

НАУЧНЫЙ ОБЗОР

УДК 539.193

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТЕЙ СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ БЕНЗОЙНОГО РЯДА

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 для соединений бензойного ряда C_6H_5-COR , где $R = H, F, Cl$. В электронном состоянии S_0 выявлены различия в значениях $(0-v)$ -переходов крутильного колебания для исследуемых соединений в методах анализа колебательной структуры $n-\pi^*$ -перехода УФ-спектров поглощения высокого разрешения и ИК-Фурье спектров. Установлены причины таких различий. В возбужденном (S_1) состоянии для бензальдегида проведено сравнение метода анализа колебательной структуры $n-\pi^*$ -перехода УФ-спектров поглощения высокого разрешения и метода анализа спектров возбуждения сенсibilизированной фосфоресценции этого соединения в охлажденной струе. 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, v – колебательное квантовое число, ω – волновое число, таблица Деландра (ТД), основное (S_0) и возбужденное (S_1) электронные состояния

DOI: 10.55959/MSU0579-9384-2-2024-65-1-3-19

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

Для цитирования: Королева Л.А., Королева А.В. Сравнительный анализ возможностей спектральных методов при изучении внутреннего вращения соединений бензойного ряда // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2024. Т. 65. № 1. С. 3–19.

SCIENTIFIC REVIEW

COMPARATIVE ANALYSIS OF THE CAPABILITIES OF SPECTRAL METHODS IN STUDYING INTERNAL ROTATION OF COMPOUNDS OF THE BENZOIC SERIES

Lidiya A. Koroleva¹, Alexandra V. Koroleva²¹Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry²Lomonosov 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 for compounds of the benzoic series C_6H_5-COR , where $R = H, F, Cl$. In (S_0) electronic state differences in the values of (0- v) transitions of torsional vibration for 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. The reasons for such differences are established. In the excited (S_1) state for benzaldehyde a comparison was made between the method of analyzing the vibrational structure of $n-\pi^*$ transition of high-resolution UV absorption spectra and the method of analyzing the excitation spectra of sensitized phosphorescence of this compound in a cooled jet. 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 investigated compounds is more reliable and accurate when studying (IR) in both electronic states.

Keywords: ν – frequency of torsional vibration, v – vibrational quantum number, ω – wavenumber, 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 spectral methods in studying internal rotation of compounds of the benzoic series // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry. 2024. T. 65. № 1. S. 3–19.

Внутреннее вращение относительно C–C-связи, находящейся в сопряжении с двумя двойными связями C=C и C=O, характерно не только для соединений ряда α,β -ненасыщенных карбонильных соединений с общей формулой $R_4R_3C=CR_2-COR_1$, где $R_1 = H, F, Cl$, $R_2 = H, CH_3F$, $R_3 = R_4 = H, CH_3$ [1–10], но и для близких к ним по строению соединений бензойного ряда C_6H_5-COR , где $R = H, F, Cl$, [11–17]. Из микроволновых спектров бензальдегида (C_6H_5-COH) [18] и бензоилфторида (C_6H_5-COF) [19] установлено, что небольшое значение дефекта инерции указывает на плоское строение этих молекул в равновесном состоянии, группа симметрии C_s . Микроволновой спектр бензоилхлорида (C_6H_5-COCl) не изучен. В работе [20] авторы пытались определить строение этой молекулы, измеряя степень депolarизации линий в спектре комбинационного рассеяния. Однако эти данные не позволили сделать вывод о

плоском строении этой молекулы, так как поляризационные свойства удалось измерить только для сильных линий. Предположение о плоском строении бензоилхлорида авторы работы [20] сделали по аналогии с плоским строением молекул бензальдегида и бензоилфторида.

Для исследования внутреннего вращения (ВВ) вокруг связи $=C-C=$ в соединениях бензойного ряда мы применили метод анализа колебательной структуры $n-\pi^*$ -перехода УФ-спектров поглощения высокого разрешения паров исследуемых соединений. Этот метод отличается от других высокой информативностью и возможностью изучать (ВВ) каждого исследуемого соединения не только в основном (S_0), но и в возбужденном (S_1) электронном состоянии. Это связано с тем, что большинство полос поглощения УФ-спектра для каждого изучаемого соединения относится к определенному переходу между уровнями

энергии крутильного колебания этого соединения из основного (S_0) электронного состояния в возбужденное (S_1). Наблюдаемый в УФ-спектре переход соответствует переходу (S_0) \rightarrow (S_1) и имеет симметрию ${}^1A' - {}^1A''$. Так как для всех указанных выше соединений бензойного ряда в газовой фазе было изучено внутреннее вращение относительно C–C-связи методом анализа колебательной структуры $n-\pi^*$ -перехода УФ-спектров высокого разрешения и методом анализа длинноволновых ИК-Фурье-спектров, можно сравнить результаты анализа этих методов спектроскопии в основном (S_0) электронном состоянии для каждой из трех исследованных молекул. Остановимся более подробно на сравнении этих методов для каждого соединения.

Поскольку исследуемые соединения имеют высокую температуру кипения ($T_{\text{кип.}} = 179$ °C для бензальдегида, $T_{\text{кип.}} = 160$ °C для бензоилфторида и $T_{\text{кип.}} = 197,2$ °C для бензоилхлоорида), мы не можем получить для них такое большое число полос поглощения, как для α,β -ненасыщенных карбонильных соединений [7]. Однако экспериментально полученных полос поглощения УФ-спектра исследуемых соединений достаточно для нахождения в каждом случае основных характеристик внутреннего вращения: $\nu_{\text{крут.}}$ – частоты крутильного колебания и значений (0- ν)-переходов этого колебания до высокого значения колебательного квантового числа ν в электронных состояниях как S_0 , так и S_1 . Такой информативный спектр для высококипящих исследуемых соединений удается получить, используя кварцевую кювету с «отростком» в виде пробирки и с «рубашкой», по которой с помощью термостата пропускается нагретое силиконовое масло. В отросток кюветы после ее откачки до высокого вакуума перегоняется исследуемое соединение. В ходе съемки спектра исследуемое соединение в пробирке кюветы помещается в керамический стакан с силиконовым маслом и тоже нагревается для повышения давления паров в кювете.

По полученным значениям частот (0- ν)-переходов крутильного колебания можно в одномерной модели построить 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»).

Так как в соединениях бензойного ряда при повороте на 180° мы имеем равнозначную

структуру, то вследствие симметрии для молекул этого ряда

$$V(\varphi) = V(\varphi \pm \pi) \text{ и } V_1 = V_3 = V_5 = 0.$$

На основании анализа колебательной структуры $n-\pi^*$ -перехода УФ-спектров поглощения высокого разрешения мы определяем для исследуемых молекул не только частоты крутильного колебания и значения (0- ν)-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 [26].

Колебательная структура $n-\pi^*$ -перехода УФ-спектра поглощения высокого разрешения паров бензальдегида, полученная в нашей первой работе для этой молекулы [11], состоит из отнесенных 44 полос поглощения. Проведенный нами анализ колебательной структуры УФ-спектра поглощения бензальдегида показал, что полученный нами спектр более информативный, чем УФ-спектры поглощения [13–15] и спектр излучения более ранних работ [16]. Спектры ранних работ состоят максимум из 14 полос поглощения. Однако значение 0-0-полосы $26912,8 \text{ см}^{-1}$, полученное в нашей работе, близко к значениям 26915 см^{-1} [13, 14, 16] и 26916 см^{-1} [15]. Значительно большую информацию из УФ-спектра удалось получить в работе [15]. Авторы указывают на существование в УФ-спектре поглощения бензальдегида полос двух типов – С и А+В. Полосы С-типа проявляются, если момент перехода в синглет-синглетном переходе параллелен оси С, перпендикулярной плоскости молекулы. Полосы типов А и В появляются, если момент перехода лежит в плоскости молекулы. Эти правила отбора дают либо «перпендикулярные» полосы С-типа с одним максимумом на контуре [15], либо двойные – «гибридные» полосы типа А+В. Начало полос обоих типов неизвестно. Поскольку при определении частот крутильного колебания исследуемого соединения, значений (0- ν)-переходов этого колебания и фундаментальных колебательных частот используются разностные величины, мы в своей работе измеряли полосы С-типа по максимуму поглощения, полосы типа А+В по провалу между двумя максимумами. При единообразном измерении полос одного контура мы получили в наших работах точные значения искомым величин. Частота крутильного колебания в возбужденном (S_1) электронном со-

