0-ν)-переходов крутильного колебания для обеих изомерных форм метакрилоилфторида в двух методах обратили внимание авторы работы [34] и провели квантово-механический расчет параметров V_n ПФВВ этой молекулы с помощью DZ

и DZP-теории. Авторы построили также «экспериментальные» ПФВВ метакрилоилфторида по экспериментальным уровням наших работ [3, 4, 6] и работы [33]. При сравнении ПФВВ, построенных по результатам квантово-механического расчета, и двух «экспериментальных»

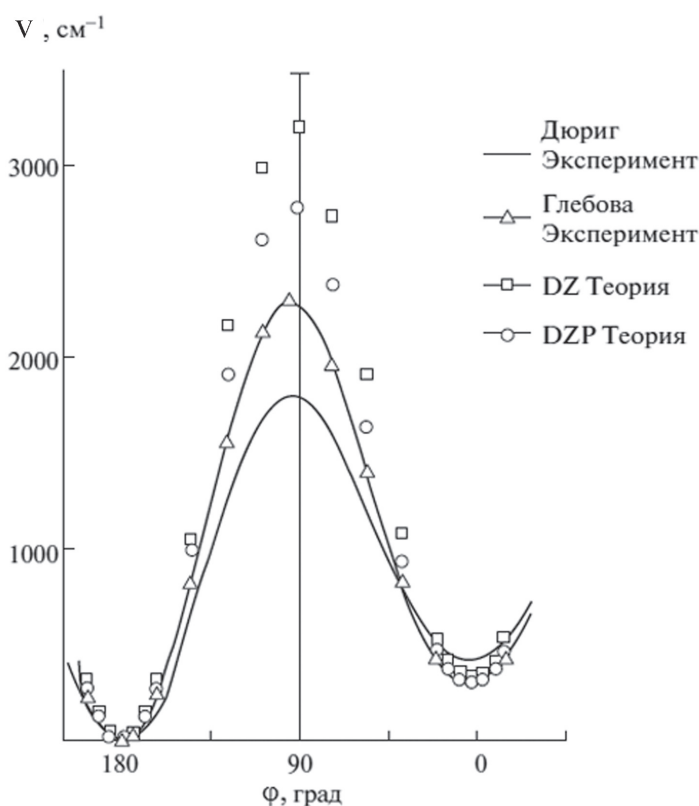


Рис. 4. Потенциальные функции внутреннего вращения метакрилоилфторида, полученные из расчета и из экспериментальных данных (*s-транс*-структуре соответствует угол 180°, а *s-цис*-структуре соответствует угол 0° [34])

ПФВВ авторы [34] пришли к выводу, что ПФВВ, построенная по уровням энергии метода анализа колебательной структуры УФ-спектра поглощения, больше совпадает с рассчитанной ПФВВ, особенно в ее нижней части. Барьер ВВ ПФВВ, полученной из экспериментальных (0- ν)-переходов крутильного колебания применяемого нами метода, равен 6,5 ккал/моль [4, 6]. Это значение ближе к теоретически рассчитанному барьеру ВВ, равному 7 ккал/моль [34], чем значение 5,1 ккал/моль, полученное из ИК-Фурье-спектров в дальней области [33]. Таким образом, по результатам работы [34] получается, что применяемый нами метод анализа колебательной структуры УФ-спектра поглощения при изучении ВВ молекулы метакрилоилфторида является более надежным (рис. 4). В ранних работах анализ колебательной структуры УФ-спектра поглощения высокого разрешения проводился без применения разработанного нами позже комплекса программ.

В работе [24] были проанализированы и отнесены 153 полосы поглощения колебательной структуры УФ-спектра поглощения высокого разрешения паров метакрилоилфторида. Как и для других исследуемых паров соединений, для метакрилоилфторида найдены частоты 0-0-полос обеих изомерных форм: $\nu_{00\text{транс}} = 35\,670,0\text{ см}^{-1}$, $\nu_{00\text{цис}} = 35\,371,1\text{ см}^{-1}$ и фундаментальные колебательные частоты для обеих изомерных форм молекулы как в основном (S_0), так и в возбужденном (S_1) электронных состояниях. Многие фундаментальные частоты являются началами таблиц Деландра. Для *s-транс*-изомера молекулы метакрилоилфторида в электронном состоянии S_0 по программе NONIUS были построены ТД, начало которых ($\nu'' = 0$, $\nu' = 0$) соответствуют 0-0-полосе, фундаментальным частотам $\nu'' = 513\text{ см}^{-1}$, $\nu'' = 803\text{ см}^{-1}$, $\nu'' = 1654\text{ см}^{-1}$, $\nu'' = 1827\text{ см}^{-1}$, $\nu'' = 2995\text{ см}^{-1}$ и обертоны частоты $\nu'' = 1654\text{ см}^{-1}$ этого изомера. Для *цис*-изомера этой молекулы по этой же программе построены ТД от 0-0-полосы, $\nu'' = 565\text{ см}^{-1}$, $\nu'' = 1800\text{ см}^{-1}$. По программе ν_{00} в электронном состоянии S_0 были определены частоты крутильного колебания и значения (0- ν)-переходов этого колебания как для *s-транс*-, так и для *s-цис*-изомеров в каждой ТД (табл. 6, 7). Среднее значение частоты крутильного колебания для *s-транс*-изомера молекулы метакрилоилфторида, полученное из всех ТД, равно $80,9 \pm 0,4\text{ см}^{-1}$. Оно близко к значению $80,3\text{ см}^{-1}$, полученному нами в ранних работах

