

УДК 541.6

## ЗАМЕЧАНИЕ ПО ПОВОДУ НЕЭМПИРИЧЕСКОГО КОЛЕБАТЕЛЬНОГО АНАЛИЗА ПОВОРОТНЫХ ИЗОМЕРОВ АКРОЛЕИНА

© 2011 Ю.Н. Панченко<sup>1\*</sup>, А.В. Абраменков<sup>1</sup>, Ч.У. Бок<sup>2</sup><sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова<sup>2</sup>Филадельфийский университет

Статья поступила 21 июля 2010 г.

В связи с публикацией ряда противоречащих отнесений волновых чисел колебаний поворотных изомеров акролеина в основном электронном состоянии повторно проведен анализ их колебательных спектров на основе ранее рассчитанных масштабированных неэмпирических силовых полей. С использованием приведенных в литературе результатов, которые предсказали силовые поля *транс*-акролеина на уровне CASSCF/cc-pVTZ для состояний  $^1(n, \pi^*)$  и  $^3(n, \pi^*)$ , выполнен анализ экспериментальных полос колебаний в указанных возбужденных электронных состояниях на базе хорошо установленных закономерностей. Отмечено, что при отнесении рассчитанных волновых чисел колебаний молекулы учтены изотопные сдвиги в основном и возбужденных электронных состояниях  $^1(n, \pi^*)$  и  $^3(n, \pi^*)$ . Рассмотрение ранее рассчитанных потенциальных кривых внутреннего вращения акролеина в сочетании с данными по разности энтальпий конформеров  $\Delta H_0$  позволило сделать выбор в пользу одного из двух имеющихся в литературе вариантов волновых чисел крутильного колебания.

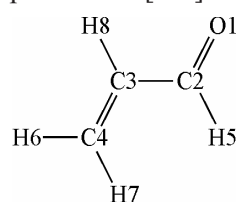
**Ключевые слова:** *транс*- и *цис*-акролеин, колебательные спектры, основное и низшие возбужденные электронные состояния, изотопные сдвиги.

## ВВЕДЕНИЕ

Исследования колебательных спектров конформеров акролеина (рис. 1) в основном и возбужденных электронных состояниях насчитывают более полу столетия (см., например, [1—13]). К настоящему времени с помощью экспериментальных и теоретических исследований установлено, что поворотные изомеры акролеина обладают плоскими *транс*(анти) и *цис*(син) структурами (см. [9, 14—23] и приведенные в них ссылки).

С момента экспериментальных измерений большей части волновых чисел колебаний *цис*-акролеина в основном электронном состоянии [1, 6—12] проведен ряд расчетов силовых полей и волновых чисел колебаний обоих конформеров. Такие расчеты выполнены как по традиционной методике "восстановления" матрицы силовых постоянных по экспериментальным волновым числам колебаний с последующим решением колебательной задачи (см., например, расчеты в [3—5, 24, 25]), так и с помощью различных квантово-химических методов — полуэмпирического [26] и неэмпирических [14, 15, 22].

В полуэмпирическом расчете [26] применен метод масштабирования Пулаи [27—29]. Это позволило отнести к колебаниям  $\nu_{10}$ ,  $\nu_{11}$  и  $\nu_{13}$ — $\nu_{17}$  *цис*-акролеина экспериментальные полосы (табл. 1), отличные от припи-

Рис. 1. Модель молекулы *транс*-акролеина

\* E-mail: panchenk@phys.chem.msu.ru

Т а б л и ц а 1

Рассчитанные из масштабированных силовых полей на уровне HF/6-31G//HF/6-31G и экспериментальные волновые числа ( $\text{см}^{-1}$ ) колебаний транс- и цис-акролеина (рис. 1)

Отнесение*	транс- CH <sub>2</sub> CHCHO		транс- CH <sub>2</sub> CHCDO		цис-CH <sub>2</sub> CHCHO					цис- CH <sub>2</sub> CHCDO	
	ИК, газ [13]	Расч. [22]	УФ, газ [6, 7, 9]	Расч. [22]	УФ, газ [6, 7, 9]	ИК, газ [13]	ИК, крист. [8]	ИК, матр. [10]**	Расч. [22]	УФ, газ [6, 7, 9]	Расч. [22]
1 $\nu(=\text{CH}_2)$ ас.вал. $\alpha'$	3103	3121	3101	3121	—	—	—	—	3131	—	3131
2 $\nu(\text{C}-\text{H})$ вал.вин.	3069	3077	—	3077	—	—	—	—	3065	—	3065
3 $\nu(=\text{CH}_2)$ с.вал.	2998	3032	2988	3032	—	—	—	—	3041	—	3041
4 $\nu(\text{C}-\text{H})$ вал.форм.	2800	2783	2060	2063	—	—	—	2834	2801	—	2077
5 $\nu(\text{C}=\text{O})$ вал.	1724	1728	1709	1710	1722	—	—	1713	1711	1709	1688
6 $\nu(\text{C}=\text{C})$ вал.	1625	1619	1621	1617	1624	—	1616	1611	1616	1616	1615
7 $\delta(=\text{CH}_2)$ нож.	1420	1432	1403	1422	1403	—	1402	1403	1420	—	1418
8 $\delta(\text{C}-\text{H})$ деф.форм.	1360	1365	—	1048	—	—	—	—	1393	—	1112
9 $\delta(\text{C}-\text{H})$ деф.вин.	1275	1278	1275	1277	1285	1288	—	1282	1293	—	1296
10 $\nu(\text{C}-\text{C})$ вал.вин.	1158	1167	1153	1158	919	919	918	917	928	846	857
11 $\rho(=\text{CH}_2)$ маят.	912	918	877	881	—	—	—	1051	1068	—	1041
12 $\delta(\text{O}=\text{C}-\text{C})$ деф.	564	556	561	554	—	—	—	663	672	—	665
13 $\delta(\text{C}=\text{C}-\text{C})$ деф.	324	316	313	308	(276)	—	—	280	282	—	281
14 $\chi(\text{C}-\text{H})$ веер.вин. $\alpha''$	993	995	993	996	988	989	995	985	989	991	991
15 $\chi(\text{C}-\text{H})$ веер.форм.	980 [9]	1007	846	869	1005	—	—	—	1017	879	883
16 $\chi(=\text{CH}_2)$ веер.	959	951	959	957	970	968	970	968	972	972	974
17 $\tau(=\text{CH}_2)$ кр.-деф.	593	579	556	545	544	542	547	543	545	521	522
18 $\tau(\text{C}-\text{C})$ крут.	158	159	151	152	138	—	—	—	162***	129	146

\* Сокращения: ас.вал. — асим. валентное; с.вал. — сим. валентное; нож. — ножничное; деф. — деформационное; маят. — маятниковое; веер. — веерное; кр.-деф. — крутильно-деформационное; крут. — крутильное; вин. — винил; форм. — формил.

\*\* Значения этих волновых чисел измерены по рис. 1 в [10] с помощью специальной программы.

\*\*\* Рассчитанное значение  $\nu_{18}$  для цис- $\text{C}_3\text{OH}_4$  на уровне CCSD(T)/cc-pVTZ составило  $153 \text{ см}^{-1}$  [30].

санных этим колебаниям в расчете [4]. Некоторые из указанных в [26] переотнесений впоследствии учитывались при повторном полностью эмпирическом расчете силового поля цис-акролеина в [25]. Тем не менее, к колебаниям  $\nu_4$ ,  $\nu_8$ ,  $\nu_{11}-\nu_{13}$  в [25] и  $\nu_{11}-\nu_{13}$  в [31] отнесены волновые числа, для которых в [22, 26] дана иная интерпретация.