стоянии нашей работы [11] равна $138,1 \text{ см}^{-1}$, что совпадает со значением 138 см^{-1} этой частоты, полученным в работе [15]. Частота крутильного колебания для бензальдегида в газе в основном (S_0) электронном состоянии из УФ-спектров поглощения и спектров излучения в ранних работах получена не была. Однако значение этой частоты, полученное в работе [22], использовалось авторами [15] для подтверждения значения частоты крутильного колебания 138 см^{-1} в электронном состоянии S_1 . Это связано с тем, что найденная в работе [15] секвенция $+28 \text{ см}^{-1}$ равна разности частот крутильного колебания электронных состояний S_1 и S_0 . В методе анализа колебательной структуры $n-\pi^*$ -перехода УФ-спектра поглощения высокого разрешения паров бензальдегида частота крутильного колебания для этой молекулы в S_0 -состоянии была впервые получена нами в работе [11]. Она равна $111,0 \text{ см}^{-1}$ и совпадает с частотой ИК-спектра, полученного в работах [22, 23], и ИК-Фурье-спектра в дальней области [17]. В результате анализа колебательной структуры УФ-спектра паров бензальдегида удалось получить значения $(0-v'')$ - и $(0-v')$ -переходов крутильного состояния до $v'' = v' = 4$ в электронных состояниях S_1 и S_0 (два штриха соответствует состоянию S_0 , один – состоянию S_1) [11]. В работе [12] для анализа колебательной структуры $n-\pi^*$ -перехода УФ-

спектра поглощения паров бензальдегида применен разработанный нами комплекс программ. По программе NONIUS найдены прогрессии и секвенции по частотам крутильного колебания бензальдегида, которые были строками, столбцами, а также диагональными элементами таблиц Деландра (ТД). В работе [12] построены две таблицы Деландра: от 0-0-полосы и от $v' = 728 \text{ см}^{-1}$. По программе v_{00} по построенным ТД рассчитаны значения $(0-v)$ -переходов крутильного колебания исследуемого соединения в S_0 - и S_1 -электронных состояниях до $v'' = v' = 7$, гармонические частоты ω_e и коэффициенты ангармоничности x_{11} . В работе [17] также были получены переходы крутильного колебания бензальдегида из ИК-Фурье-спектров в дальней области в S_0 -состоянии, которые можно сравнить со значениями аналогичных переходов применяемого нами метода, т.е. провести сравнение возможностей этих двух методов при изучении внутреннего вращения бензальдегида. Как видно из табл. 1, значения частот $(0-v)$ -переходов крутильного колебания бензальдегида, полученные из анализа колебательной структуры $n-\pi^*$ -перехода УФ-спектра поглощения высокого разрешения, начиная с $(0-2)$ -перехода отличаются от аналогичного перехода ИК-Фурье-спектра не очень сильно, а для переходов с $v = 3$ и выше различия в их значениях уже значительны, что связано с

Т а б л и ц а 1

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

УФ-спектр [12]				ИК-Фурье-спектр [17]			
0-v-переход	0-0	$v' = 728$	средние значения	v-(v+1)-переход	частота	0-v-переход	частота
0-1	111,0	110,8	$110,9 \pm 0,1$	0-1	110,85	0-1	110,85
0-2	220,8	220,4	$220,6 \pm 0,2$	1-2	109,51	0-2	220,36
0-3	329,3	329,0	$329,2 \pm 0,2$	2-3	106,51	0-3	326,87
0-4	436,6	436,5	$436,5 \pm 0,1$	3-4	104,17	0-4	431,04
0-5	542,6	542,8	$542,7 \pm 0,1$	–	–	–	–
0-6	647,5	–	$647,5 \pm 0,3$	–	–	–	–
0-7	751,1	–	$751,1 \pm 0,3$	–	–	–	–
ω_e	112,2	111,3	$111,7 \pm 0,5$	–	–	–	–
$-x_{11}$	0,6	0,55	$0,6 \pm 0,55$	–	–	–	–

П р и м е ч а н и е. В табл. 1 указаны наибольшие отклонения от среднего значения.

объективными трудностями метода ИК-Фурье-спектроскопии в дальней области: спектры в этой области малоинтенсивны (рис. 1). Кроме того, пропускание в этой области возможно только с применением полиэтиленовых окон, которые не держат вакуум, из-за чего в спектре наблюдаются полосы поглощения воды (рис. 2). Эти недостатки метода приводят к еще большему уменьшению интенсивности полос поглощения и ошибочному определению значений ν -($\nu+1$)-переходов исследуемого соединения в ИК-Фурье-спектрах и, следовательно, к ошибочному построению всей системы уровней крутильного колебания до высокого значения колебательного квантового числа ν . В табл. 2 нами предложено вероятное отнесение полос поглощения ИК-Фурье-спектров работы [17]. Такое отнесение обусловлено тем, что, как видно из табл. 2, значение $\sigma(\Delta\nu)$, равное $-2x_{11}$, сохраняется при его вычислении по уровням крутильного колебания в УФ-спектре, как это и должно быть при правильном отнесении полос поглощения. Однако значение $\sigma(\Delta\nu)$ сильно изменяется при его вычислении из полос поглощения ИК-Фурье-спектра при предложенном авторами отнесении этих полос в работе [17] (табл. 2). Эти «скачки» в значениях $\sigma(\Delta\nu)$ указывают на ошибочность отнесения полос поглощения в работе [17] и обосновывают наше отнесение, как наложение полос поглощения 1-2-перехода с полосой 2-3-перехода, полос 3-4-перехода с полосой 4-5-перехода, полос поглощения 5-6-перехода с полосой 6-7-перехода вследствие их малой интенсивности и трудности выделения полос.

Значения (0- ν)-переходов крутильного колебания бензальдегида работы [12], полученные на основании анализа колебательной структуры n - π^* -перехода УФ-спектра, использовались для расчета по программе TORSIO [25] параметров V_n ПФВВ (табл. 3). Вращательная постоянная F рассчитана на основании моментов инерции работы [26]. Разложение F в ряд Фурье, необходимое также при расчете параметров V_n ПФВВ по программе TORSIO, было проведено в работе [12]. Как видно из табл. 3, значения параметров V_2 , полученных из микроволнового спектра [18] и работы [22], занижены по сравнению со значением V_2 , определенным по уровням энергии крутильного колебания применяемого нами метода [11, 12]. Это связано с тем, что в работах [18] и [22] используется только частота крутильного колебания, причем эта частота в работе [18] равна $113,8 \pm 5 \text{ см}^{-1}$, что не совпадает со значением этой частоты, полученным в работах [11, 12, 17, 22]. Однако близость значений частот крутильного колебания для бензальдегида в S_0 -состоянии в наших работах [11, 12] и работе [17] не привела к совпадению значений параметров V_2 и V_4 в сравниваемых нами методах, так как важны значения и более высоких (0- ν)-переходов, которые различаются (табл. 1). Ошибочное определение всей системы уровней крутильного колебания в ИК-Фурье-спектрах работы [17] привело к тому, что авторы получили положительное значение параметра V_4 , а это противоречит результатам экспериментальных работ [3, 5, 11, 12] и квантово-механическому расчету (табл. 3). В методе

