

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Проблема строения и конформационных свойств малых циклических органических соединений на протяжении многих лет привлекает внимание ученых разных стран мира. Данная проблема интересна не только с точки зрения фундаментальной науки, но и имеет важное практическое значение, поскольку подобные соединения широко распространены в природе. Неудивительно, что для исследования этих соединений интенсивно применяются различные физические методы. Значительный прогресс в решении данной проблемы достигнут в последние годы благодаря широкому использованию современных физических методов, таких как спектроскопия в дальней ИК-области, лазерная спектроскопия КР, газовая электронография. Среди них особое место занимает метод микроволновой спектроскопии.

Метод микроволновой спектроскопии позволяет получать уникальные данные о строении и физических свойствах молекул. Из анализа вращательных спектров с высокой точностью определяют моменты инерции молекул, константы центробежного искажения и другие спектроскопические параметры. Высокая чувствительность метода позволяет исследовать спектры изотопомеров в естественной концентрации, возбуждённые колебательные состояния молекул и наблюдать «запрещенные» переходы. Методом микроволновой спектроскопии можно устанавливать конформации молекул, определять с высокой точностью их структурные параметры, получать оценки низкочастотных молекулярных колебаний и потенциальных барьеров, измерять компоненты дипольных моментов.

Высокая разрешающая сила микроволновых спектрометров позволяет успешно изучать тонкую и сверхтонкую структуры вращательных спектров. Анализ тонкой структуры, обусловленной колебательно-вращательным взаимодействием, даёт информацию о динамике внутримолекулярного движения в «нежестких» молекулах. Методом микроволновой спектроскопии

изучают свободные радикалы, молекулярные ионы, нестабильные молекулы, слабосвязанные молекулярные комплексы. Возможно применение метода для исследования кинетики химических реакций, выполнения изотопных и молекулярных анализов веществ.

К сожалению, в нашей стране этот метод не получил должного распространения, хотя у его истоков стоял академик А.М. Прохоров. Главная причина такого положения – это отсутствие доступного оборудования для проведения экспериментальных исследований.

Целью диссертационной работы являлось исследование строения, конформационных свойств и динамики внутримолекулярного движения ряда замещенных циклопентана методом микроволновой спектроскопии.

Задачи, которые решал автор в процессе выполнения работы:

- Исследование микроволновых спектров ряда замещенных циклопентана; определение спектроскопических параметров молекул, характеризующих общее вращение и колебательно-вращательное взаимодействие;
- разработка метода анализа микроволновых спектров нежестких молекул с низким барьером псевдовращения;
- определение структурных параметров и конформаций молекул тетрагидроселенофена, циклопентанона, тетрагидротиофена;
- определение потенциальных функций заторможенного псевдовращения тетрагидрофурана и 1,3-диоксолана;
- измерение дипольных моментов молекул.

Научная новизна. Впервые исследованы микроволновые спектры молекул тетрагидрофурана и 1,3-диоксолана во вращательных состояниях с большими значениями квантового числа J . Выполнен анализ тонкой структуры вращательных спектров. Определены спектроскопические параметры молекул, характеризующие общее вращение и колебательно-вращательное взаимодействие. Обнаружены «запрещенные» колебательно-вращательные

переходы, вызванные резонансным кориолисовым взаимодействием. Идентификация этих переходов проводилась методом микроволнового-микроволнового двойного резонанса. Выявлен аномальный эффект Штарка вращательных переходов, обусловленный переходными компонентами дипольного момента.

Разработан метод анализа микроволновых спектров нежестких молекул с низким барьером псевдовращения с применением эффективных вращательных гамильтонианов для двух, трех и четырех взаимодействующих псевдовращательных состояний. Предложена методика определения потенциальных функций заторможенного псевдовращения по энергетическим интервалам между псевдовращательными состояниями с учетом наблюдаемых экспериментально типов кориолисового взаимодействия и типов колебательно-вращательных переходов, вызванных переходными компонентами дипольного момента.

Впервые определены шесть энергетических интервалов между уровнями заторможенного псевдовращения в 1,3-диоксолане и четыре – в тетрагидрофуране, по которым вычислены потенциальные функции молекул. Потенциальная функция заторможенного псевдовращения 1,3-диоксолана:

$$V = 22,38(1 - \cos 2\varphi)/2 - 57,2(1 - \cos 4\varphi)/2 + 9,75(1 - \cos 6\varphi)/2 - 1,31(1 - \cos 8\varphi)/2 \text{ (см}^{-1}\text{)},$$

а тетрагидрофурана:

$$V = -7,37(1 - \cos 2\varphi)/2 + 37,24(1 - \cos 4\varphi)/2 - 3,58(1 - \cos 8\varphi)/2 \text{ (см}^{-1}\text{)}$$

Установлено, что потенциальная функция заторможенного псевдовращения 1,3-диоксолана имеет четыре эквивалентных минимума, которые соответствуют несимметричной конформации молекулы, а потенциальная функция заторможенного псевдовращения тетрагидрофурана имеет две пары эквивалентных минимумов, причем пара, соответствующая скрученной

конформации молекулы, ниже по энергии, чем пара, соответствующая согнутой конформации молекулы.

Впервые исследованы микроволновые спектры 11-ти изотопмеров молекулы тетрагидроселенофена, трех изотопмеров молекулы тетрагидротиофена и трех изотопмеров молекулы циклопентанона в основном колебательном состоянии. Найдены спектроскопические параметры молекул. Установлено, что эти молекулы имеют стабильную скрученную конформацию (C_2 -симметрия). Определены структурные параметры колец молекул и углы скручивания. Показано, что в пределах погрешностей эксперимента дейтерозамещение в тетрагидроселенофене не приводит к изменению геометрических параметров кольца молекулы. Установлено нарушение локальной симметрии CH_2 группы в этой молекуле.

Исследованы микроволновые спектры молекул основного изотопного состава тетрагидроселенофена в 9-ти, а тетрагидротиофена и циклопентанона – в 10-ти возбужденных состояниях колебаний изгиба и скручивания кольца. Даны оценки нижних границ барьеров инверсии молекул тетрагидроселенофена ($> 720 \text{ см}^{-1}$) и циклопентанона ($> 690 \text{ см}^{-1}$). В микроволновом спектре тетрагидротиофена обнаружено расщепление вращательных переходов в возбужденных колебательных состояниях (6, 0) и (7, 0). Определена потенциальная функция тетрагидротиофена:

$$V(\varphi) = -776,27(1 - \cos 2\varphi)/2 + 120,7(1 - \cos 4\varphi)/2 - 3,81(1 - \cos 10\varphi)/2 \text{ (см}^{-1}\text{)}.$$

По эффекту Штарка определены дипольные моменты молекул основного изотопного состава: тетрагидроселенофена – в основном колебательном состоянии; тетрагидротиофена – в основном и пяти возбужденных колебательных состояниях. Впервые в 1,3-диоксолане определены недиагональные по ν компоненты дипольного момента $\mu_c(0, 1) = 0,77$, $\mu_c(2, 3) = 0,66$, $\mu_a(1, 2) = 0,19$ Д для нижних квазивырожденных состояний $\nu = 0, 1, 2, 3$. В тетрагидрофуране определена недиагональная по ν компонента дипольного момента $\mu_c(2, 3) = 0,57$ Д для квазивырожденных состояний $\nu = 2, 3$.

Практическая значимость работы. Циклические органические соединения широко распространены в природе, используются в медицине, химической промышленности и необходимы для многих других производств. Они являются составными элементами протяженных многоатомных молекул нуклеиновых кислот и стероидов, определяют их строение, конформационные превращения, биохимическую активность. Все сказанное определяет практическую значимость проводимых исследований.

Определение строения и конформационных свойств циклических органических соединений имеет важное значение для развития теории строения молекул. Результаты микроволновых исследований помещены в международные базы данных. Они могут быть использованы в молекулярной спектроскопии, квантовой химии, физике молекул, конформационном анализе.

Положения, выносимые на защиту:

1. Исследование микроволновых спектров ряда замещенных циклопентана.
2. Развитие метода экспериментального исследования колебательно-вращательного взаимодействия в микроволновых спектрах нежестких молекул.
3. Определение потенциальных функций заторможенного псевдовращения молекул тетрагидрофурана и 1,3-диоксолана.
4. Установление конформации и определение структурных параметров молекул тетрагидроселенофена, циклопентанона, тетрагидротиофена.

Апробация результатов исследования. Результаты исследований докладывались на I Всесоюзном симпозиуме по вращательным спектрам молекул (Баку, 1972 г.); III, IV, V, VI, VII и IX Всесоюзных симпозиумах по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения (Томск, 1976, 1978, 1980, 1982, 1986, 1989 гг.); XX Всесоюзном съезде по спектроскопии (Киев, 1988 г.), VIII, XIV и XVI Остинских симпозиумах по

структуре молекул (Остин, Техас, США, 1990, 1992 и 1996 гг.); X Всесоюзном симпозиуме и школе по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения (Томск, 1992 г.); VIII, IX и X Всероссийских конференциях «Структура и динамика молекулярных систем» (Йошкар-Ола, Яльчик, 2001, 2002, 2003 гг.).

Публикации. Список публикаций по теме диссертации содержит 52 наименования, в том числе 22 статьи в центральных журналах.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов и списка цитируемой литературы. Общий объем работы – 225 страниц, включая 22 рисунка и 72 таблицы. Библиографический список содержит 232 ссылки.

Во введении показана актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, указаны научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе диссертации сделан обзор литературы по исследованию малых циклических соединений спектральными методами, рассмотрены некоторые вопросы теории вращательных спектров, описано применение эффекта Штарка и явления двойного резонанса в микроволновой спектроскопии, изложен метод определения структурных параметров молекул по вращательным постоянным.

Во второй главе дано описание микроволнового спектрометра и методик проведения эксперимента (идентификации переходов, измерения частоты, компонент дипольного момента молекул и относительных интенсивностей линий поглощения).

В третьей главе изложены результаты экспериментального исследования микроволнового спектра молекулы тетрагидроселенофена (селенолана). Микроволновый спектр этой молекулы исследован впервые.

В четвертой главе приведены результаты экспериментального исследования микроволновых спектров молекул циклопентанона и тетрагидротиофена. Первые сообщения об исследовании микроволновых спектров этих молекул содержатся в работах [1, 2].

Пятая глава посвящена экспериментальному исследованию микроволнового спектра молекулы тетрагидрофурана. В ранней работе [3] по тетрагидрофурану методом микроволновой спектроскопии было доказано, что в молекуле наблюдается заторможенное псевдовращение, получена оценка высоты барьера псевдовращения.

В шестой главе приведены результаты экспериментального исследования микроволнового спектра молекулы 1,3-диоксолана. Микроволновый спектр этой молекулы впервые исследован в [4]. Молекула 1,3-диоксолана, как и молекула тетрагидрофурана, относится к 5-членным насыщенным гетероциклическим соединениям с низким барьером псевдовращения. Эти молекулы вызывают особое внимание ученых.

Содержание работы

Огромный научный интерес к динамике внутримолекулярных движений «нежестких» молекул и наличие в литературе противоречивых данных о строении и конформации производных циклопентана стимулировали выполнение данной работы.