Расчет [22] на уровне HF/6-31G//HF/6-31G, где применена техника масштабирования Пулаи [27—29], подтвердил отнесение волновых чисел, полученное для транс- и цис-акролеина в расчете [26]. Вместе с тем в публикациях [5, 24, 30] приведено отнесение некоторых волновых чисел неплоских колебаний обоих конформеров, отличное от отнесения в [22, 26]. В связи с разной интерпретацией нескольких волновых чисел неплоских колебаний поворотных изомеров акролеина, в данной статье выполнен анализ изотопных сдвигов для рассчитанных веерных колебаний винильной группы  $\chi(\text{C}_3-\text{H}_8)$ веер.вин. (см. нумерацию атомов на рис. 1) в основном электронном состоянии. Кроме того, на базе расчетов силовых полей транс-акролеина, приведенных в [23], выполнены отнесения рассчитанных волновых чисел в возбужденных электронных состояниях  $^1(n,\pi^*)$  и  $^3(n,\pi^*)$  путем анализа рассчитанных изотопных сдвигов с последующей интерпретацией экспериментальных волновых чисел.

## РАСЧЕТ

В соответствии с симметрией молекулы  $C_s$  неплоские колебания *транс*- и *цис*-акролеина относятся к типу симметрии  $a''$ . Число таких колебаний равно 5. Наличие экспериментальных волновых чисел колебаний для обоих конформеров молекулы  $CH_2=CH-CD=O$  [ 6, 7, 9 ] позволяет существенно упростить анализы неплоских колебаний *транс*- и *цис*-конформеров акролеина  $C_3OH_4$ . Действительно, сопоставление волновых чисел колебаний конформеров молекулы  $C_3OH_4$  с колебательными волновыми числами этих дейтероизомеров делает отнесение неплоского веерного колебания формильной группы  $\chi(C2-H5)$ веер.форм. ( $\nu_{15}$ ) вполне очевидным, так как в обоих случаях экспериментальные волновые числа понижаются на  $\sim 125 \text{ см}^{-1}$  (см. табл. 1). Кроме того, значения экспериментальных волновых чисел крутильных колебаний  $\tau(C2-C3)$ крут. ( $\nu_{18}$ ) этих молекул весьма характеристичны (см. табл. 1). Поэтому анализ неплоских колебаний сводится к рассмотрению лишь трех колебаний: двух веерных  $\chi(C3-H8)$ веер.вин. ( $\nu_{14}$ ) и  $\chi(=CH_2)$ веер. ( $\nu_{16}$ ) и крутильно-деформационного  $\tau(=CH_2)$ кр.-деф. ( $\nu_{17}$ ).

Для подтверждения сделанного в работе [ 22 ] отнесения неплоских колебаний структурных групп  $C3-H8$  и  $=CH_2$  можно воспользоваться результатами расчета изотопных сдвигов волновых чисел этих колебаний. Колебательные моды неплоских веерных колебаний  $\chi(=CH_2)$ веер. весьма характеристичны. Отличие в отнесении волновых чисел в расчетах [ 3, 5, 24, 30 ] связано с неплоскими колебаниями  $\chi(C3-H8)$ веер.вин. ( $\nu_{14}$ ) и  $\tau(=CH_2)$ кр.-деф. ( $\nu_{17}$ ) винильной группы в *транс*- и *цис*-акролеине. Дело в том, что если сразу несколько элементов собственного вектора колебания (колебательной моды) принимают одинаково большие значения, то такое колебание (в данном случае  $\chi(C3-H8)$ веер.вин.,  $\nu_{14}$ ) считается "смешанным". Для  $\nu_{14}$  это ранее отмечалось в [ 32 ]. Поэтому для  $\chi(C3-H8)$ веер.вин. ( $\nu_{14}$ ) и других неплоских колебаний выполнены расчеты изотопных сдвигов при замещении атома H8 (см. рис. 1) на дейтерий или тритий. Расчеты проведены с масштабированными квантово-механическими силовыми полями [ 22 ], где для координат  $\chi(C3-H8)$ веер.вин. и  $\tau(=CH_2)$ кр.-деф. использованы масштабированные множители (ММ) 0,6706 и 0,7980 соответственно. Примененный набор масштабированных множителей перенесен из бута-1,3-диена [ 33 ] и глиоксаля [ 22 ], отнесение полос которых выполнено по экспериментальным данным и расчет колебаний которых проведен на том же самом уровне. Результаты представлены на рис. 2.

Кроме того, для сравнения колебательных мод неплоских колебаний рассчитаны две матрицы, аналогичные матрице Душинского (см. [ 34 ]). Первая из них получена умножением обратной матрицы колебательных мод легкой молекулы  $C_3OH_4$  на матрицу колебательных мод ее дейтерированного аналога  $CH_2=CD-CH=O$  (обе молекулы находятся в *транс*-конформациях).

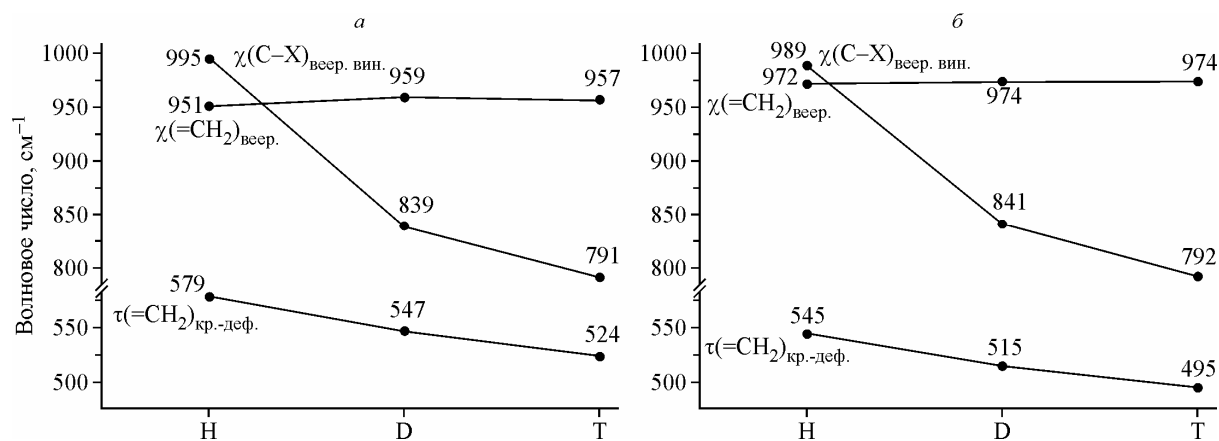


Рис. 2. Ход изменения волновых чисел веерных колебаний  $\chi(C-X)$ веер.вин. и  $\chi(=CH_2)$ веер. и крутильно-деформационного колебания  $\tau(=CH_2)$ кр.-деф. *транс*-акролеина (а) и *цис*-акролеина (б) при X = H, D и T (см. текст)

Т а б л и ц а 2

Аналог матрицы Душинского [ 34 ] для соотношения рассчитанных волновых чисел неплоских колебаний молекул  $C_3OH_4$ ,  $C_3OH_3D$  и  $C_3OH_3T$  (рис. 2)

транс-Форма						цис-Форма					
$C_3OH_4$	$C_3OH_3D$					$C_3OH_4$	$C_3OH_3D$				
	1005	839	957	547	156		1016	841	974	515	153
1007	-0,9426	0,2501	-0,1156	-0,0347	0,0010	1017	0,9733	0,1782	-0,0322	-0,0210	0,0013
995	0,3327	0,7003	-0,4030	-0,0924	0,0028	989	0,2237	-0,7655	0,3366	0,0806	-0,0053
951	0,0269	0,3789	0,9060	-0,0402	0,0012	972	-0,0463	0,2907	0,9409	-0,0282	0,0018
579	-0,0057	0,2790	-0,0256	0,9276	-0,0045	545	0,0085	0,2622	-0,0078	0,9304	-0,0095
159	0,0022	-0,0891	0,0098	0,0707	0,9829	162	0,0061	0,1588	-0,0055	-0,1252	-0,9449
$C_3OH_3D$						$C_3OH_3D$					
$C_3OH_3D$	$C_3OH_3T$					$C_3OH_3D$	$C_3OH_3T$				
	1006	957	791	524	155		1016	974	792	495	147
1005	1,0000	-0,0023	0,0050	-0,0011	-0,0001	1016	0,9999	0,0014	0,0074	0,0014	0,0001
957	-0,0028	-0,9988	0,0281	-0,0054	-0,0002	974	0,0016	-0,9999	-0,0083	-0,0014	-0,0001
839	0,0078	-0,0398	-0,9351	0,0734	0,0021	841	-0,0117	-0,0121	0,9365	0,0586	0,0035
547	-0,0025	0,0103	-0,1705	-0,9506	-0,0039	515	0,0036	0,0032	0,1540	-0,9545	-0,0074
156	0,0010	-0,0038	0,0486	-0,0499	0,9881	153	-0,0028	-0,0023	-0,0907	-0,0890	0,9596