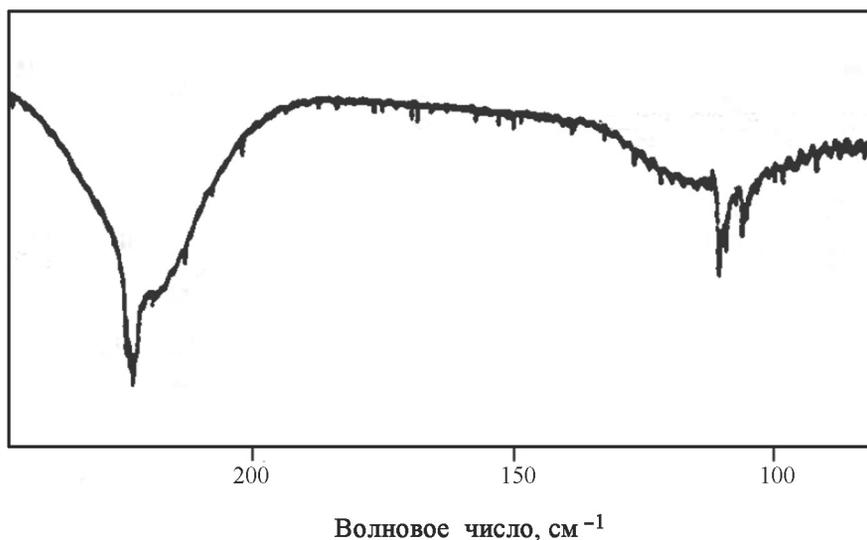


Рис. 1. ИК-Фурье-спектр бензальдегида в дальней области от 250 до 80 см^{-1}

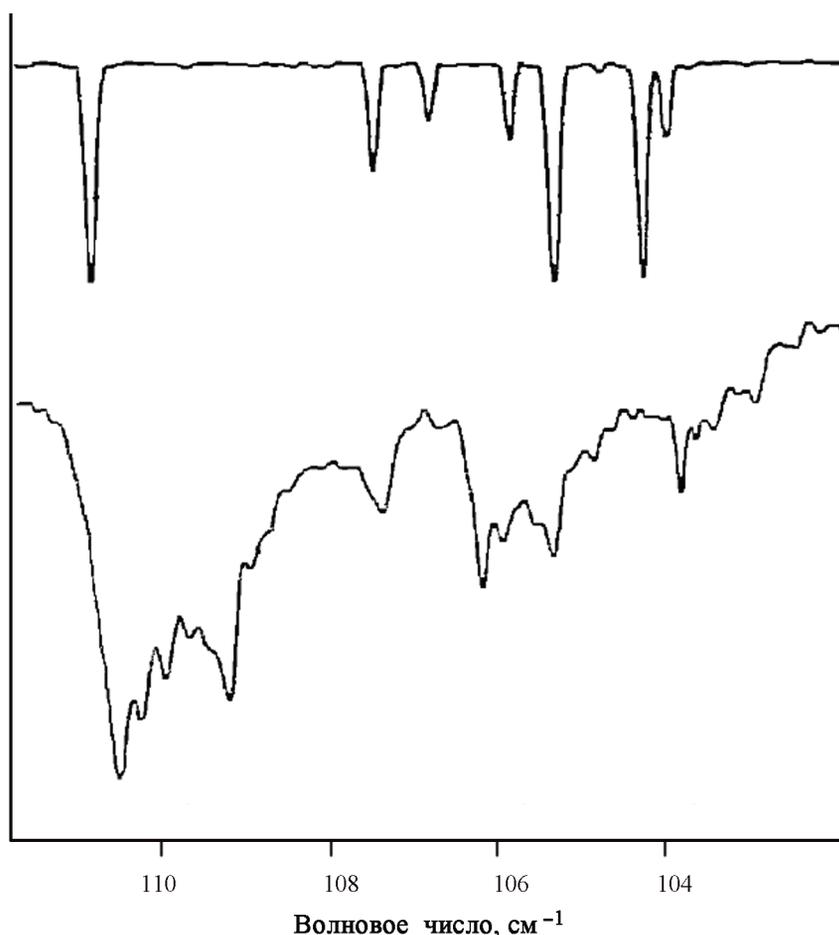


Рис. 2. Частоты переходов крутильного колебания (торсионных переходов) бензальдегида.
Верхний спектр: следы воды

STO-3G квантово-механического расчета значения параметров V_2 и V_4 ПФВВ ближе всего к полученным в наших работах [11, 12] (табл. 3). В 2004 г. вышла статья [28], где авторы сообщают, что барьер (ВВ) бензальдегида, определенный из экспериментальных методов, почти в два раза меньше барьера (ВВ), рассчитанного квантово-механическим методом. По мнению авторов, барьер (ВВ) бензальдегида должен составлять 7,7 ккал/моль, в то время как этот показатель, полученный из микроволновых спектров [18] равен 4,90 ккал/моль, полученный из ИК-спектров составляет 4,67 ккал/моль, а полученный из УФ-спектров – 5,8 ккал/моль. В работах [18] и [22] для определения барьера (ВВ) при вычислении приведенного момента инерции и частоты крутильного колебания используется модель Питцера 1946 г. Авторы работы [28] предполагают, что модель Питцера может не учитывать сопряжение между заместителем и π -системой бензола. В нашем методе при расчете барьера

(ВВ) по программе TORSIO мы учитываем разложение вращательной постоянной F ряда Фурье. В работе [21] мы провели анализ колебательной структуры $n-\pi^*$ -перехода УФ-спектра поглощения высокого разрешения исследуемой молекулы с большим числом полос поглощения (60 полос) по сравнению с нашими предыдущими работами [11, 12]. Нами построены четыре таблицы Деландра от 0-0-полосы, $\nu' = 728 \text{ см}^{-1}$, $\nu' = 1091 \text{ см}^{-1}$, $\nu' = 1315 \text{ см}^{-1}$ (табл. 4). В табл. 4 видно, что во всех таблицах Деландра работы [21] совпадают значения одинаковых (0- ν)-переходов крутильного колебания для молекулы бензальдегида в основном (S_0) электронном состоянии, а также гармонические частоты ω_e и коэффициенты ангармоничности $-x_{11}$. Кроме того, средние значения одинаковых переходов, полученные во всех трех работах [21, 12, 11], близки. В работе [11] приведены большие ошибки, так как значения (0- ν)-переходов бензальдегида искали без применения комплекса программ. Но оказалось,

Т а б л и ц а 2

Экспериментальные значения переходов крутильного колебания бензальдегида и их отнесение (см⁻¹)

v-(v+1)- переходы	УФ-спектр [12]		ИК-Фурье-спектр [17]		
	$\Delta\nu$	$\sigma(\Delta\nu)$	$\Delta\nu$	$\sigma(\Delta\nu)$	вероятное отнесение
0-1	110,9	–	110,85	–	–
–	–	1,2	–	1,3	–
1-2	109,7	–	–	–	–
–	–	1,1	109,5	–	(109,7+108,6)/2 = 109,2
2-3	108,6	–	–	–	–
–	–	1,3	–	3,0	–
3-4	107,3	–	–	–	–
–	–	1,1	106,5	–	(107,3+106,2)/2 = 106,7
4-5	106,2	–	–	–	–
–	–	1,4	–	2,3	–
5-6	104,8	–	–	–	–
–	–	1,2	104,2	–	(104,8+103,6)/2 = 104,2
6-7	103,6	–	–	–	–

Т а б л и ц а 3

Параметры V_n потенциальной функции внутреннего вращения $V(\varphi)$ бензальдегида в основном (S_0) электронном состоянии (в см⁻¹)

Симметрия	F	V_2	V_4	Метод	Ссылка
¹ A'	1,90±0,1	1900±120	-66±20	эксперимент	[11]
	1,8627	2025±10	-87±4	эксперимент	[12]
	1,890	1611±22	22±7	эксперимент	[17]
	1,891	1630	–	эксперимент	[22]
	–	1714±150	–	эксперимент	[18]
	–	2028± 2,5	-25 ±2,5	КМР STO-3G	[26]
	–	3318± 17	-140 ±1,7	КМР 6-31G	[26]
	–	3134	-58	КМР 6-31G*	[26]
	–	1670	–	КМР	[27]

что в работе [11] для изучаемой молекулы значения переходов крутильного колебания найдены нами точно. Найти точное значение переходов крутильного колебания аналитическим методом (без применения комплекса программ) возможно, когда число анализируемых полос колеба-

тельной структуры исследуемого соединения невелико (44 полосы для бензальдегида). Однако становится затруднительным по времени получить точные значения этих переходов при 153 полосах поглощения в УФ-спектре для метакрилоилфторида [7]. Совпадение значений

Частоты переходов крутильного колебания и значения ω_e, x_{11} для бензальдегида в основном (S_0) электронном состоянии, полученные из нескольких таблиц Деландра УФ-спектра (см^{-1})

0-v-переход	[21]				[12]	[11]	Расчет*	
	ν_{00}	$\nu' = 728$	$\nu' = 1091$	$\nu' = 1315$	средние значения частот	средние значения частот		
0-1	111,0	111,2	111,0	111,6	111,2±0,4	110,9±0,1	110,7±0,5	110
0-2	220,8	221,0	220,7	221,1	220,9±0,3	220,6±0,2	220,6±1,0	220
0-3	329,3	329,3	329,1	329,4	329,3±0,2	329,2±0,2	329,3±1,5	328
0-4	436,6	436,2	–	436,3	436,4±0,2	436,5±0,1	435,9±2,0	436
0-5	542,6	–	–	541,6	542,1±0,5	542,7±0,1	–	–
0-6	647,5	–	–	645,4	646,5±1,0	647,5±0,3	–	–
0-7	751,1	–	–	748,5	749,8±1,3	751,1±0,3	–	–
ω_e	112,2	111,9	111,6	112,1	112,0±0,4	111,7±0,5	111,1±1,0	–
$-x_{11}$	0,6	0,7	0,6	0,7	0,7±0,1	0,6±0,05	0,5±0,1	–

* Расчет CASSCF(12e-11MO)/def2-TZVPP в 2D-модели.

