

УДК 539.193

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СТРУКТУРА УФ-СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ 2-ФТОРАКИЛОИЛФТОРИДА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Л.А. Королева*, К.С. Андриасов, А.В. Королева

(Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова; *e-mail: koroleva.msu@rambler.ru)

Впервые получена разрешенная колебательная структура УФ-спектра поглощения исследуемой молекулы в газовой фазе. Определены 0–0-полосы изомеров. Найдены фундаментальные колебательные частоты и (0–ν)-переходы крутильного колебания для *s-транс*- и *s-цис*-изомеров молекулы в основном (S_0) и возбужденном (S_1) электронных состояниях. Проведено полное отнесение полученных 148 полос поглощения.

Ключевые слова: *s-транс*-изомер, *s-цис*-изомер, крутильное колебание, ν-колебательное квантовое число, основное и возбужденное электронные состояния.

Несколько последних десятилетий исследователи проявляют интерес к систематическому изучению заторможенного внутреннего вращения (ВВ) вокруг одинарной С–С-связи, находящейся в сопряжении с двойными связями С=C и С=О, в ряду α,β-ненасыщенных карбонильных соединений ($R_4R_3C=CR_2-COR_1$, где $R_1 = H, CH_3, F, Cl, Br$, а $R_2 = R_3 = R_4 = H, CH_3, F$ (ряд I)) и в ряду бензойных соединений (C_6H_5-COR , где $R = H, CH_3, F, Cl, Br$ (ряд II)). Одна из главных задач такого изучения заторможенного ВВ заключается в определении для изомерных форм каждой исследуемой молекулы частоты асимметричного ангармонического крутильного колебания и значений (0–ν)-переходов этого колебания до высоких значений колебательного квантового числа ν. Крутильное колебание соответствует заторможенному внутреннему вращению вокруг одинарной С–С-связи одной части молекулы – COR_1 (волчка) по отношению к другой $R_4R_3C = CR_2$ (остову). В результате такого вращения в изучаемых соединениях образуется *транс-цис*-изомерная смесь.

Методы изучения заторможенного внутреннего вращения и их возможности

Микроволновое исследование паров акрилоилфторида ($R_1 = F, R_2 = R_3 = R_4 = H$) [1] и метакрилоилфторида ($R_1 = F, R_2 = CH_3, R_3 = R_4 = H$) [2] показало, что обе молекулы существуют в виде смеси двух плоских *s-транс* и *s-цис*-изомеров. На плоское строение обоих изомеров этих молекул указывает небольшое значение

дефекта инерции [1, 2]. Для акрилоилхлорида ($R_1 = Cl, R_2 = R_3 = R_4 = H$) [3] и метакрилоилхлорида ($R_1 = Cl, R_2 = CH_3, R_3 = R_4 = H$) [4] в газовой фазе установлено плоское строение для *s-транс*-изомера. В этих работах [3, 4] по аналогии с плоским строением *транс*-изомеров этих молекул, для *цис*-изомеров было принято также плоское строение. Исследование микроволновых спектров соединений ряда II показало, что молекулы бензальдегида ($R = H$) [5], бензоилфторида ($R = F$) [6], бензоилхлорида [7] и ацетофенона ($R = CH_3$) [8] в газовой фазе имеют тоже плоское строение. На основании анализа микроволновых спектров исследуемых молекул ряда I [1–4] и ряда II [5–8], было установлено плоское строение изомеров, определены вращательные постоянные и получены значения частот крутильного колебания изомерных форм в основном (S_0) электронном состоянии. В работах [4, 9–13] для изучения заторможенного ВВ исследовали ИК- и КР-Фурье-спектры в дальней области. По этим спектрам были определены частоты крутильного колебания и значения частот (0–ν)-переходов этого колебания для *s-транс*- и *s-цис*-изомеров молекул исследуемых соединений в основном электронном состоянии.

В настоящей работе для систематического изучения заторможенного внутреннего вращения в соединениях ряда I или II применяли метод анализа колебательной структуры УФ-спектра высокого разрешения исследуемых соединений в газовой фазе [14–19]. Основное достоинство этого метода перед приведенными

ми выше заключается в том, что он дает возможность изучать заторможенное ВВ не только в основном (S_0), но и в возбужденном (S_1) электронном состоянии.

Цель изучения заторможенного внутреннего вращения с помощью применяемого нами метода – определение 0–0-переходов изомеров исследуемой молекулы, фундаментальных колебательных частот изомеров как в основном (S_0), так и в возбужденном (S_1) электронном состоянии. Важно также определить частоты крутильного колебания и значения частот (0– ν)-переходов этого колебания для обеих изомерных форм исследуемой молекулы в обоих электронных состояниях до высоких значений колебательного квантового числа ν . Метод анализа колебательной структуры УФ-спектров позволяет также определить гармонические частоты ω_e и коэффициенты ангармоничности $2x_{11}$ -изомеров исследуемой молекулы в обоих электронных состояниях. Решение этих задач становится возможным благодаря высокой информативности разрешенной колебательной структуры экспериментально полученных нами УФ-спектров поглощения исследуемых соединений.

В настоящей работе проведено изучение заторможенного внутреннего вращения в газовой фазе молекулы 2-фторакилоилфторида ($\text{CH}_2 = \text{CF}-\text{COF}$) методом анализа колебательной структуры УФ-спектра высокого разрешения. Микроволновые исследования этого соединения из литературы не известны. Однако были получены и отнесены ИК-Фурье-спектры этого соединения в газовой фазе и для твердого состояния во всей спектральной области от 3316 см^{-1} до дальней ИК-области, где проявляются частоты крутильного колебания изомерных форм молекулы в (S_0)-