Вторая матрица получена точно таким же способом для *транс* молекул  $CH_2=CD-CH=O$  и  $CH_2=CT-CH=O$ . Аналогичный расчет выполнен для молекул  $CH_2=CX-CH=O$  ( $X = H, D$  или  $T$ ) в *цис*-конформациях. Полученные результаты представлены в табл. 2. Волновые числа колебаний *транс*-акролеина в возбужденных электронных состояниях  $^1(n,\pi^*)$  и  $^3(n,\pi^*)$  рассчитаны с силовыми полями, полученными в [ 23 ]. Для отнесения полученных волновых чисел также использован анализ изотопных сдвигов с последующим расчетом аналогов матрицы Душинского [ 34 ]. Отнесения рассчитанных волновых чисел с последующей интерпретацией доступных в настоящее время экспериментальных данных приведены в табл. 3. При интерпретации аналогов матрицы Душинского следует иметь в виду возможность проявления обратного изотопного сдвига (см., например, [ 35, 36 ]).

#### ОТНЕСЕНИЕ ВОЛНОВЫХ ЧИСЕЛ АКРОЛЕИНА В РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЯХ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

##### 1. Колебательные волновые числа *транс*- и *цис*-акролеина в основном электронном состоянии

Как и следовало ожидать, наиболее характеристичное колебание  $\chi(=CH_2)$ ввер. ( $\nu_{16}$ ) на рис. 2 практически не меняет значения своего волнового числа при изотопном замещении атома Н8. В случае колебаний  $\chi(C3-N8)$ ввер.вин. ( $\nu_{14}$ ) и  $\tau(=CH_2)$ кр.-деф. ( $\nu_{17}$ ), колебательные моды которых "смешаны", видно, что замещение атома Н8 на дейтерий и затем на тритий приводит к сдвигам на  $\sim 200 \text{ см}^{-1}$  для  $\chi(C3-N8)$ ввер.вин. ( $\nu_{14}$ ) и  $\sim 50 \text{ см}^{-1}$  для  $\tau(=CH_2)$ кр.-деф. ( $\nu_{17}$ ) как для *транс*-акролеина, так и для *цис*-акролеина. Столь резкое падение рассчитанных волновых чисел  $995 \text{ см}^{-1}$  (*транс*- $C_3OH_4$ ) и  $989 \text{ см}^{-1}$  (*цис*- $C_3OH_4$ ) до  $791 \text{ см}^{-1}$  (*транс*- $C_3OH_3T$ ) и  $792 \text{ см}^{-1}$  (*цис*- $C_3OH_3T$ ) при замещении атома Н8 на дейтерий и тритий ясно указывает, что эти волновые числа относятся к колебанию  $\chi(C3-N8)$ ввер.вин. ( $\nu_{14}$ ). Вместе с тем, атом Н8 участвует в колебании  $\tau(=CH_2)$ кр.-деф. (см. рис. 1). Последнее обстоятельство обуславливает понижение волнового числа колебания  $\tau(=CH_2)$ кр.-деф. ( $\nu_{17}$ ), но в гораздо меньшей степени, поскольку значение волнового числа этого колебания определяется прежде всего массами атомов Н6 и Н7. При этом следует отметить, что ММ для координаты  $\chi(C3-N8)$ ввер.вин. ниже, чем для координаты

Т а б л и ц а 3

Рассчитанные гармонические (CASSCF/сс-рVTZ) и экспериментальные волновые числа ( $\text{см}^{-1}$ ) колебаний транс-акролеина (рис. 1) в основном и возбужденных электронных состояниях  $^1(n,\pi^*)$  и  $^3(n,\pi^*)$

Отнесение*	Основное состояние		Состояние $^1(n,\pi^*)$				Состояние $^3(n,\pi^*)$		
	ИК, газ [ 13 ]	Расч. [ 22 ]	Расчет	Масшт. волн. числа**	Эксп. [ 2, 9 ]	Эксп. [ 41 ]	Расчет	Масшт. волн. числа**	Эксп. [ 42 ]
1 $\nu(\text{=CH}_2)$ ас.вал. $a'$	3103	3121	3393	—	—	—	3398	—	—
2 $\nu(\text{C-H})$ вал.вин.	3069	3077	3301	—	—	—	3279	—	—
3 $\nu(\text{=CH}_2)$ с.вал.	2998	3032	3296	—	—	—	3305	—	—
4 $\nu(\text{C-H})$ вал.форм.	2800	2783	3334	—	—	—	3360	—	—
5 $\nu(\text{C=O})$ вал.	1724	1728	1108	1169	—	—	1142	1205	1190
6 $\nu(\text{C=C})$ вал.	1625	1619	1195	1261	1266	1260	1203	1270	1250
7 $\delta(\text{=CH}_2)$ нож.	1420	1432	1615	1312	—	—	1624	1319	—
8 $\delta(\text{C-H})$ деф.форм.	1360	1365	1394	1133	1133	1128	1398	1135	1132
9 $\delta(\text{C-H})$ деф.вин.	1275	1278	1594	1295	—	1291	1582	1285	—
10 $\nu(\text{C-C})$ вал.вин.	1158	1167	1336	1410	1410	1409	1328	1402	—
11 $\rho(\text{=CH}_2)$ маят.	912	918	967	783	—	—	977	794	—
12 $\delta(\text{O=C-C})$ деф.	564	556	537	—	333	—	537	—	—
13 $\delta(\text{C=C-C})$ деф.	324	316	306	—	292	292	310	—	289 [ 9 ]
14 $\chi(\text{C-H})$ веер.вин. $a''$	993	995	981	936	909	912	991	945	—
15 $\chi(\text{C-H})$ веер.форм.	980 [ 9 ]	1007	675	644	644	—	623	594	—
16 $\chi(\text{=CH}_2)$ веер.	959	951	640	611	582	—	679	647	—
17 $\tau(\text{=CH}_2)$ кр.-деф.	593	579	527	502	488	485	555	529	494 [ 9 ]
18 $\tau(\text{C-C})$ крут.	158	159	260	248	250	254	229	218	217 [ 9 ]

\* См. сноску к табл. 1.

\*\* Масшт. волн. числа — масштабированные волновые числа.

$\tau(\text{=CH}_2)$ кр.-деф. [ 22 ], т.е. немасштабированная диагональная силовая постоянная для координаты  $\chi(\text{C3—H8})$ веер.вин. понижена масштабированием больше, чем диагональная силовая постоянная для координаты  $\tau(\text{=CH}_2)$ кр.-деф. Тем не менее значение волнового числа для колебания  $\chi(\text{C3—H8})$ веер.вин. оказалось почти вдвое выше, чем для колебания  $\tau(\text{=CH}_2)$ кр.-деф. (см. табл. 1).

