

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 535.338.41 + 539.193

УТОЧНЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ БЕНЗОИЛХЛОРИДА ПО ДАННЫМ АНАЛИЗА КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ УФ- СПЕКТРА

Л.А. Королева, В.И. Тюлин, В.К. Матвеев, Ю.А. Пентин

(кафедра физической химии)

Проведен повторный анализ колебательной структуры УФ-спектра с использованием нового комплекса программ. Учтено взаимодействие колебаний в возбужденном электронном состоянии, уточнены значения гармонической частоты и коэффициента ангармоничности возбужденного электронного состояния, а также изменено отнесение 0-0-перехода. На основании полученных данных после уточнения геометрии построены потенциалы внутреннего вращения

Анализ колебательной структуры УФ-спектров паров бензальдегида [1], бензоилфторида [2] и бензоилхлорида [3] показал, что 70 – 80 % всех полос колебательной структуры УФ-спектров этих молекул связаны с крутильными колебаниями. Таким образом, УФ-спектры поглощения содержат богатую информацию о высоких уровнях крутильных колебаний основного и возбужденного электронных состояний. Эти данные позволили впервые построить потенциальные функции внутреннего вращения (ПФВВ) указанных молекул в форме

$$V(\varphi) = 1/2 \sum_{n=1}^4 V_n (1 - \cos n\varphi) \quad , \quad (1)$$

где φ – угол внутреннего вращения [1– 5]. Позднее значения крутильных частот в основном состоянии были получены из анализа спектров в дальней ИК-области паров бензальдегида, бензоилфторида и бензоилхлорида [6]. Результаты [1 – 3, 7] в работе [6] не обсуждались. Отметим полное совпадение крутильных частот в основном состоянии для молекулы бензальдегида в работах [1, 6] и относительную близость для молекулы бензоилфторида [2, 6, 7]. Для молекулы бензоилхлорида экспериментальные значения крутильной частоты в основном состоянии заметно различаются: 36,4 см⁻¹ (получено из анализа колебательной структуры УФ-спектра [3]) и 44,6 см⁻¹ (найден при анализе ИК-полосы [6]).

Отметим также, что в недавней работе [8] были вновь исследованы УФ-спектры хлористого бензоила в газовой фазе и в растворах (спирт и *n*-гексан). Значение частоты 0–0-перехода не совпадает с выводом работы [3]. Указанные расхождения заставили нас провести повторный анализ колебательной структуры УФ-спектра бензоилхлорида, при этом был использован разработанный нами новый комплекс программ [9].

На примере анализа колебательной структуры УФ-спектров некоторых перечисленных выше молекул, в том числе бензальдегида и бензоилфторида, было замечено, что наиболее часто встречающиеся интервалы в колебательной структуре УФ-спектров соответствуют повторяющимся элементам таблиц Деландра. Они особенно многочисленны для крутильных и вообще низких частот (9). Поэтому первый этап автоматизированной процедуры анализа заключается в нахождении распределения частотных интервалов между полосами колебательной структуры УФ-спектра по числу их повторений. Это нововведение дает возможность выявить наиболее часто встречающиеся интервалы и установить их рейтинг, а также существенно упрощает автоматизированное построение таблиц Деландра по низкочастотным колебаниям.

При анализе УФ-спектра хлористого бензоила прежде всего были выделены интервалы, совпадающие с фундаментальными частотами основного состояния (табл. 1). Интервалы ≈ 460 , ≈ 532 и 750 см⁻¹ были отнесены к частотам ν'_5 , ν'_7, ν'_8 возбужденного состояния (табл. 1). Как уже отмечалось ранее [3], наиболее характерными в УФ-спектре паров хлористого бензоила являются прогрессии по частотам $\nu'_5 \nu'_5$, ($\nu'_5 \nu'_5 - \nu'_3 \nu'_3$) и $\nu'_7 \nu'_7$ (табл. 1, 2). Ранее за частоту 0-0-перехода принимали полосу 31947 см⁻¹, с которой начинается прогрессия $\nu'_5 \nu'_5$ [3]. В работе [8] за 0-0-переход принято значение $\nu_{00} = 26588$ см⁻¹. Если 0-0-полоса перехода $n - n^*$ лежит вне исследованного интервала, то ее можно найти, рассматривая сходимость нескольких прогрессий по частотам возбужденного состояния. Анализ колебательной структуры с помощью указанной выше программы показал, что прогрессии по крайней мере, двух частот возбужденного состояния ($\nu'_5 = 460$ см⁻¹