состоянии [20]. Кроме того, авторы [20] получили КР-Фурье-спектры для газообразной, жидкой и твердой фаз, а также изучили поляризацию полос жидкой фазы 2-фторакилоилфторида. Исчезновение некоторых полос в ИК-спектре газовой фазы при понижении температуры позволило авторам [20] заключить, что изучаемое ими вещество представляет собой смесь более устойчивого *транс*-изомера и высокоэнергетического *цис*- или *гош*-изомера [20]. При изучении двух дублетов ($908\text{--}906 \text{ см}^{-1}$ ($\text{CH}_{2\text{rock}}$) и $775\text{--}772 \text{ см}^{-1}$ ($\text{CH}_{2\text{twist}}$)) они установили, что второй изомер является *цис*-изомером. Наличие в каждом дублете полосы с контуром С-типа, имеющим характерно резкую Q-ветвь, для которой отсутствует поляризованная линия, позволяет выделить ее в полосу, которая соответствует *цис*-изомеру [20]. *Цис*-изомер, как и *транс*-изомер, 2-фторакилоилфторида имеет плоское строение, поскольку при наличии плоскости симметрии возможно разделение на колебания симметрии A' и A'' . Полосы, соответствующие колебаниям симметрии A'' , будут деполаризованы в КР-спектре жидкого образца, что и наблюдали авторы работы [20, табл. I, V, VI]. По паре полос КР-спектра (1861 и 1848 см^{-1}) авторы [20] определили разность энергии в газе между *s-транс*- и *s-цис*-изомерами 2-фторакилоилфторида, равную $187 \pm 39 \text{ см}^{-1}$. Определены частоты крутильного колебания и значения (0– ν)-переходов этого колебания для обоих изомеров в основном (S_0) электронном состоянии [20] (рисунок).

Экспериментальная часть

Синтез 2-фторакилоилфторида первоначально проводили по методике работ [20, 21]. Позднее мы перешли к более доступ-

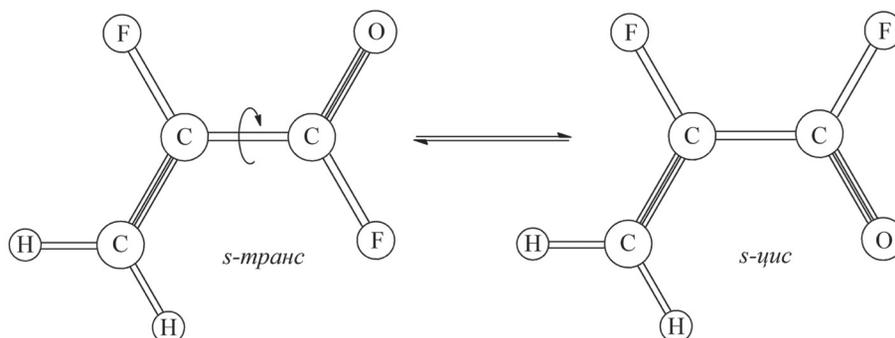


Рис. 1. Равновесная смесь *s-транс*- и *s-цис*-изомеров в молекуле 2-фторакилоилфторида

ной методике: 52 г (0,25 моль) 3-бром-2,2-дифторпропанхлорида медленно добавляют по каплям при 100 °С к хорошо перемешиваемой суспензии 25 г (0,38 моль) цинка (промытого кислотой) и 50 мл сухого диглима. Продукт перегоняется непосредственно в приемник через небольшую колонку Вигре, содержащую 10 мг 4-метоксифенола для стабилизации. Затем температуру бани поднимают до 170 °С. Поскольку $T_{\text{кип}}$ для 2-фторакилоилфторида ($\text{CH}_2 = \text{CF}-\text{COF}$) низкая и составляет 29–31 °С [22], давление паров при получении спектра даже при комнатной температуре будет высоким.

УФ-спектры поглощения 2-фторакилоилфторида первоначально снимали на приборе «СТЭ-1» (кварцевая оптика в третьем порядке решетки 600 штрихов/мм, обратная линейная дисперсия 6,4 Å/мм). В качестве источника сплошного излучения использовали лампу «ДРКШ-250». Применение зеркал позволило благодаря трехкратному прохождению луча света через однометровую кварцевую кювету увеличить длину хода луча до 3 м. Перед запуском вещества в кювету ее откачивали до высокого вакуума. Давление паров 2-фторакилоилфторида изменялось от 50 до 600 мм рт. ст. УФ-спектры поглощения 2-фторакилоилфторида также получали на приборе высокого разрешения «ДФС-2». Снимали во втором порядке решетки 2400 штрихов/мм с обратной линейной дисперсией 8,3 Å/мм. В качестве источника сплошного излучения применяли лампу «ДКСШ-1000». Использовали многоходовую (3 м) кварцевую кювету с рубашкой, по которой можно пропускать силиконовое масло для повышения температуры. Съёмку проводили как при комнатной температуре, так и при небольшом ее повышении до 50 °С. При получении спектров на обоих приборах варьировали время экспозиции от нескольких минут до нескольких часов, так что в область нормального почернения попадали разные участки спектра. Регистрация спектров была фотографическая – на пластинку («СТЭ-1») и на пленку («ДФС-2»). Измерения волновых чисел полос поглощения проводили на компараторе «ИЗА-2», в качестве спектра сравнения использовали спектр железа.

Обсуждение результатов

Колебательная структура УФ-спектров высокого разрешения исследуемых нами соединений состоит из большого числа полос поглощения

(как правило, около сотни), почти каждая из которых соответствует определенному переходу между уровнями энергии крутильного колебания основного (S_0) и возбужденного (S_1) электронных состояний. Кроме того, некоторые из полос поглощения колебательной структуры УФ-спектров соответствуют фундаментальным колебательным частотам исследуемых соединений в (S_0) и (S_1) электронных состояниях и 0–0-полосам (0_0^0 -переходам) обеих изомерных форм молекул этих соединений.

Для исследуемой молекулы $\text{CH}_2 = \text{CF}-\text{COF}$ ($R_1 = R_2 = \text{F}$, $R_3 = R_4 = \text{H}$) в области 33300–36600 см^{-1} получена хорошо разрешенная колебательная структура УФ-спектра исследуемого соединения, имеющая 148 полос поглощения сильной и средней интенсивности. Такое большое число полос поглощения в колебательной структуре УФ-спектра всех исследуемых соединений удалось получить еще только для одной молекулы – метакрилоилфторида (153 полосы поглощения) [19]. Полосы поглощения 2-фторакилоилфторида, судя по интенсивности обзорного спектра, принадлежат к $n-\pi^*$ -переходу. По аналогии с соответствующим переходом молекулы акролеина (родоначальником изучаемого класса соединений) этот переход можно отнести к (S_0) \rightarrow (S_1) симметрии (${}^1A' - {}^1A''$) [23–25]. Анализ колебательной структуры $\text{CH}_2 = \text{CF}-\text{COF}$ показал, что полосы поглощения для каждого изомера этого соединения по своему контуру являются полосами «перпендикулярного» (С-типа) и «параллельного» или «гибридного» (А + В)-типа, как это наблюдалось для плоской в обоих электронных состояниях молекулы акролеина [23–25]. Выражение для волновых чисел всех возможных колебательных переходов данного электронного перехода (т.е. системы полос) представлено в [26].