Соотнесение волновых чисел, представленных на рис. 2, подтверждено анализом аналогов матрицы Душинского, приведенных в табл. 2. При построении этих матриц проведена такая перестановка столбцов, чтобы доминирующие элементы оказались на диагонали. Это позволяет установить правильное соответствие между рассчитанными колебательными модами двух молекул. Почти диагональные матрицы в табл. 2 свидетельствуют о правильности расстановки рассчитанных волновых чисел неплоских колебаний изотопозамещенных молекул транс- и цис-акролеина на рис. 2 соответственно. Так, табл. 2 показывает, что колебанию транс- $\text{C}_3\text{OH}_4$  с рассчитанным волновым числом  $995 \text{ см}^{-1}$  соответствует колебание с волновым числом  $839 \text{ см}^{-1}$  в транс- $\text{C}_3\text{OH}_3\text{D}$  и колебание  $791 \text{ см}^{-1}$  в транс- $\text{C}_3\text{OH}_3\text{T}$ . Аналогичным образом из табл. 2 следует, что колебанию цис- $\text{C}_3\text{OH}_4$  с рассчитанным волновым числом  $989 \text{ см}^{-1}$  соответствуют колебания  $841 \text{ см}^{-1}$  в цис- $\text{C}_3\text{OH}_3\text{D}$  и  $792 \text{ см}^{-1}$  в цис- $\text{C}_3\text{OH}_3\text{T}$ . Следовательно, резкое понижение высоких волновых чисел  $995 \text{ см}^{-1}$  (транс- $\text{C}_3\text{OH}_4$ ) и  $989 \text{ см}^{-1}$  (цис- $\text{C}_3\text{OH}_4$ ) при замене H8 на D и T и крайне малое понижение низких волновых чисел  $579 \text{ см}^{-1}$  (транс- $\text{C}_3\text{OH}_4$ ) и  $545 \text{ см}^{-1}$  (цис- $\text{C}_3\text{OH}_4$ ) (см. рис. 2) отчетливо указывают на их отнесение как  $\chi(\text{C3—H8})$ веер.вин. ( $\nu_{14}$ ) и  $\tau(\text{=CH}_2)$ кр.-деф. ( $\nu_{17}$ ) (см. табл. 1).

## 2. Колебательные волновые числа *транс*-акролеина в низших возбужденных электронных состояниях

**а. Электронное состояние  $^1(n,\pi^*)$ .** Разнесение волновых чисел плоских и неплюских колебаний *транс*- $C_3OH_4$  в электронном состоянии  $^1(n,\pi^*)$  (см. табл. 3), рассчитанных с силовым полем из [23], проведено с помощью анализа изотопных сдвигов (см. выше) и по их колебательным модам, которые в ряде случаев оказались характеристичными. Полученное отнесение рассчитанных волновых чисел полностью совпало с отнесением, предложенным в [23].

Изменение геометрии в возбужденных электронных состояниях акролеина должно влиять на значения колебательных волновых чисел. Однако, согласно расчету [23], переход к возбужденным состояниям  $^1(n,\pi^*)$  и  $^3(n,\pi^*)$  (см. ниже) сопровождается изменением геометрии практически только скелета *транс*- $C_3OH_4$  (табл. 4). Такое изменение геометрии в указанных возбужденных состояниях не должно существенным образом сказываться на взаимном расположении волновых чисел прежде всего неплюских колебаний структурных групп  $C_2-H_5$ ,  $C_3-H_8$  и  $=CH_2$ . Например, рассчитанное в электронном состоянии  $^1(n,\pi^*)$  волновое число колебания  $\chi(C_3-H_8)$  веер.вин., как и в случае основного электронного состояния (см. табл. 1), почти в 2 раза больше волнового числа  $\tau(=CH_2)$ кр.-деф. (см. табл. 3). Аналогичным образом взаимная расстановка всех рассчитанных волновых чисел неплюских колебаний *транс*- $C_3OH_4$  в табл. 3 *подобна* взаимной расстановке рассчитанных и экспериментальных волновых чисел в основном электронном состоянии (см. табл. 1). При этом значения экспериментальных волновых чисел всех неплюских колебаний *транс*- $C_3OH_4$  в электронном состоянии  $^1(n,\pi^*)$  ниже, чем их рассчитанные значения, приведенные в табл. 3. Эти два обстоятельства способствуют успешному проведению масштабирования рассчитанных волновых чисел. Весьма важно также, что для верного колебания формильной группы  $\chi(C_2-H_5)$  веер.форм. в электронном состоянии  $^1(n,\pi^*)$  в работах [2, 9] приведены экспериментальные значения как для *транс*- $C_3OH_4$  ( $644\text{ см}^{-1}$ ), так и для *транс*-конформера  $CH_2=CH-CD=O$  ( $554\text{ см}^{-1}$ ). Присутствие экспериментальной полосы  $554\text{ см}^{-1}$  подтверждает правильность отнесения полосы  $644\text{ см}^{-1}$  к колебанию  $\chi(C_2-H_5)$  веер.форм., так как в основном электронном состоянии (см. табл. 1) эта полоса понижается на  $134\text{ см}^{-1}$  при переходе от *транс*- $C_3OH_4$  ( $980\text{ см}^{-1}$ ) к  $CH_2=CH-CD=O$  ( $846\text{ см}^{-1}$ ). В связи с этим значение отношения экспериментального волнового числа колебания  $\chi(C_2-H_5)$  веер.форм. ( $644\text{ см}^{-1}$ ) к его рассчитанному значению ( $675\text{ см}^{-1}$ ) можно использовать как ММ для коррекции всех рассчитанных неплюских колебаний в табл. 3. Сопоставление масштабированных рассчитанных волновых чисел неплюских колебаний с их экспериментальными значениями приведено в табл. 3. Все полученные скорректированные значения рассчитанных волновых чисел для состояний  $^1(n,\pi^*)$  и  $^3(n,\pi^*)$  приведены в табл. 3 в столбцах "Масштабированные волновые числа". Обоснование переотнесения полос при  $448$  и  $333\text{ см}^{-1}$  приведено ниже.

Экспериментальную полосу  $1133\text{ см}^{-1}$  вслед за авторами работ [2, 9] следует отнести к колебанию  $\delta(C-H_8)$  деф.форм. (см. табл. 3), так как в [2] найдена полоса колебания  $\delta(C-D_8)$  деф.форм. при  $824\text{ см}^{-1}$ . В случае основного электронного состояния это волновое число также понижается на  $300\text{ см}^{-1}$  при переходе от *транс*- $C_3OH_4$  к дейтерированному аналогу  $CH_2=CH-CD=O$  (см. табл. 1). Отношение рассчитанного волнового числа  $1394\text{ см}^{-1}$  к экспериментальному  $1133\text{ см}^{-1}$  дает ММ, которым, по аналогии с неплюскими колебаниями, можно масштабировать рассчитанные волновые числа для колебаний  $\delta(C_2-H_5)$  деф.вин.,  $\delta(=CH_2)$  нож. и  $\rho(=CH_2)$  маят. (см. табл. 3). Эта аналогия основана на том, что изменение структуры скелета молекул *транс*- и *цис*-акролеина [23] должно одинаково сказываться на деформационных колебаниях формальных связей  $C-H$ . Для колебания  $\delta(C_2-H_5)$  деф.вин. полученный ММ дает значение  $1295\text{ см}^{-1}$ , что позволяет отнести экспериментальную полосу при  $1291\text{ см}^{-1}$  к этому колебанию. Кроме того, получены значения масштабированных волновых чисел для колебаний  $\delta(=CH_2)$  нож. ( $1312\text{ см}^{-1}$ ) и  $\rho(=CH_2)$  маят. ( $783\text{ см}^{-1}$ ) (см. табл. 3).