1. Аппаратура и методика эксперимента

Эксперименты выполнялись на микроволновом спектрометре лабораторного изготовления. В спектрометре использовались три типа молекулярной модуляции: по эффекту Штарка, по радиочастотному-микроволновому двойному резонансу, по микроволновому-микроволновому двойному резонансу. Описаны конструкция и режимы работы спектрометра, приведены блок-схемы и технические данные. Рабочий диапазон спектрометра 6,9÷53 ГГц. Чувствительность спектрометра в режиме штарковской модуляции,

определенная по переходу $0 \rightarrow 1$ молекулы $O^{16}C^{13}S^{34}$, равна 10^{-10} см⁻¹ при отношении сигнал / шум = 2 / 1. Разрешающая способность, определяемая как полуширина линии на полувысоте, составляет около 100 КГц. Точность измерения частот спектральных линий не ниже 0,05 МГц. Точность измерения дипольных моментов около 1 %. Относительные интенсивности измеряются с точностью $\sim 5 \div 10$ %.

Образец тетрагидроселенофена и его дейтерированного аналога предоставлены для исследования проф. МГУ им. М.В. Ломоносова Н.Н. Магдесиевой, тетрагидротиофен синтезирован химиками Института органической химии БФАН СССР (в настоящее время ИОХ УНЦ РАН), остальные препараты приобретены на коммерческой основе.

Спектры исследуемых молекул наблюдались при температуре поглощающей ячейки – 40⁰С и комнатной ($\approx + 20^0$ С). Давление паров вещества в ячейке поддерживалось в пределах 0,1 – 1 Па. Идентификацию переходов осуществляли по эффекту Штарка и методом двойного резонанса.

Прямая задача вращательной спектроскопии заключается в вычислении частот и интенсивностей вращательных переходов по известной геометрии молекулы, массам входящих в нее атомов и динамике их движения. Решая обратную задачу, по экспериментальным значениям частот переходов определяют спектроскопические параметры молекул. Для решения прямых (предварительные расчеты спектров) и обратных (анализ спектров) спектроскопических задач использовался комплекс программ, созданных в лаборатории [5]. Для описания вращательных спектров молекул в приближении квазижесткого асимметричного волчка использовался гамильтониана Уотсона [6]:

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_R &= \hat{H}_r + \hat{H}_d, \\
 \hat{H}_r &= A\hat{P}_z^2 + B\hat{P}_x^2 + C\hat{P}_y^2, \\
 \hat{H}_d &= -\Delta_J\hat{P}^4 - \Delta_{JK}\hat{P}_z^2\hat{P}_x^2 - \Delta_K\hat{P}_z^4 - \\
 &- 2\delta_J\hat{P}^2(\hat{P}_x^2 - \hat{P}_y^2) - \delta_K\left[\hat{P}_z^2(\hat{P}_x^2 - \hat{P}_y^2) + (\hat{P}_x^2 - \hat{P}_y^2)\hat{P}_z^2\right],
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

где A, B, C – вращательные постоянные; $\Delta_J, \Delta_{JK}, \Delta_K, \delta_J, \delta_K$ – кватричные константы центробежного искажения.

Определение структуры молекул – одна из приоритетных задач микроволновой спектроскопии. Для вычисления r_s -координат атомов использовался метод Крейчмана-Костейна [7, 8]. Для неплоской молекулы типа асимметричного волчка формулы Крейчмана имеют вид:

$$\begin{aligned}
 |x| = & \left\{ \frac{1}{2\mu} [(I'_Y - I_Y) + (I'_Z - I_Z) - (I'_X - I_X)] \right. \\
 & \times \left[1 + \frac{(I'_X - I_X) - (I'_Y - I_Y) + (I'_Z - I_Z)}{2(I_X - I_Y)} \right] \\
 & \left. \times \left[1 + \frac{(I'_X - I_X) + (I'_Y - I_Y) - (I'_Z - I_Z)}{2(I_X - I_Z)} \right] \right\}^{\frac{1}{2}},
 \end{aligned} \quad (2)$$

(выражения для y и z получают циклической перестановкой координат x, y и z); I_X, I_Y, I_Z – главные моменты инерции исходной молекулы, I'_X, I'_Y, I'_Z – главные моменты инерции изотопозамещенной молекулы, μ – приведенная масса для монозамещения.

Если известны главные моменты инерции для полного набора монозамещенных молекул, то по формулам (2) можно вычислить r_s -координаты всех атомов в системе главных осей инерции исходной молекулы, по которым легко определить замещенную r_s -структуру молекулы. Как показано Костейном [8], r_s -структура мало зависит от того, какой набор изотопозамещенных молекул использован для ее определения. Разброс в r_s -структурных параметрах, полученных из разных наборов изотопных составов, как правило, обусловлен в основном экспериментальной погрешностью вращательных постоянных и не превышает $0,001 \text{ \AA}$. Исключение составляют лишь атомы, расположенные вблизи одной из главных осей, соответствующие координаты которых определяются с худшей точностью. В таких случаях для определения координат иногда удобнее использовать одно из условий связи.

Если число замещений недостаточно для нахождения полной r_s -структуры молекулы, то делают упрощающие предположения относительно длин связей и углов. Если же доступно больше данных, чем минимально необходимо, то их можно использовать для проверки предположения о независимости r_s -структурных параметров от изотопозамещения.

Эффект Штарка в микроволновой спектроскопии применяют для молекулярной модуляции сигнала поглощения, для идентификации вращательных переходов, а также для измерения дипольных моментов молекул. Дипольный момент – важная молекулярная константа, характеризующая электрическую симметрию молекулы. По величине дипольного момента можно судить об изомерии и конформации молекулы.

При измерении дипольных моментов молекул поглощающая ячейка калибровалась по эффекту Штарка молекулы OCS, дипольный момент которой $\mu_{\text{ocs}} = 0,71519(3)$ Д [9]. Энергия взаимодействия дипольного момента молекулы $\vec{\mu}$ с внешним электростатическим полем \vec{E} вычислялась как поправка второго порядка к энергии $W_{J\tau}$

$$\Delta W_{J\tau v M}^{(2)} = E^2 \sum_{g, v'} \langle v | \mu_g | v' \rangle^2 (A_{gJ\tau v} + B_{gJ\tau v} M^2), \quad (3)$$

где $A_{gJ\tau}, B_{gJ\tau}$ – коэффициенты, зависящие от матричных элементов направляющих косинусов и невозмущенных уровней энергии.

Двойной резонанс в микроволновой спектроскопии применяют для молекулярной модуляции сигнала поглощения и для идентификации вращательных переходов. Особенно он полезен при анализе сложных и насыщенных спектров.

2. Микроволновые спектры тетрагидроселенофена, тетрагидротиофена и циклопентанона в основном колебательном состоянии

В микроволновом спектре тетрагидроселенофена для молекулы основного изотопного состава $^{12}\text{C}_4\text{H}_8^{80}\text{Se}$ (рис. 1) идентифицированы переходы,

обусловленные μ_a -компонентой дипольного момента. Набор идентифицированных переходов содержит, помимо спектральных линий главных ветвей ${}^aR_{01}$, ${}^aQ_{0\bar{1}}$, ${}^aQ_{2\bar{1}}$, «запрещенные» линии малой интенсивности ${}^aR_{23}$ ветви (с силой перехода, меньшей 0,1).

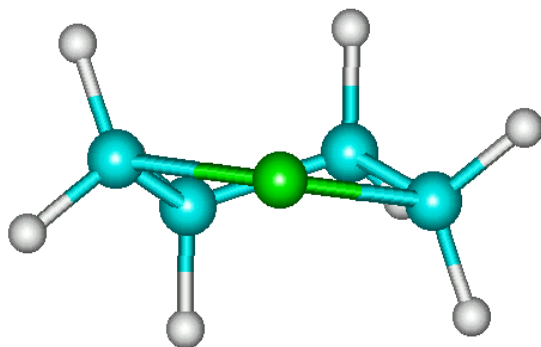


Рис. 1. Молекула тетрагидроселенофена



Включение «запрещенных» переходов в решение обратной спектроскопической задачи значительно уменьшает коэффициенты корреляции между варьируемыми параметрами и имеет существенное значение при определении малых по величине центробежных констант.

Результаты решения обратной задачи приведены в табл. 1. Квартичные константы центробежного искажения молекулы основного изотопного состава ${}^{12}\text{C}_4\text{H}_8{}^{80}\text{Se}$ равны: $\Delta_J = 0,4026(7)$, $\Delta_{JK} = -0,019(5)$, $\Delta_K = 1,481(10)$, $\delta_J = 0,1106(3)$, $\delta_K = 0,486(4)$ (КГц).

Кроме того, в микроволновом спектре препарата тетрагидроселенофена были идентифицированы вращательные переходы, принадлежащие спектрам изотопозамещенных молекул с изотопами - ${}^{78}\text{Se}$, - $\alpha\text{-}^{13}\text{C}$, - $\beta\text{-}^{13}\text{C}$ (в естественной концентрации) в основном колебательном состоянии. При определении вращательных постоянных изотопозамещенных молекул (табл. 1) квартичные константы центробежного искажения приняты равными константам молекулы тетрагидроселенофена основного изотопного состава.

Таблица 1.

Вращательные постоянные A, B, C (МГц), главные моменты инерции I_a, I_b, I_c (а.е.м. $\cdot\text{Å}^2$) четырех молекул тетрагидроселенофена разного изотопного состава

Параметры	$^{12}\text{C}_4\text{H}_8^{80}\text{Se}$	$^{12}\text{C}_4\text{H}_8^{78}\text{Se}$	$\alpha^{13}\text{C}-^{12}\text{C}_3\text{H}_8^{80}\text{Se}$	$\beta^{13}\text{C}-^{12}\text{C}_3\text{H}_8^{80}\text{Se}$
A	5 732,0888 (13)	5 732,070 (20)	5 609,580 (48)	5 695,965 (23)
B	2 824,4341 (5)	2 847,882 (1)	2 819,579 (3)	2 770,730 (1)
C	2 040,5280 (4)	2 052,742 (1)	2 022,605 (3)	2 009,173 (1)
I_a	88,16666 (2)	88,1669 (3)	90,0921 (8)	88,7258 (4)
I_b	178,93110 (3)	177,4579 (1)	179,2392 (2)	182,3993 (1)
I_c	247,67075 (4)	246,1971 (1)	249,8654 (4)	251,5359 (1)
N	61	14	16	17
σ	0,03	0,02	0,05	0,03

В скобках даны погрешности, соответствующие стандартному отклонению.

N – число частот, использованных при решении обратной задачи.

σ – стандартное отклонение частот (в МГц).

В микроволновом спектре дейтерированного образца тетрагидроселенофена $\alpha\text{D}_4-^{12}\text{C}_4\text{H}_4^{80}\text{Se}$ идентифицированы 53 вращательных перехода в основном колебательном состоянии с $J \leq 39$ и измерены значения частот этих переходов. Кроме того, в этом препарате были идентифицированы переходы, соответствующие изотопомерам $\alpha\text{D}_4-\alpha^{13}\text{C}-^{12}\text{C}_3\text{H}_4^{80}\text{Se}$, $\alpha\text{D}_4-\beta^{13}\text{C}-^{12}\text{C}_3\text{H}_4^{80}\text{Se}$, $\alpha\text{D}_4-^{12}\text{C}_4\text{H}_4^{78}\text{Se}$, $\alpha\text{D}_3-^{12}\text{C}_4\text{H}_5^{80}\text{Se}$.