Анализ полос $n-\pi^*$ -перехода колебательной структуры УФ-спектра высокого разрешения 2-фторакилоилфторида позволил найти значения наиболее интенсивных полос, отнесенных к 0–0-полосам *s-транс*- и *s-цис*-изомеров, которые равны соответственно 35542,8 и 35275,4 см^{-1} .

Значения полос, отнесенных к 0–0-полосам соответствующих изомеров, подтверждены фундаментальными колебательными частотами ИК- и КР-спектров этих изомеров работы [20] (табл. 1). Измеренные значения волновых чисел полос поглощения колебательной структуры полученного впервые УФ-спектра молекулы

Т а б л и ц а 1
Фундаментальные колебательные частоты *транс*- и *цис*-изомеров 2-фторакрилоилфторида в газовой фазе, найденные при анализе колебательной структуры УФ-спектра (см⁻¹)

| N | Симметрия [20] | Отнесение [20] | ИК-спектр (газ) [20] | | КР-спектр (газ) [20] | КР-спектр (жидкость) [20] | УФ-спектр | | | |
|---|----------------|----------------|----------------------|------------|----------------------|---------------------------|------------------------------|------------|----------------------------------|------------|
| | | | <i>транс</i> | <i>цис</i> | | | основное состояние (S_0) | | возбужденное состояние (S_1) | |
| 1 | a'' | CFOtorsion | 84,16 | 68,45 | – | – | <i>транс</i> | <i>цис</i> | <i>транс</i> | <i>цис</i> |
| 2 | a' | CFOwag | 392 | – | 395 | 388 | 391 | – | 348 | – |
| 3 | a'' | CFOrock | 500 | 532 | 504 | 530 | – | 533 | – | – |
| 4 | a' | CFOdeformat. | 607 | 593 | 608 | 594 | 609 | – | – | 542 |
| 5 | a'' | CH2twist | 775 | 772 | – | – | – | 771 | – | – |
| 6 | a'' | CH2 rock | 908 | 906 | – | 920 | 909 | 904 | 858 | – |
| 7 | a' | C=Cstretch | 1665 | – | 1665 | 1610 | 1664 | – | – | – |

Т а б л и ц а 2

Волновые числа полос поглощения УФ-спектра 2-фторакрилоилфторида в газовой фазе (см⁻¹)

| Номер | ω_i | Отнесение изомеров | | Номер | ω_i | Отнесение изомеров | |
|-------|------------|--------------------|---------------|-------|------------|--------------------|---------------|
| | | <i>s-транс</i> | <i>s-цис</i> | | | <i>s-транс</i> | <i>s-цис</i> |
| 1 | 33298,5 | $7_1^0 1_7^0$ | – | 75 | 34987,1 | $4_1^0 1_1^1$ | – |
| 2 | 33379,9 | $7_1^0 1_6^0$ | – | 76 | 35007,0 | – | 1_4^0 |
| 3 | 33517,7 | $7_1^0 1_6^1$ | – | 77 | 35031,1 | – | $3_0^1 1_2^4$ |
| 4 | 33543,9 | $7_1^0 1_4^0$ | – | 78 | 35040,0 | $2_1^0 1_3^1$ | – |
| 5 | 33654,2 | $7_1^0 1_6^2$ | – | 79 | 35067,6 | $2_1^0 1_1^0$ | – |
| 6 | 33710,5 | $7_1^0 1_2^0$ | – | 80 | 35072,6 | – | 1_3^0 |
| 7 | 33736,1 | $7_1^0 1_5^2$ | – | 81 | 35091,9 | $4_1^0 1_3^3$ | – |
| 8 | 33764,9 | $7_1^0 1_3^1$ | – | 82 | 35123,3 | $2_1^0 1_2^1$ | – |
| 9 | 33794,4 | $7_1^0 1_1^0$ | – | 83 | 35125,3 | 1_5^0 | – |
| 10 | 33878,8 | 7_1^0 | – | 84 | 35139,2 | – | 1_2^0 |
| 11 | 33932,2 | $7_1^0 1_1^1$ | – | 85 | 35143,5 | $2_1^0 1_5^3$ | – |
| 12 | 33953,7 | $7_1^0 1_4^3$ | – | 86 | 35151,8 | 2_1^0 | – |
| 13 | 33984,9 | $7_1^0 1_2^2$ | – | 87 | 35153,6 | 1_8^2 | – |
| 14 | 34005,2 | $7_1^0 1_5^4$ | – | 88 | 35180,6 | 1_6^1 | – |
| 15 | 34016,6 | $7_1^0 1_0^1$ | – | 89 | 35181,9 | – | 1_3^1 |
| 16 | 34036,6 | $7_1^0 1_3^3$ | – | 90 | 35195,1 | $2_1^0 1_6^4$ | – |
| 17 | 34087,3 | $7_1^0 1_4^4$ | – | 91 | 35206,8 | – | 1_1^0 |
| 18 | 34103,8 | – | $6_1^0 1_4^0$ | 92 | 35223,5 | – | 1_4^2 |
| 19 | 34168,8 | – | $6_1^0 1_3^0$ | 93 | 35235,1 | 1_7^2 | – |
| 20 | 34213,3 | – | $6_1^0 1_4^0$ | 94 | 35258,1 | $2_1^0 1_2^2$ | – |
| 21 | 34235,6 | – | $6_1^0 1_2^0$ | 95 | 35262,9 | 1_5^1 | – |
| 22 | 34256,2 | – | $6_1^0 1_5^2$ | 96 | 35264,0 | – | 1_5^3 |
| 23 | 34299,0 | $6_1^0 1_4^0$ | – | 97 | 35275,4 | – | 0_0^0 |
| 24 | 34303,0 | – | $6_1^0 1_1^0$ | 98 | 35291,1 | 1_3^0 | – |
| 25 | 34337,8 | $7_1^0 1_1^4$ | – | 99 | 35316,1 | – | 1_1^1 |
| 26 | 34345,1 | – | $6_1^0 1_2^1$ | 100 | 35355,7 | – | 1_2^2 |
| 27 | 34354,4 | $6_1^0 1_5^1$ | – | 101 | 35360,8 | $2_1^0 1_4^4$ | – |
| 28 | 34371,4 | – | 6_1^0 | 102 | 35367,0 | – | 1_5^4 |
| 29 | 34388,5 | – | $5_1^0 1_5^2$ | 103 | 35374,6 | 1_2^0 | – |
| 30 | 34412,5 | – | $6_1^0 1_1^1$ | 104 | 35384,7 | – | 1_0^1 |