В связи с отнесением полос валентных колебаний скелета уместно напомнить закономерность, согласно которой с увеличением равновесного межъядерного расстояния (например,

Т а б л и ц а 4

Рассчитанные значения\* межъядерных расстояний (Å) и углов (град.) в основном [30] и возбужденных электронных состояниях  $^1(n,\pi^*)$  и  $^3(n,\pi^*)$  [23] для скелета транс-акролеина (см. рис. 1)

Межъядерные расстояния и углы	Основное состояние	Состояние $^1(n,\pi^*)$	Состояние $^3(n,\pi^*)$
$r(\text{C—C})$	1,473	1,373	1,3821
$r(\text{C=C})$	1,337	1,395	1,3826
$r(\text{C=O})$	1,220	1,376	1,3626
$\angle\text{O=C—C}$	123,3	122,64	122,24
$\angle\text{C=C—C}$	121,9	123,97	124,21

\* Метод CASSCF/сс-рVTZ. (Многоконфигурационный метод самосогласованного поля в полном активном пространстве орбиталей в трехэкспонентном корреляционно согласованном базисе Даннинга [37—40]).

1195 и 1108  $\text{см}^{-1}$  соответственно. (Рассчитанные волновые числа 1615, 1394, 1594 и 967  $\text{см}^{-1}$ , идентифицированные с помощью изотопных сдвигов, также приведены в табл. 3 в столбце "Расчет"). Поэтому представляется целесообразным отнести к колебанию  $\nu(\text{C—C})_{\text{вал.}}$  самое высокое экспериментальное волновое число в области 1700—1100  $\text{см}^{-1}$ , где лежат полосы валентных колебаний скелета в основном состоянии (см. табл. 1), т.е. полосу 1410  $\text{см}^{-1}$ . Вновь отношение экспериментального волнового числа 1410  $\text{см}^{-1}$  к рассчитанному значению 1336  $\text{см}^{-1}$  можно использовать как ММ для масштабирования рассчитанных значений волновых чисел колебаний  $\nu(\text{C=C})_{\text{вал.}}$  и  $\nu(\text{C=O})_{\text{вал.}}$  скелета транс-акролеина. Полученное при этом значение 1261  $\text{см}^{-1}$  позволяет отнести к  $\nu(\text{C=C})_{\text{вал.}}$  экспериментальную полосу 1266  $\text{см}^{-1}$  (см. табл. 3). Для колебания  $\nu(\text{C=O})_{\text{вал.}}$  при этом получено значение 1169  $\text{см}^{-1}$ , которое скорее всего соответствует реальному волновому числу этого колебания, так как удлинение формальной связи  $\text{C=O}$  (см. табл. 4) оказалось чрезвычайно большим (см.  $\nu(\text{C=O})_{\text{вал.}}$  для состояния  $^3(n,\pi^*)$  в табл. 3).

Изменение геометрии в электронных состояниях  $^1(n,\pi^*)$  и  $^3(n,\pi^*)$  затронуло также валентные углы скелета транс-акролеина (см. табл. 4). Действительно, наибольшее изменение связано с увеличением угла  $\angle\text{C=C—C}$  на 2° для состояния  $^1(n,\pi^*)$  и на 2,3° для состояния  $^3(n,\pi^*)$ . С учетом резкого удлинения классической связи  $\text{C=O}$  (см. табл. 4) вполне вероятным представляется резкое уменьшение волнового числа колебания  $\delta(\text{O=C—C})_{\text{деф.}}$  и достаточно обоснованным отнесение полосы при 333  $\text{см}^{-1}$  к этому колебанию (см. табл. 3). В этой связи отнесение полосы 488  $\text{см}^{-1}$  (485  $\text{см}^{-1}$  в [41]) к колебанию  $\tau(\text{=CH}_2)_{\text{кр.-деф.}}$  выглядит вполне оправданным. Вслед за отнесением в [9] полоса при 292  $\text{см}^{-1}$  отнесена к колебанию  $\delta(\text{C=C—C})_{\text{деф.вин.}}$  в электронном состоянии  $^1(n,\pi^*)$ ; ее значение весьма близко к расчетному значению 306  $\text{см}^{-1}$  в табл. 3.

**б. Электронное состояние  $^3(n,\pi^*)$ .** Проведенный анализ изотопных сдвигов с учетом сопоставления колебательных мод с помощью аналогов матрицы Душинского [34] позволил расставить волновые числа, вычисленные с матрицей силовых постоянных транс-акролеина из [23], как указано в табл. 3. Сравнение с разнесением рассчитанных волновых чисел в [23] показывает, что данное отнесение (см. табл. 3) отличается от отнесения в [23] только для колебаний  $\nu(\text{C=C})_{\text{вал.}}$  ( $\nu_5$ ) и  $\nu(\text{C—C})_{\text{вал.}}$  ( $\nu_{10}$ ). Полученный набор волновых чисел для состояния  $^3(n,\pi^*)$  оказался весьма близким к набору волновых чисел, рассчитанных для состояния  $^1(n,\pi^*)$  (см. табл. 3). Однако значения волновых чисел колебаний  $\chi(\text{C—H5})_{\text{веер.форм.}}$

$r(\text{C=C})$  и  $r(\text{C=O})$  в табл. 4) волновое число колебания понижается, а с уменьшением такого расстояния ( $r(\text{C—C})$  в табл. 4) оно возрастает. Именно этот эффект и наблюдается для волновых чисел валентных колебаний формальных двойных и ординарной связи  $\text{C—C}$  в спектрах транс-акролеина в электронных состояниях  $^1(n,\pi^*)$  и  $^3(n,\pi^*)$  (см. табл. 3). Действительно, наряду с существенным удлинением формальной связи  $\text{C=O}$  табл. 4 демонстрирует значительное сокращение формальной связи  $\text{C—C}$ , что должно приводить к резкому увеличению волнового числа валентного колебания  $\nu(\text{C—C})_{\text{вал.}}$  в электронном состоянии  $^1(n,\pi^*)$ . Табл. 3 показывает, что рассчитанные волновые числа для колебаний  $\nu(\text{C—C})_{\text{вал.}}$ ,  $\nu(\text{C=C})_{\text{вал.}}$  и  $\nu(\text{C=O})_{\text{вал.}}$  в электронном состоянии  $^1(n,\pi^*)$  равны 1336,

и  $\chi(=\text{CH}_2)$ вееер. оказались взаимно переставленными. Так как для всех неплоских колебаний в состоянии  $^1(n,\pi^*)$  применен общий ММ, то коррекция всех рассчитанных волновых чисел неплоских колебаний в состоянии  $^3(n,\pi^*)$  проведена с помощью этого же ММ (0,954). Полученный результат позволил отнести полосу при  $494\text{ см}^{-1}$  к колебанию  $\tau(=\text{CH}_2)$ кр.-деф. ( $\nu_{17}$ ).

Вследствие близости наборов рассчитанных волновых чисел плоских колебаний *транс*-акролеина для состояний  $^1(n,\pi^*)$  и  $^3(n,\pi^*)$  оказалось возможным использовать два ММ, найденных для валентных колебаний скелета молекулы (1,0554) и для деформационных колебаний формальных связей С—Н (1,2312). Полученный таким образом набор масштабированных волновых чисел (см. табл. 3) позволил провести отнесение экспериментальных полос при 1250, 1190 и  $1132\text{ см}^{-1}$ . Присутствие полосы  $1190\text{ см}^{-1}$  и возможность ее отнесения к  $\nu(\text{C}=\text{O})$ вал. в состоянии и  $^3(n,\pi^*)$  подтвердили правильность принятого отнесения полосы  $1410\text{ см}^{-1}$  к колебанию  $\nu(\text{C}—\text{C})$ вал. в состоянии и  $^1(n,\pi^*)$ .