Таблица 1

Фундаментальные частоты бензоилхлорида, найденные при анализе колебательной структуры УФ-спектра (см⁻¹)

№	Отнесен. колеб.	Симметрия	ИК(ж)		СКР(ж)			ИК(г)		УФ-спектр	
			[10]	[11]	[11]	[12]	[14]	[13]	[14]	OC ²	BC ³
1	χ	a''	-	-	-	-	-	-	-	37	49
2	ν ₃₀ [10]	a'[10], a''[14]	163	-	167	163	160	-	-	161	-
3	ν ₂₉ [10]	a'[10, 14]	194	-	-	197	190	200 ⁴	-	200	-
4	C-C''[14]	a'[14]	316	-	-	312	309	-	312	317	-
5	γ(occl)[10]	a'[10]	505	505	507	507	504	-	501	-	460
6	C'' _{wag} [14]	a''[14]	-	-	-	-	-	-	547	544	-
7	ν ₂₃ [13], ν _{6a} [14]	a'[10, 14]	615	617	616	618	615	-	618	-	532
8	ν ₁₁ [14]	a''[14]	692	684	-	-	685	685	682	-	748
9	ν ₂₆ [13], ν ₁₂ [14]	a'[14]	875	873	874	874	873	874	873	873	-
10	ν _{17a} [14]	a'[14]	989	988	988	-	986	-	983	978	-
11	ν _{9a} [14]	a'[14]	-	1173	1173	1170	1172	1177	1172	1176	-
12	ν ₂₅ [10]	a'[10, 14]	1207	1202	1203	1203	1204	1200	1202	1196	-

Примечания. ¹-номер колебания, ²-основное состояние, ³-возбужденное состояние, ⁴- найдено в [6]

и ν₇ = 532 см⁻¹) сходятся в области 30114 – 30107 см⁻¹.

Такое изменение частоты 00-перехода по сравнению с [3] приводит, естественно, к изменению прежней нумерации членов прогрессий частот 460 см⁻¹ и 532 см⁻¹ (табл. 2).

В приближении ангармонического осциллятора справедливо следующее выражение для прогрессии любого n-го колебания молекулы [15]:

$$\nu_n(V) = V_n \omega_{en} + V_n(V_n+1)x_{nn} + V_n \delta = V_n \omega_{en}^0 + V_n(V_n+1)x_{nn}, \quad (2)$$

где $\delta = 1/2(x_{n1} + x_{n2} + \dots)$, $\omega_{en}^0 = \omega_{en} + \delta$.

Для ν₅ и ν₇ были найдены величины ω_{en}' и 2x_{nn}' (табл. 3).

Для уточнения частоты ν₀₀ по этим значениям для каждого из колебаний ν₅ и ν₇ были восстановлены (0-ν') - переходы (табл. 4). Затем для каждой из прогрессий ν₅'ν₅' и ν₇'ν₇' было вычислено значение 00-перехода (табл. 3). Значение ν₀₀ = 30113,0 ± 0,5 см⁻¹ мы считаем более обоснованным, чем значение 26588 см⁻¹ [8], так как ему находится простое объяснение: 30113 – 26588 = 3527 см⁻¹ ≈ 2ν''(C=O). Однако и оно несет в себе некоторую неопределенность, связанную с разницей в началах полос параллельного и перпендикулярного типа (Δ ≈ 4 см⁻¹). В полученном УФ-спектре были обнаружены и другие повторяющиеся интервалы (19, 33, 58, 72, 109 см⁻¹), которые отнесены к переходам с участием крутильных уровней обоих электронных состояний. Интервалы, кратные ве-

личине 45 см⁻¹, принятой в работе [6] за крутильную частоту бензоилхлорида основного состояния, не были найдены. Подтверждением правомерности предлагаемого отнесения являются приводимые таблицы Деландра (табл. 5, 6).

Такие таблицы удается построить от нескольких «местных начал» (31947, 32868 и 33327 см⁻¹), соответствующих различным членам прогрессии ν₅'ν₅', а также от полос 34050, 33591, 33127, 32672 и 32205 см⁻¹, входящих в прогрессию ν₅'ν₅' – ν₃'ν₃'. Поскольку в УФ-спектре бензоилхлорида [3] все наблюдаемые полосы имеют вращательные контуры двух типов (A+B и C), то в этих таблицах необходимо ввести поправку, ликвидирующую разницу в началах полос. В табл. 5 она оказалась равной -3,7 и -4,4 см⁻¹ соответственно. Заметим, что эта поправка (среднее значение -4,0 ± 0,4 см⁻¹) влияет лишь на абсолютное значение каждой из частот, но не влияет на величину разности частот двух полос одного контура.