В связи с тем, что кольцо молекулы тетрагидроселенофена неплоское (группа симметрии C_2), два атома водорода (дейтерия) метиленовых групп неэквивалентны. Поэтому изотопному составу $\alpha\text{D}_3-^{12}\text{C}_4\text{H}_5^{80}\text{Se}$ соответствуют две молекулы с различными наборами главных моментов инерции, что приводит к двум разным наборам линий поглощения в микроволновом спектре, которые также удалось идентифицировать.

Полученные в результате решения обратных спектроскопических задач значения вращательных постоянных и главных моментов инерции для

указанных молекул приведены в табл. 2. Квартичные константы центробежного искажения для молекулы $\alpha D_4-^{12}C_4H_4^{80}Se$ равны: $\Delta_J = 0,3583$, $\Delta_{JK} = -0,126$, $\Delta_K = 0,895$, $\delta_J = 0,1089$, $\delta_K = 0,285$ (КГц). Квартичные константы центробежного искажения для остальных молекул приняты равными константам молекулы $\alpha D_4-^{12}C_4H_4^{80}Se$.

Таблица 2.

Вращательные постоянные A , B , C (МГц), главные моменты инерции I_A , I_B , I_C (а.е.м. $\cdot\text{Å}^2$) четырех молекул тетрагидроселенофена- αD_4 разного изотопного состава и двух молекул тетрагидроселенофена- αD_3

	αD_4	$\alpha D_4-^{78}Se$	$\alpha D_4-\alpha^{13}C$	$\alpha D_4-\beta^{13}C$	$\alpha D_3(6,12,13)$	$\alpha D_3(7,12,13)$
A	4 707,442(2)	4 707,44(3)	4 624,59(4)	4 683,19(4)	4 950,28(4)	4 909,734(5)
B	2 762,357(1)	2 785,418(2)	2 758,017(4)	2 711,439(3)	2 767,925(3)	2 787,994(4)
C	1 911,696(1)	1 922,714(3)	1 896,004(4)	1 884,536(3)	1 948,467(2)	1 936,310(4)
I_A	107,3575(5)	107,3575(6)	109,281(1)	107,9134(8)	102,0909(8)	102,934(1)
I_B	182,9521(1)	181,4374(2)	183,2400(3)	186,3878(2)	182,5841(2)	181,2698(3)
I_C	264,3616(1)	262,8467(4)	266,5496(6)	268,1716(4)	259,3727(3)	261,0011(5)
N	53	13	13	15	15	13
σ	0,03	0,04	0,06	0,04	0,04	0,06

В микроволновом спектре тиофана (рис. 2) основного изотопного состава в основном колебательном состоянии набор вращательных переходов нами был увеличен до 65 ($J \leq 20$), что позволило впервые определить коэффициенты центробежного возмущения.

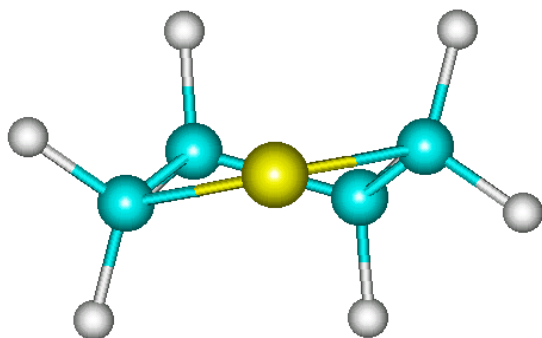


Рис. 2. Молекула тиофана
 $\overbrace{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}}$.

Кроме того, в спектре тиофана были идентифицированы переходы трех изотопмеров с изотопами ^{34}S и ^{13}C в α и β положениях. В табл. 3 приведены спектроскопические параметры молекул тиофана четырех изотопных составов.

Квартичные константы центробежного искажения для молекулы $^{12}\text{C}_4\text{H}_8^{32}\text{S}$ равны: $\Delta_J = 0,807(73)$, $\Delta_K = 1,203(43)$, $\delta_J = 0,2416(28)$, $\delta_K = 0,299(35)$ КГц. Квартичные константы центробежного искажения для остальных молекул приняты равными константам молекулы $^{12}\text{C}_4\text{H}_8^{32}\text{S}$.

Таблица 3.

Вращательные постоянные A, B, C (МГц) и главные моменты инерции I_A, I_B, I_C (а.е.м. $\cdot\text{Å}^2$) молекул тиофана четырех изотопных составов

Параметры	$^{12}\text{C}_4\text{H}_8^{32}\text{S}$	$^{12}\text{C}_4\text{H}_8^{34}\text{S}$	$\alpha\text{-}^{13}\text{C}^{12}\text{C}_3\text{H}_8^{32}\text{S}$	$\beta\text{-}^{13}\text{C}^{12}\text{C}_3\text{H}_8^{32}\text{S}$
A	6020,487(76)	6020,56(18)	5895,65(10)	5981,33(13)
B	4373,902(8)	4264,552(15)	4373,344(11)	4303,207(13)
C	2801,034(8)	2755,785(26)	2774,042(12)	2765,871(15)
I_A	83,9427(11)	83,9417(25)	85,7202(15)	84,4922(18)
I_B	115,54350(21)	118,50624(42)	115,55823(29)	117,44172(35)
I_C	180,42482(53)	183,3873(17)	182,18037(79)	182,71858(99)
N	65	12	8	7
σ	0,04	0,06	0,05	0,05

В микроволновом спектре молекулы циклопентанона (рис.3) основного изотопного состава идентифицированы переходы, обусловленные μ_a -компонентой дипольного момента. Набор переходов содержит, помимо

спектральных линий главных ветвей ${}^aR_{01}$ с $J \leq 6$ и ${}^aQ_{01}$, ${}^aQ_{21}$ с $J \leq 24$, более слабые спектральные линии «запрещенных» переходов (с силой $S \leq 0,08$) ${}^aR_{23}$ ветви с значениями $J \leq 25$. Помимо вращательных переходов, соответствующих

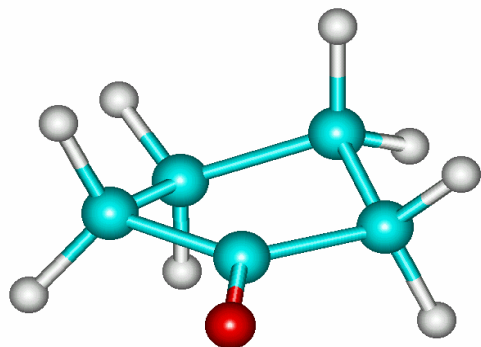


Рис. 3. Молекула циклопентанона
 $\overbrace{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}}$.

молекуле основного изотопного состава, в спектре образца циклопентанона идентифицированы также переходы, принадлежащие трем изотопомерам: 1 – ${}^{13}\text{C}^{12}\text{C}_4\text{H}_8^{16}\text{O}$, 2 – ${}^{13}\text{C}^{12}\text{C}_4\text{H}_8^{16}\text{O}$, 3 – ${}^{13}\text{C}^{12}\text{C}_4\text{H}_8^{16}\text{O}$. Спектроскопические параметры исследованных изотопомеров циклопентанона приведены в табл. 4.

Квартичные константы центробежного искажения для молекулы ${}^{12}\text{C}_5\text{H}_8^{16}\text{O}$ равны: $\Delta_J = 0,291 \pm 0,012$, $\Delta_{JK} = 1,171 \pm 0,037$, $\Delta_K = 0,533 \pm 0,057$, $\delta_J = 0,0540 \pm 0,0025$, $\delta_K = 0,494 \pm 0,054$. (КГц). Квартичные константы центробежного искажения для остальных молекул приняты равными константам молекулы циклопентанона основного изотопного состава.

Таблица 4.

Вращательные постоянные A, B, C (МГц), моменты инерции I_A, I_B, I_C (а.е.м.·Å²) молекул циклопентанона разного изотопного состава в основном колебательном состоянии

Параметры	${}^{12}\text{C}_5\text{H}_8^{16}\text{O}$	$1\text{-}{}^{13}\text{C}^{12}\text{C}_4\text{H}_8^{16}\text{O}$	$2\text{-}{}^{13}\text{C}^{12}\text{C}_4\text{H}_8^{16}\text{O}$	$3\text{-}{}^{13}\text{C}^{12}\text{C}_4\text{H}_8^{16}\text{O}$
A	6 620,0611(47)	6 620,09(12)	6 490,48(17)	6 570,95(12)
B	3 351,5334(20)	3 335,9948(64)	3 351,2092(85)	3 304,4324(59)
C	2 410,4190(16)	2 402,4469(63)	2 393,2834(80)	2 380,7603(53)
I_A	76,340549(54)	76,3402(14)	77,8647(19)	76,9111(14)
I_B	150,790411(90)	151,49277(29)	150,80500(38)	152,93976(26)
I_C	209,66442(14)	210,36015(55)	211,16558(69)	212,27635(46)
N	46	10	11	12
σ	0,06	0,045	0,072	0,052

Наборы главных моментов инерции молекул разных изотопных составов (табл. 1 – 4) использованы для определения методом Крейчмана-Костейна r_s -координат атомов колец исследованных молекул и α -метиленовых групп молекулы $\alpha D_4\text{-}^{12}C_4H_4\text{-}^{80}Se$ (табл. 5 – 8).

Таблица 5.

r_s -координаты a , b , c (Å) атомов кольца тетрагидроселенофена в системе главных осей инерции молекулы основного изотопного состава

АТОМЫ	$^{12}C_4H_8\text{-}^{80}Se$		
	a	b	c
Se	0,8522(1)	0	0
C ₂	– 0,5326(4)	1,3854(2)	0,1418(16)
C ₃	– 1,8387(1)	0,7052(1)	– 0,2893(4)
C ₄	– 1,8387(1)	– 0,7052(1)	0,2893(4)
C ₅	– 0,5326(4)	– 1,3854(2)	– 0,1418(16)

Таблица 6.

r_s -координаты a , b , c (Å) атомов кольца и α -метиленовых групп тетрагидроселенофена в системе главных осей инерции молекулы $\alpha D_4\text{-}^{12}C_4H_4\text{-}^{80}Se$

АТОМЫ	a	b	c
Se	0,8642 (1)	0	0
C ₂	– 0,5199 (6)	1,3877 (2)	0,1095 (28)
C ₃	– 1,8262 (1)	0,6979 (3)	– 0,3060 (8)
C ₄	– 1,8262 (1)	– 0,6979 (3)	0,3060 (8)
C ₅	– 0,5199 (6)	– 1,3877 (2)	– 0,1095 (28)
D ₆	– 0,5663 (5)	1,7459 (2)	1,1406 (2)
D ₇	– 0,2183 (10)	2,2122 (1)	– 0,5468(4)
D ₁₂	– 0,2183 (10)	– 2,2122 (1)	0,5468(4)
D ₁₃	– 0,5663 (5)	– 1,7459 (2)	– 1,1406 (2)

Для кольца тиофана по формулам Крейчмана определяются r_s -координаты всех атомов, за исключением a -координат атомов углерода во втором и пятом положениях (табл. 7). Атомы углерода в этих положениях расположены настолько близко к главной оси инерции b , что их a -координаты не могут быть вычислены из-за влияния нулевых колебаний.