[3, 4, 6], и по-прежнему сильно отличается от значения $73,2\text{ см}^{-1}$ для этой частоты, найденной в ИК-Фурье-спектре. Как видно из табл. 6, значения всех одинаковых (0- ν)-переходов крутильного колебания, полученные из семи ТД для *s-транс*-изомера метакрилоилфторида, близки между собой до колебательного квантового числа, равного 6. Близость значений одинаковых (0- ν)-переходов этого колебания наблюдается и для *s-цис*-изомера метакрилоилфторида в трех ТД тоже до высокого колебательного квантового числа 6. Среднее значение частоты крутильного колебания для этого изомера составляет $59,8 \pm 0,3\text{ см}^{-1}$ (табл. 7) и [24]. Это значение близко к значению частоты крутильного колебания *s-цис*-изомера, равному $59,3\text{ см}^{-1}$ [3, 4, 6], и отличается от значения для этого изомера, найденного из ИК-Фурье-спектра [33]. В работе [10] с использованием всех экспериментальных уровней энергии крутильного колебания обеих изомерных форм молекулы метакрилоилфторида работы [24], с учетом разности энергии ее изомеров и разложения вращательной постоянной $F(\varphi)$ в ряд Фурье по программе TORSIO [32] получены параметры V_n ПФВВ, и определен барьер H^\ddagger внутреннего вращения (табл. 8). В этой же работе современными квантово-механическими методами MP2/aug-cc-pVTZ и с помощью многоконфигурационной квазивырожденной теории возмущения второго порядка методом XMCQDPT2/SA(2)-CASSCF(6,5)/aug-cc-pVTZ также рассчитаны параметры V_n ПФВВ и барьер внутреннего вращения H^\ddagger молекулы метакрилоилфторида (табл. 8). Как видно из табл. 8, значения параметров V_n ПФВВ и барьеров внутреннего вращения H^\ddagger метакрилоилфторида, рассчитанные двумя современными квантово-механическими методами, и значения аналогичных параметров V_n ПФВВ и H^\ddagger , полученные по нашим экспериментальным (0- ν)-переходам крутильного колебания обеих изомерных форм этого соединения, близки. Это означает, что значения (0- ν)-переходов крутильного колебания обеих изомерных форм молекулы метакрилоилфторида, полученные из анализа колебательной структуры $n-\pi^*$ -перехода УФ-спектра высокого разрешения паров этого соединения, хорошо описывают ПФВВ, построенные по квантово-механически рассчитанным параметрам V_n ПФВВ двух методов, и являются точными. В отличие от работы [34], в работе [10] близки также значения «экспериментального» барьера H^\ddagger и значения, рассчитанные двумя методами (табл. 8). Точность и надежность значе-

Т а б л и ц а 6

Частоты переходов крутильного колебания и значения ω_e и x_{11} для *s-транс*-изомера метакрилоилфторида в основном (S_0) электронном состоянии, полученные из нескольких таблиц Деландра УФ-спектра и из ИК-Фурье-спектра (см^{-1})

УФ-спектр [24]									ИК-спектр**
(0- ν)-переход	ν_{00}	$\nu'' = 513$	$\nu'' = 803$	$\nu'' = 1654$	$\nu'' = 1827$	$\nu'' = 2995$	$\nu'' = 1654 \cdot 2$	средние значения*	значения (0- ν)
0-1	81,3	80,6	80,8	81,1	81,1	80,8	80,7	80,9±0,4	73,2
0-2	161,1	160,4	160,8	161,4	161,1	160,3	160,4	160,8±0,6	145,6
0-3	239,3	239,6	240,0	240,8	240,3	239,7	239,4	239,9±0,8	217,5
0-4	318,0	318,9	318,4	319,5	318,7	318,4	318,2	318,6±0,9	288,7
0-5	396,2	396,0	–	397,1	396,8	396,1	396,4	396,4±0,7	359,4
0-6	473,5	–	–	473,8	473,1	472,9	473,6	473,4±0,5	429,4
0-7	549,6	–	–	–	–	–	–	549,6±0,7	497,9
0-8	624,9	–	–	–	–	–	–	624,9±0,7	565,7
ω_e	81,4	80,8	81,6	81,5	81,2	81,8	81,3	81,4±0,6	–
$-x_{11}$	0,4	0,3	0,4	0,4	0,4	0,5	0,4	0,4±0,1	–

* Указаны наибольшие отклонения от среднего значения.

** Значения (0- ν)-переходов получены из переходов $\nu-(\nu+1)$ работы [33].

Т а б л и ц а 7

Частоты переходов крутильного колебания и значения ω_e и x_{11} для *s-цис*-изомера метакрилоилфторида в основном (S_0) состоянии, полученные из нескольких таблиц Деландра УФ-спектра и из ИК-Фурье-спектра (см^{-1})

УФ-спектр [24]					ИК-Фурье-спектр [33]			
(0- ν)-переход	ν_{00}	$\nu'' = 565$	$\nu'' = 1800$	средние значения*	$\nu-(\nu+1)$ -переход	Частота	(0- ν)-переход	частота
0-1	59,5	60,0	59,8	59,8±0,3	0-1	55,6	0-1	55,6
0-2	118,8	119,0	119,3	119,0±0,3	1-2	54,7	0-2	110,3
0-3	177,7	177,9	178,4	178,0±0,4	2-3	54,0	0-3	164,3
0-4	236,4	236,5	237,0	236,6±0,3	–	–	–	–
0-5	294,7	294,9	295,1	294,9±0,2	–	–	–	–
0-6	352,8	353,1	353,4	353,1±0,3	–	–	–	–
0-7	–	–	408,4	408,4±0,5	–	–	–	–
0-8	–	–	466,3	466,3±0,5	–	–	–	–
ω_e	59,7	60,0	60,1	60,0±0,3	–	–	–	–
$-x_{11}$	0,2	0,2	0,3	0,2±0,1	–	–	–	–

* Указаны наибольшие отклонения от среднего значения.