Рассмотрим кратко и другие причины, приводящие к систематическим ошибкам при вычислении молекулярных постоянных из анализа колебательной структуры УФ-спектра. Прежде всего это взаимодействие конкретного колебания с другими колебаниями одного и того же электронного состояния, поскольку большинство наблюдаемых полос соответствует переходам с участием составных колебаний. Другим источником ошибок может оказаться неправильная нумерация членов прогрессий и секвенций. Мы попытались учесть оба этих обстоятельства. Так, для приведенных таблиц Деландра (табл. 5)

Таблица 2

Экспериментальные значения частот УФ-спектра хлористого бензола (см⁻¹)

Волновое число, см ⁻¹	Отнесение	Волновое число, см ⁻¹	Отнесение	Волновое число, см ⁻¹	Отнесение
31304,5	5 ³ ₀ 3 ⁰ ₁ 1 ¹ ₁	32408,0	5 ³ ₀	33165,6	5 ⁷ ₀ 3 ⁰ ₁ 1 ² ₂
31435,0	5 ³ ₀ 3 ⁰ ₁ 1 ⁴ ₂	32586,5	5 ⁶ ₀ 3 ⁰ ₁ 1 ⁴ ₄	33243,5	5 ⁸ ₀ 6 ⁰ ₁
31488,5	5 ³ ₀	32591,6	5 ⁸ ₀ 12 ⁰ ₁	33294,9	5 ⁷ ₀ 1 ⁰ ₁
31506,8	5 ³ ₀ 1 ¹ ₁	32601,5	5 ⁶ ₀ 3 ⁰ ₁ 1 ⁰ ₂	33314,2	7 ⁶ ₀ ,5 ⁷ ₀ 1 ¹ ₂
31538,0	5 ⁵ ₀ 8 ⁰ ₁	32620,8	5 ⁶ ₀ 3 ⁰ ₁ 1 ³ ₃	33327,1	5 ⁷ ₀
31583,8	8 ² ₀	32635,9	5 ⁶ ₀ 3 ⁰ ₁ 1 ⁰ ₁	33346,3	5 ⁷ ₀ 1 ¹ ₁
31596,5	5 ³ ₀ 1 ² ₀	32653,3	5 ⁶ ₀ 3 ⁰ ₁ 1 ² ₂	33387,2	5 ⁷ ₀ 1 ⁰ ₀