Таблица 7.

r_s -координаты a , b , c (Å) атомов кольца тиофана в системе главных осей инерции молекулы основного изотопного состава

Атом	a	b	c
S	-1,2323(36)	0	0
C_2	—	1,3316(4)	0,1373(40)
C_3	1,3442(5)	0,7097(9)	-0,2818(22)
C_4	1,3442(5)	-0,7097(9)	0,2818(22)
C_5	—	-1,3316(4)	-0,1373(40)

По той же причине, что и в тиофане, не могут быть вычислены a -координаты атомов углерода во втором и пятом положениях в циклопентаноне (табл. 8).

Таблица 8.

r_s -координаты a , b , c (Å) атомов кольца циклопентанона в системе главных осей инерции молекулы основного изотопного состава

Атом	a	b	c
C_1	-0,8395(7)	0	0
C_2	—	1,2319(9)	0,139(8)
C_3	1,4484(4)	0,7315(8)	-0,236(2)
C_4	1,4484(4)	-0,7315(8)	0,236(2)
C_5	—	-1,2319(9)	-0,139(8)

По r_s -координатам атомов (табл. 5 – 8) определены r_s -структурные параметры колец вышеперечисленных молекул (табл. 9).

Таблица 9.

Структурные параметры колец молекул тетрагидроселенофена, тетрагидротиофена и циклопентанона (длины связей в Å, углы в градусах)

Параметры	$^{12}C_4H_8^{80}Se$	$\alpha D_4 - ^{12}C_4H_4^{80}Se$	$^{12}C_4H_8^{32}S$	$^{12}C_4H_8^{32}CO$
	$X = Se$	$X = Se$	$X = S$	$X = CO$
C – X	1,9639(4)	1,9630(5)	1,824	1,522
C ₂ – C ₃	1,5344(6)	1,5346(10)	1,534	1,538
C ₃ – C ₄	1,5245(4)	1,5240(8)	1,527(2)	1,538(2)
∠ CXC	90,32(3)	90,33(3)	94,47	109,07
∠ XCC	105,50 (4)	105,51(5)	106,02	104,17
∠ CCC	107,66(4)	107,64(7)	106,02	103,57
∠ φ	28,15(7)	28,19(14)	27,55(27)	24,35(33)

φ – двугранный угол между плоскостями C₅XC₂ и C₃XC₄ (угол скручивания кольца).

Как следует из табл. 9, структурные параметры колец молекул $^{12}C_4H_8^{80}Se$ и $\alpha D_4 - ^{12}C_4H_4^{80}Se$, определенные по результатам независимых исследований, совпадают в пределах точности эксперимента. Таким образом, для тетрагидроселенофена двумя независимыми способами впервые определена полная r_s -структура кольца. На рис. 4 показана в проекциях структура кольца молекулы тетрагидроселенофена.

К сожалению, для тиофана и циклопентанона определить полную r_s -структуру колец не удалось в силу указанной выше причины. По данным табл. 7 для тетрагидротиофена можно вычислить r_s -длину связи в кольце C₃ – C₄ = 1,527 Å и угол скручивания кольца φ = 27,55°. Остальные геометрические параметры кольца могут быть получены лишь при каком-либо дополнительном условии. Наиболее естественно приравнять значения длин связей C₂ – C₃ тетрагидротиофена и тетрагидроселенофена (1,534 Å). Основания для этого: во-первых, методом газовой электронографии в

приближении равенства длин связей $C - C$ в кольце для молекул тиофана и селенолана получены близкие значения этих связей 1,536 и 1,537 Å, соответственно [10, 11]; во-вторых, значения r_s -длин связей $C_3 - C_4$ тиофана и селенолана по нашим данным равны.

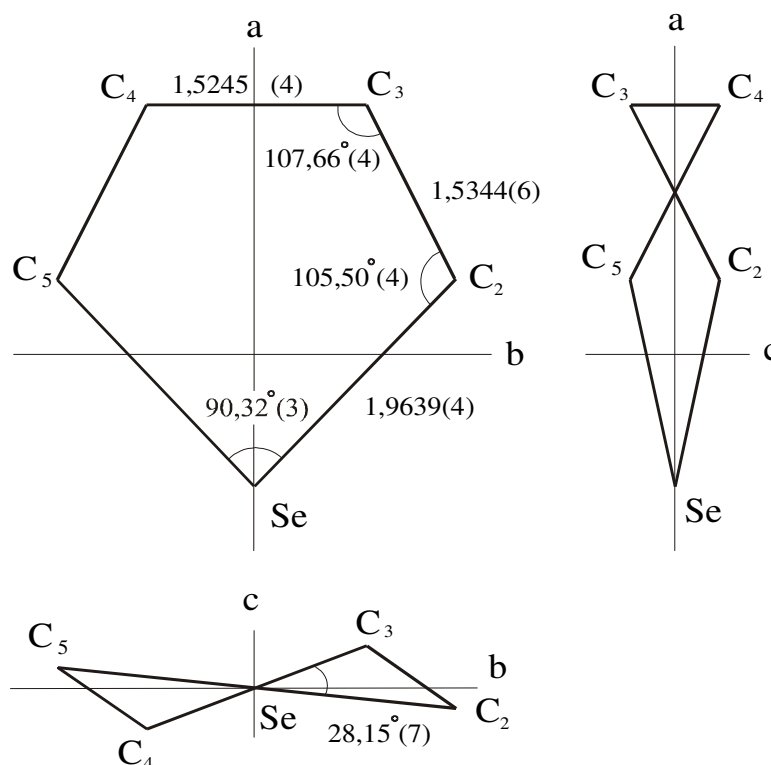


Рис. 4. Проекция кольца молекулы тетрагидроселенофена на плоскости главных осей инерции. Структурные параметры.

Для циклопентанона (табл. 8) найденные r_s -координаты атомов кольца полностью определяют длину связи $C_3 - C_4 = 1,538$ Å и угол скручивания $\varphi = 24,35^\circ$. Остальные геометрические параметры кольца могут быть получены при каком-либо дополнительном условии. В табл. 9 дана структура кольца циклопентанона в предположении равенства длин связей $C_2 - C_3$ и $C_3 - C_4$.

Таким образом, в результате выполненных исследований установлено, что молекулы селенолана, тиофана и циклопентанона имеют стабильную скрученную конформацию (C_2 -симметрия). Определены r_s -структурные параметры колец молекул и углы их скручивания.

Структурные параметры α -метиленовых групп тетрагидроселенофена- αD_4 приведены в табл. 10. Положение метиленовой группы относительно кольца молекулы задано следующими углами (рис. 5): углом между биссектрисой метиленовой группы KL и проекцией ее QP на плоскость SeCC ($\angle \text{tilt} = \angle \text{LCP}$); углом между проекцией QP и биссектрисой MN угла SeCC ($\angle \text{bend} = \angle \text{NCP}$); углом между нормалью к плоскости SeCC и плоскостью метиленовой группы HCN, возникающим при повороте метиленовой группы вокруг ее биссектрисы KL ($\angle \text{twist}$). Условия $\angle \text{tilt} = 0$, $\angle \text{bend} = 0$, $\angle \text{twist} = 0$ равносильны наличию локальной C_{2v} -симметрии в положении метиленовой группы; биссектриса метиленовой группы совпадает с биссектрисой угла SeCC, плоскость метиленовой группы перпендикулярна плоскости SeCC.

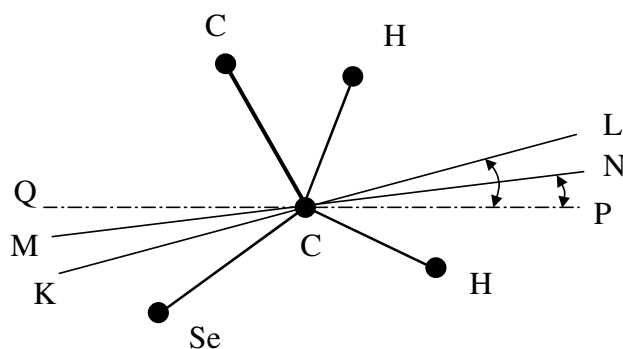


Рис. 5. Расположение группы $\alpha\text{-CH}_2$ относительно кольца молекулы тетрагидроселенофена. KL – биссектриса угла HCN, QP – проекция KL на плоскость SeCC, MN – биссектриса угла SeCC, $\angle \text{LCP} = \angle \text{tilt}$, $\angle \text{NCP} = \angle \text{bend}$.

Во втором столбце табл. 10 приведены структурные параметры α -метиленовых групп, вычисленные по r_s -координатам табл. 6, т. е. соответствующие методу Крейчмана для замещения $D \rightarrow H$. Можно получить дополнительные независимые данные о структуре α -метиленовых групп, если использовать экспериментальные значения главных моментов инерции молекул двух изотопных составов $\alpha D_4\text{-}^{12}\text{C}_4\text{H}_4\text{}^{80}\text{Se}$ и $^{12}\text{C}_4\text{H}_8\text{}^{80}\text{Se}$, соответствующие замещению четырех атомов $4D \rightarrow 4H$. Результаты расчетов для этого случая,

приведенные в последнем столбце табл. 10, достаточно хорошо согласуются с результатами для монозамещения $D \rightarrow H$.

Таблица 10.

Структурные параметры (длины связей в Å, углы в градусах) α -метиленовых групп молекулы тетрагидроселенофена- αD_4

Параметры	Вычислено по r_s -координатам табл. 6 (монозамещение $D \rightarrow H$)	Замещение $4D \rightarrow 4H$; принято: $C_2D_6 = C_2D_7$, $\angle \text{tilt} = 0$, $\angle \text{twist} = 0$
C_2D_6	1,0925 (27)	1,090
C_2D_7	1,0962 (17)	1,090
CD среднее	1,0943 (20)	1,090
$\angle DCD$	109,28 (10)	109,57
$\angle \text{tilt}$	1,07 (30)	0
$\angle \text{bend}$	4,93 (10)	4,08
$\angle \text{twist}$	1,09 (4)	0

Отметим, что r_s -структура метиленовых групп у 5-членных насыщенных гетероциклов получена впервые и, несомненно, представляет особый интерес. Как и следовало ожидать, длины связей в пределах экспериментальных ошибок совпадают. Углы tilt и twist довольно малы, и поэтому их не стоит обсуждать. Угол bend имеет значительную величину – $4,9^\circ$, метиленовая группа повернута в сторону гетероатома Se. Возможно, это связано с притяжением положительно заряженных атомов водорода к атому Se, несущему избыточный отрицательный заряд. Ранее подобная особенность была экспериментально обнаружена в строении ненасыщенных пятичленных гетероциклов [12]. Таким образом, можно считать установленным нарушение локальной C_{2v} -симметрии в строении α -метиленовых групп тетрагидроселенофена, проявляющееся в повороте плоскости α -метиленовой группы в сторону гетероатома Se.

3. Микроволновые спектры селенолана- αD_4 , тиофана и циклопентанона в возбужденных колебательных состояниях

В 5-членных циклах возможны две низкочастотные неплоские колебательные моды: колебания изгиба (bend) и скручивания (twist) кольца около стабильной плоской (C_{2V} -симметрия), скрученной (C_2 -симметрия) или согнутой (C_S -симметрия) конформации молекулы. Наличие низкочастотных мод неплоских колебаний в молекуле существенно влияет на характер ее микроволнового спектра. Характерной особенностью спектров исследованных молекул является наличие около каждой спектральной линии, соответствующей вращательному переходу в основном колебательном состоянии, колебательных сателлитов – спектральных линий, соответствующих вращательным переходам в возбужденных колебательных состояниях.