переходов крутильного колебания для бензальдегида в работе [21] со значениями одинаковых переходов более ранней нашей работы [12] указывает на совпадение значений барьера (ВВ) в этих двух работах. Это значение равно 2025 см^{-1} ($5,8 \text{ ккал/моль}$) [12, 21] (табл. 3). Авторы работы [29] различия в значениях экспериментальных и расчетных барьеров для бензальдегида в основном (S_0) электронном состоянии объясняют кинематическим взаимодействием между крутильным колебанием и внеплоскостной деформацией СНО. Исходя из величины барьера (ВВ) работы [28] в $7,7 \text{ ккал/моль}$ (2690 см^{-1}), авторы работы [29] рассчитали значения (0-v)-переходов крутильного колебания для бензальдегида в 1D- и 2D-модели. Как видно из табл. 4, экспериментальные уровни крутильного колебания всех трех наших экспериментальных работ [21, 12, 11] близки к расчетным значениям работы [29] в 2D-модели. На основании вышесказанного можно сделать следующий вывод. Многократность повторения значений одинаковых переходов крутильного колебания как в одной, так и в нескольких таблицах Деландра для бензальдегида, а также близость значений экспериментальных и рассчитанных современными квантово-механическими методами CASSCF(12e-11MO)/def2-TZVPP одинаковых переходов этого колебания

в 2D-модели для этой молекулы обеспечивает более надежное и точное определение значений уровней крутильного колебания в методе анализа колебательной структуры $n-\pi^*$ -перехода УФ-спектра поглощения высокого разрешения паров бензальдегида по сравнению с методом ИК-Фурье-спектроскопии.

Анализ колебательной структуры $n-\pi^*$ -перехода УФ-спектра поглощения высокого разрешения паров бензоилфторида ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-COF}$) до наших исследований не проводился. Первая наша работа по изучению (ВВ) бензоилфторида вышла в 1980 г. [30]. В этом же году вышла статья других авторов [31], которые применяли тот же метод анализа колебательной структуры $n-\pi^*$ -перехода УФ-спектра поглощения для изучения (ВВ) бензоилфторида. Оказалось, что эти спектры схожи не только по числу полос (80 полос поглощения [30], 75 полос поглощения [31]), но и по значениям волновых чисел полос поглощения паров бензоилфторида. Очень важным моментом является близость значений 0-0-полос в этих работах ($\nu_{0-0} = 35687,3 \text{ см}^{-1}$ [30], $\nu_{0-0} = 35685,0 \text{ см}^{-1}$ [31]), значений частот крутильного колебания в основном (S_0) и возбужденном (S_1) электронных состояниях ($\nu''_{\text{крут.}} = 59,6 \pm 0,4 \text{ см}^{-1}$ [30], $\nu''_{\text{крут.}} = 57 \text{ см}^{-1}$ [31], $\nu'_{\text{крут.}} = 91,2 \pm 1,0 \text{ см}^{-1}$ [30], $\nu'_{\text{крут.}} = 89 \text{ см}^{-1}$ [31]), значений одинаковых

переходов (0- ν)-крутильного колебания. Так, для S_0 -состояния значение (0-2)-перехода равно $117,6 \pm 1,0 \text{ см}^{-1}$ [30] и 115 см^{-1} [31]. Небольшое различие значений одинаковых характеристик (ВВ) бензоилфторида в этих работах обусловлено, вероятно, использованием разных способов измерения полос поглощения. Для бензоилфторида, как и для бензальдегида, в колебательной структуре УФ-спектра наблюдаются полосы двух типов: С-перпендикулярные и типа А+В – гибридные. В работе [30] для получения точных значений (0- ν)-переходов крутильного колебания полосы каждого типа измеряли по характерным особенностям на контуре. Отнесение полос колебательной структуры n - π^* -перехода УФ-спектра поглощения высокого разрешения паров бензоилфторида в работе [30] проводилось аналитическим путем без разработанного позже комплекса программ. В работе [32] проведено отнесение полос поглощения УФ-спектра, полученного нами с помощью построенных таблиц Деландра, и предложено отнесение полос поглощения УФ-спектра работы [31]. По программе NONIUS найдены повторяющиеся интервалы частот крутильного колебания, которые являются строками и столбцами (ТД) и секвенциями – диагональными элементами таблиц Деландра. Таблицы Деландра построены от 0-0-полосы, от $\nu' = 947 \text{ см}^{-1}$, $\nu' = 1325 \text{ см}^{-1}$, $\nu' = 1954 \text{ см}^{-1}$. По программе ν_{00} в каждой ТД рассчитаны значения (0- ν)-переходов крутильного колебания исследуемого соединения в S_0 - и S_1 -электронных состояниях до $\nu'' = \nu' = 7$, гармонические частоты ω_e и коэффициенты ангармоничности x_{11} . Рассчитанные значения для основного (S_0) электронного состояния представлены в табл. 5. В нашей работе [32] и работе [31] волновые числа полос поглощения близки. Мы попытались построить ТД от 0-0-полосы по данным работы [31]. Значения (0- ν)-переходов и гармонические частоты, найденные по ТД работы [31], в пределах ошибок совпадают с нашими значениями [32, табл. 6, 7]. Однако коэффициент ангармоничности крутильного колебания в ТД по данным работы [31] в S_0 -состоянии получился положительным, что, вероятно, связано с недостаточной точностью измерений в этой работе. В возбужденном (S_1) состоянии в работах [31] и [32] совпадают частоты крутильного колебания, а кроме этого близки частоты $\nu' = 950 \text{ см}^{-1}$ [31] и $\nu' = 947 \text{ см}^{-1}$ [32]. Отнесения секвенций в работах [31, 32] также близки. В пределах ошибок $\pm 2,0 \text{ см}^{-1}$ к нашим значениям уровней крутильного колебания

(табл. 5) близки значения нижних уровней работы [31] с малыми значениями ν , а более высокие уровни получены в нашей работе более точно. Поскольку в работе [32] усреднение значений (0- ν)-переходов крутильного колебания в обоих электронных состояниях проводилось только между полосами одного контура, а коэффициенты ангармоничности находились тоже между полосами одного контура, измеренными единообразно, то системы уровней крутильного колебания бензоилфторида в S_0 - и S_1 - состояниях, полученные в работе [32, табл. 6, 7] являются на данное время более точными. В электронном состоянии S_0 уровни крутильного колебания [32] хорошо согласуются со значениями [19], но отличаются от значений частоты крутильного колебания и обертона ИК-Фурье-спектра [8] (табл. 5). Значение частоты крутильного колебания бензоилфторида в S_0 -электронном состоянии, полученное из анализа колебательной структуры n - π^* -перехода УФ-спектра поглощения, многократно повторяется в таблицах Деландра наших работ [32, 30] и в работе Белфора [31]. Значение частоты крутильного колебания бензоилфторида в S_0 -электронном состоянии, полученное в [19], подтверждено с большей точностью в более поздней работе [33]. В этой работе авторы исходили из зависимости изменения дефекта инерции от колебательного квантового числа ν . Получено значение: $\nu''_{\text{крут.}} = 60,03 (10) \text{ см}^{-1}$ [33]. Это значение частоты крутильного колебания бензоилфторида близко ко всем значениям этой частоты всех работ (табл. 5), кроме работы Дюрига [8]. В [33] подробно рассмотрено отнесение и значения переходов крутильного колебания бензоилфторида, сделанное Дюригом в работе [8]. Авторы работы [33] возражают против отнесения более интенсивной полосы $63,36 \text{ см}^{-1}$ к (0-1)-переходу бензоилфторида в ИК-Фурье-спектре, поскольку (1-2)-переход должен быть интенсивнее, чем основной. При комнатной температуре максимальная интенсивность должна наблюдаться для (3-4)-перехода [33]. Вторая причина возражения против такого отнесения заключается в том, что авторы [33] и [19] наблюдали гармонический характер крутильного колебания, что подтверждается и нашими результатами (табл. 5). Во всех ТД наших работ коэффициент ангармоничности близок к 0. Авторы [33] предполагают, что более сильная полоса является суперпозицией переходов (0-1), (1-2), (2-3), (3-4) и т.д. Расчеты авторами [33] силового поля показывают,