### 3. Обсуждение результатов отнесения волновых чисел в трех электронных состояниях

Как уже упоминалось, различия в отнесении волновых чисел в расчетах [3, 5, 24, 30] и в расчете [22] для основного электронного состояния касаются неплоских колебаний  $\chi(\text{C3}—\text{H8})$ вееер.вин. ( $\nu_{14}$ ) и  $\tau(=\text{CH}_2)$ кр.-деф. ( $\nu_{17}$ ) винильной группы в *транс*- и *цис*-акролеине, т.е. полос  $993$  и  $593\text{ см}^{-1}$  в *транс*-конформере и  $988$  и  $544\text{ см}^{-1}$  в *цис*-конформере. Принятое в [30] отнесение основано на положении максимальных элементов в рассчитанных колебательных модах и на распределении потенциальной энергии без анализа изотопных сдвигов. Особенности распределения потенциальной энергии для  $\chi(\text{C3}—\text{H8})$ вееер.вин. и  $\tau(=\text{CH}_2)$ кр.-деф. связаны с определением крутильной координаты  $\tau(=\text{CH}_2)$ кр.-деф. для винильной группы  $\text{CH}_2=\text{CH}—$ . Действительно, ось вращения вокруг формальной связи С=С не совпадает ни с одной из главных осей инерции молекулы *транс*- $\text{C}_3\text{OH}_4$  (и тем более *цис*- $\text{C}_3\text{OH}_4$ ) и не содержит центра масс этой молекулы. Следовательно, определение координаты вращения для крутильно-деформационного колебания метиленовой группы  $=\text{CH}_2$  существенно отличается от классического определения крутильной координаты. Недостатки в определении крутильной координаты для модели двух асимметричных роторов, осциллирующих вокруг формальной связи, рассмотрены в [43].

Вместе с тем, в случае крутильного колебания вокруг классической ординарной связи углерод—углерод,  $\tau(\text{C}—\text{C})$ крут., центр масс молекулы *транс*- $\text{C}_3\text{OH}_4$  лежит практически на оси вращения. Это обстоятельство в большей мере соответствует классическому определению крутильной координаты и не приводит к большим искажениям в колебательной моде и в распределении потенциальной энергии. Действительно, максимальный элемент колебательной моды с рассчитанным волновым числом  $159\text{ см}^{-1}$  (см. табл. 1) отвечает крутильной координате.

Отнесение полос колебаний  $\chi(\text{C3}—\text{H8})$ вееер.винил. и  $\tau(=\text{CH}_2)$ кр.-деф. в основном электронном состоянии в [30] без учета изотопных сдвигов привело к ошибочной нумерации волновых чисел в возбужденных электронных состояниях  $^1(n,\pi^*)$  и  $^3(n,\pi^*)$ . Очевидно считается [23], что значения волновых чисел колебаний  $\chi(\text{C3}—\text{H8})$ вееер.вин. и  $\tau(=\text{CH}_2)$ кр.-деф. в возбужденных электронных состояниях меняются местами по сравнению с основным электронным состоянием [30]. Однако анализ рис. 2 и табл. 2 показывает, что здесь такой эффект отсутствует.

Различия в отнесении экспериментальных полос для состояния  $^1(n,\pi^*)$ , полученных в данной работе и в [2, 9, 23, 41], сводятся к следующему. В случае валентных колебаний скелета *транс*-акролеина полосы  $1266$  и  $1410\text{ см}^{-1}$  нами отнесены как  $\nu(\text{C}=\text{C})$ вал. и  $\nu(\text{C}—\text{C})$ вал., тогда как в [2, 9, 23, 41] они приписаны колебаниям  $\nu(\text{C}=\text{O})$ вал. и  $\nu(\text{C}=\text{C})$ вал. соответственно. Последнее объясняется неучетом закономерности, связывающей длины формальных связей и волновые числа их валентных колебаний. Наиболее просто как в состоянии  $^1(n,\pi^*)$ , так и в состоянии  $^3(n,\pi^*)$  провести отнесение полос колебания  $\delta(\text{C}—\text{H5})$ деф.форм., так как в [2] измерено волновое число колебания  $\delta(\text{C}—\text{D5})$ деф.форм. для состояния  $^1(n,\pi^*)$ . Это привело к вполне обоснованному отнесению к этому колебанию полос  $1133\text{ см}^{-1}$  [2, 9] ( $1128\text{ см}^{-1}$  в [41]) в состоянии  $^1(n,\pi^*)$  и  $1132\text{ см}^{-1}$  [42] в состоянии  $^3(n,\pi^*)$  как в настоящей работе, так



и в [2, 9, 23, 41, 42]. Принятое нами отнесение указанных полос позволило отнести полосу при  $1291\text{ см}^{-1}$  (в отличие от [23]) к  $\delta(\text{C—H8})$ деф.вин., что подтвердило ее отнесение в [41]. Нужно упомянуть также, что в состоянии  $^3(n,\pi^*)$  полоса  $1190\text{ см}^{-1}$  нами отнесена к  $\nu(\text{C=O})$ вал. (см. выше), тогда как в [23] и [42] эта полоса приписана к колебаниям  $\nu(\text{C—C})$ вал. и  $\delta(\text{C—H8})$ деф.вин. соответственно. Следует отметить, что приведенные в [42] результаты расчета на уровне DFT волновых чисел в состоянии  $^3(n,\pi^*)$  содержат (наряду с пятью волновыми числами, отличающимися от экспериментальных значений в среднем на  $12\text{ см}^{-1}$ ) для колебания  $\delta(\text{C—H5})$ деф.форм. значение  $1051\text{ см}^{-1}$ , что на  $81\text{ см}^{-1}$  ниже экспериментального значения  $1132\text{ см}^{-1}$ , принятого в [42].

Предложенный в данной работе анализ экспериментальных колебательных спектров в состояниях  $^1(n,\pi^*)$  и  $^3(n,\pi^*)$  отличает от работ [2, 9, 23, 41] идентификация полос в состоянии  $^1(n,\pi^*)$  при  $488\text{ см}^{-1}$  [2, 9] ( $485\text{ см}^{-1}$  в [41]) и в состоянии  $^3(n,\pi^*)$  при  $494\text{ см}^{-1}$  [9, 42] как  $\tau(=\text{CH}_2)$ кр.-деф. ( $\nu_{17}$ ). Вместе с тем можно отметить, что изотопный сдвиг этой полосы в состоянии  $^3(n,\pi^*)$  составляет  $10\text{ см}^{-1}$  при переходе от *транс*- $\text{C}_3\text{OH}_4$  к *транс*- $\text{CH}_2=\text{CH—CD=O}$  [9], что меньше соответствующего сдвига в основном электронном состоянии. Аналогичное уменьшение изотопного сдвига наблюдается и для колебания  $\chi(\text{C—H})$ веер.форм. в состоянии  $^1(n,\pi^*)$  (см. выше). Однако при этом следует подчеркнуть, что измерения в [9] и в [2] проведены 40 и 50 лет тому назад и что полоса при  $488\text{ см}^{-1}$  представляет собой компоненту дублета Ферми [2]. Что касается полосы  $333\text{ см}^{-1}$  [2, 9], отнесенной нами к  $\delta(\text{O=C—C})$ деф. в состоянии  $^1(n,\pi^*)$  вопреки ее отнесению к  $\tau(=\text{CH}_2)$ кр.-деф. ( $\nu_{17}$ ) в [2, 9, 23], то столь резкое понижение по сравнению с полосой  $564\text{ см}^{-1}$  в основном состоянии объясняется существенными изменениями длин формальных связей скелета *транс*-акролеина и увеличением угла  $\angle\text{C=C—C}$  (см. табл. 4). Отметим также, что в отличие от работы [41] полоса  $912\text{ см}^{-1}$  нами, как и в работе [23], отнесена к колебанию  $\chi(\text{C—H})$ веер.вин. в состоянии  $^1(n,\pi^*)$ .

Отнесения волновых чисел в [30] и [23] выполнены традиционно по результатам расчетов распределения потенциальной энергии (см., например, [44]). При проведении этих расчетов использована программа СПЕКТР [45]. Однако следует иметь в виду, что сопоставление в [46] результатов расчетов по этой программе с другими расчетами и с экспериментом оказалось не в пользу указанной методики.