31607,8	5 ⁴ ₀ 3 ⁰ ₁ 1 ⁰ ₄	32672,1	5 ⁶ ₀ 3 ⁰ ₁	33438,0	5 ⁷ ₀ 1 ² ₀
31680,4	5 ⁴ ₀ 3 ⁰ ₁ 1 ⁰ ₂	32761,8	5 ⁶ ₀ 1 ⁰ ₃	33481,6	5 ⁸ ₀ 3 ⁰ ₁ 1 ⁰ ₃
31691,2	5 ⁶ ₀ 11 ⁰ ₁	32780,8	7 ⁵ ₀ ,5 ⁶ ₀ 1 ⁴ ₄	33494,6	5 ⁸ ₀ 3 ⁰ ₁ 1 ⁴ ₄
31712,9	7 ³ ₀	32794,9	5 ⁶ ₀ 1 ⁰ ₂	33568,7	5 ⁸ ₀ 3 ⁰ ₁ 1 ² ₂
31733,0	5 ⁴ ₀ 3 ⁰ ₁ 1 ¹ ₂	32809,1	5 ⁸ ₀ 9 ⁰ ₁	33591,2	5 ⁸ ₀ 3 ⁰ ₁
31913,9	5 ⁴ ₀ 1 ⁰ ₁	32834,5	5 ⁶ ₀ 1 ⁰ ₁	33624,9	5 ⁸ ₀ 3 ⁰ ₁ 1 ² ₂
31934,5	5 ⁴ ₀ 1 ¹ ₂	32852,9	5 ⁶ ₀ 1 ¹ ₂	33715,6	5 ⁸ ₀ 1 ⁰ ₂
31947,2	5 ⁴ ₀	32867,7	5 ⁶ ₀	33787,2	5 ⁸ ₀
32006,3	5 ⁴ ₀ 1 ⁰ ₀	32885,8	5 ⁶ ₀ 1 ¹ ₁	33943,0	5 ⁹ ₀ 3 ⁰ ₁ 1 ⁰ ₃
32060,3	5 ⁵ ₀ 3 ⁰ ₁ 1 ⁰ ₄	32911,3	5 ⁸ ₀ 9 ⁰ ₁	33954,4	5 ⁹ ₀ 3 ⁰ ₁ 1 ⁴ ₄
32084,1	7 ⁴ ₀ 2 ⁰ ₁	32926,1	5 ⁶ ₀ 1 ⁰ ₀	33978,3	5 ⁹ ₀ 3 ⁰ ₁ 1 ⁰ ₂
32097,6	5 ⁵ ₀ 3 ⁰ ₁ 1 ⁰ ₃	32943,9	5 ⁶ ₀ 1 ⁴ ₁	33993,7	5 ⁹ ₀ 3 ⁰ ₁ 1 ³ ₃
32172,5	5 ⁵ ₀ 3 ⁰ ₁ 1 ⁰ ₁	32976,4	5 ⁶ ₀ 1 ⁰ ₂	34014,2	5 ⁹ ₀ 3 ⁰ ₁ 1 ⁰ ₁
32186,3	5 ⁵ ₀ 3 ⁰ ₁ 1 ¹ ₂	33010,0	5 ⁷ ₀ 4 ⁰ ₁	34026,3	?
32205,5	5 ⁵ ₀ 3 ⁰ ₁	33018,8	5 ⁷ ₀ 3 ⁰ ₁ 1 ⁰ ₃	34050,6	5 ⁹ ₀ 3 ⁰ ₁
32220,6	5 ⁵ ₀ 3 ⁰ ₁ 1 ¹ ₁	33073,2	5 ⁷ ₀ 3 ⁰ ₁ 1 ³ ₃	34066,7	5 ⁹ ₀ 3 ⁰ ₁ 1 ¹ ₁
32245,3	7 ⁴ ₀	33107,3	5 ⁷ ₀ 3 ⁰ ₁ 1 ¹ ₂	34086,2	5 ⁹ ₀ 3 ⁰ ₁ 1 ² ₂
32258,0	5 ⁵ ₀ 3 ⁰ ₁ 1 ⁰ ₀	33126,8	5 ⁷ ₀ 3 ⁰ ₁	34122,7	5 ⁹ ₀ 3 ⁰ ₁ 1 ² ₁
32281,1	8 ³ ₀	33143,0	5 ⁷ ₀ 3 ⁰ ₁ 1 ¹ ₁	-	-