Параметры V_n потенциальной функции внутреннего вращения $V(\varphi)$, барьер внутреннего вращения $\Delta H^\ddagger_{s\text{-транс-}s\text{-цис}}$ и разность энергии ΔH изомеров метакрилоилфторида в основном (S_0) электронном состоянии (см^{-1})

Параметр	УФ-спектр [10]	ИК-Фурье-спектр [33]	MP2/aug-cc-pVTZ [10]	XMCQDPT2/SA(2)-CASSCF(6,5)/aug-cc-pVTZ [10]
V_1	140±60	257	221,1	217,7
V_2	1900±50	1582	1879,4	1919,0
V_3	230±70	173	159,5	178,6
V_4	-30±10	-	-21,2	-20,4
ΔH^\ddagger	2100±50	1797	2092,8	2132,8
ΔH	340±40	430	356,0	348,1

ний (0- ν)-переходов крутильного колебания для обеих изомерных форм метакрилоилфторида в методе, применяемом нами, подтверждается также многократным повторением близких значений одинаковых (0- ν)-переходов крутильного колебания как для *s-транс*-, так и для *s-цис*-изомеров, полученных из разных ТД (табл. 6, 7). Как видно из табл. 8, основной параметр V_2 , характерный для сопряженных систем, как и барьер H^\ddagger внутреннего вращения, сильно занижен при определении параметров V_n ПФВВ

в ИК-Фурье-спектроскопии. Это связано с ошибочным определением частот крутильного колебания в этом методе как для *s-транс*-, так и для *s-цис*-изомеров и ошибочным восстановлением всей системы уровней крутильного колебания для каждого изомера. Такое сильное различие в значениях частот обеих изомерных форм метакрилоилфторида, особенно для *s-транс*-изомера, в этих двух сравниваемых методах [24, 33], возможно, связано с полным гидролизом исследуемого соединения. Из работы [33] видно,

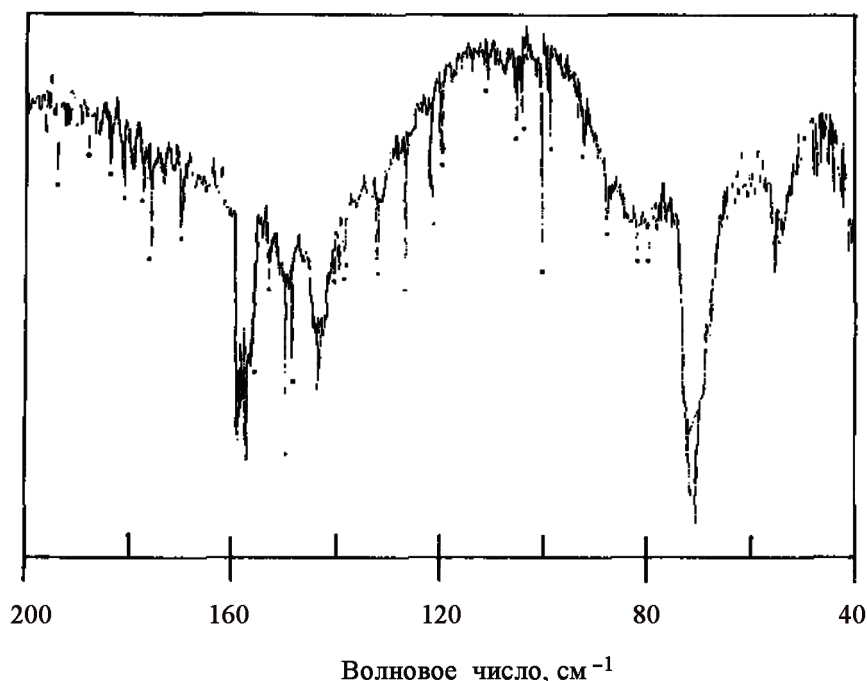


Рис. 5. ИК-Фурье-спектр газообразного метакрилоилфторида. Спектр записан при давлении образца примерно 180 Торр в ячейке с длиной хода 1 м (число сканирований 3000, разрешение $0,25 \text{ см}^{-1}$; спектральное усиление не проводилось; звездочкой (*) обозначены полосы H_2O [33])

Таблица 9

Частоты переходов крутильного колебания и значения ω_e и x_{11} для *s-транс*-изомера акрилоилхлорида в основном (S_0) состоянии, полученные из нескольких таблиц Деландра УФ-спектра и из ИК-Фурье-спектра (см^{-1})

(0- ν)-переход	УФ-спектр [8]				ИК-Фурье-спектр [35, 36]				
	ν_{00}	$\nu' = 915$	$\nu' = 450$	средние значения*	$\nu-(\nu+1)$ -переход	частота	(0- ν)-переход	частота	частота с учетом резонанса [8]
0-1	106,3	105,7	105,8	105,9±0,5	0-1(3-4)***	108,48	0-1	108,48	106,85
0-2	211,6	211,0	210,8	211,1±0,5	1-2(0-1)***	106,85	0-2	215,33	212,09
0-3	315,9**	315,9**	315,6**	315,8±0,5	2-3(1-2)***	105,24	0-3	320,57	310,85
0-4	419,3	420,4	420,0	419,9±0,6	3-4(4-5)***	103,65	0-4	424,22	419,33
0-5	521,6	-	-	521,6±0,5	4-5(5-6)***	102,03	0-5	526,25	522,98
0-6	623,0	-	-	623,0±0,5	5-6(6-7)***	100,39	0-6	626,64	625,01
0-7	723,3	-	-	723,3±0,5	6-7(2-3)***	98,76	0-7	725,40	725,40
0-8	822,6	-	-	822,6±0,5	7-8(7-8)***	96,86	0-8	822,28	822,28
ω_e	106,8	105,9	106,0	106,2±0,4	-	-	-	-	-
$-x_{11}$	-0,5	-0,2	-0,2	-0,3±0,1	-	-	-	-	-

* Указаны наибольшие отклонения от среднего значения.