Для молекулы селенолана- αD_4 по интенсивности и регулярности расположения были выделены сателлиты двух низших мод колебаний (n_u, n_c): (1,0), (2,0), (3,0), (4,0), (5,0), (6,0), (0,1), (1,1), (2,1). Числа n_u и n_c , обозначающие колебательные состояния, являются квантовыми числами колебаний изгиба и скручивания, соответственно. По экспериментальным значениям частот колебательных сателлитов в приближении квазижесткого асимметричного волчка определены вращательные постоянные молекулы в возбужденных колебательных состояниях (табл. 11).

Полученных экспериментальных данных недостаточно для определения высоты барьера инверсии в селенолане. Отметим, что барьером инверсии может быть барьер псевдовращения или центральный барьер – в зависимости от вида потенциальной поверхности, управляющей движением. Однако можно дать оценку нижней границы барьера инверсии по энергии высшего колебательного состояния, в котором наблюдался вращательный спектр. В селенолане последний наблюдаемый сателлит соответствует шестому возбужденному псевдовращательному состоянию (6,0). Нижняя граница

барьера инверсии в селенолане ($> 720 \text{ см}^{-1}$) оценена по энергии шестого возбужденного состояния ($720,5 \text{ см}^{-1}$ [13]).

Таблица 11.

Вращательные постоянные (МГц) молекулы тетрагидроселенофена- αD_4 в основном колебательном состоянии и в возбужденных колебательных состояниях изгиба (n_u) и скручивания (n_c) кольца

(n_u, n_c)	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
(0,0)	4707,442 (2)	2762,357 (1)	1911,696 (1)
(1,0)	4706,038 (45)	2760,505 (5)	1912,403 (6)
(2,0)	4704,856 (64)	2758,796 (6)	1913,067 (8)
(3,0)	4703,597 (50)	2757,122 (5)	1913,783 (6)
(4,0)	4705,526 (27)	2755,772 (25)	1914,265 (32)
(5,0)	4702,14 (12)	2753,927 (11)	1915,257 (14)
(6,0)	4700,622 (76)	2752,256 (7)	1916,196 (9)
(0,1)	4701,575 (57)	2760,218 (6)	1909,500 (47)
(1,1)	4700,418 (58)	2758,150 (6)	1910,286 (8)
(2,1)	4699,094 (87)	2756,345 (8)	1910,963 (10)

Для тиофана идентифицированы вращательные спектры в возбужденных колебательных состояниях (1,0), (2,0), (3,0), (4,0), (5,0), (6,0), (0,1), (1,1), (2,1), (0,2). Спектроскопические параметры молекулы в основном и 10-ти возбужденных колебательных состояниях приведены в табл. 12. У вращательных переходов ${}^a Q_{01}$ ветви тиофана с $J = 14 \div 28$ в колебательном состоянии (6,0) было обнаружено инверсионное расщепление, достигающее 3,5 МГц.

В работе [14] по данным колебательного спектра тиофана в далекой ИК-области получена потенциальная функция заторможенного псевдовращения молекулы вида:

$$V(\varphi) = -386,35(1 - \cos 2\varphi) + 84,55(1 - \cos 4\varphi) \text{ см}^{-1} \quad (4).$$

Функция (4) плохо описывала данные колебательного спектра тиюфана и не предсказывала наблюдаемых в микроволновой области расщеплений вращательных переходов в шестом возбужденном состоянии колебания изгиба тиюфана. Мы заново обработали данные колебательного спектра тиюфана. Расчеты выполнены для одномерной модели псевдovращения с гамильтонианом

$$\hat{H} = (\partial / \partial \varphi) B(\varphi) (\partial / \partial \varphi) + V(\varphi) \quad (5)$$

где φ – псевдovращательная угловая координата, параметр $B(\varphi)$ и потенциальную функцию $V(\varphi)$ аппроксимировали следующими рядами:

$$B(\varphi) = B_0 + \sum_{k=1}^{\infty} B_{2k} \cos 2k\varphi$$

$$V(\varphi) = 1/2 \sum_{n=1}^{\infty} V_{2n} (1 - \cos n\varphi) \quad (6)$$

В результате получили уточненную потенциальную функцию заторможенного псевдovращения молекулы вида:

$$V(\varphi) = -776,27(1 - \cos 2\varphi)/2 + 120,7(1 - \cos 4\varphi)/2 - 3,81(1 - \cos 10\varphi)/2 \text{ (см}^{-1}\text{)}, \quad (7)$$

которая описала данные колебательного спектра тиюфана с точностью до ошибок эксперимента. Колебательно-вращательное взаимодействие, наблюдаемое в микроволновом спектре тиюфана, также было вполне удовлетворительно интерпретировано в рамках этой модели. Расщепления вращательных переходов в шестом возбужденном состоянии колебания изгиба тиюфана хорошо описываются соотношением:

$$f_v = f_0 + f_2 \langle \cos 2\varphi \rangle_v + f_4 \langle \cos 4\varphi \rangle_v + \dots \quad (8)$$

По соотношению (8) были вычислены, а затем экспериментально обнаружены (методом радиочастотно-микроволнового двойного резонанса) вращательные переходы и их расщепления в седьмом возбужденном состоянии колебания изгиба кольца.

Таблица 12.

Вращательные постоянные A, B, C (МГц) молекулы тиофана в 11-ти колебательных состояниях

n_u, n_c	A	B	C
0,0	6 020,486	4 373,889	2 801,035
1,0	6 018,373	4 370,436	2 801,980
2,0	6 016,554	4 367,276	2 802,730
3,0	6 014,633	4 364,048	2 803,687
4,0	6 012,728	4 360,602	2 804,685
5,0	6 012,03	4 357,26	2 806,097
6,0	6 011,11	4 353,45	2 807,88
0,1	6 010,909	4 368,870	2 796,55
1,1	6 009,090	4 364,970	2 798,07
2,1	6 007,01	4 361,00	2 798,37
0,2	6 002,47	4 363,66	2 791,92

Для циклопентанона идентифицированы вращательные спектры в возбужденных колебательных состояниях (1,0), (2,0), (3,0), (4,0), (5,0), (6,0), (0,1), (1,1), (0,2), (0,3). Значения вращательных постоянных молекулы циклопентанона в основном и возбужденных состояниях колебаний изгиба и скручивания (n_u, n_c) приведены в табл. 13.

По энергии высшего наблюдаемого возбужденного состояния циклопентанона сделана оценка нижней границы высоты потенциального барьера псевдовращения молекулы: $> 690 \text{ см}^{-1}$.

При определении вращательных постоянных молекул (табл. 11 – 13) константы центробежного искажения приняты равными соответствующим константам основного колебательного состояния.

Таблица 13.

Вращательные постоянные ($MГц$) молекулы циклопентанона в различных колебательных состояниях

n_u, n_c	A	B	C
0,0	6 620,26	3 351,53	2 410,412
1,0	6 599,343	3 355,772	2 414,958
2,0	6 578,944	3 359,809	2 419,325
3,0	6 559,376	3 363,653	2 423,51
4,0	6 540,744	3 367,312	2 427,486
5,0	6 522,138	3 370,70	2 431,276
6,0	6 504,675	3 373,791	2 434,682
0,1	6 608,564	3 348,988	2 405,967
1,1	6 586,097	3 353,813	2 411,28
0,2	6 595,026	3 346,394	2 401,378
0,3	6 582,59	3 344,098	2 397,11

4. Микроволновый спектр тетрагидрофурана

В 1947 году Килпатрик, Питцер и др. [15] ввели гипотезу о «псевдовращении» в циклопентане, пытаясь объяснить его необычные термодинамические свойства. Однако только в конце шестидесятых – начале семидесятых годов были получены прямые спектроскопические доказательства наличия неплоских колебаний большой амплитуды в малых циклах и псевдовращения в циклопентане и ряде его замещенных: тетрагидрофуране и 1,3-диоксолане. В микроволновом спектре молекулы тетрагидрофурана (рис. 6) идентифицированы расширенные в сторону больших значений квантового числа J наборы вращательных переходов для девяти псевдовращательных состояний. Установлено, что вращательный спектр в восьми псевдовращательных состояниях не следует форме спектра квазижесткого асимметричного волчка.

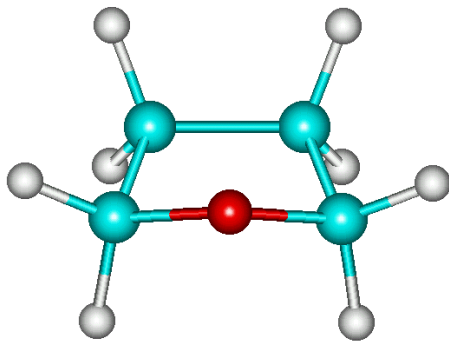


Рис. 6. Молекула тетрагидрофурана
 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$.

Причиной этого является сильное кориолисово взаимодействие резонансного характера между вращательными уровнями в четырех квазивырожденных парах (0, 1), (2, 3), (5, 6), (7, 8) псевдовращательных состояний. Вращательные переходы каждой пары (ν, ν') взаимодействующих состояний обрабатывали совместно

с применением двухуровневого гамильтониана Пиккета [16]:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\nu\nu} + \hat{H}_{\nu\nu'} + \hat{H}_{\nu\nu'} \quad (9)$$

$$\hat{H}_{\nu\nu} = A_{\nu} \hat{P}_a^2 + B_{\nu} \hat{P}_b^2 + C_{\nu} \hat{P}_c^2 + \hat{H}_{d\nu}$$

$$\hat{H}_{\nu\nu'} = \Delta E_{\nu\nu'} + A_{\nu'} \hat{P}_a^2 + B_{\nu'} \hat{P}_b^2 + C_{\nu'} \hat{P}_c^2 + \hat{H}_{d\nu'}$$

где $\Delta E_{\nu\nu'}$ – энергетический интервал ($\Delta E_{\nu\nu'} = E_{\nu'} - E_{\nu}$), $\hat{H}_{d\nu}$ и $\hat{H}_{d\nu'}$ – члены, учитывающие центробежное искажение в состояниях ν и ν' соответственно.

Здесь и далее в работе использовано представление Π^T ($z \leftrightarrow c, y \leftrightarrow b, x \leftrightarrow a$).

Член колебательно-вращательного взаимодействия можно записать в следующем общем виде $\hat{H}_{\nu\nu'} = F_{ij}^*(\nu, \nu') (\hat{P}_i \hat{P}_j + \hat{P}_j \hat{P}_i)$, где i, j, k есть a, b, c или их циклическая перестановка, $F_{ij}^*(\nu, \nu') = \langle \nu | F_{ij}^* | \nu' \rangle$ – параметр колебательно-вращательного взаимодействия. Конкретный вид члена $\hat{H}_{\nu\nu'}$ зависит от типов симметрии взаимодействующих уровней.

В микроволновом спектре тетрагидрофурана в состояниях $\nu = 0, \nu' = 1$ заторможенного псевдовращения идентифицированы переходы с $J \leq 9$, обусловленные μ_a -компонентой дипольного момента. Кроме обычных разрешенных вращательных переходов, наблюдали также «запрещенные» μ_a -колебательно-вращательные переходы между вращательными уровнями

соседних псевдovращательных состояний, возмущенными резонансным кориолисовым взаимодействием (рис. 7). Кориолисово взаимодействие сильно смешивает некоторые собственные волновые функции за счет члена возмущения типа $F_{bc}^*(0,1)(\hat{P}_b\hat{P}_c + \hat{P}_c\hat{P}_b)$. Появление «запрещенных» переходов сопровождалось уменьшением интенсивности разрешенных переходов. Достоверность идентификации этих переходов была проверена микроволновым-микроволновым двойным резонансом. Для накачки использовали уже идентифицированные ранее вращательные μ_a -переходы.