Продолжение табл. 2

| Номер | ω_i | Отнесение изомеров | | Номер | ω_i | Отнесение изомеров | |
|-------|------------|--------------------|---------------|-------|------------|--------------------|---------------|
| | | <i>s-транс</i> | <i>s-цис</i> | | | <i>s-транс</i> | <i>s-цис</i> |
| 31 | 34436,1 | – | $5_1^0 1_1^0$ | 105 | 35394,2 | – | 1_3^3 |
| 32 | 34452,4 | – | $6_1^0 1_2^2$ | 106 | 35423,3 | – | 1_2^1 |
| 33 | 34465,6 | $6_1^0 1_2^0$ | – | 107 | 35431,6 | – | 1_4^4 |
| 34 | 34473,8 | – | $3_1^0 1_4^0$ | 108 | 35452,2 | 1_6^3 | – |
| 35 | 34478,1 | – | $5_1^0 1_2^1$ | 109 | 35458,5 | 1_1^0 | – |
| 36 | 34490,7 | – | $6_1^0 1_3^3$ | 110 | 35473,1 | $2_1^0 1_5^0$ | – |
| 37 | 34504,4 | – | 5_1^0 | 111 | 35482,0 | 1_4^2 | – |
| 38 | 34519,0 | – | $3_1^0 1_5^1$ | 112 | 35 504,3 | 1_7^4 | – |
| 39 | 34527,7 | – | $6_1^0 1_4^4$ | 113 | 35512,3 | 1_2^1 | – |
| 40 | 34545,5 | – | $5_1^0 1_1^1$ | 114 | 35542,8 | 0_0^0 | – |
| 41 | 34549,5 | $6_1^0 1_1^0$ | – | 115 | 35565,1 | 1_3^2 | – |
| 42 | 34558,2 | – | $5_1^0 1_4^3$ | 116 | 35596,1 | 1_1^1 | – |
| 43 | 34568,7 | $2_1^0 1_7^0$ | – | 117 | 35648,7 | 1_2^2 | – |
| 44 | 34585,3 | – | $5_1^0 1_2^2$ | 118 | 35668,5 | 1_5^4 | – |
| 45 | 34595,3 | – | $5_1^0 1_2^0$ | 119 | 35680,4 | 1_0^1 | – |
| 46 | 34605,9 | – | $3_1^0 1_2^0$ | 120 | 35693,8 | $2_0^1 1_4^1$ | – |
| 47 | 34623,8 | – | $5_1^0 1_3^3$ | 121 | 35700,3 | 1_3^3 | – |
| 48 | 34633,8 | 6_1^0 | – | 122 | 35722,5 | $2_0^1 1_2^0$ | – |
| 49 | 34648,9 | – | $3_1^0 1_3^1$ | 123 | 35751,2 | 1_4^4 | – |
| 50 | 34656,4 | $6_1^0 1_3^2$ | – | 124 | 35757,8 | $2_0^1 1_6^4$ | – |
| 51 | 34651,1 | $2_1^0 1_6^0$ | – | 125 | 35783,8 | 1_2^3 | – |
| 52 | 34661,0 | – | $5_1^0 1_4^4$ | 126 | 35806,3 | $2_0^1 1_1^0$ | – |
| 53 | 34673,6 | – | $3_1^0 1_1^0$ | 127 | 35817,4 | – | 4_0^1 |
| 54 | 34677,2 | $6_1^0 1_6^4$ | – | 128 | 35858,5 | – | $4_0^1 1_1^1$ |
| 55 | 34687,1 | $6_1^0 1_1^1$ | – | 129 | 35871,3 | – | $4_0^1 1_4^3$ |
| 56 | 34709,6 | $6_1^0 1_4^3$ | – | 130 | 35890,6 | 2_0^1 | – |
| 57 | 34715,5 | – | $3_1^0 1_2^1$ | 131 | 35936,8 | – | $4_0^1 1_3^3$ |
| 58 | 34728,6 | – | $3_1^0 1_5^3$ | 132 | 35943,9 | $2_0^1 1_1^1$ | – |
| 59 | 34739,7 | $6_1^0 1_2^2$ | – | 133 | 35974,6 | – | $4_0^1 1_4^4$ |
| 60 | 34742,4 | – | 3_1^0 | 134 | 35996,5 | $2_0^1 1_2^2$ | – |
| 61 | 34756,3 | – | $3_1^0 1_3^2$ | 135 | 36048,2 | $2_0^1 1_3^3$ | – |