** Значения уровней, которые получаются по ω_e и $-x_{11}$, приведенным в соответствующем столбце таблицы (экспериментальный уровень сдвинут из-за резонанса Ферми и равен $310.6 \pm 0.8 \text{ см}^{-1}$).

*** В скобках дано новое отнесение полос поглощения ИК-Фурье-спектра.

Частоты переходов крутильного колебания и значения ω_e и x_{11} для *s-цис*-изомера акрилоилхлорида в основном (S_0) состоянии, полученные из нескольких таблиц Деландра УФ-спектра и из ИК-Фурье-спектра (см^{-1})

УФ-спектр [8]				ИК-Фурье-спектр [35, 36]			
(0- ν)-переход	ν_{00}	$\nu' = 735$	$\nu' = 466 \cdot 2$	средние значения	$\nu-(\nu+1)$ -переходы	частота	частота (0- ν)-переход
0-1	86,1	86,2	86,0	$86,1 \pm 0,5$	0-1	$95,36(88)^*$	0-1
0-2	171,8	172,2	171,4	$171,8 \pm 0,5$	1-2	93,48	0-2
0-3	257,2	258,4	257,2	$257,6 \pm 0,5$	2-3	$91,64(80,5)^{**}$	0-3
0-4	342,3	344,4	342,9	$343,2 \pm 0,8$	3-4	89,71	0-4
0-5	427,8	430,8	—	$429,3 \pm 1,5$	4-5	87,74	0-5
0-6	—	—	—	—	5-6	85,70	0-6
ω_e	86,2	86,8	86,4	$86,5 \pm 0,2$	—	—	—
$-x_{11}$	-0,2	-0,2	-0,2	$-0,2 \pm 0,1$	—	—	—

* (88) – квантово-механический расчет частоты крутильного колебания в работе [36]; ** (80,5) – частота 2-3 перехода, приведенная в работе [35].

что в ИК-Фурье-спектрах в области поглощения, в которой проявляются полосы частот крутильного колебания, наблюдается очень много полос воды (рис. 5).

Для акрилоилхлорида анализ колебательной структуры $n-\pi^*$ -перехода УФ-спектра поглощения паров этого соединения был проведен в работе [8]. Из 114 полос поглощения анализируемого спектра были определены частоты 0-0-полос и фундаментальных колебательных частот *s-транс*- и *s-цис*-изомеров в электронных состояниях S_0 и S_1 . По программе NONIUS для *s-транс*-изомера акрилоилхлорида от 0-0-перехода, $\nu' = 915 \text{ см}^{-1}$, $\nu' = 450 \text{ см}^{-1}$ были построены ТД и из них по программе ν_{00} определены частоты крутильного колебания и значения (0- ν)-переходов до высокого значения колебательного числа, равного 8, гармонические частоты ω_e и коэффициенты ангармоничности $-x_{11}$ (табл. 9). Частота крутильного колебания для *s-транс*-изомера исследуемой молекулы, полученная в методе анализа колебательной структуры $n-\pi^*$ -перехода УФ-спектра, равна $105,9 \pm 0,5 \text{ см}^{-1}$ (табл. 9). Значение этой частоты, полученной из ИК-Фурье-спектра в дальней области, отличается и составляет $108,48 \text{ см}^{-1}$ [35, 36]. При этом разница в значениях (0- ν)-переходов в сравниваемых методах становится еще больше с увеличением ν . Мы предполагаем, что это связано с резонансом Ферми третьего уровня крутильного колебания симметрии a'' с составной частотой $257 + 106 = 363 \text{ см}^{-1}$ той же симметрии ($a' - a'' = a''$). Это предположение подтверждено сдвигом третьего столбца на одну и ту же величину во всех построенных ТД для этого изомера. Среднее значение (0-3)-перехода согласно полученным значениям ω_e и $-x_{11}$ из несмещенных переходов (табл. 9) должно быть $315,8 \pm 0,5 \text{ см}^{-1}$, а экспериментально оно получилось $310,6 \pm 0,8 \text{ см}^{-1}$. Сдвиг в значениях (0- ν)-переходов крутильного колебания можно увидеть только в методе, применяемом нами, и в этом его преимущество. В методе исследования ИК-Фурье-спектров в длинноволновой области учесть резонанс Ферми практически невозможно, особенно если он не острый. Авторы работ [35, 36] проводят нумерацию полос поглощения по порядку, не предполагая, что первая из них появилась в результате смещения из-за резонанса Ферми. Это приводит к ошибочному восстановлению всей системы уровней энергий *s-транс*-изомера, а следовательно, к ошибочному определению гармонической частоты ω_e и коэффициента ангармоничности x_{11} и к ошибочному вычислению параметров