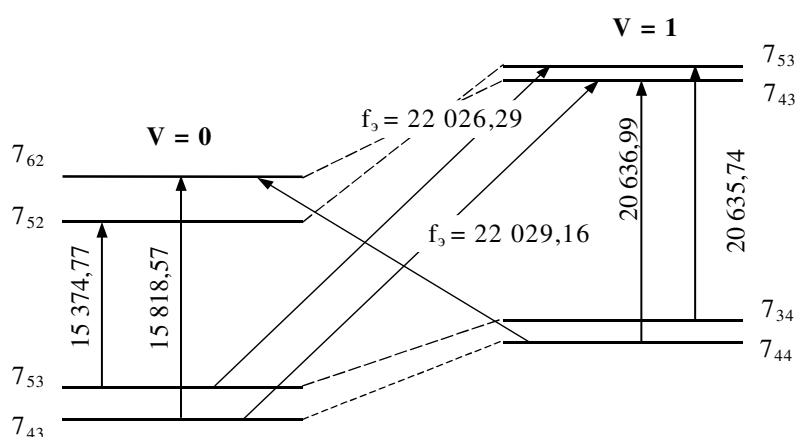


Рис.7. Схема расположения вращательных уровней состояний $v = 0$ и $v = 1$ заторможенного псевдovращения. Пунктирные линии показывают, какие уровни связаны кориолисовым взаимодействием типа $F_{bc}^*(0,1)(\hat{P}_b\hat{P}_c + \hat{P}_c\hat{P}_b)$.

Описание спектра было выполнено с использованием эффективного вращательного гамильтониана (9). Спектроскопические константы состояний $v = 0$ и $v = 1$ определены методом наименьших квадратов по экспериментальным значениям частот 51 перехода. В качестве варьируемых параметров взяты вращательные постоянные, квартичные константы центробежного искажения, энергетический интервал ΔE_{01} и параметр $F_{bc}^*(0,1)$. Подобным же образом описаны спектры для взаимодействующих пар состояний (2, 3), (7, 8). Описание спектра пары состояний (5, 6) потребовало учета дополнительного члена возмущения $F_c(5,6)\hat{P}_c$. Результаты решения обратных спектроскопических задач для всех состояний даны в табл. 14, 15.

Таблица 14.

Спектроскопические параметры молекулы тетрагидрофурана в состояниях $v = 0$ и $v = 1, v = 2$ и $v = 3, v = 4$ заторможенного псевдовращения

Параметры	$v = 0$	$v = 1$	$v = 2$	$v = 3$	$v = 4$
A_v	7 096,729(12)	7 092,788(11)	7 131,297(10)	7 127,920(13)	7 114,672(8)
B_v	6 976,339(17)	6982,869(12)	6 920,427(9)	6 926,919(15)	6 943,789(8)
C_v	4 008,201(25)	4 008,356(14)	3 998,977(12)	3 997,018(11)	4 007,024(7)
Δ_{JK}	$0,92(17) \cdot 10^{-2}$	$2,62(37) \cdot 10^{-3}$	$-6,83(60) \cdot 10^{-3}$	$-4,11(65) \cdot 10^{-3}$	0,01397(5)
Δ_K	$-1,09(18) \cdot 10^{-2}$	$-3,20(37) \cdot 10^{-3}$	$5,32(43) \cdot 10^{-3}$	$2,42(77) \cdot 10^{-3}$	-0,0153(3)
δ_J	—	—	—	$0,72(25) \cdot 10^{-3}$	$-0,79(12) \cdot 10^{-4}$
$\Delta E_{vv'}$	21 308,17(20)		61 205,28(7)		—
$F^*_{bc}(0,1)$	29,691(3)		—		—
$F^*_{ac}(2,3)$	—		57,29(11)		—
N	51		51		24
σ	0,15		0,11		0,08

Таблица 15.

Спектроскопические параметры молекулы тетрагидрофурана в состояниях $v = 5$ и $v = 6, v = 7$ и $v = 8$ заторможенного псевдовращения

Параметр	$v = 5$	$v = 6$	$v = 7$	$v = 8$
A_v	7 123,550(5)	7 105,823(9)	7 113,638(6)	7 115,591(7)
B_v	6 932,120(7)	6 958,000(5)	6 948,636(6)	6 943,713(7)
C_v	3 992,2(6)	4 018,9(6)	3 929,212(6)	4 085,691(7)
Δ_J	—	—	$0,235(13) \cdot 10^{-2}$	$0,264(13) \cdot 10^{-2}$
Δ_{JK}	$-1,7453(39) \cdot 10^{-2}$	$1,189(39) \cdot 10^{-3}$	$-1,5534(63) \cdot 10^{-3}$	$-4,687(10) \cdot 10^{-3}$
Δ_K	$0,1168(25) \cdot 10^{-1}$		-0,04100(12)	0,04279(12)
δ_J	$-0,52(0,11) \cdot 10^{-5}$	$-6,26(14) \cdot 10^{-5}$	$0,820(26) \cdot 10^{-5}$	$-3,284(75) \cdot 10^{-5}$
δ_K	$-0,307(11) \cdot 10^{-2}$	$0,165(12) \cdot 10^{-2}$	0,017023(28)	$-3,492(67) \cdot 10^{-3}$
$\Delta E_{vv'}$	68 183(3)		143 843(3)	
$ F_c(5,6) $	2 065(10)		—	
$ F^*_{ab}(v,v') $	4,90(4)		2,834(1)	
N	80		130	
σ	0,08		0,09	

Микроволновый спектр тетрагидрофурана в состоянии $\nu = 4$ хорошо описывается в приближении квазижесткого асимметричного волчка с точностью до квартичных постоянных центробежного искажения.

Совместная обработка вращательных переходов для четырех пар взаимодействующих состояний позволила определить четыре энергетических интервала $\Delta E_{01}, \Delta E_{23}, \Delta E_{56}, \Delta E_{78}$ между уровнями заторможенного псевдовращения тетрагидрофурана, которые были использованы для определения потенциальной функции заторможенного псевдовращения. Расчеты выполнены для одномерной модели псевдовращения [17] с гамильтонианом

$$\hat{H} = B\hat{p}_\varphi^2 - D\hat{p}_\varphi^4 + V(\varphi) \quad , \quad (10)$$

где φ – псевдовращательная угловая координата, $\varphi = 0$ соответствует согнутая конформация молекулы (C_S -симметрия), $\varphi = \pi/2$ – скрученная конформация (C_2 – симметрия); кинетические параметры B и D приняты не зависящими от φ ; $\hat{p}_\varphi = -i(\partial/\partial\varphi)$ – угловой момент псевдовращения; $V(\varphi)$ – потенциальная функция вида:

$$V(\varphi) = 1/2 \sum_{m=1} V_{2m} (1 - \cos 2m\varphi) . \quad (11)$$

По экспериментальным значениям $\Delta E_{01}, \Delta E_{23}, \Delta E_{56}, \Delta E_{78}$ определена потенциальная функция заторможенного псевдовращения

$$V = -7,37(1 - \cos 2\varphi)/2 + 37,24(1 - \cos 4\varphi)/2 - 3,58(1 - \cos 8\varphi)/2 , \quad (12)$$

где значения V_2, V_4 и V_8 – в см^{-1} , значение псевдовращательной постоянной B принято равным $3,19 \text{ см}^{-1}$, как найдено по экспериментальным данным далекого инфракрасного спектра в [18], $D = 0$ (принято).

Потенциальная функция заторможенного псевдовращения тетрагидрофурана (12) изображена на рис. 8. Потенциальная функция имеет две пары эквивалентных минимумов и четыре эквивалентных максимума. Пара, соответствующая скрученной конформации молекулы, расположена ниже на

7,4 см⁻¹ по энергии, чем пара, соответствующая согнутой конформации молекулы.

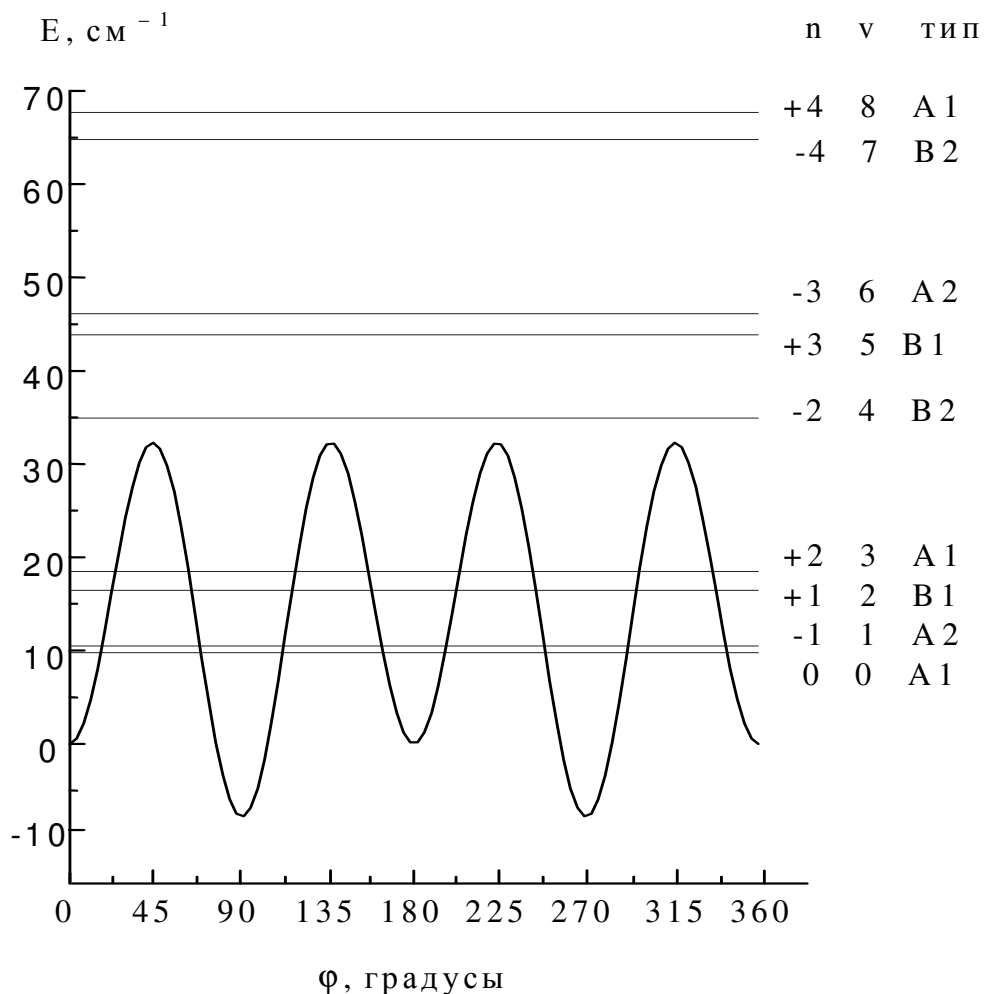


Рис. 8. Потенциальная функция заторможенного псевдовращения тетрагидрофурана и типы симметрии псевдовращательных состояний (группа симметрии C_{2v}).