Таблица 3

Значение величин ω_{en} и $2x_{nn}$ некоторых наблюдаемых колебательных частот молекулы бензоилхлорида для электронных состояний (¹A' и ¹A''), найденных из анализа колебательной структуры УФ-спектра (см⁻¹)

Номер колеб.	ω_{en}		$2x_{nn}$		ν_{e0}	
	наст. раб.	[3]	наст. раб.	[3]	наст. раб.	[3]
ν'_1	36.8±0.4	36.6±0.4	-0.2±0.1	-0.2	-	-
ν_1	49.2±0.4	56.7±0.8	-0.5±0.1	-0.65	-	-
ν_5	458.0±0.5	-	0.3±0.2	-	301128±0.5	31947.2±1.5
ν_7	532.2±0.5	-	+0.4±0.2	-	301132±0.5	-
30113.0 ± 0.5*						

* Среднее значение.

использовать для расчета непосредственно (т.е. без поправок) можно только горизонтальные строки, из которых могут быть сразу вычислены молекулярные постоянные в

основном состоянии. Однако уровни крутильного колебания в возбужденном состоянии в таблицах Деландра (табл. 5) зависят от члена взаимодействия x_{15} .

Действительно, при анализе колебательной структуры УФ-спектров частоты переходов находятся по общей формуле [16]

$$\nu = \nu_{00} + \sum_i \omega_i^0 V_i + \sum_{i,k>i} x_{ik}^0 V_i V_k + \dots - \sum_i \omega_i^0 V_i - \sum_{i,k>i} x_{ik}^0 V_i V_k \quad (3)$$

где $\omega_i^0 = \omega_i + x_{ii} + 1/2 \sum_{i=k} x_{ik}$ и

$$\nu_{00} = \nu_e + 1/2 \sum_i \omega_i + 1/4 \sum_{i,k>i} x'_{ik} - 1/2 \sum_i \omega_i'' - 1/4 \sum_{i,k>i} x''_{ik}$$

Здесь один и два штриха относятся соответственно к возбужденному и основному электронным состояниям. Поскольку взаимодействие колебаний возможно только внутри одного и того же состояния, соответствующие формулы будут совпадать с формулами, приведенными для ангармонических колебаний многоатомных молекул в основном электронном состоянии [15]. Если составной уровень, например, основного состояния соответствует взаимодействию только двух колебаний, i -го и k -го, одно из которых, например $i = 1$, является крутильным, то в ангармонической части перехода появится член типа $x''_{1k} \nu''_1 V_k$. Нетрудно убедиться, что горизонтальные строки таблицы Деландра, построенной по крутильным частотам обоих состояний, начинающейся с указанного составного уровня, могут быть описаны следующей формулой:

$$\nu = \omega''_{1e} V''_1 + x''_{11} V''_1 (V''_1 + 1) + x''_{11} V''_1 V''_k \quad (4)$$

Значения (0- V'')-крутильных уровней основного состояния, усредненные по всем указанным выше таблицам Деландра, приведены в табл. 4. Гармоническая частота ω''_{e1} и коэффициент ангармоничности $2x''_{11}$ крутильного колебания (табл. 3) найдены, согласно формуле (2) по уровням таблиц Деландра для "местных начал" ($5^6_0, 5^7_0$) и усреднены.

Прежде чем найти величины ω_{e1} и $2x_{11}$ крутильного колебания в возбужденном состоянии из таблиц Деландра, начинающихся с $5^6_0, 5^7_0$, необходимо учесть взаимодействие колебаний ν'_1 и ν'_5 . Величину x_{15} можно рассчитать по формуле

$$\nu = \omega'_{e1} V'_1 + x'_{15} V'_1 (V'_1 + 1) + x'_{15} V'_1 V'_5 \quad (5)$$

сравнивая (0- V'_1)-переходы возбужденного электронного состояния двух таблиц Деландра с началами 5^6_0 и 5^7_0 . В результате такого расчета получаем $x_{15} = 1,0 \pm 0,1$ см⁻¹. Зная x_{15} , по формуле (5) из (0-1)- и (0-2)-переходов возбужденного состояния (таблицы Деландра) с началами 32868 (5^6_0)

Таблица 4

Сравнение экспериментальных и расчетных величин 0-V переходов колебаний ν_1'', ν_5', ν_7' (см⁻¹)

V	1 ⁰ *			5 ⁰			7 ⁰		
	эсп.	расч.	\Delta	эсп.	расч.	\Delta	эсп.	расч.	\Delta
1	36.6±0.2	36.6	0.1	-	-	-	-	-	-
2	72.8±0.6	73.0	0.2	-	-	-	-	-	-
3	109.8±0.6	109.2	0.4	1375.7	1375.8	0.1	1599.7	1599.0	0.7
4	145.3±0.6	145.2	0.1	1834.4	1835.0	0.6	2132.1	2132.8	0.7
5	-	-	-	2295.2	2294.5	0.7	2667.6	2667.0	0.6
6	-	-	-	2754.9	2754.3	0.6	3200.8	3201.6	0.8
7	-	-	-	3214.3	3214.4	0.1	-	-	-
8	-	-	-	3674.4	3674.8	0.4	-	-	-

* В возбужденном электронном состоянии чистые крутильные уровни не могут быть приведены, поскольку экспериментальные частоты искажены взаимодействием крутильной частоты 1 с частотой 5.

Таблица 5

Таблицы Деландра для крутильных частот бензоилхлорида от «местных начал» 32868 и 33327 см⁻¹, отнесенных соответственно к 5⁰₆ и 5⁰₇ переходам

ν''	0	1	2	3	4
	5 ⁰ ₆				
0	32867.7	(32830.8) 32834.5	32794.9	(32758.1) 32761.8	-
1	(32922.4) 32926.1	32885.8	(32849.2) 32852.9	-	(32777.1) 32780.8
2	32976.4	(32940.2) 32943.9	-	-	-
	5 ⁰ ₇				
0	33327.1	(33290.5) 33294.9	-	-	-
1	(33382.8) 33387.2	33346.3	(33309.8) 33314.2	-	-
2	33438.0	-	-	-	-

Примечание. в скобках указаны значения, исправленные на величину Δ .