Следует отметить, что даже лучшие результаты расчетов волновых чисел конформеров акролеина как в основном (с ангармоническими поправками) [30], так и в возбужденных электронных состояниях [23] отличаются (более чем на  $30\text{ см}^{-1}$  в основном и существенно больше в возбужденных состояниях) от экспериментальных значений. Если отклонения рассчитанных волновых чисел от экспериментальных значений превышает  $30\text{ см}^{-1}$ , то это означает, что полосы в экспериментальном колебательном спектре, отстоящие друг от друга менее чем на  $30\text{ см}^{-1}$  (или число которых на  $100\text{ см}^{-1}$  экспериментального спектра более трех), не могут быть однозначно интерпретированы с помощью такого расчета. Действительно, в *транс*-акролеине в интервале от  $900$  до  $1000\text{ см}^{-1}$  расположены всего три экспериментальные полосы неплоских колебаний:  $959$ ,  $980$  и  $993\text{ см}^{-1}$ . Тем не менее при использовании расчетов на уровне MP2/6-311G(*d,p*), MP2/cc-pVTZ и CCSD(T)/cc-pVTZ (в том числе с учетом ангармоничности для первых двух уровней) отнесение в [30] одной из полос,  $993\text{ см}^{-1}$ , не согласуется с ее изотопными сдвигами. Если это имеет место для такого простого соединения как акролеин, то для практически важных больших молекул подобные расчеты тем более не позволят с достаточной точностью предсказать положения полос в колебательных спектрах, являющихся одной из важнейших характеристик молекулы. Для преодоления указанного недостатка вплоть до настоящего времени используют технику масштабирования квантово-механического силового поля молекулы. О важности правильного разнесения экспериментальных волновых чисел можно судить при решении задач структурной химии (см., например, [47—49]).

Следует отметить также, что при отнесении экспериментальных полос в электронных состояниях  $^1(n,\pi^*)$  и  $^3(n,\pi^*)$  использовано масштабирование самих волновых чисел, а не матриц

силовых постоянных [26—29]. В последнем случае определенный ММ применяется к эквивалентным и квазиэквивалентным колебательным координатам силовой матрицы. В рассмотренном здесь случае три найденных ММ использованы для волновых чисел определенного типа колебаний в *транс*-акролеине, т.е. для неплоских колебаний, для валентных колебаний скелета и для деформационных колебаний формальных связей С—Н соответственно.

#### ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ КРИВОЙ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ

Особенностью поворотных изомеров акролеина является близость волновых чисел их крутильных колебаний  $\nu_{18}$  (см. табл. 1). Это позволяет сравнивать разности рассчитанных квантово-механических энергий  $\Delta E$  с экспериментальными изменениями энтальпии  $\Delta H_0$ , так что эти величины помещены в одну колонку в табл. 5.

Первые две строки табл. 5 занимают результаты расчетов  $\Delta E$  по экстраполяционному методу VFPA (valence focal-point analysis) [53]. Две следующие строки содержат оценки разности энтальпий  $\Delta H_0$  поворотных изомеров [50]. Указанные величины оценены на основании потенциальных кривых внутреннего вращения акролеина, построенных на уровне HF/6-31G\* и скорректированных по двум разным наборам экспериментальных волновых чисел крутильных колебаний и их обертонов. Первый набор включает в себя волновые числа крутильных колебаний и их обертоны молекул *транс*-акролеина и *цис*-акролеина из работ [9, 12, 54], а второй набор — из работ [12, 54, 55]. Различие между этими наборами заключается в значениях соответствующих волновых чисел для *цис*-акролеина (см. [50]). Последняя строка табл. 5 содержит экспериментальные значения разности энтальпий  $\Delta H_0$ , полученные разными методами.

Использование набора волновых чисел крутильных колебаний и их обертонов из [12, 54, 55] для коррекции квантово-механической потенциальной кривой внутреннего вращения дает значение  $450 \text{ см}^{-1}$  [50], которое наиболее далеко от экспериментальных данных по разности энтальпий  $\Delta H_0$ . Результаты экстраполяционной процедуры ближе к экспериментальным значениям разности энтальпий  $\Delta H_0$ . Наилучшее согласие с экспериментальными данными наблюдается для значения  $602 \text{ см}^{-1}$  [50], полученного из потенциальной кривой внутреннего вращения, исправленной при помощи набора волновых чисел крутильных колебаний и их обертонов из работ [9, 12, 54]. Приведенное сопоставление еще раз показывает ошибочность набора значений волновых чисел крутильных переходов для *цис*-акролеина, найденных в [55] и вновь предлагаемых в [31]. Подробная критика работы [55] приведена в [56].

Т а б л и ц а 5

Экспериментальные и рассчитанные значения величины  $\Delta H_0$  ( $\Delta E$ )

Метод	$\Delta E$ ( $\Delta H_0$ ) $\text{см}^{-1}$
MP* [30]	799
CC** [30]	794
HF/6-31G* [50]***	602
HF/6-31G* [50]****	450
Эксперимент	570±40 [10]; 584±180 [12]; 594±14 [13]; 615±50 [51]; 660±40 [6]; 644±40 [52]; 700±40 [7]; 720±20 [1]

\* Экстраполяционная процедура VFPA [53] для ряда HF→MP2→MP3→MP4.

\*\* Экстраполяционная процедура VFPA [53] для ряда HF→MP2→CCSD→CCSD(T).

\*\*\* Потенциальная кривая на уровне HF/6-31G\*, уточненная с помощью набора экспериментальных волновых чисел из [9, 12, 54].

\*\*\*\* Потенциальная кривая на уровне HF/6-31G\*, уточненная с помощью набора экспериментальных волновых чисел из [31, 55].

## ВЫВОДЫ

1. Проведенное рассмотрение показывает, что значения волновых чисел для колебаний  $\chi(\text{C3—H8})$  веер.вин. и  $\tau(=\text{C4H}_2)$  кр.-деф. в основном электронном состоянии в работах [ 2, 3, 5, 7, 9, 13, 24, 30 ] следует взаимно поменять, т.е.  $\nu_{14}$  соответствует колебанию  $\chi(\text{C3—H8})$  веер.вин., а  $\nu_{17}$  — колебанию  $\tau(=\text{CH}_2)$  кр.-деф. Таким образом, как уже указывалось в [ 22 ], при интерпретации колебательного спектра следует принимать во внимание не только и не столько распределение потенциальной энергии, сколько изотопные сдвиги, которые дают наиболее обоснованное отнесение волновых чисел колебательного спектра.

2. Привлечение изотопных сдвигов и закономерности, связывающей изменения длин формальных связей и волновых чисел соответствующих валентных колебаний, позволило предложить согласованное отнесение экспериментальных колебательных полос *транс*-акролеина в электронных состояниях  $^1(n,\pi^*)$  и  $^3(n,\pi^*)$ .

3. Использование набора волновых чисел крутильных колебаний и их обертонов для *цис*-акролеина из [ 55 ] для коррекции квантово-механической потенциальной кривой внутреннего вращения [ 50 ] дает результат, наиболее далекий от экспериментальных оценок  $\Delta H_0$ , что позволяет отказаться от указанных волновых чисел в пользу набора из [ 9 ].

4. Метод масштабирования оказался востребованным при разнесении экспериментальных колебательных полос в возбужденных электронных состояниях точно так же, как это происходило на заре квантово-химических расчетов для молекул в основном электронном состоянии.