5. Микроволновый спектр 1,3-диоксолана

В микроволновом спектре 1,3-диоксолана (рис. 9) идентифицированы вращательные μ_b -переходы в состояниях $v = 0 - 8$ заторможенного псевдовращения; «запрещенные» колебательно-вращательные μ_b -переходы

между состояниями 0 и 1, 1 и 2, 5 и 6, 7 и 8, появляющиеся в результате сильного смешивания некоторых вращательно-псевдовращательных состояний из-за кориолисового взаимодействия резонансного характера; колебательно-вращательные μ_c -переходы между состояниями 0 и 1, 2 и 3, 4 и 5; колебательно-вращательные μ_a -переходы между состояниями 1 и 2.

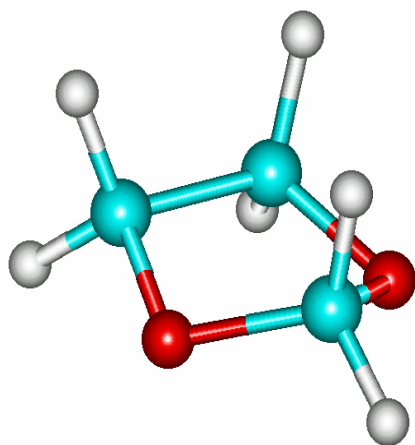


Рис. 9. Молекула 1,3-диоксолана
 $\overbrace{\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2}$.

Анализ микроволнового спектра 1,3-диоксолана в квазивырожденных состояниях $v = 0, 1, 2, 3$ выполнен с использованием эффективного вращательного гамильтониана для четырех взаимодействующих уровней. Матричные элементы гамильтониана в базисе волновых функций псевдовращения дают четыре диагональных по v блока

$$\hat{H}_{vv} = A_v \hat{P}_a^2 + B_v \hat{P}_b^2 + C_v \hat{P}_c^2 + \hat{H}_{dv} + E_v, \quad v = 0, 1, 2, 3, \quad (13)$$

и следующие недиагональные по v блоки, учитывающие взаимодействие общего вращения с заторможенным псевдовращением

$$\begin{aligned} \hat{H}_{01} &= \langle 0 | \hat{F}_{bc}^* | 1 \rangle (\hat{P}_b \hat{P}_c + \hat{P}_c \hat{P}_b), & \hat{H}_{12} &= \langle 1 | \hat{F}_{ab}^* | 2 \rangle (\hat{P}_a \hat{P}_b + \hat{P}_b \hat{P}_a), \\ \hat{H}_{23} &= \langle 2 | \hat{F}_{bc}^* | 3 \rangle (\hat{P}_b \hat{P}_c + \hat{P}_c \hat{P}_b), \end{aligned} \quad (14)$$

где член \hat{H}_{dv} – учитывает центробежное искажение по Уотсону, E_v – энергия заторможенного псевдовращения. Полученные значения спектроскопических параметров молекулы 1,3-диоксолана даны в табл. 16. Стандартное отклонение частот составляет 0,16 МГц.

Таблица 16.

Спектроскопические параметры (МГц) молекулы 1,3-диоксолана в состояниях $v = 0, 1, 2, 3$ заторможенного псевдовращения

Параметры	$v = 0$	$v = 1$	$v = 2$	$v = 3$
A_v	7827,269(21)	7834,538(20)	7813,093(24)	7821,267(33)
B_v	7534,408(21)	7525,666(20)	7553,163(24)	7544,153(33)
C_v	4294,505(29)	4290,546(23)	4301,277(24)	4296,099(33)
Δ_J	$0,434(41) \cdot 10^{-2}$	$0,367(44) \cdot 10^{-2}$	$0,341(36) \cdot 10^{-2}$	$0,551(83) \cdot 10^{-2}$
Δ_{JK}	$0,2779(56) \cdot 10^{-1}$	$0,244(17) \cdot 10^{-2}$	$-0,3889(15) \cdot 10^{-1}$	$-0,1226(25) \cdot 10^{-1}$
Δ_K	$-0,252(45) \cdot 10^{-1}$	$-0,1185(68) \cdot 10^{-1}$	$0,3881(78) \cdot 10^{-1}$	$0,1115(76) \cdot 10^{-1}$
δ_J	$-0,31(14) \cdot 10^{-4}$	$-0,1152(66) \cdot 10^{-3}$	$-0,1170(60) \cdot 10^{-3}$	$-0,1058(62) \cdot 10^{-3}$
δ_K	$0,9021(75) \cdot 10^{-1}$	$0,73(34) \cdot 10^{-3}$	$-0,1390(18) \cdot 10^{-1}$	$-0,14045(40)$
H_J	0 – фикс.	$0,43(28) \cdot 10^{-6}$	0 – фикс.	$0,178(16) \cdot 10^{-4}$
H_{JK}	$-0,18(11) \cdot 10^{-5}$	0 – фикс.	0 – фикс.	0 – фикс.
H_{KJ}	$-0,165(20) \cdot 10^{-3}$	$-0,370(42) \cdot 10^{-4}$	$0,838(35) \cdot 10^{-4}$	$-0,347(32) \cdot 10^{-4}$
H_K	$0,38(14) \cdot 10^{-3}$	0 – фикс.	0 – фикс.	0 – фикс.
ΔE_{vv}	$\Delta E_{01} = 64\,840,50(14)$; $\Delta E_{12} = 122\,231,71(98)$; $\Delta E_{23} = 119\,732,7(11)$;			
$\langle v \hat{F}_{bc}^* v' \rangle$	$\langle 0 \hat{F}_{bc}^* 1 \rangle = 10,5347(81)$		$\langle 2 \hat{F}_{bc}^* 3 \rangle = 31,21(13)$	
$\langle v \hat{F}_{ab}^* v' \rangle$	$\langle 1 \hat{F}_{ab}^* 2 \rangle = 35,5623(51)$			

Анализ микроволнового спектра 1,3-диоксолана в квазивырожденных состояниях $v = 4, 5, 6$ выполнен с использованием эффективного вращательного гамильтониана для трех взаимодействующих уровней. Матрица гамильтониана в базисе волновых функций заторможенного псевдовращения имеет три диагональных по v блока

$$\hat{H}_{vv} = A_v \hat{P}_a^2 + B_v \hat{P}_b^2 + C_v \hat{P}_c^2 + \hat{H}_{dv} + E_v, \quad v = 4, 5, 6, \quad (15)$$

где A_v, B_v, C_v – эффективные вращательные постоянные, \hat{H}_{dv} – учитывает центробежное искажение с точностью до секстичных констант по Уотсону, E_v – энергия заторможенного псевдовращения, и недиагональные по v блоки,

учитывающие взаимодействие общего вращения с заторможенным псевдовращением:

$$\hat{H}_{45} = F_{bc}^*(4,5)(\hat{P}_b\hat{P}_c + \hat{P}_c\hat{P}_b)$$

$$\hat{H}_{56} = \{F_{ab}^*(5,6) + \hat{P}^2 F_{ab}^{**}(5,6)\}(\hat{P}_a\hat{P}_b + \hat{P}_b\hat{P}_a). \quad (16)$$

Анализ микроволнового спектра 1,3-диоксолана в состояниях $v = 7, 8$ выполнен с использованием эффективного вращательного гамильтониана (9) для двух взаимодействующих уровней. Полученные значения параметров молекулы 1,3-диоксолана для состояний $v = 4, 5, 6$ и для состояний $v = 7, 8$ приведены в табл.17.

Таблица 17.

Спектроскопические параметры (МГц) 1,3-диоксолана в возбужденных состояниях $v = 4, 5, 6$ и $v = 7, 8$ заторможенного псевдовращения

Параметры	$v = 4$	$v = 5$	$v = 6$	$v = 7$	$v = 8$
A_v	7 817,4539(53)	7 832,6804(34)	7 799,9101(80)	7 820,155(12)	7 809,104(12)
B_v	7 540,9711(54)	7 524,8476(33)	7 562,4414(80)	7 540,998(12)	7 551,019(12)
C_v	4 298,8454(59)	4 280,8566(40)	4 317,7738(83)	4 250,680(12)	4 354,372(12)
Δ_J	$2,519(76) \cdot 10^{-3}$	$2,356(84) \cdot 10^{-3}$	$2,27(23) \cdot 10^{-3}$	$0,225(41) \cdot 10^{-2}$	$0,168(41) \cdot 10^{-2}$
Δ_{JK}	$5,556(12) \cdot 10^{-3}$	$-2,711(12) \cdot 10^{-3}$	$-5,715(24) \cdot 10^{-3}$	$-0,4946(16) \cdot 10^{-2}$	$-0,2301(15) \cdot 10^{-2}$
Δ_K	$-7,77(17) \cdot 10^{-3}$	$-0,54(13) \cdot 10^{-3}$	$4,718(55) \cdot 10^{-3}$	$-0,976(15) \cdot 10^{-2}$	$0,1422(21) \cdot 10^{-1}$
δ_J	$-0,68(18) \cdot 10^{-5}$	$1,951(39) \cdot 10^{-5}$	$-8,16(12) \cdot 10^{-5}$	$-0,5735(55) \cdot 10^{-4}$	$-0,3455(41) \cdot 10^{-4}$
δ_K	$1,8828(59) \cdot 10^{-2}$	$1,4049(17) \cdot 10^{-2}$	$1,564(47) \cdot 10^{-3}$	$-0,5601(31) \cdot 10^{-2}$	$0,17182(10) \cdot 10^{-1}$
h_J	$-1,26(22) \cdot 10^{-8}$	—	—	—	—
h_{JK}	$0,871(96) \cdot 10^{-6}$	—	—	—	—
$F_{ab}^*(v, v')$		$F_{ab}^*(5,6) = 10,794(26)$		$F_{ab}^*(7,8) = 2,11916(98)$	
$F_{ab}^{**}(v, v')$		$F_{ab}^{**}(5,6) = -0,341(40) \cdot 10^{-3}$		—	
$\Delta E_{vv'}$	$\Delta E_{45} = 331\,023,08(75)$		$\Delta E_{56} = 298\,771(98)$		$\Delta E_{78} = 201\,078(9)$
N		164		103	
σ		0,06		0,08	

Таким образом, для 1,3-диоксолана определены шесть энергетических интервалов $\Delta E_{vv'}$ между псевдovращательными уровнями ниже и около вершины барьера и пять констант кориолисового взаимодействия (в МГц): $F^*_{bc}(0,1) = 10,535(8)$, $F^*_{bc}(2,3) = 31,2(1)$ – взаимодействие а-типа, $F^*_{ab}(1,2) = 35,562(5)$, $F^*_{ab}(5,6) = 10,79(3)$, $F^*_{ab}(7,8) = 2,119(1)$ – взаимодействие с-типа.

По экспериментальным значениям энергетических интервалов определена потенциальная функция заторможенного псевдovращения для одномерной модели псевдovращения (10,11):

$$V = 22,38(1 - \cos 2\varphi)/2 - 57,2(1 - \cos 4\varphi)/2 + 9,75(1 - \cos 6\varphi)/2 - 1,31(1 - \cos 8\varphi)/2 \quad (\text{см}^{-1}) \quad (17)$$

На рис. 10 показаны две возможные симметричные конформации молекулы 1,3-диоксолана. Найденная потенциальная функция (рис. 11) имеет четыре минимума, соответствующих четырем эквивалентным несимметричным конформациям. Потенциальный барьер для согнутой конформации составляет $41,6 \text{ см}^{-1}$, потенциальный барьер для скрученной конформации равен $73,79 \text{ см}^{-1}$.