Окончание табл. 2

| Номер | ω_i | Отнесение изомеров | | Номер | ω_i | Отнесение изомеров | |
|-------|------------|--------------------|---------------|-------|------------|--------------------|---------------|
| | | <i>s-транс</i> | <i>s-цис</i> | | | <i>s-транс</i> | <i>s-цис</i> |
| 62 | 34765,7 | $4_1^0 1_2^0$ | – | 136 | 36 099,4 | $2_0^1 1_4^4$ | – |
| 63 | 34783,2 | – | $3_1^0 1_1^1$ | 137 | 36 106,1 | – | $4_0^1 1_2^4$ |
| 64 | 34788,9 | $2_1^0 1_4^1$ | – | 138 | 36 149,7 | $6_0^1 1_3^0$ | – |
| 65 | 34816,8 | $2_1^0 1_4^0$ | – | 139 | 36 204,1 | $6_0^1 1_4^1$ | – |
| 66 | 34822,7 | – | $3_1^0 1_2^2$ | 140 | 36 233,1 | $6_0^1 1_2^0$ | – |
| 67 | 34849,5 | $4_1^0 1_1^0$ | – | 141 | 36 257,6 | $6_0^1 1_5^2$ | – |
| 68 | 34879,6 | 1_8^0 | – | 142 | 36 316,8 | $6_0^1 1_1^0$ | – |
| 69 | 34900,1 | $2_1^0 1_3^0$ | $3_1^0 1_4^4$ | 143 | 36 400,8 | 6_1^0 | – |
| 70 | 34933,8 | 4_1^0 | – | 144 | 36 441,1 | $6_0^1 1_6^4$ | – |
| 71 | 34942,4 | – | 1_5^0 | 145 | 36 454,3 | $6_0^1 1_1^1$ | – |
| 72 | 34954,6 | $2_1^0 1_4^1$ | – | 146 | 36 506,9 | $6_0^1 1_2^2$ | – |
| 73 | 34961,6 | 1_7^0 | – | 147 | 36 538,3 | $6_0^1 1_0^1$ | – |
| 74 | 34983,7 | $2_1^0 1_2^0$ | – | 148 | 36 558,6 | $6_0^1 1_3^3$ | – |

Примечание. $N_{v''}^{v'}$ – N соответствует номеру колебания в табл. 1, v'' – колебательное квантовое число основного (S_0) электронного состояния, v' – колебательное квантовое число возбужденного (S_1) электронного состояния.

2-фторакилоилфторида в газовой фазе и предложенное их отнесение приведены в табл. 2.

От 0–0-полосы *s-транс*-изомера (табл. 2) в сторону уменьшения волновых чисел находятся полосы, отстоящие на величины $\Delta\omega_i$, которые близки к значениям фундаментальных частот этого изомера в S_0 -состоянии (табл. 1). Эти полосы отнесены к фундаментальным частотам *s-транс*-изомера. Аналогично, по значениям $\Delta\omega_i$ от 0–0-полосы *цис*-изомера найдены полосы поглощения УФ-спектра, отнесенные к фундаментальным частотам этого изомера (табл. 1). Частота крутильного колебания *s-транс*-изомера, полученная в настоящей работе для основного (S_0) электронного состояния равна $84,2 \pm 0,2 \text{ см}^{-1}$. Она совпадает со значением частоты этого колебания $84,16 \text{ см}^{-1}$, определенным в работе [20] из Фурье-спектра в дальней ИК-области. Для частоты крутильного колебания *s-цис*-изомера в (S_0) состоянии в настоящей работе найдена величина $68,5 \pm 0,3 \text{ см}^{-1}$, совпадающая со значением частоты этого колебания $68,45 \text{ см}^{-1}$ работы [20]. Так как для нахождения значений частот крутильного колебания и значений (0– v)-переходов при анализе колебательной структуры используются разност-

ные величины $\Delta\omega_i$, необходимо единообразное измерение полос одного типа. Полосы С-типа измеряли по максимуму поглощения, полосы типа А + В определяли по характерной особенности на контуре полосы с высокочастотным оттенением. В табл. 2 приведены волновые числа полос поглощения колебательной структуры УФ-спектра молекулы 2-фторакилоилфторида, измеренные именно таким способом.

Колебательная структура УФ-спектров исследуемых соединений состоит из большого числа полос поглощения, поэтому для облегчения и достоверности отнесения полос поглощения УФ-спектра был разработан комплекс программ [26, 27]. В настоящей работе использована разработанная нами программа «NONIUS» для поиска прогрессий и секвенций (прогрессии – это строки и столбцы таблицы Деландра (ТД), а секвенции – диагональные элементы этой таблицы).

Таблицы Деландра с началами ($v'' = 0, v' = 0$), соответствующие полосам, которые отнесены к 0–0-полосам (или 0_0^0 -переходам) *s-транс*- и *s-цис*-изомеров молекулы $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{COF}$ и частоте (S_0) состояния $v'' = 1664 \text{ см}^{-1}$ *s-транс*-изомера, приведены в табл. 3–5. Один и два штриха обо-

Т а б л и ц а 3

Таблица Деландра от 0–0-перехода *s-транс*-изомера 2-фторакрилоилфторида

| $v' \backslash v''$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---------------------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|
| 0 | 114* | 109 | 103 | 98 | – | 83 | – | 73 | 68 |
| 1 | 119 | 116 | 113 | – | – | 95 | 88 | – | – |
| 2 | – | – | 117 | 115 | 111 | – | – | 93 | 87 |
| 3 | – | – | 125 | 121 | – | – | 108 | – | – |
| 4 | – | – | – | – | 123 | 118 | – | 112 | – |

* Номера волновых чисел полос поглощения во всех таблицах Деландра соответствуют номерам волновых чисел полос поглощения табл. 2.

Т а б л и ц а 4

Таблица Деландра от $v'' = 1664 \text{ см}^{-1}$ *s-транс*-изомера 2-фторакрилоилфторида

| $v' \backslash v''$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---------------------|----|----|----|----|----|----|---|---|
| 0 | 10 | 9 | 6 | – | 4 | – | 2 | 1 |
| 1 | 15 | 11 | – | 8 | – | – | 3 | – |
| 2 | – | – | 13 | – | – | 7 | 5 | – |
| 3 | – | – | – | 16 | 12 | – | – | – |
| 4 | – | 25 | – | – | 17 | 14 | – | – |

Т а б л и ц а 5

Таблица Деландра от 0–0-перехода *s-цис*-изомера 2-фторакрилоилфторида

| $v' \backslash v''$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 0 | 97 | 91 | 84 | 80 | 76 | 71 |
| 1 | 104 | 99 | – | 89 | – | – |
| 2 | – | 106 | 100 | – | 92 | – |
| 3 | – | – | – | 105 | – | 96 |
| 4 | – | – | – | – | 107 | 102 |