Авторы приносят глубокую благодарность канд. хим. наук В.А. Батаеву за предоставление силовых полей *транс*-акролеина в электронных состояниях  $^1(n,\pi^*)$  и  $^3(n,\pi^*)$  и за плодотворное обсуждение результатов данной работы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. De Groot M.S., Lamb J. // Proc. Roy. Soc. A. – 1957. – **242**. – P. 36 – 56.
2. Brand J.C.D., Williamson D.C. // Disc. Faraday Soc. – 1963. – **35**. – P. 184 – 191.
3. Harris R.K. // Spectrochim. Acta. – 1964. – **20**. – P. 1129 – 1141.
4. Джессати С., Тюлин В.И., Татевский В.М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Хим. – 1967. – **2**. – С. 14 – 19.
5. Fukuyama T., Kuchitsu K., Morino Y. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1968. – **41**. – P. 3021 – 3022.
6. Baird E.J., Goetz W., Ramsay D.A. // Canad. J. Phys. – 1971. – **49**. – P. 2710 – 2717.
7. Alves A.C.P., Christoffersen J., Hollas J.M. // Mol. Phys. – 1971. – **20**. – P. 625 – 644.
8. Krantz A., Goldfarb T.D., Lin C.T. // J. Amer. Chem. Soc. – 1972. – **94**. – P. 4022 – 4024.
9. Osborn G.A., Ramsay D.A. // Canad. J. Phys. – 1973. – **51**. – P. 1170 – 1175.
10. Blom C.E., Muller R.P., Günthard Hs.R. // Chem. Phys. Lett. – 1980. – **73**. – P. 483 – 486.
11. Blom C.E., Bauder A. // Chem. Phys. Lett. – 1982. – **88**. – P. 55 – 58.
12. Carreira L.A. // J. Phys. Chem. – 1976. – **80**. – P. 1149 – 1152.
13. Hamada Y., Nishimura Y., Tsuboi M. // Chem. Phys. – 1985. – **100**. – P. 365 – 375.
14. Bock Ch.W., George P., Trachtman M. // J. Mol. Spectroscop. – 1979. – **78**. – P. 298 – 308.
15. Bock Ch.W., George P., Trachtman M. // J. Mol. Spectroscop. – 1979. – **78**. – P. 248 – 256.
16. Bock Ch.W., Trachtman M., George P. // Chem. Phys. – 1982. – **68**. – P. 143 – 154.
17. Bock Ch.W., Trachtman M., George P. // Chem. Phys. – 1982. – **73**. – P. 179 – 190.
18. De Maré G.R. // J. Mol. Struct. THEOCHEM. – 1984. – **107**. – P. 127 – 132.
19. Blom C.E., Grassi G., Bauder A. // J. Amer. Chem. Soc. – 1984. – **106**. – P. 7427 – 7431.
20. De Maré G.R. // Canad. J. Chem. – 1985. – **63**. – P. 1672 – 1680.
21. Loncharich R.J., Schwartz T.R., Houk K.N. // J. Amer. Chem. Soc. – 1987. – **109**. – P. 14 – 23.
22. Bock Ch.W., Panchenko Yu.N., Krasnoshchiokov S.V. // Chem. Phys. – 1988. – **125**. – P. 63 – 75.
23. Bokareva O.S., Bataev V.A., Pupyshv V.I., Godunov I.A. // Int. J. Quantum Chem. – 2008. – **108**. – 2719 – 2731.
24. Oelichmann H.J., Bougeard D., Schrader B. // J. Mol. Struct. – 1981. – **77**. – P. 149 – 163.
25. Баженова Л.Н., Контев Г.С., Тюлин В.И. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Хим. – 1981. – **22**. – С. 132 – 136.
26. Panchenko Yu.N., Pulay P., Török F. // J. Mol. Struct. – 1976. – **34**. – P. 283 – 289.
27. Pulay P., Fogarasi G., Pongor G. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 1983. – **105**. – P. 7037 – 7047.

28. *Pupyshev V.I., Panchenko Yu.N., Bock Ch.W., Pongor G.* // J. Chem. Phys. – 1991. – **94**. – P. 1247 – 1252.
29. *Panchenko Yu.N.* // J. Mol. Struct. – 2001. – **567-568**. – P. 217 – 230.
30. *Бокарева О.С., Батаев В.А., Годунов И.А.* // Журн. физ. химии. – 2009. – **83**. – С. 94 – 105.
31. *Тюлин В.И., Матвеев В.К.* // Журн. физ. химии. – 1999. – **73**. – С. 92 – 102.
32. *Pulay P., Fogarasi G., Pongor G. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1983. – **105**. – P. 7037 – 7047.
33. *Bock Ch.W., Panchenko Yu.N., Krasnoshchiokov S.V., Pupyshev V.I.* // J. Mol. Struct. – 1985. – **129**. – P. 57 – 67.
34. *Панченко Ю.Н., Абраменков А.В.* // Журн. физ. хим. – 1999. – **73**. – С. 1609 – 1613.
35. *Panchenko Yu.N., De Maré G.R., Bock Ch.W.* // J. Mol. Struct. – 1992. – **272**. – P. 161 – 177.
36. *Де Марэ Ж.Р., Панченко Ю.Н., Пупышев В.И., Степанов Н.Ф.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Хим. – 1993. – **34**, № 1. – С. 3 – 23.
37. *Dunning T.H. Jr.* // J. Chem. Phys. – 1989. – **90**. – P. 1007 – 1023.
38. *Woon D.E., Dunning T.H. Jr.* // J. Chem. Phys. – 1993. – **98**. – P. 1358 – 1371.
39. *Kendall R.A., Dunning T.H. Jr., Harrison R.J.* // J. Chem. Phys. – 1992. – **96**. – P. 6796 – 6806.
40. *Peterson K.A., Woon D.E., Dunning T.H. Jr.* // J. Chem. Phys. – 1994. – **100**. – P. 7410 – 7415.
41. *Paulisse K.W., Friday T.O., Grasko M.L., Polik W.F.* // J. Chem. Phys. – 2000. – **113**. – P. 184 – 191.
42. *Drucker S., Van Zanten J.L., Gargon N.D. et al.* // J. Mol. Struct. – 2004. – **692**. – P. 1 – 16.
43. *Aroca R., Robinson E.A., Panchenko Yu.N., Pupyshev V.I.* // Acta Chim. Hung. – 1982. – **110**. – P. 471 – 479.
44. *Арока Муньос Р., Панченко Ю.Н., Коптев Г.С., Степанов Н.Ф.* // Журн. прикл. спектроскоп. – 1970. – **12**. – С. 558 – 559.
45. *Кочиков И.В., Кураמיшина Г.М., Пентин Ю.А., Ягола А.Г.* Обратные задачи колебательной спектроскопии. – М.: Изд-во МГУ, 1993.
46. *Панченко Ю.Н., Де Марэ Ж.Р.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Хим. – 2005. – **46**. – С. 3 – 18.
47. *Panchenko Yu.N., Bock Ch.W., Larkin J.D. et al.* // Struct. Chem. – 2008. – **19**. – P. 421 – 428.
48. *Panchenko Yu.N., Bock Ch.W., Larkin J.D., Abramnikov A.V.* // Struct. Chem. – 2008. – **19**. – P. 793 – 799.
49. *Panchenko Yu.N., Bock Ch.W., Abramnikov A.V., Larkin J.D.* // Struct. Chem. – 2009. – **20**. – P. 983 – 993.
50. *De Maré G.R., Panchenko Yu.N., Abramnikov A.V.* // J. Mol. Struct. – 1987. – **160**. – P. 327 – 335.
51. *Абраменков А.В., Тюлин В.И.* // Журн. структур. химии. – 1981. – **22**. – С. 42 – 48.
52. *Lipnick R.L.* // Tetrahedron Lett. – 1973. – **12**. – P. 931 – 934.
53. *Császár A.G., Allen W.D., Schaefer III H.F.* // J. Chem. Phys. – 1998. – **108**. – P. 9751 – 9764.
54. *Cole A.R.H., Green A.A.* // J. Mol. Spectroscop. 1973. – **48**. – P. 232 – 245.
55. *Марголин Л.Н., Пентин Ю.А., Тюлин В.И.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Хим. – 1976. – **17**. – С. 146 – 151.
56. *Compton D.A.C.* Asymmetric potential functions for internal rotation as calculated from experimental data. In *Vibrational Spectra and Structure* / J.R. Durig. – Amsterdam: Elsevier, 1981. – Vol. 9, Chap. 5.