V_n ПФВВ. Если изменить нумерацию полос поглощения в ИК-Фурье-спектре, учитывая резонанс Ферми, то получим для *s-транс*-изомера достаточно хорошее совпадение значений (0- ν)-переходов, определенных в обоих методах (табл. 9). Значения частот крутильного колебания *цис*-изомера акрилоилхлорида в сравниваемых нами методах для основного (S_0) электронного состояния тоже отличаются. Частота крутильного колебания этого изомера, полученная при анализе колебательной структуры $n-\pi^*$ -перехода УФ-спектра поглощения паров акрилоилхлорида, равна $86,1 \pm 0,5 \text{ см}^{-1}$ (табл. 10). Это значение многократно повторяется в трех (ТД): от 0-0-полосы, $\nu' = 735 \text{ см}^{-1}$ и обертона частоты $\nu' = 446 \text{ см}^{-1}$, что указывает на ее надежное и точное определение. Кроме того, к этому значению частоты близко экспериментальное значение полосы в КР-спектре, равное $80,5 \text{ см}^{-1}$, отнесенное авторами работы [35] к 2-3-переходу. Подтверждает также значение частоты крутильного колебания *цис*-изомера акрилоилхлорида, полученное в применяемом нами методе, квантово-механический расчет этой частоты, равный 88 см^{-1} [36]. В работе [36] приведена для *цис*-изомера $\nu_{\text{крут.}} = 95,36 \text{ см}^{-1}$. Спектр акрилоилхлорида в работе [36] не приведен, а в работе [35] для *цис*-изомера этого соединения полосы поглощения в ИК-Фурье-спектре в дальней области имеют малую интенсивность вследствие гидролиза соединения. По результатам анализа колебательной структуры $n-\pi^*$ -перехода УФ-спектра акрилоилхлорида [8] нами в работе [37] были рассчитаны параметры V_n ПФВВ. Расчет проведен по программе TORSIO [32] с использованием значений всех (0- ν)-переходов обеих изомерных форм акрилоилхлорида (табл. 9, 10), разности энергии изомеров и разложения $F(\varphi)$ в ряд Фурье. Барьер H^\ddagger внутреннего вращения, полученный из ПФВВ по уровням энергии нашего метода, близок к квантово-механически рассчитанному в работе [36] (табл. 11). В табл. 11 приведены также параметры V_n ПФВВ, построенной по значениям (0- ν)-переходов крутильного колебания обеих изомерных форм, предложенным из анализа ИК-Фурье-спектров. Как видно из этой таблицы, значение барьера H^\ddagger , полученного в этом методе, хуже совпадает с расчетным значением этой же работы [36].

Таким образом, можно сделать вывод, что ИК-Фурье-спектры, являясь спектрами высокого разрешения, ограничены в своих возможностях при изучении внутреннего вращения. Это связано с объективными трудностями метода.

Недостатки метода ИК-Фурье-спектров, приводящие к неточным или ошибочным значениям (0- ν)-переходов крутильного колебания, как мы считаем, связаны со следующими объективными трудностями: 1) полосы в дальней ИК-области имеют низкую интенсивность; 2) трудно полностью исключить полосы паров воды и избежать частичного или полного гидролиза исследуемого соединения, приводящего к уменьшению концентрации исследуемого соединения и интенсивности полос; 3) затруднение в отнесении переходов с высокими квантовыми числами, особенно если они смещены из-за резонанса Ферми с другими колебаниями той же симметрии; 4) переналожение близких частот крутильного колебания разных поворотных изомеров (полоса одного изомера «вклинивается» в ряд идущих друг за другом полос поглощения другого изомера) приводит к ошибочному восстановлению всей системы (0- ν)-переходов и ошибочному определению гармонических частот ω_e и коэффициентов ангармоничности $-x_{11}$ каждого изомера; 5) измерение полос поглощения изомеров не в начале полос тоже может привести к ошибочному восстановлению всей системы (0- ν)-переходов крутильного колебания изомеров и ошибочному определению гармонических частот ω_e и коэффициентов ангармоничности $-x_{11}$ каждого изомера. Все эти объективные трудности, проявляющиеся в ИК-Фурье-спектрах в дальней области, отсутствуют в методе анализа колебательной структуры $n-\pi^*$ -перехода УФ-спектра поглощения высокого разрешения: 1) повышением давления и температуры можно повысить интенсивность полос; 2) применение кварцевой кюветы (соответственно, и кварцевых окон) позволяет получить высокий вакуум и избежать гидролиза; 3) резонанс Ферми проявляется одинаковым сдвигом полос поглощения во всем столбце таблицы Деландра и учитывается; 4) 0-0-полосы обеих изомерных форм исследуемых соединений сильно разнесены (волновые числа этих двух 0-0 полос *s-транс*- и *s-цис*-изомеров находятся далеко друг от друга) и переналожение полос разных изомеров невозможно; 5) все (0- ν)-переходы являются разностными величинами между полосами одного или другого типа: С или А + В. Они измеряются по характерным особенностям на контуре для каждого типа полосы и поэтому значения (0- ν)-переходов крутильного колебания определяются точно.

Все это позволяет сделать вывод: при изучении ВВ паров исследуемых соединений в основ-

Параметры V_n потенциальной функции внутреннего вращения $V(\varphi)$ и барьер внутреннего вращения $\Delta H^\ddagger_{s\text{-транс-}s\text{-цис}}$ акрилоилхлорида в основном (S_0) электронном состоянии (см^{-1})

Параметры	УФ-спектр [37]	ИК-Фурье-спектр [35]	ИК-Фурье-спектр [36]
V_1	195±20	96	127±21
V_2	1910±40	1734	1731±20
V_3	40±10	134	42±5
V_4	-160±10	-123	-92±10
V_5	–	–	-18±1
V_6	–	–	11±3
ΔH^\ddagger	2030±60	1840	1818 (2057)*

* Квантово-механический расчет MP2/6-311G* [36].