значают частоту возбужденного и основного электронных состояний соответственно. Для *s-транс*-изомера этой молекулы были построены таблицы Деландра, начала которых ($v'' = 0$, $v' = 0$) соответствуют 0–0-полосе, фундаментальным частотам $v'' = 391 \text{ см}^{-1}$, $v' = 858 \text{ см}^{-1}$, $v'' = 909 \text{ см}^{-1}$, $v'' = 1664 \text{ см}^{-1}$ (табл. 2–4, 6, 7). Для *s-цис*-изомера 2-фторакрилоилфторида построены ТД от 0–0-полосы, $v'' = 533 \text{ см}^{-1}$, $v'' = 771 \text{ см}^{-1}$, $v'' = 904 \text{ см}^{-1}$ (табл. 2, 5, 8,

9). В таблицах Деландра в каждой строке повторяются частоты одинаковых переходов ($0-v''$) крутильного колебания (частоты переходов крутильного колебания в основном (S_0) электронном состоянии). В столбцах ТД повторяются также частоты одинаковых ($0-v'$)-переходов: частоты переходов крутильного колебания в возбужденном электронном состоянии S_1 . Для определения гармонических частот ω_e , коэффициентов ангармоничности $2x_{11}$, значений частот переходов ($0-v''$)

Таблица 6

Значения частот переходов крутильного колебания, ω_e и $2x_{11}$ для *s-trans*-изомера 2-фторакрилолфторида 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 | | |
|----------------|------------|---------------|--------------|---------------|----------------|-------------------|------------------------------|--------------------------|--|--|
| | ν_{00} | $\nu'' = 391$ | $\nu' = 858$ | $\nu'' = 909$ | $\nu'' = 1664$ | средние значения* | значения (v+1)-v-переходов** | значения (0-v)-переходов | | |
| 0-1 | 84,3 | 84,2 | 84,0 | 84,3 | 84,4 | $84,2 \pm 0,2$ | 84,16 | 84,2 | | |
| 0-2 | 168,2 | 168,1 | 167,7 | 168,2 | 168,3 | $168,1 \pm 0,4$ | 83,86 | 168,0 | | |
| 0-3 | 251,7 | 251,7 | 251,1 | 251,7 | 251,7 | $251,6 \pm 0,5$ | 83,47 | 251,5 | | |
| 0-4 | 334,8 | 335,0 | 334,2 | 334,8 | 334,6 | $334,7 \pm 0,5$ | 83,05 | 334,5 | | |
| 0-5 | 417,5 | 418,0 | 417,0 | 417,5 | 417,0 | $417,4 \pm 0,6$ | 82,65 | 417,2 | | |
| 0-6 | 499,8 | 500,7 | 499,5 | 499,8 | 498,9 | $499,6 \pm 1,1$ | 82,23 | 499,4 | | |
| 0-7 | 581,7 | 583,1 | - | - | 580,3 | $581,7 \pm 1,4$ | 81,88 | 581,3 | | |
| 0-8 | 663,2 | - | - | - | - | $663,2 \pm 1,5$ | - | - | | |
| ω_e | 84,7 | 84,5 | 84,3 | 84,7 | 84,9 | $84,6 \pm 0,3$ | - | - | | |
| $-2x_{11}$ | 0,4 | 0,3 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | $0,4 \pm 0,1$ | - | - | | |

*Значения (0-v)-переходов получены в работе [20]; ** в табл. 6-9 указаны наибольшие отклонения от среднего значения.

и $(0-v')$ крутильного колебания *s-транс*- и *s-цис*-изомеров в обоих электронных состояниях применяли разработанную нами программу v_{00} [26, 27]. При расчетах указанных выше величин в программе использовали переходы между полосами одного контура. Достоинство разработанной программы v_{00} состоит также в возможности расширения ТД, построенной по прогрессиям и секвенциям, найденным с использованием программы «NONIUS».

Как видно из табл. 6, значения частот крутильного колебания и одинаковых переходов $(0-v')$, гармонических частот ω_e и коэффициентов ангармоничности $2x_{11}$, полученные из разных ТД для *s-транс*-изомера в основном (S_0) электронном состоянии близки до высокого значения колебательного квантового числа $v'' = 7$. Для *s-цис*-изомера в основном электронном состоянии наблюдается также совпадение значений частот крутильного колебания и одинаковых переходов $(0-v'')$, ω_e , $2x_{11}$ до $v'' = 5$, полученных из разных ТД (табл. 8). Многократность повторения значений частот крутильного колебания и $(0-v'')$ -переходов, ω_e , $2x_{11}$ как внутри одной ТД, так и в других ТД для каждого из изомеров обеспечивает надежность отнесения и определения их значений в основном (S_0) электронном состоянии.

Из табл. 6, 8 видно, что значения частот $(0-v'')$ -переходов крутильного колебания для обоих изомеров молекулы 2-фторакилоилфторида в основном электронном состоянии, полученные из разных ТД УФ-спектров, совпадают со значения-

ми частот аналогичных переходов для *s-транс*- и *s-цис*-изомеров, полученными из Фурье-спектров в дальней ИК-области.

Из построенных ТД для *s-транс* и *s-цис*-изомеров исследуемой молекулы по программе v_{00} были определены частоты крутильного колебания, значения частот $(0-v')$ -переходов этого колебания, гармонических частот ω_e и коэффициентов ангармоничности $2x_{11}$ для обоих изомеров в возбужденном (S_1) электронном состоянии (табл. 7, 9). Как видно из табл. 7, для *s-транс*-изомера этой молекулы в ТД от от 0–0-полосы, $v'' = 391 \text{ см}^{-1}$, $v' = 858 \text{ см}^{-1}$, $v'' = 909 \text{ см}^{-1}$, $v'' = 1664 \text{ см}^{-1}$ близки значения частот крутильного колебания, частот $(0-v')$ -переходов этого колебания, ω_e , $2x_{11}$ в возбужденном (S_1) электронном состоянии до колебательного квантового числа $v' = 5$. В ТД от от 0–0-полосы, $v'' = 533 \text{ см}^{-1}$, $v'' = 771 \text{ см}^{-1}$, $v'' = 904 \text{ см}^{-1}$ в возбужденном электронном состоянии для *s-цис*-изомера близки частоты крутильного колебания, значения $(0-v')$ -переходов этого колебания, гармонические частоты ω_e , коэффициенты ангармоничности $2x_{11}$ до $v' = 4$ (табл. 9). Многократность повторения значений частот крутильного колебания и $(0-v')$ -переходов, ω_e , $2x_{11}$ как внутри одной ТД, так и в других ТД для каждого из изомеров обеспечивает надежность отнесения и определения их значений в возбужденном (S_1) электронном состоянии. Важно, что все результаты в возбужденном (S_1) электронном состоянии для *s-транс*- и *s-цис*-изомеров молекулы 2-фторакилоилфторида получены впервые.