Т а б л и ц а 5

Частоты переходов крутильного колебания и значения $\omega_e x_{11}$ для бензолфторида в основном (S_0) электронном состоянии, полученные из нескольких таблиц Деландра УФ-спектра [32] и из работ [30, 31, 19, 17] (см^{-1})

0- ν -переход	ν_{00}	УФ-спектр [32]					УФ-спектр		Микроволновой спектр	ИК-Фурье-спектр
		$\nu' = 947$	$\nu' = 1325$	$\nu' = 1954$	средние значения частот	средние значения [30]	[31]			
0-1	59,2	59,1	59,3	59,2	$59,2 \pm 0,1$	$59,6 \pm 0,4$	57	$59,5 \pm 3$	[19]	[17]
0-2	118,2	117,9	118,3	118,1	$118,1 \pm 0,1$	$117,6 \pm 1,0$	115	117 ± 7		$123,27^*$
0-3	177,0	176,5	177,0	176,7	$176,8 \pm 0,2$	$176,2 \pm 1,2$	171	177 ± 10		–
0-4	235,4	234,9	235,5	234,9	$235,2 \pm 0,3$	$234,5 \pm 0,4$	–	236 ± 15		–
0-5	293,6	293,0	293,7	292,8	$293,3 \pm 0,4$	–	–	295 ± 15		–
0-6	351,6	–	351,7	350,3	$351,2 \pm 0,6$	–	–	354 ± 17		–
0-7	–	–	–	408,4	$408,4 \pm 0,5$	–	–	411 ± 20		–
ω_e	59,5	59,3	59,5	59,6	$59,5 \pm 0,1$	$59,4 \pm 0,7$	–	–		–
$-x_{11}$	0,13	0,12	0,13	0,17	$0,14 \pm 0,02$	$0,15 \pm 0,1$	–	–		–

* Получено из $\nu-(\nu+1)$ -переходов ИК-Фурье-спектров.

что вторая горячая полоса в ИК-Фурье-спектре может относиться к внеплоскостному изгибу группы СОФ. Они провели также проверку методологической ошибки своего метода с использованием частоты $63,36 \text{ см}^{-1}$ и показали, что большая методологическая ошибка еще раз доказывает неправильность этого значения для частоты крутильного колебания бензоилфторида в ИК-Фурье-спектре [33]. Как мы уже указывали, для бензоилфторида, как и для бензальдегида, из-за частичного гидролиза ИК-Фурье-спектр малоинтенсивен и выделить отдельную частоту крутильного колебания невозможно вследствие не только гидролиза, но и наложения полос воды (рис. 3). В КР-спектре бензоилфторида авторы работы [34] обнаружили деполаризованные линии с частотой 115 и 117 см^{-1} , которые они отнесли к обертому крутильного колебания и подтвердили наше отнесение во всех таблицах Деландра наших работ [32, 30] и работ [31, 19]. Полученные значения всех (0- ν)-переходов крутильного колебания бензоилфторида с учетом разложения вращательной постоянной F в ряд Фурье позволили рассчитать по программе TORSIO [25] параметры V_n ПФВВ этой молекулы (табл. 6). В этой же таблице представлены параметры V_n ПФВВ бензоилфторида других экспериментальных и расчетных работ. В [29] авторы для молекулы бензоилфторида рассчитали методом MP2/6-311G* параметры $V_2 = 2530 \text{ см}^{-1}$, $V_4 = -165 \text{ см}^{-1}$, $V_6 = -10 \text{ см}^{-1}$. Авторы работы [29, табл. 3] привели рассчитанные уровни крутильного колебания в 1D- и 2D-модели. Эти уровни одинаковые в обеих моделях, близки к уровням ИК-Фурье-спектра и не совпадают с уровнями энергии крутильного колебания для молекулы

бензоилфторида в других экспериментальных методах [30–32, 19, 33, 34]. Авторы [29] ссылаются на близость значений параметров V_2 и V_4 , рассчитанных ими и в работе [33] в предположении, что первая полоса со значением $63,36 \text{ см}^{-1}$ является суперпозицией переходов (0-1), (1-2), (2-3), (3-4) и т.д., как на доказательство рассчитанного ими значения для первого и второго уровней энергии крутильного колебания бензоилфторида. Ларсен в [33, табл. 10] доказал ошибочность отнесения значения $63,36 \text{ см}^{-1}$ к частоте крутильного колебания бензоилфторида в ИК-Фурье-спектре и сделал предположение, противоречащее своему выводу. Он предположил, что это ошибочное значение можно взять для (0-1)-перехода (частоты крутильного колебания) и других переходов бензоилфторида для подгонки параметров V_2 и V_4 методом наименьших квадратов. Этим расчетом Ларсен показывает ошибочность и отличие значения параметра V_2 в таком предположении от полученного им с соавторами значения параметра $V_2 = 1569(26) \text{ см}^{-1}$ в микроволновом исследовании молекулы бензоилфторида. Это отличие понятно, поскольку предположение авторов [33, табл. 10] не может соответствовать действительности. Даже при вращении, близком к гармоническому, с малым значением коэффициента ангармоничности $(0,15 \pm 0,1)$ (табл. 5) при высоких значениях $\nu = 5,6$ происходит уменьшение значений переходов на 3 см^{-1} [24]. В результате при наложении полос приведенных выше переходов с разными волновыми числами получаем значение частоты суммарной полосы. Это еще раз подтверждает то, что значение $63,36 \text{ см}^{-1}$ не является значением частоты крутильного колебания для бензоилфторида в

Т а б л и ц а 6

Параметры V_n потенциальной функции внутреннего вращения $V(\varphi)$ бензоилфторида в основном (S_0) электронном состоянии (в см^{-1})

Симметрия	F	V_2	V_4	Метод	Ссылка
${}^1A'$	0,58	1800 ± 100	-61 ± 20	эксперимент	[30]
	0,58006	1840 ± 10	-80 ± 3	эксперимент	[32]
	0,579	1450	–	эксперимент	[31]
	0,579	1560 ± 160	–	эксперимент	[19]
	0,58527	1569	–	эксперимент	[33]
	0,58	1717	–	эксперимент	[34]
	0,58	1739	–	эксперимент	[17]
	–	1812	–	KMP STO-3G	[26]

ИК-Фурье-спектре. При таком предположении ([33, табл. 10]) неправильно восстановлена вся система уровней энергии крутильного колебания в ИК-Фурье-спектре и рассчитаны значения параметров V_2 и V_4 работы [33]. Таким образом, этот расчет является не лучшим вариантом для сравнения. Тем более, что в статье, на которую ссылаются авторы [29], авторы работы [33] приводят значение частоты крутильного колебания $\nu''_{\text{крут.}} = 60,03(10) \text{ см}^{-1}$ и $V_2 = 1569(26) \text{ см}^{-1}$, считая их правильными. Кроме того, в работе [33] (как показано нами выше) авторы уделяют большое внимание доказательству того, что $63,36 \text{ см}^{-1}$ не является значением частоты крутильного колебания для молекулы бензоилфторида в ИК-Фурье-спектре. Авторы работы [33] тремя способами доказали ошибочность отнесения значения $63,36 \text{ см}^{-1}$ к частоте крутильного колебания этой молекулы в ИК-Фурье-спектре. Этот вывод авторов [33] подтверждает результаты наших работ [30, 32], так как частота крутильного колебания бензоилфторида в микроволновых спектрах совпадает с частотой крутильного колебания этой молекулы в многочисленных ТД УФ-спектра. Следует отметить, что даже при ошибочном значении частоты крутильного колебания ($63,36 \text{ см}^{-1}$), Дюриг в работе [17] рассчитывает значение параметра $V_2 = 1739 \text{ см}^{-1}$, которое ближе к значениям этого параметра во всех экспериментальных работах (табл. 6) [30–32, 19, 33, 34], чем в предположении Ларсена [33, табл. 10]. Необходимо также обратить внимание на то, что расчеты авторами [33] силового поля показывают, что вторая горячая полоса в ИК-Фурье-спектре может относиться к внеплоскостному изгибу группы COF. Поэтому, возможно, уровни крутильного колебания для исследуемого соединения авторам работы [29] следует рассчитывать в 2D-модели не только с учетом кинематического взаимодействия, так как рассчитанные уровни крутильного колебания не подтверждаются значениями одинаковых уровней этого колебания в разных экспериментальных методах не только для частоты крутильного колебания, но и для обертона. В то время как значение обертона в методе анализа колебательной структуры $n-\pi^*$ -перехода УФ-спектра поглощения бензоилфторида (табл. 5) [32, 30], [31, табл. 1] подтверждены деполаризованными полосами КР-спектра [34].