ном (S_0) электронном состоянии двумя методами, представленными выше, более надежным и точным является метод анализа колебательной структуры $n\text{-}\pi^*$ -перехода УФ-спектра поглощения высокого разрешения. Это подтверждается многократным повторением близких значений одинаковых (0- ν)-переходов крутильного колебания как для $s\text{-транс-}$, так и для $s\text{-цис-}$ изомеров, полученных из разных ТД для каждого изомера исследуемых соединений. Надежность и точность применяемого нами метода подтверждается также близостью значений параметров V_n «экспериментальной» ПФВВ, определенной по программе TORSIO [32], и барьера H^\ddagger внутреннего вращения с параметрами V_n ПФВВ и барьером H^\ddagger , рассчитанными современными квантово-механическими методами.

Изучение внутреннего вращения в возбужденном (S_1) электронном состоянии исследуемых нами соединений возможно не только с применением метода анализа колебательной структуры $n\text{-}\pi^*$ -перехода УФ-спектра поглощения высокого разрешения паров этих соединений, но и метода анализа их спектров флуоресценции. Однако, как известно из литературы, спектры флуоресценции для исследуемых соединений не получены, вероятно, из-за маленького квантового выхода, как это наблюдается у акролеина – родоначальника исследуемого нами класса соединений и близкого к ним по строению. Авторы работы [38] указывают на маленький квантовый выход для акролеина и на низкую интенсивность для него спектра флуоресценции. В работе [38] авторы получили спектр поглощения акролеина в состоянии S_1 при комнатной и

низкой температуре в сверхзвуковой струе. Для этого они использовали метод полостной кольцевой спектроскопии, известный в зарубежной литературе как метод CRDS (Cavity Ringdown Spectroscopy). Этот метод основан на измерении времени затухания излучения в кювете с двумя высокоотражающими зеркалами при многократном прохождении света между ними. Все полученные полосы поглощения акролеина с предложенным авторами отнесением приведены в табл. 3 работы [38]. Анализ колебательной структуры $n\text{-}\pi^*$ -перехода УФ-спектра поглощения высокого разрешения акролеина был проведен в работе [7]. В этой работе были определены 0-0-полосы и фундаментальные частоты обеих изомерных форм акролеина в электронных состояниях S_0 и S_1 . По программе NONIUS построены таблицы Деландра от 0-0-полос $s\text{-транс-}$ и $s\text{-цис-}$ изомеров акролеина [7]. По программе ν_{00} определены частоты крутильного колебания и значения (0- ν)-переходов этого колебания до высокого значения колебательного числа ν , гармонические частоты ω_e и коэффициенты ангармоничности x_{11} для обеих изомерных форм акролеина в обоих электронных состояниях [7]. В этих двух методах [7, 38] мы можем сравнивать только значения для $s\text{-транс-}$ изомера, так как при низкой температуре метода CRDS $s\text{-цис-}$ изомер вымораживается. В сравниваемых методах значения волновых чисел 0-0-полос $s\text{-транс-}$ изомера акролеина совпадают ($25861 \pm 0,5 \text{ см}^{-1}$) [7, 38]. Близки также в электронном состоянии S_1 значения восьми фундаментальных частот, полученных в работах [7, 38] из анализа спектров в этих двух разных методах. Частоты крутильного

колебания в состоянии S_1 для *s-транс*-изомера акролеина в этих методах близки: $\nu_{18} = 249 \text{ см}^{-1}$ [7], $\nu_{18} = 251 \text{ см}^{-1}$ [38]. Авторы работы [38] находят и другие переходы крутильного колебания: 18(0,1), 18(1,0), 18(2,0), 18(1,1), 18(2,2), 18(2,1), 18(3,2), 18(3,0). Таким образом, авторы работы нашли 8 переходов крутильного колебания (18 – номер крутильного колебания в таблице фундаментальных частот акролеина, первое число в скобках, в отличие от наших работ, соответствует колебательному квантовому числу возбужденного электронного состояния, второе соответствует колебательному квантовому числу основного состояния). Используя значения волновых чисел полос поглощения этих переходов табл. 3 работы [38], мы построили от 0-0-полосы спектра акролеина этой работы таблицу Деландра [39]. При составлении таблицы Деландра мы увидели, что отнесение полосы $26\ 579 \text{ см}^{-1}$ к переходу (3.0) противоречит их отнесению полосы $26\ 276 \text{ см}^{-1}$ к переходу 18 (3.2), так как тогда не будут совпадать в этой таблице значения (0-2)-переходов основного состояния. В табл. 12 мы привели частоты крутильных переходов в возбужденном электронном состоянии двух экспериментальных работ и расчетной [40]. Из этой таблицы видно, что значение (2-3)-перехода работы [7] близко к значению квантово-механического расчета этого перехода, в то время как в работе [38] значение этого перехода довольно сильно отличается от расчетного [40]. Эти различия в значениях (2-3)- и (0-3)-переходов в работах [38, 7, 40] указывают на необходимость изменения отнесения