и 33327 см⁻¹ (5⁰₇) получены усредненные величины ω'_{1e} и $2x'_{11}$ (табл. 3).

Повторный анализ УФ-спектра бензоилхлорида позволил изменить отнесение 0-0-полосы и нескольких других полос колебательной структуры, а также вычислить новые молекулярные постоянные (табл. 2, 3).

Дополнительным аргументом в пользу найденных нами значений крутильных частот хлористого бензоила является построение таблицы Деландра с началом 35165 см⁻¹ (5¹¹₀) по экспериментальным частотам работы [17] (табл. 6).

Таблица 6

Таблица Деландра для крутильных частот бензоилхлорида от начала 35165 см⁻¹ (5⁰₁₁) по данным работы [17]

ν''	ν'' 0	1	2
0	35165	(35131)* 35134	-
1	(35221)* 35224	35187	-
2	35273	-	-

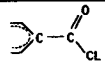
* Значения в скобках исправлены на $\Delta = 3$ см⁻¹.

Нетрудно убедиться, что значения (0-1)-переходов крутильного колебания в обоих электронных состояниях, соответствующие этой таблице, совпадают в пределах ошибок с (0-1)-переходами табл. 5.

Отметим, что значение крутильной частоты основного состояния практически не изменилось и по-прежнему отличается от работы [6]. Причин, по нашему мнению, может быть несколько. Большое значение имеет чистота бензоилхлорида. УФ-спектры высокого качества удалось получить только с хроматографически чистым образцом при строгом контроле за следами паров воды [3]. Кроме того, метод, применяемый в [6], требует учета ряда поправок, в частности коррекции измеряемого пика к истинному началу полосы.

Для вычисления потенциала внутреннего вращения $I(\varphi)$ необходимо уточнять не только уровни крутильного колебания, но и приведенный момент инерции I_r .

Таблица 7
Сравнение экспериментальных величин постоянных A_0, B_0, C_0 (Мгц) и моментов инерции I_A, I_B, I_C (а. е. массы, А) [18] с вычисленными значениями для хлористого бензоила

Изотоп	Эксп. [18]*	Расч. [18]	[18] $ \Delta ^{**}$	Наст. раб.				
				расч.	$ \Delta $	параметры (А и град.)	[18]	наст. раб.
^{135}Cl	$A=3139.24$ (15)	3161.79	22.6	3139.19	0.05	C=O	1.210	1.177
	$B=932.456$ (3)	923.57	8.9	932.90	0.44	C-Cl	1.807	1.805
	$C=719.412$ (3)	714.78	4.6	719.17	0.24	C-C	1.452	1.483
	$I_A=160.99$ (1)	159.84	1.15	160.99	0.00	$\angle\text{CCO}$	123.2	124.8
	$I_B=541.99$	547.2	5.21	541.73	0.29	$\angle\text{CCCl}$	119.6	116.3
	$I_C=702.49$	707.04	4.55	702.72	0.23	-	-	-
	$\Delta = -0.485$	$F = 0.4369$		$F = 0.4030$		-	-	-
^{37}Cl	$A=3116.9$ (2)	3140.80	23.9	3117.20	0.30	C=O	1.210	1.177
	$B=913.504$ (4)	904.41	9.1	913.97	0.47	C-Cl	1.807	1.805
	$C=706.980$ (4)	702.20	4.8	706.75	0.23	C-C	1.452	1.485
	$I_A=162.14$	160.91	1.23	162.14	0.00	$\angle\text{CCO}$	123.2	125.0
	$I_B=553.23$	558.79	5.56	552.95	0.28	$\angle\text{CCCl}$	119.6	116.2
	$I_C=714.84$	719.71	4.87	715.07	0.23	-	-	-
	$\Delta = -0.528$	-	-	$F = 0.3983$	-	-	-	-

* Переводной множитель 505376,25.

** Если принять в бензольном кольце $r(\text{C}-\text{C})=1,397 \text{ \AA}$, $r(\text{C}-\text{H})=1,084 \text{ \AA}$ [19].