Проведенный анализ позволяет сделать следующий вывод. Многократность повторения значений одинаковых переходов крутильного колебания бензоилфторида внутри одной и многих

ТД до высокого значения колебательного квантового числа ($\nu = 7$) в наших работах [32, 30] и близость этих значений к значениям аналогичных переходов, полученным в других работах [31, 33, 34] (табл. 5), показывает надежность и точность нашего метода анализа колебательной структуры $n-\pi^*$ -перехода УФ-спектра поглощения высокого разрешения паров бензоилфторида при изучении (ВВ) этой молекулы по сравнению с методом ИК-Фурье-спектроскопии.

Наша первая работа по анализу колебательной структуры $n-\pi^*$ -перехода УФ-спектра поглощения высокого разрешения паров бензоилхлорида (C_6H_5-COCl) была опубликована в 1980 г. [37]. Ранее колебательная структура $n-\pi^*$ -перехода УФ-спектра поглощения этого соединения была исследована в работах [38–40]. Однако спектры, приведенные в этих работах, оказались малоинформативными (14 полос поглощения [37, 38] и 29 [40]). Бензоилхлорид имеет самую высокую $T_{\text{кип.}} = 197,2 \text{ }^\circ\text{C}$ и низкое давление паров при комнатной температуре. Спектр был получен только для образца «для хроматографии». Описание кюветы для всех высококипящих соединений этого ряда приведено выше. Характерная особенность этого спектра состоит в наличии групп полос (8–15), отстоящих друг от друга на спектральный интервал $\sim 460 \text{ см}^{-1}$, который наблюдался также в работе [40] и отнесен авторами к фундаментальной колебательной частоте в возбужденном (S_1) электронном состоянии. В УФ-спектре бензоилхлорида, так же как бензальдегида [11, 12] и бензоилфторида [30, 32], наблюдаются перпендикулярные полосы С-типа и параллельные или гибридные полосы типа А+В. Полосы обоих типов для бензоилхлорида измерялись единообразно по провалу интенсивности на контуре полосы. Значение 0-0-полосы бензоилхлорида равно 31947 см^{-1} . От 0-0-полосы наблюдалась прогрессия: $\nu'_4 \cdot \nu'_4$, где $\nu'_4 = 460 \text{ см}^{-1}$, а $\nu'_4 = 1, 2, 3, 4, 5$. В спектре найдена также прогрессия $\nu'_4 \cdot \nu'_4 - \nu''_2 \cdot \nu''_2$, где $\nu''_2 = 218 \text{ см}^{-1}$, $\nu''_2 = 1$ [37]. В этой работе нами построено несколько таблиц Деландра. Наиболее информативными оказались ТД с началами 32186, 32868, 33327 и 34026 см^{-1} . Из этих таблиц определены частоты и (0- ν)-переходы крутильного колебания до $\nu'' = 4$ и до $\nu' = 2$ соответственно в основном (S_0) и возбужденном (S_1) электронных состояниях [37, табл. 3]. Значение частоты крутильного колебания $\nu''_{\text{крут.}} = 36,4 \pm 0,5 \text{ см}^{-1}$, как и значения одинаковых (0- ν)-переходов этого колебания, многократно повторяется как в

Т а б л и ц а 7

Средние значения частот переходов крутильного колебания и значения ω_e , $-2x_{11}$ для бензоилхлорида в основном (S_0) электронном состоянии, полученные из нескольких таблиц Деландра УФ-спектра и ИК-Фурье-спектра (см^{-1})

0-v-переходы	УФ-спектр		ИК-Фурье-спектр
	[37]	[43]	[17]
	Средние значения частот	Средние значения частот	частоты
0-1	36,4±0,5	36,6±0,2	44,6
0-2	72,5± 0,6	72,8±0,6	–
0-3	109,0±2,0	109,8±0,6	–
0-4	143,9±0,9	145,3±0,6	–
ω_e	36,6±0,4	36,8±0,4	–
$-2x_{11}$	0,2±0,05	0,2±0,1	–

Т а б л и ц а 8

Параметры V_n потенциальной функции внутреннего вращения $V(\varphi)$ бензоилхлорида в основном (S_0) электронном состоянии (в см^{-1})

Симметрия	F	V_2	V_4	Метод	Ссылка
${}^1A'$	0,408	960±60	-35±10	Эксперимент	[37]
	0,403	980±30	-35±7	Эксперимент	[43]
	–	1162	–	Эксперимент	[8]
	–	977	–	КМР STO-3G	[26]

одной, так и в четырех таблицах Деландра нашей работы [37]. В табл. 7 приведены их средние значения. В работе [37] по данным экспериментальных уровней крутильного колебания определены значения гармонических частот ω_e и коэффициентов ангармоничности $-x_{11}$. Параметры V_2 и V_4 были вычислены в рамках «аналитического» метода [41] с использованием связи между второй и четвертой производными от $V(\varphi)$ в точке $\varphi = 0$ (табл. 8). Полученная в работе частота крутильного колебания значительно отличается от значения $44,6 \text{ см}^{-1}$, полученного по ИК-Фурье-спектрам. В работе [42] также было проведено исследование УФ-спектра бензоилхлорида. Предложенное авторами значение 0-0-полосы отличается от значения 0-0-полосы нашей работы. Эти расхождения заставили нас повторно провести анализ колебательной структуры $n-\pi^*$ -перехода УФ-спектра поглощения высокого разрешения паров бензоилхлорида, состоящей из 77 полос поглощения [43]. Анализ проводили

с помощью разработанного нами комплекса программ. Первый этап автоматизированной процедуры заключается в нахождении распределения частотных интервалов между полосами колебательной структуры УФ-спектра исследуемого образца по числу их повторений. Это позволяет выявить наиболее повторяющиеся интервалы и по программе NONIUS находить прогрессии и секвенции по частотам крутильного колебания для построения ТД исследуемого соединения. Как установлено в работах [37, 43], в колебательной структуре УФ-спектра проявляются несколько прогрессий по $\nu' \approx 460 \text{ см}^{-1}$, $\nu' \approx 532 \text{ см}^{-1}$. В работе [42] значение 0-0-полосы бензоилхлорида равно 26588 см^{-1} . Если 0-0-полоса $n-\pi^*$ -перехода находится вне исследованного интервала УФ-спектра, то ее можно найти по сходимости нескольких прогрессий по частотам возбужденного состояния. Анализ колебательной структуры с помощью указанной выше программы показал, что прогрессии по крайней