Т а б л и ц а 7

Значения частот переходов крутильного колебания, ω_e и $2x_{11}$ для *s-транс*-изомера 2-фторакилоилфторида в возбужденном (S_1) электронном состоянии, полученные из нескольких таблиц Деландра УФ-спектра (см^{-1})

| УФ-спектр | | | | | | |
|-------------------|----------|-------------|------------|-------------|--------------|------------------|
| $(0-v)$ -переходы | v_{00} | $v'' = 391$ | $v' = 858$ | $v'' = 909$ | $v'' = 1664$ | средние значения |
| 0–1 | 137,6 | 137,8 | 137,5 | 137,5 | 137,8 | $137,6 \pm 0,2$ |
| 0–2 | 274,0 | 274,4 | 273,8 | 273,7 | 274,3 | $274,0 \pm 0,2$ |
| 0–3 | 409,2 | 409,8 | 408,9 | 408,6 | 409,5 | $409,2 \pm 0,6$ |
| 0–4 | 543,2 | 544,0 | 542,8 | – | 543,4 | $543,3 \pm 0,7$ |
| 0–5 | 676,0 | – | – | – | – | $676,0 \pm 1,0$ |
| ω_e | 138,8 | 139,0 | 138,7 | 138,8 | 139,1 | $138,9 \pm 0,2$ |
| $-2x_{11}$ | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,3 | 1,1 | $1,2 \pm 0,1$ |

Т а б л и ц а 8

Значения частот переходов крутильного колебания, ω_e и $2x_{11}$ для *s-цис*-изомера 2-фторакрилоилфторида в основном (S_0) электронном состоянии, полученные из нескольких таблиц Деландра УФ-спектра и ИК-Фурье-спектра (см^{-1})

| УФ-спектр | | | | | | ИК-Фурье-спектр | |
|---------------|------------|---------------|---------------|---------------|------------------|-----------------------------|--------------------------|
| (0–v)-переход | ν_{00} | $\nu'' = 533$ | $\nu'' = 771$ | $\nu'' = 904$ | средние значения | значения (v+1)–v-переходов* | значения (0–v)-переходов |
| 0–1 | 68,6 | 68,8 | 68,3 | 68,4 | 68,5±0,3 | 68,45 | 68,5 |
| 0–2 | 136,2 | 136,5 | 135,7 | 135,8 | 136,0±0,3 | 67,50 | 136,0 |
| 0–3 | 202,8 | 203,1 | 202,2 | 202,6 | 202,7±0,5 | 66,52 | 202,5 |
| 0–4 | 268,4 | 268,6 | 267,8 | 267,6 | 268,1±0,5 | 65,28 | 267,8 |
| 0–5 | 333,0 | 333,0 | 332,5 | 332,0 | 332,6±0,6 | – | – |
| ω_e | 69,6 | 69,9 | 69,2 | 69,4 | 69,5±0,4 | – | – |
| $-2x_{11}$ | 1,0 | 1,1 | 0,9 | 1,0 | 1,0±0,1 | – | – |

*Значения (0–v)-переходов получены в работе [20].

Т а б л и ц а 9

Значения частот переходов крутильного колебания, ω_e и $2x_{11}$ для *s-цис*-изомера 2-фторакрилоилфторида в возбужденном (S_1) электронном состоянии, полученные из нескольких таблиц Деландра УФ-спектра (см^{-1})

| УФ-спектр | | | | | |
|----------------|------------|---------------|---------------|---------------|------------------|
| (0–v)-переходы | ν_{00} | $\nu'' = 533$ | $\nu'' = 771$ | $\nu'' = 904$ | средние значения |
| 0–1 | 109,3 | 109,6 | 109,4 | 109,5 | 109,5 ± 0,2 |
| 0–2 | 216,5 | 217,0 | 216,6 | 216,8 | 216,7 ± 0,3 |
| 0–3 | 321,6 | 322,2 | 321,6 | 321,9 | 321,8 ± 0,4 |
| 0–4 | 424,6 | 425,2 | 424,4 | 424,8 | 424,8 ± 0,4 |
| ω_e | 111,4 | 111,8 | 111,6 | 111,7 | 111,6 ± 0,2 |
| $-2x_{11}$ | 2,1 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 ± 0,1 |

Выводы

Из-за высокой заселенности уровней энергии крутильного колебания *s-транс*- и *s-цис*-изомеров молекулы 2-фторакрилоилфторида колебательная структура УФ-спектра этой молекулы состоит из множества полос поглощения, соответствующих переходам с уровня энергии с колебательного квантового числа ν'' основного (S_0) электронного состояния на уровень энергии с колебательным квантовым числом ν' возбужденного (S_1) электронного состояния соответствующего изомера. Использование разработанного комплекса программ позволило построить несколько таблиц Деландра как для *s-транс*, так и для *s-цис*-изомеров $\text{CH}_2 = \text{CF}-\text{COF}$ с началами, соответствующими

0–0-полосам и фундаментальным частотам этих изомеров в состояниях (S_0) и (S_1). Многократность повторения значений частот крутильного колебания, (0–v)-переходов этого колебания до высоких значений колебательных квантовых чисел ν , гармонических частот ω_e , коэффициентов ангармоничности $2x_{11}$ в разных таблицах Деландра соответствующего изомера обеспечивает их надежное определение как для *s-транс*-, так и для *s-цис*-изомеров в обоих электронных состояниях, что очень важно для дальнейшего построения потенциальных функций внутреннего вращения (ПФВВ) в состояниях (S_0) и (S_1). Кроме того, для построения (ПФВВ) необходимо знать геометрические параметры изомеров (длины свя-

зей, углы), вращательные постоянные F и коэффициенты разложения их в ряд Фурье в обоих электронных состояниях.