бензоилхлорида, вычисленный в приближении жесткой модели на основе вновь оптимизированной геометрии с использованием экспериментальных значений A_0, B_0, C_0 [18] (табл. 7). Новая оптимизация проведена в связи с тем, что длина связи $\text{C}-\text{C}$ в бензольном цикле принята нами равной $1,397 \text{ \AA}$ [19], вместо $1,399 \text{ \AA}$ [18], последняя соответствует структуре бензола в кристаллическом состоянии. Это небольшое изменение длин связей $\text{C}-\text{C}$ в цикле тем не менее довольно существенно влияет на оптимизированные параметры группы COCl , заметно изменяя и величину F (табл. 7). Новые геометрические параметры лучше соответствуют длинам связей $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}-\text{Cl}$ в близких по строению молекулах [20].

Связь между параметрами V_n потенциала $V(\varphi)$ и экспериментальными величинами ω_{e1} и $2x_{11}$, найденными из анализа УФ-спектра, может быть использована для уточнения форм ПФВВ, приведенных ранее [3]:

$$A = \sum_{n=1}^4 n^2 V_n = \frac{\omega_{e1}^2}{F}, \quad (6)$$

$$AB = \sum_{n=1}^4 n^4 V_n = \frac{\omega_{e1}^2}{F} \cdot \left(-\frac{8x_{11}}{F} \right), \quad (7)$$

где

$$F = \frac{h}{8\pi^2 c I_r}$$

Уточненные величины V_2 и V_4 для основного и возбужденного состояний хлористого бензоила приведены в табл. 8.

Таким образом, при повторном анализе колебательной структуры УФ-спектра хлористого бензоила заново определены $0-0$ -переход, частота крутильного колебания в возбужденном состоянии, а также уточнен вид ПФВВ для этого электронного состояния. Оказалось, что значительное по абсолютной величине ($\Delta\omega'_{e1} \approx -7 \text{ см}^{-1}$) изменение частоты крутильного колебания в возбужденном состоянии (табл. 3) вызывает относительно небольшое изменение в параметрах V_n . Значительно большее влияние на вид ПФВВ оказывает величина коэффициента ангармоничности $2x''_{11}$, которая, как видно из табл. 3, почти не изменилась. Параметры ПФВВ молекулы хлористого бензоила в основном состоянии изменились незначительно (табл. 8). Это связано с относительно малыми изменениями значений ω''_{e1} и $2x''_{11}$ крутильного колебания по сравнению с [3] (табл. 3).

В [18] приведено расчетное (STO-3G) значение барьера ΔH^\ddagger для бензоилхлорида (981 см^{-1}), которое прекрасно согласуется с величинами приведенными в табл. 8. Значение $\omega''_0 = 44,6 \text{ см}^{-1}$ [6] соответствует величине $\Delta H^\ddagger \approx 1250 \text{ см}^{-1}$.

Таблица 8
Параметры V_2 и V_4 потенциальной функции внутреннего вращения хлористого бензоила в основном ($^1A'$) и возбужденном ($^1A''$) электронных состояниях (см^{-1})

Симметрия	F	A	AB	V_2	V_4	Ссылка
$^1A'$	0.403	3360 ± 50	6670 ± 2000	980 ± 30	-35 ± 7	наст. раб.
	0.408	3280 ± 70	6440 ± 3100	960 ± 60	-35 ± 10	[3]
$^1A''$	0.403	6010 ± 150	29810 ± 5000	1380 ± 50	30 ± 20	наст. раб.
	0.408	7880 ± 200	50430 ± 4500	1580 ± 290	100 ± 30	[3]

Что касается других молекул исследованного нами ряда $\text{C}_6\text{H}_5\text{COR}$ (где $\text{R} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$), то можно отметить полное совпадение результатов двух независимых исследований УФ-спектров для бензоилфторида:

$$\begin{aligned} v''_{10} &= 59 \pm 0,4 \text{ см}^{-1}; v'_{10} = 91 \pm 1 \text{ см}^{-1}; v_{00} = 35687 \pm 1 \text{ см}^{-1} [2]; \\ v''_{10} &= 57 \pm 2 \text{ см}^{-1}; v'_{10} = 89,2 \text{ см}^{-1}; v_{00} = 35685,2 \text{ см}^{-1} [7]. \end{aligned}$$

Для молекулы бензальдегида наблюдается полное согласие между значениями крутильной частоты в основном электронном состоянии, полученными из анализа колебательной структуры УФ-спектра и спектра в дальней

ИК-области ($\nu''_{10}=110,7 \text{ см}^{-1}$ [1], $\nu''_{10}=110,8 \text{ см}^{-1}$ [6]).