(0-3)-перехода работы [38]. Как видно из табл. 3 работы [38], в колебательной структуре спектра поглощения, полученного методом CRDS, есть полосы 26592 см^{-1} , 26834 см^{-1} и 27064 см^{-1} , отстоящие от 0-0-полосы на значения $+731$, $+973$ и $+1203 \text{ см}^{-1}$. Эти значения близки к величинам (0-3), (0-4)-, (0-5)-переходов крутильного колебания, полученным из ТД от 0-0-полосы *s-транс*-изомера акролеина в электронном состоянии S_1 работы [7], которые совпадают с квантово-механически рассчитанными в работе [40] (табл. 12). Следовательно, в табл. 3 работы [38] необходимо сделать переотнесение полос 26592 , 26834 , 27064 см^{-1} и отнести их к переходам 18 (3.0), 18 (4.0), 18 (5.0). Эти полосы относятся к «холодным», как и должно быть при переходе из основного состояния. По симметрии они также соответствуют переходам (0-3), (0-4) и (0-5). Кроме того, нами найдены переходы 18 (3.1), 18 (4.1), 18 (5.2) [39]. После переотнесения шести полос поглощения табл. 3 работы [38] была построена более полная таблица Деландра (табл. 4 работы [39]). При обсчете этой ТД по программе ν_{00} получили значения (0- ν')-переходов, близкие к значениям аналогичных переходов работы [7] и к расчетным значениям соответствующих переходов $\nu'-(\nu'+1)$ работы [40] (табл. 12). Рассчитанные по программе ν_{00} значения всех переходов приведены в скобках в табл. 12. Таким образом, исправление ошибочного отнесения (0-3), (0-4), (0-5) переходов, нахождение некоторых других переходов 18 (3.1), 18 (4.1), 18 (5.2) крутильного колебания в спектре поглощения, полученного методом CRDS в работе [38] и по-

Т а б л и ц а 12

Частоты переходов крутильного колебания *s-транс*-изомера акролеина в возбужденном (S_1) электронном состоянии, полученные из ТД-УФ-спектра и ТД-спектра метода CRDS (см^{-1})

0- ν -переход	[7]	[38]	$\nu-(\nu+1)$ -переход	[7]	[38]	[40]***
0-1	248,9	251 (246,5)*	0-1	248,9	251 (246,5)**	244,6
0-2	491,5	491 (490,0)	1-2	242,6	240 (243,5)	241,4
0-3	729,6	718 (730,1)	2-3	238,1	227 (240,1)	238,2
0-4	964,6	(967,0)	3-4	235,0	(236,9)	235,0
0-5	1198,2	(1200,7)	4-5	233,6	(233,7)	–

* В скобках-значения (0- ν)-переходов крутильного колебания, полученные из построенной в работе [39] ТД.

** В скобках указаны значения $\nu-(\nu+1)$ -переходов крутильного колебания, полученные из построенной в работе [39] ТД.

*** Квантово-механический расчет $\nu-(\nu+1)$ -переходов крутильного колебания методом CASSCF в базисе cc-pVDZ.

строение более информативной ТД [39] привело к новому определению частот переходов крутильного колебания *s-транс*-изомера в электронном состоянии S_1 (табл. 12). Как видно из табл. 2 работы [39], мы сделали переотнесение некоторых полос поглощения при построении таблиц Деландра от фундаментальных частот и их обертонов. Однако чаще всего отнесение полос поглощения акролеина в этих двух методах совпадает. Близость значений 0-0-полос, фундаментальных частот, в том числе частот крутильного колебания и значений некоторых (0- ν)-переходов этого колебания, показывает, что в обоих методах получают для S_1 -состояния надежные экспериментальные спектры [7, 38]. Однако построение ТД и определение из них значений (0- ν)-переходов крутильного колебания для *s-транс*-изомера делает более надежным отнесение в применяемом нами методе. Поэтому можно сделать вывод, что метод анализа колебательной структуры $n-\pi^*$ -перехода УФ-спектров поглощения высокого разрешения паров исследуемых соединений из-за многократного повторения значений одинаковых (0- ν)-переходов крутильного колебания *s-транс*-изомера в ТД и совпадения значений квантово-механического расчета для одинаковых переходов этого изомера [40] с экспериментальными обеспечивает большую надежность и точность значений этих переходов в S_1 -состоянии. Кроме того, преимущество метода анализа колебательной структуры $n-\pi^*$ -перехода УФ-спектров поглощения по сравнению с методом CRDS заключается в том,

что он позволяет определять в S_1 -состоянии значения (0- ν)-переходов крутильного колебания второго *s-цис*-изомера. Надежность и точность значений этих переходов *s-цис*-изомера до высокого значения квантового числа подтверждается также многократным их повторением в разных ТД. Значения (0- ν)-переходов крутильного колебания до высокого квантового числа ν получены нами впервые в S_1 -состоянии для обеих изомерных форм всех перечисленных выше соединений [7–9, 23, 24, 27, 28].