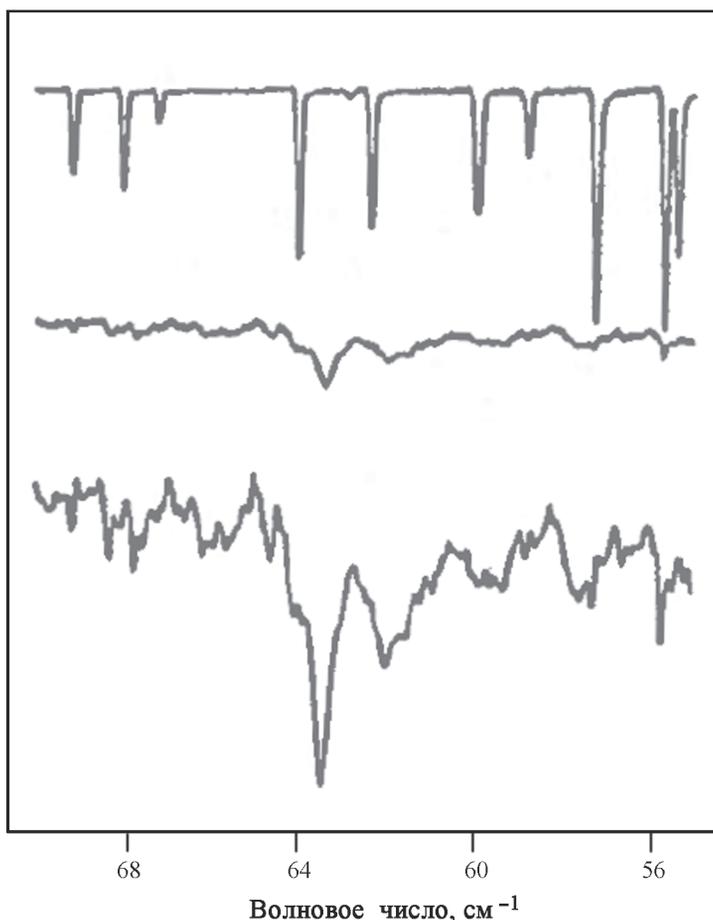


Рис. 3. ИК-Фурье-спектры бензоилфторида в дальней области $70\text{--}54\text{ см}^{-1}$ (в верхней части – вода, в центре показана интенсивность переходов крутильного колебания, в нижней части показано расширение переходов крутильного колебания)

мере двух частот S_1 -состояния ($\nu'_5 = 460\text{ см}^{-1}$ и $\nu'_7 = 532\text{ см}^{-1}$) сходятся в области $30114\text{--}30107\text{ см}^{-1}$. Нумерация частот S_1 -состояния соответствует работе [43, табл. 1]. Изменение частоты 0-0-полосы привело к изменению прежней [37] нумерации членов прогрессии частот 460 и 532 см^{-1} . После определения в каждой прогрессии гармонической частоты и коэффициента ангармоничности, определения (0- ν)-переходов [43, табл. 4] было найдено значение 0-0-полосы для каждой прогрессии. Среднее значение 0-0-полосы оказалось равным $30113,0 \pm 0,5\text{ см}^{-1}$ [43]. Значение 26588 см^{-1} , предложенное в [42] как значение 0-0-полосы, находит простое объяснение: $30113 - 26588 = 3525\text{ см}^{-1} = 2\nu''(\text{C}=\text{O})$. В полученном спектре были получены и другие повторяющиеся интервалы, но среди них не было интервала $40\text{--}45\text{ см}^{-1}$, принятого в ИК-Фурье-спектре за частоту крутильного колебания. В работе [43] построены таблицы Деландра от нескольких начал ($31947, 32868, 33327\text{ см}^{-1}$), соответствующих различным

членам прогрессии $\nu'_5 \cdot \nu'_5$, а также от полос $34050, 33591, 33127, 32672, 32205\text{ см}^{-1}$, которые входят в прогрессию $\nu'_5 \cdot \nu'_5 - \nu_3'' \cdot \nu_3''$. Значение частот крутильного колебания и значения (0- ν)-переходов этого колебания во всех семи таблицах Деландра работы [43] близки между собой и со значениями аналогичных переходов работы [37, табл. 7]. Дополнительным аргументом в пользу найденного нами значения частоты крутильного колебания и (0- ν)-переходов этого колебания бензоилхлорида [37, 43] является построение таблицы Деландра с аналогичными уровнями с началом 35165 см^{-1} (5^{11}_0) по экспериментальным частотам работ [40] и [43, табл. 6]. По значениям (0- ν)-переходов крутильного колебания с учетом гармонической частоты ω_e , коэффициента ангармоничности $-x_{11}$ и вращательной постоянной F при измененной геометрии [43, табл. 7] были получены параметры V_2 и V_4 ПФВВ (табл. 8). Значение частоты крутильного колебания для молекулы бензоилхлорида, полученное

по ИК-Фурье-спектрам, отличается от значения этой частоты, определенного с помощью анализа колебательной структуры $n\text{-}\pi^*$ -перехода УФ-спектра поглощения высокого разрешения паров этого соединения. Это связано с объективными трудностями метода ИК-Фурье-спектроскопии: низкая интенсивность спектра и наличие воды в кювете с полиэтиленовыми окнами приводит к гидролизу исследуемого соединения.

На основании вышесказанного можно сделать следующий вывод. Многократное повторение частот крутильного колебания, одинаковых $(0\text{-}v)$ -переходов этого колебания в разных таблицах Деландра, подтверждение современными методами квантово-механического расчета и совпадение со значениями, полученными другими экспериментальными методами, обеспечивает большую надежность отнесения и точность измерения в методе анализа колебательной структуры $n\text{-}\pi^*$ -перехода УФ-спектра поглощения высокого разрешения по сравнению с методом ИК-Фурье-спектроскопии в дальней области при изучении (ВВ) для всех исследуемых соединений бензойного ряда в S_0 -электронном состоянии.

В возбужденном (S_1) электронном состоянии можно сравнить спектр поглощения, полученный в применяемом нами методе анализа колебательной структуры $n\text{-}\pi^*$ -перехода УФ-спектра поглощения высокого разрешения паров бензальдегида [12], и метода возбуждения сенсibilизированной фосфоресценции [45]. Для получения спектра возбуждения сенсibilизированной фосфоресценции авторы использовали лазер на красителях, исследуемые соединения поступали в установку в охлажденной струе. Изучая спектры бензальдегида и ацетофенона $C_6H_5\text{-CO(CH}_3)$, авторы обнаружили интеркомбинационную конверсию (межсистемное пересечение синглетного (S_1) и триплетного (T_1) состояний при наличии в строении молекулы метильной группы. В связи с межсистемным пересечением синглетного (S_1) и триплетного (T_1) состояния для молекулы ацетофенона в спектре возбуждения сенсibilизированной фосфоресценции происходят такие изменения интенсивности полос, что $0\text{-}0$ -полоса становится слабой, а природа спектра отличается от спектра поглощения [46] и сравнивать их нельзя. В спектре бензальдегида нет полос в низкочастотной части спектра ($0\text{-}140\text{ см}^{-1}$), кроме тех, что относятся к синглетному состоянию S_1 [47]. Поэтому для бензальдегида нет межсистемного пересечения

синглетного (S_1) и триплетного (T_1) состояний, нет безызлучательного перехода и изменения интенсивности по сравнению со спектром поглощения. Самой интенсивной полосой в спектре возбуждения сенсibilизированной фосфоресценции бензальдегида является, как и в нашем УФ-спектре поглощения, $0\text{-}0$ -полоса. Сравним волновые числа полученных в этих спектрах [12, 45] полос поглощения. Несмотря на некоторое различие значений $0\text{-}0$ -полос в этих работах, значения частот крутильного колебания бензальдегида близки как в основном (S_0), так и в возбужденном (S_1) электронных состояниях: волновое число $0\text{-}0$ -полосы равно 26919 см^{-1} [45] и 26912.8 см^{-1} [12]; $v''_{\text{крут.}} = 110\text{ см}^{-1}$ [45] и $v''_{\text{крут.}} = 110,9 \pm 0,1\text{ см}^{-1}$ [12]; $v'_{\text{крут.}} = 137\text{ см}^{-1}$ [45] и $v'_{\text{крут.}} = 137,8 \pm 0,5\text{ см}^{-1}$ [12]; $v'_{\text{крут.}} - v''_{\text{крут.}} = 27\text{ см}^{-1}$ [45] и $v'_{\text{крут.}} - v''_{\text{крут.}} = 26,9 \pm 0,3\text{ см}^{-1}$ [12]. Авторы работы [45] не ставили своей задачей изучение внутреннего вращения бензальдегида. Они отнесли еще только 3 полосы к фундаментальным частотам. Одна частота возбужденного состояния совпала с нашим отнесением и значением: частота $C\text{-C}$ валентного колебания $v'_{\text{c-c}} = 1088\text{ см}^{-1}$ [45] и $v'_{\text{c-c}} = 1091\text{ см}^{-1}$ [12]. Частота валентного колебания $C=O$ -группы в работе [45] находится за пределами полученного нами УФ-спектра. В нашей работе найдены 8 фундаментальных колебательных частот в возбужденном электронном состоянии [12, табл. 1] и определены значения $(0\text{-}v)$ -переходов до высокого значения колебательного квантового числа $v = 7$, гармонические частоты ω_e и коэффициенты ангармоничности $-x_{11}$ (табл. 9) в электронном состоянии S_1 . Многократность повторения значений одинаковых $(0\text{-}v)$ -переходов крутильного колебания бензальдегида в разных ТД обеспечивает надежность отнесения и точность их определения. Хотя в работе [45] не проводили изучение (ВВ) для молекулы бензальдегида, можно с уверенностью сказать, что метод анализа колебательной структуры $n\text{-}\pi^*$ -перехода УФ-спектра поглощения высокого разрешения для этой молекулы является более информативным и точным, чем метод сенсibilизированной фосфоресценции, так как в отличие от работы [45] позволяет точно определять значения $(0\text{-}v)$ -переходов до $v = 7$ не только в возбужденном (S_1), но и в основном (S_0) электронных состояниях (табл. 5, 9).