Работа поддержана проектом UNI-023095 программы

«Университеты России» (фундаментальные исследования химии).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глебова Л.А., Пентин Ю.А., Тюлин В.И. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1980. 21. С. 22.
2. Глебова Л.А., Пентин Ю.А., Тюлин В.И. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1980. 21. С. 125.
3. Глебова Л.А., Пентин Ю.А., Тюлин В.И. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1983. 24. С. 234.
4. Глебова Л.А., Марголин Л.Н., Пентин Ю.А., Тюлин В.И. // ЖСХ. 1976. 17. С. 703.
5. Глебова Л.А., Абраменков А.В. Марголин Л.Н., Зенкин А.А., Пентин Ю.А., Тюлин В.И. //ЖСХ. 1979. 20. С. 1030.
6. Durig J.R., Bist H.D., Furig K. et al. // J. Mol. Struct. 1985. 129. P. 45.
7. Balfour W.J. // J. Mol. Spectros. 1980. 84. P. 60.
8. Ghoshal S.K., Maiti A.K. // Indian J. Phys. 1984. 58B. P. 262.
9. Матвеев В.К., Тюлин В.И. // ЖСХ. 1997. 38. С. 281.
10. Condit D.A., Graven S.M., Katon J.E. // Appl. Spectr. 1974. 28. P. 559.
11. Garrigon-Lagrange C., Claverie N., Lebas J.M., Josien M.L. // J. Chim. Phys. 1961. 58. P. 559.
12. Chatopadhyay S., Jha J. C. // Indian J. Phys. 1968. 42. P. 610.
13. Singh S.R., Lal B.B. // Indian J. Pure Appl. Phys. 1970. 8. P. 116.
14. Miura T., Kataora T., Shimada N. //Memoirs of the Faculty of Science, Kyishu University. Sec. C. 1982. 13. P. 275.
15. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М., 1949.
16. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М., 1969. С. 143.
17. Verma V.N // Indian J. Pure Appl. Phys. 1970. 8. P. 856.
18. Onda M., Asai M., et al. I. // J. Mol. Struct. 1987. 162. N 3 4. P. 183.
19. Stoicheff B.P. // Canad. J. Phys. 1954. 32. P. 339.
20. Тюлин В.И., Курамшина Г.М., Пентин Ю.А., Ле Хыу Хо //ЖСХ. 1997. 38. С.2.

Поступила в редакцию 25.06.96.

УДК 541.121:536.7

СРАВНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ РАСЧЕТА РАВНОВЕСИЯ $\text{Al}_2\text{Br}_6 \leftrightarrow 2\text{AlBr}_3$ ПО ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКИМ ДАННЫМ

А.Д. Русин

(кафедра физической химии)

По имеющимся литературным данным различными методами рассчитана энтальпия диссоциации димера бромид алюминия на мономер ($\Delta H(298,15) = 29000 + 150 \text{ кал/моль}$). В расчетах использован новый метод учета температурного градиента в тензиметрических измерениях.

Термодинамические величины, рекомендуемые для включения в современные справочники, должны отвечать определенным требованиям [1–3]. В частности, все они должны удовлетворять закону Гесса, а кроме того, должны быть согласованы с термодинамическими функциями, т.е. должны выполняться все известные термодинамические соотношения. Такие системы термодинамических свойств являются математически взаимосогласованными. Однако вопрос о том, насколько они удовлетворяют опыту, во многих случаях остается открытым. В конечном итоге рекомендуемые величины основываются на экспертных оценках, за исключением, может быть, точечных термохимических измерений. Реальная взаимосогласованность означает такую систему термодинамических свойств, которая наилучшим образом описывает имеющиеся экспериментальные данные. Мерой оптимальности термодинамических свойств может служить величина

$$F = \sum (f'_i - f_i)^2 \quad (1)$$

где f'_i и f_i – экспериментальное и рассчитанное значения свойства f изучаемой системы в i -й экспериментальной точке. Если на опыте измерена выборочная дисперсия свойства f , то из сравнения ее с (1) по критерию Фишера можно определить оптимальную совокупность термодинамических свойств для рассматриваемой системы. Отсюда следует, что задача носит вероятностный характер, и в общем случае могут иметь место несколько равновероятных оптимальных систем термодинамических свойств. Последнее означает необходимость постановки дополнительных независимых экспериментов.

В настоящей и последующей за ней работах этот подход реализован на примере анализа давления ненасыщенного и насыщенного пара AlBr_3 .

В ненасыщенном паре имеет место только одно равновесие



а в насыщенном паре над жидким AlBr_3 существуют два