Найденные при анализе колебательной структуры УФ-спектра молекулы 2-фторакилоилфторида в газовой фазе 0–0-полосы (или 0_0^0 -переходы) *s-транс*- и *s-цис*-изомеров подтверждены фундаментальными частотами соответствующих изомеров ИК- и КР-спектров. Фундаментальные частоты изомеров в возбужденном электронном состоянии (S_1) подтверждены построением ТД, в которых полосы отнесенные к этой частоте, соот-

ветствуют началу таблицы, а значения гармонических частот ω_e , коэффициентов ангармоничности $2x_{11}$ и частот $(0-v')$ - и $(0-v'')$ -переходов крутильного колебания совпадают с аналогичными величинами, полученными из таблиц Деландра от 0–0-полос и фундаментальных частот основного состояния соответствующего изомера. Применение разработанного комплекса программ и построение ТД позволило сделать полное отнесение 148 полос поглощения исследуемой молекулы.

Конфликта интересов нет.

Дополнительных материалов нет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Keirns J.J., Curl R.F. // J. Chem. Phys. 1968. Vol. 48. N 8. P. 3773.
2. Латыпова Р.Г., Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Поздеев М.Н. // Журн. структ. хим. 1976. Т. 17. № 5. С. 849.
3. Kewley R. // J. Mol. Spectr. 1972. Vol. 44. P. 443.
4. Durig J.R., Brletic P.A., Li J.S. // J. Mol. Struct. 1990. Vol. 223. P. 291.
5. Kakar R.K., Rinehart E. A., Quade C.R., Kojima T. // J. Chem. Phys. 1970. Vol. 52. P. 3803.
6. Kakar R.K. // J. Chem. Phys. 1972. Vol. 56. P. 1189.
7. Onda M., Asai M. et al. // J. Mol. Struct. 1987. Vol. 162. P. 183.
8. Onda M., Kohama Y., Suga K., Yamaguchi I. // J. Mol. Struct. 1998. Vol. 442. P. 19.
9. Durig J.R., Church J.S., Compton D.A.C. // J. Chem. Phys. 1979. Vol. 71. N 3. P. 1175.
10. Durig J.R., Brletic P.A., Church J.S. // J. Chem. Phys. 1982. Vol. 76 P. 1723.
11. Durig J.R., Berry R.J., Groner P. // J. Chem. Phys. 1987. Vol. 87. P. 6303.
12. Durig J.R., Li Jin, Jin Janping // J. Chem. Phys. 1996. Vol. 213. P. 181.
13. Durig J.R., Bist H.D., Furic K., Qiu J., Little T.S. // J. Mol. Struct. 1985. Vol. 129. P. 45.
14. Глебова Л.А., Марголин Л.Н., Пентин Ю.А., Тюлин В.И. // ЖСХ. 1976. Т. 17. № 4. С. 703.
15. Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пентин Ю.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1999. Т. 40. № 7. С. 1138.
16. Koroleva L.A., Tyulin V.I., Matveev V.K., Pentin Y.A. // Spectrochim. Acta Part A: Molec. and Biomolec. Spectroscopy. 2014. Vol. 122 A. P. 609.
17. Koroleva L.A., Abramnikov A.V., Krasnoshchekov S.V., Korolyova A.V., Bochenkova A.V. // J. Mol. Struct. 2019. Vol. 1181. P. 228.
18. Королева Л.А., Матеев В.К., Королева А.В., Пентин Ю.А. // ЖФХ. 2018. Т. 92. № 3. С. 415.
19. Королева Л.А., Андриасов К.С., Королева А.В. // ЖФХ. 2020. Т. 94. № 11. С. 1657.
20. Durig J.R., Wang A-Y., Little T.S. // J. Chem. Phys. 1989. Vol. 91. P. 7361.
21. Brown H.E. // J. Am. Chem. Soc. 1938. Vol. 60 P. 1325.
22. Gassen K.R., Bielefeldt D., Marhold A. et al. // J. Fluor. Chem. 1991. Vol. 55. N 2. P. 149.
23. Hollas J.M. // Spectrochim. Acta Part A. 1963. Vol 19. P. 1425.
24. Тюлин В.И., Матеев В.К. // ЖФХ. 1999. Т. 73. № 1. С. 92.
25. Королева Л.А., Тюлин В.И., Матеев В.К., Пентин Ю.А. // ЖФХ. 2012. Т. 86. С. 600.
26. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М., 1969. С. 149.
27. Абрамович А.Б., Тюлин В.И. Проблемы автоматизации анализа электронно-колебательных спектров. Деп. ВИНТИ № 7866-В от 3.11.88.
28. Матеев В.К., Тюлин В.И. // ЖСХ. 1997. Т. 38. № 2. С. 363.

Поступила в редакцию 14.04.2021
Получена после доработки 14.05.2021
Принята к публикации 20.05.2021

VIBRATIONAL STRUCTURE OF A HIGH-RESOLUTION UV ABSORPTION SPECTRUM OF 2-FLUORACRYLOYL FLUORIDE IN THE GAS PHASE

L.A. Koroleva*, K.S. Andriasov, A.V. Koroleva

(Lomonosov Moscow State University; *e-mail: koroleva.msu@rambler.ru)

The resolved vibrational structure of the UV absorption spectrum of the studied molecule in the gas phase was obtained for the first time. The 0–0 bands of isomers were identified. Fundamental vibrational frequencies and (0–v) transitions of torsional vibration for the

s-trans- and s-cis-isomers of the molecule in the ground (S_0) and excited (S_1) electronic states were found. Complete assignment of the obtained 148 absorption bands was carried out.

Key words: s-trans-, s-cis-isomer, torsional vibration, v-vibrational quantum number, ground and excited electronic states.

Сведения об авторах: *Королева Лидия Александровна* – ст. науч. сотр. лаборатории молекулярной спектроскопии кафедры физической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук, (koroleva.msu@rambler.ru); *Андрюсов Кристиан Самвелович* – аспирант кафедры медицинской химии и тонкого органического синтеза химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, (akristian@mail.ru); *Королева Александра Валерьевна* – науч. сотр. кафедры общей физики и молекулярной электроники физического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, канд. физ.-матем. наук, (koroleva.phys@mail.ru).