Таким образом, применяемый нами метод анализа колебательной структуры $n\text{-}\pi^*$ -перехода УФ-спектра поглощения высокого разрешения для соединений бензойного ряда является более

Частоты переходов крутильного колебания и значения ω_e , x_{11} для бензальдегида в возбужденном (S_1) электронном состоянии, полученные из нескольких таблиц Деландра УФ-спектра и из спектра возбуждения сенсibilизированной фосфоресценции (cm^{-1})

УФ-спектр [12]				Спектр возбуждения сенсibilизированной фосфоресценции [45]
0-v-переход	ν_{00}	$\nu' = 728$	средние значения частот	частота
0-1	138,2	137,3	137,8±0,5	137
0-2	273,9	272,9	273,4±0,5	–
0-3	406,9	406,9	406,9±0,5	–
0-4	537,5	539,3	538,4±0,9	–
0-5	665,4	670,0	667,7±2,3	–
0-6	790,8	–	790,8±2,5	–
0-7	913,7	–	913,7±2,5	–
ω_e	140,5	140,1	140,3±0,6	–
$-x_{11}$	1,2	0,8	1,0±0,4	–

надежным при отнесении полос поглощения и более точным при определении значений (0-v)-переходов до высокого значения колеба-

тельного квантового числа ν как в основном (S_0), так и в возбужденном (S_1) электронных состояниях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Глебова Л.А., Пентин Ю.А., Тюлин В.И. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1979. Т. 20. № 1. С. 23.
- Durig J.R., Church J.S., Compton D.A.C. // J. Chem. Phys. 1979. Vol. 71. N 3. P. 1175.
- Koroleva L.A., Tyulin V.I., Matveev V.K., Pentin Yu.A. // Spectrochim. Acta Part A: Molec. and Biomolec. Spectroscopy. 2014. Vol. 122A. P. 609.
- Durig J.R., Brletic P.A., Li Y.S., Wang A.Y., Little T.S. // J. Mol. Struct. 1990. Vol. 223. P. 291.
- Koroleva L.A., Abramnikov A.V., Krasnoshchekov S.V., Korolyova A.V., Bochenkova A.V. // J. Mol. Struct. 2019. Vol. 1181. P. 228.
- Durig J.R., Qiu J., Dehoff B., Little T.S. // Spectr. Acta. 1986. Vol. 42A. N 2. P. 89.
- Королева Л.А., Матвеев В.К., Королева А.В., Пентин Ю.А. // ЖФХ. 2018. Т. 92. № 3. С. 415.
- Durig J.R., Li Y., Jin Y. // J. Chem. Phys. 1996. Vol. 213. P. 181.
- Королева Л.А., Андриасов К.С., Королева А.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2021. Т. 62. № 6. С. 481.
- Durig J.R., Li Y., Jin Y. // Molec. Phys. 1997. Vol. 91. N 3. P. 421.
- Глебова Л.А., Пентин Ю.А., Тюлин В.И. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1980. Т. 21. № 1. С. 22.
- Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пентин Ю.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2000. Т. 41. № 1. С. 16.
- Imanishi S., Ito M., Semba K., Anno T. // J. Chem. Phys. 1952. Vol. 20. P. 532.
- Smolarek J., Zwarich R., Goodman L. // J. Mol. Spectros. 1972. Vol. 43. P. 416.
- Hollas J.M., Gregorek E., Goodman L. // J. Chem. Phys. 1968. Vol. 49. N 4. P. 1745.
- Stockburger M. // Z. Physik. Chem., Neul Folge. 1962. Vol. 31B. N 5–6. S. 350.
- Durig J.R., Bist H.D., Furic K., Qiu J., Little T.S. // J. Mol. Struct. 1985. Vol. 129. P. 45.
- Kakar R.K., Rinehart E.A., Quade C.R., Kojima T. // J. Chem. Phys. 1970. Vol. 52. N 7. P. 3803.
- Kakar R.K. // J. Chem. Phys. 1972. Vol. 56. N 3. P. 1189.
- Condit D.A., Craven S.M., Katon J.E. // Appl. Spectr. 1974. Vol. 28. N 5. P. 420.
- Королева Л.А., Андриасов К.С., Королева А.В. // ЖФХ. 2020. Т. 94. № 11 С. 1657.
- Miller F.A., Fateley W.G., Witkowski R.E. // Spectrochim. Acta. 1967. Vol. 23A. P. 891.
- Sarin V.N., Jain Y.S., Bist H.D. // Thermochim. Acta. 1973. Vol. 6. P. 39.
- Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М., 1969. С. 149.

25. Абраменков А.В. // ЖФХ. 1995. Т. 69. С. 5851.
26. Penner G.H., George P., Bock C.W // J. Mol. Struct. 1987. Vol. 152. P. 1147.
27. Borisenko K.B., Bock C.W., Hargittai J. // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. N 18. P. 7426.
28. Speakman L.D., Papas B.N., Woodcock H.L., Schaefer H.F. // J. Chem. Phys. 2004. Vol. 120. N 9. P. 4247.
29. Godunov J.A., Bataev V.A., Abramnikov A.V., Pupyshov V.I. // J. Phys. Chem. A. 2014. Vol. 118. P. 10159.
30. Глебова Л.А., Пентин Ю.А., Тюлин В.И. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1980. Т. 21. № 2. С. 125.
31. Balfour W.J. // J. Mol. Spectros. 1980. Vol. 84. P. 60.
32. Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пентин Ю.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1999. Т. 40. № 1. С. 9.
33. Larsen N.W., Pedersen T., Sorensen B.F. // J. Mol. Spectros. 1988. Vol. 128. P. 370.
34. Yadav R.A., Ram S., Shanker R., Singh I.S. // Spectrochim. Acta. 1987. Vol. 43 A. N 7. P. 901.
35. Head-Gordon A., Pople J. // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 97. P. 1147.
36. Schaefer T., Wildman T.A., Sebastian R. // J. Mol. Struct. 1982. Vol. 89. P. 93.
37. Глебова Л.А., Пентин Ю.А., Тюлин В.И. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1983. Т. 24. № 3. С. 234.
38. Bag S.C., Kastha G.S. // Jnd. J. Phys. 1972. Vol. 46. N 2. P. 412.
39. Shashidhar M.A. // Spectrochim. Acta. 1971. Vol. 27 A. P. 2363.
40. Verma V.N., Nair K.P.R., Srivastava M.P. // Jnd. J. Pure Appl. Phys. 1970. Vol. 8. P. 856.
41. Марголин Л.Н. // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1975.
42. Goshal S.K., Maiti A.K. // Jnd. J. Phys. 1984. Vol. 58 B P. 262.
43. Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пентин Ю.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1998. Т. 39. № 1. С. 20.
44. Onda M., Asai M. // J. Mol. Struct. 1987. Vol. 162. P. 183.
45. Ohmori N., Suzuki T., Jto M. // J. Phys. Chem. A. 1988. Vol. 92. P. 1086.
46. Королева Л.А., Андриасов К.С., Королева А.В. // ЖФХ. 2021. Т. 95. № 10. С. 1553.

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.-матем. 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.