Изучение внутреннего вращения для отдельных классов соединений важно с точки зрения выявления закономерностей в изменении параметров V_n ПФВВ, барьеров (H^\ddagger) внутреннего вращения, разности энергии (ΔH) изомеров в зависимости от заместителя и его местоположения. Это перспективно в плане предсказания параметров V_n ПФВВ, H^\ddagger внутреннего вращения и ΔH изомеров для еще неисследованных соединений данного класса соединений. Особенно это важно, когда экспериментально спектр получить трудно (для высококипящих соединений с низким давлением паров и для соединений с большой величиной разности энергии). Метод анализа колебательной структуры $n-\pi^*$ -перехода УФ-спектров поглощения высокого разрешения в газовой фазе для исследуемых нами классов соединений самый перспективный. Для других классов соединений с большим квантовым выходом, чем у исследуемых нами соединений, возможно применение также спектров возбуждения флуоресценции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Марголин Л.Н., Пентин Ю.А., Тюлин В.И. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1976. Т. 17. № 2. С. 146.
2. Глебова Л.А., Марголин Л.Н., Пентин Ю.А., Тюлин В.И. // Журн. структ. хим. 1976. Т. 17. № 4. С. 703.
3. Глебова Л.А., Пентин Ю.А., Тюлин В.И. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1979. Т. 20. № 1. С. 23.
4. Глебова Л.А., Абраменков А.В., Марголин Л.Н., Зенкин А.А., Пентин Ю.А., Тюлин В.И. // Журн. структ. хим. 1979. Т. 20. № 6. С. 1030.
5. Марголин Л.Н. // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1975.
6. Глебова Л.А. // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1981.
7. Тюлин В.И., Матвеев В.К. // ЖФХ. 1999. Т. 73. № 1. С. 92.
8. Королева Л.А., Тюлин В.И., Иванникова В.В., Матвеев В.К., Пентин Ю.А. // ЖФХ. 2006. Т. 80. № 2. С. 296.
9. Koroleva L.A., Tyulin V.I., Matveev V.K., Pentin Y.A. // Spectrochim. Acta Part A: Molec. and Biomolec. Spectroscopy. 2014. Vol. 122A. P. 609.
10. Koroleva L.A., Abramnikov A.V., Krasnoshchekov S.V., Korolyova A.V., Bochenkova A.V. // J. Mol. Struct. 2019. Vol. 1181. P. 228.
11. Орвилл-Томас В.Д. Внутреннее вращение молекул. М., 1977.
12. Cherniak E.A., Costain C.C. // J. Chem. Phys. 1966. Vol. 45. P. 104.
13. Blom C.E., Bauder A. // Chem. Phys. 1982. Vol. 88. P. 55.
14. Blom C.E., Grassi K., Bauder A. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. Vol. 106. P. 7427.
15. Alves A.C.P., Christoffevrsen A., Hollas J.M. // Mol. Phys. 1971. Vol. 20. P. 625.
16. Suzuki M., Kozima K. // J. Mol. Spectrosc. 1971. Vol. 38. P. 314.

17. Durig J.R., Qiu J., Dehoff B., Little T.S. // *Spectr. Acta*. 1986. Vol. 42A. N 2. P. 89.
18. Keirns J.J., Curl R. F. // *J. Chem. Phys.* 1968. Vol. 48. N 8. P. 3773.
19. Латыпова Р.Г., Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Поздеев М.Н. // *Журн. структ. хим.* 1976. Т. 17. № 5. С. 849.
20. Kewiey R.C., Hemphill D.C., Curl D.S. // *J. Mol. Spectrosc.* 1972. Vol. 44. P. 443.
21. Durig J.R., Wang A-Y., Little T.S. // *J. Chem. Phys.* 1989. Vol. 91. N 12. P. 7361.
22. Katon J.E., Feairneller H.N. // *J. Chem. Phys.* 1967. Vol. 47. N 4. P. 443.
23. Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пентин Ю.А. // *ЖФХ*. 2009. Т. 83. № 6. С. 1090.
24. Королева Л.А., Матвеев В.К., Королева А.В., Пентин Ю.А. // *ЖФХ*. 2018. Т. 92. № 3. С. 415.
25. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М., 1969. С. 149.
26. Durig J.R., Li J.S. // *Mol. Phys.* 1997. Vol. 91. P. 421.
27. Королева Л.А., Андриасов К.С., Королева А.В. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2021. Т. 62. № 6. С. 481.
28. Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пентин Ю.А. // *ЖФХ*. 2015. Т. 89. № 7. С. 1138.
29. Durig J.R., Brletic P.A., Li Y.S., Wang A.Y., Little T.S. // *J. Mol. Struct.* 1990. Vol. 223. P. 291.
30. Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пентин Ю.А. // *ЖФХ*. 2011. Т. 85. № 3. С. 500.
31. Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Красношеков С.В. // *ЖФХ*. 2009. Т. 83. № 6. С. 1098.
32. Абраменков А.В. // *ЖФХ*. 1995. Т. 69. С. 5851.
33. Durig J.R., Brletic P.A., Church J.S. // *J. Chem. Phys.* 1982. Vol. 76. P. 1723.
34. Laskovski B.C., Jaffe R.I., Komornicki A. // *J. Chem. Phys.* 1985. Vol. 82. N 11. P. 5089.
35. Durig J.R., Church J.S., Compton D.A.C. // *J. Chem. Phys.* 1979. Vol. 71. N 3. P. 1175.
36. Durig J.R., Li Y., Jin Y. // *J. Chem. Phys.* 1996. Vol. 213. P. 181.
37. Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пентин Ю.А. // *ЖФХ*. 2007. Т. 81. № 1. С. 40.
38. Paulisse K.W., Friday T.O., Grasse M.L., Polik W.F. // *J. Chem. Phys.* 2000. Vol. 113. N 1. P. 184.
39. Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пентин Ю.А. // *ЖФХ*. 2012. Т. 86. № 4. С. 679.
40. Bokareva O.S., Bataev V.A., Pupyshchev V.I., Godunov I.A. // *Internat. J. Quantum. Chem.* 2008. Vol. 108. N 14. P. 2719.

Информация об авторах

Королева Лидия Александровна – ст. науч. сотр. лаборатории молекулярной спектроскопии кафедры физической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (koroleva.msu@rambler.ru);

Королева Александра Валерьевна – ст. науч. сотр. кафедры общей физики и молекулярной электроники физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. физ.-мат. наук (koroleva.phys@mail.ru).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 17.01.2023;
одобрена после рецензирования 17.02.2023;
принята к публикации 20.02.2023.