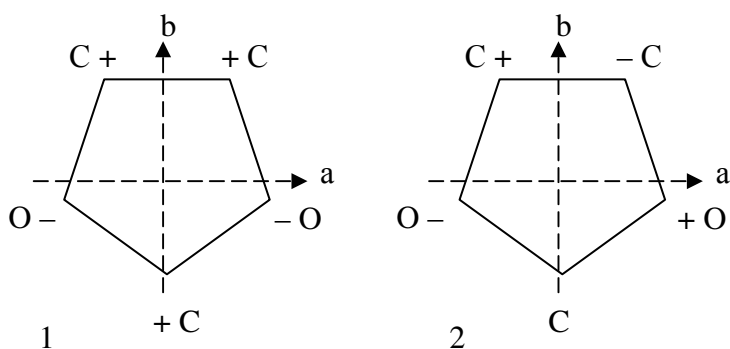


Рис. 10. Две конформации молекулы 1,3-диоксолана:

1 – согнутая (bent) C_5 -симметрии, соответствует значению псевдovращательной координаты $\varphi = 0$;
2 – скрученная (twisted) C_2 -симметрии, соответствует

$\varphi = \pi/2$. «+» и «-» – знаки с-координат атомов. Ось с перпендикулярна осям а и b.

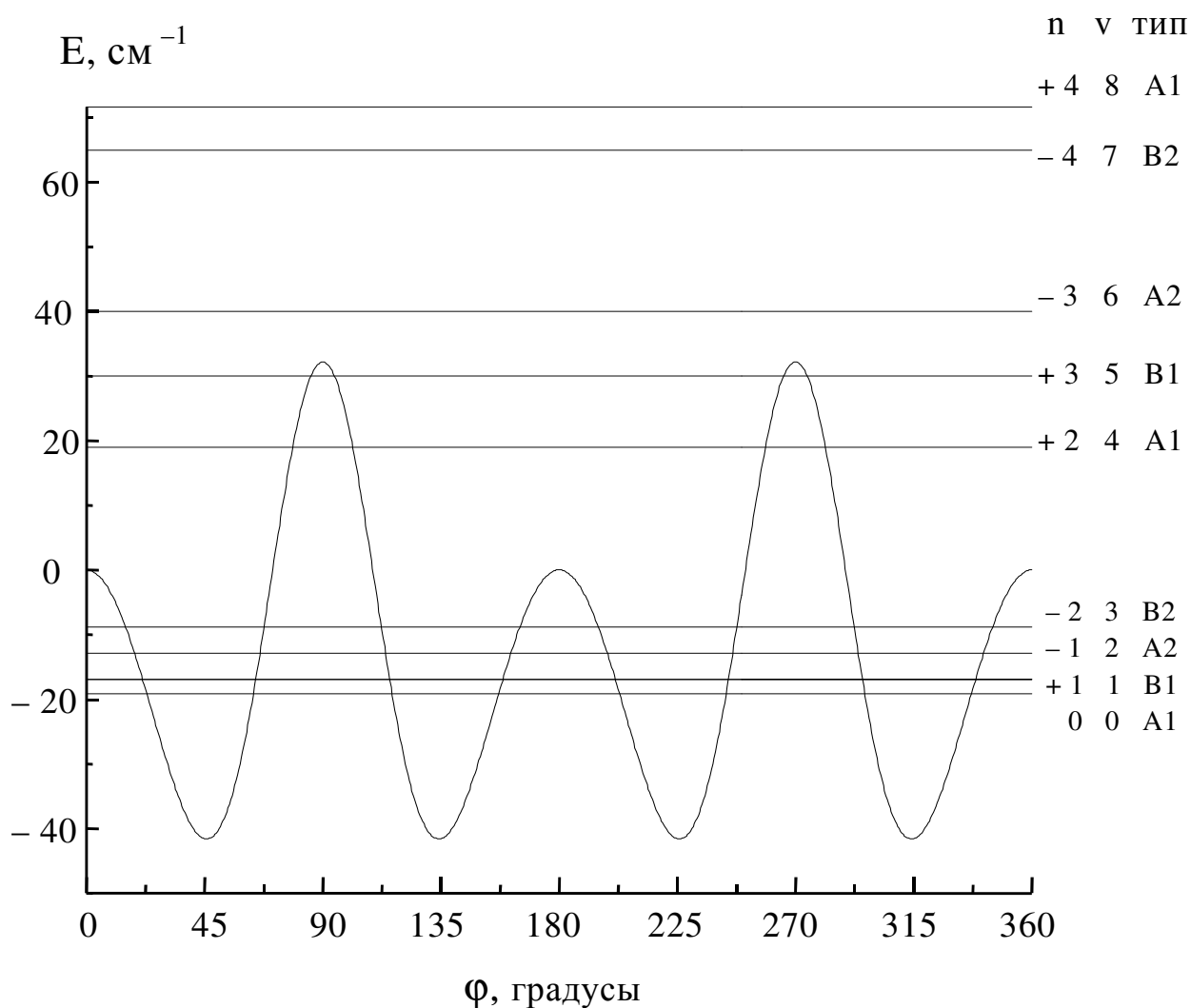


Рис. 11. Потенциальная функция заторможенного псевдовращения 1,3-диоксолана и типы симметрии псевдовращательных состояний (группа C_{2v}).

6. Измерение дипольных моментов молекул

По эффекту Штарка микроволновых переходов определено значение дипольного момента молекулы селенолана основного изотопного состава в основном колебательном состоянии $\mu_a = 1,91(2)$ Д, определены значения дипольных моментов тиофана в основном и возбужденных колебательных состояниях (n_i, n_c): $\mu_a(0,0) = 1,99(2)$, $\mu_a(1,0) = \mu_a(0,1) = 1,99(2)$, $\mu_a(2,0) = 1,97(2)$, $\mu_a(3,0) = 1,95(2)$, $\mu_a(4,0) = 1,94(2)$ Д.

В микроволновых спектрах молекул 1,3-диоксолана и тетрагидрофурана выявлен аномальный эффект Штарка вращательных переходов, обусловленный штарковскими взаимодействиями μ_a - и μ_c -типов, вызванными случайным резонансом вращательных уровней квазивыврожденных псевдовращательных состояний. Исследование аномального эффекта Штарка позволило дать независимую оценку расстояний между квазивыврожденными уровнями заторможенного псевдовращения и определить недиагональные по ν компоненты дипольного момента. На рис. 12 в качестве примера рассмотрен случай резонансных штарковских взаимодействий μ_a - и μ_c -типов для b -перехода $8_{62} \leftarrow 8_{53}$ ($\nu = 2, f_3 = 15\,240,80$ МГц) 1,3-диоксолана.

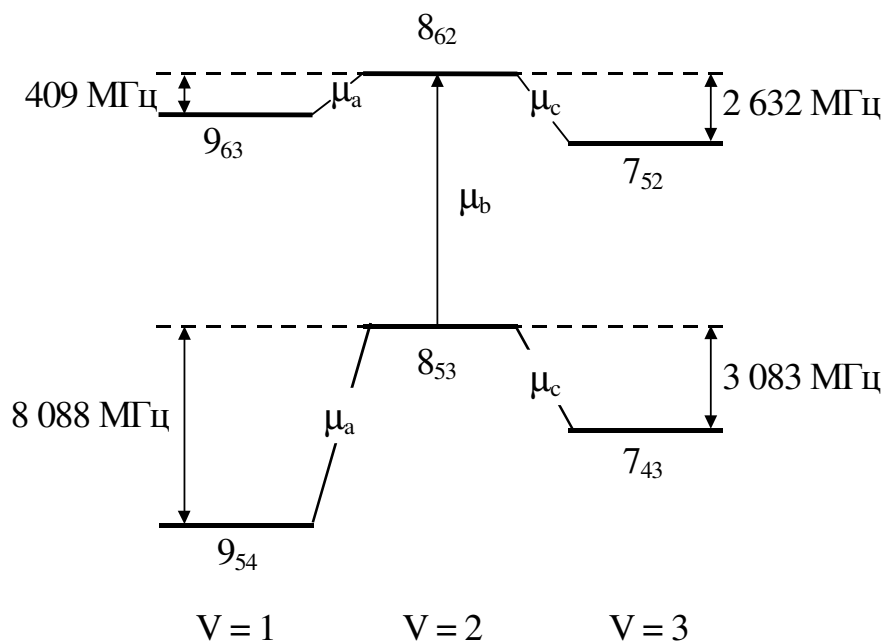


Рис. 12. Схема расположения вращательных уровней энергии 1,3-диоксолана в состояниях $\nu = 1, 2, 3$ заторможенного псевдовращения. Наклонными линиями показаны наиболее сильные штарковские взаимодействия μ_a - и μ_c -типов.

Экспериментальные значения компонент дипольного момента 1,3-диоксолана в нижних квазивырожденных состояниях $v = 0, 1, 2, 3$ и правила отбора соответствующих переходов приведены в табл. 18.

Таблица 18.

Экспериментальные значения компонент дипольного момента $\langle v | \mu_g | v' \rangle$ (Д) 1,3-диоксолана и правила отбора для переходов между уровнями $v = 0, 1, 2, 3$

Компонента μ_g ($g = a, b, c$) и ее тип симметрии	Экспериментальные значения* $\langle v \mu_g v' \rangle$	Правила отбора μ_g -переходов
$\mu_b \sim \mu_b^{(0)} + \mu_b^{(2)} \cos 2\varphi$ A_1	$\langle 0 \mu_b 0 \rangle = \langle 1 \mu_b 1 \rangle = 1,22$ $\langle 2 \mu_b 2 \rangle = 1,20$ $\langle 3 \mu_b 3 \rangle = 1,21$	$A_1 \leftrightarrow A_1, B_1 \leftrightarrow B_1, A_2 \leftrightarrow A_2, B_2 \leftrightarrow B_2$ ($\cos \leftrightarrow \cos, \sin \leftrightarrow \sin, \cos \leftrightarrow \sin$)
$\mu_c \sim \mu_c^{(2)} \cos \varphi$ B_1	$\langle 0 \mu_c 1 \rangle = 0,77$ $\langle 2 \mu_c 3 \rangle = 0,66$	$A_1 \leftrightarrow B_1, A_2 \leftrightarrow B_2$ ($\cos \leftrightarrow \cos, \sin \leftrightarrow \sin, \cos \leftrightarrow \sin$)
$\mu_a \sim \mu_a^{(2)} \sin 2\varphi$ B_2	$\langle 1 \mu_a 2 \rangle = 0,19$	$B_1 \leftrightarrow A_2, A_1 \leftrightarrow B_2$ ($\cos \leftrightarrow \sin, \cos \leftrightarrow \sin, \sin \leftrightarrow \cos$)

* Погрешность экспериментальных значений $\langle v | \mu_g | v' \rangle \sim 0,01$ Д.

Из измерений аномального эффекта Штарка переходов для нижних квазивырожденных состояний $v = 2, 3$ определены диагональные $\mu_a(2, 2) = 1,49$, $\mu_a(3, 3) = 1,52$ и недиагональная по v $\mu_c(2, 3) = 0,57$ Д компоненты дипольного момента тетрагидрофурана.

Определение недиагональных по v компонент дипольного момента и идентификация соответствующих им колебательно-вращательных переходов позволили однозначно установить типы симметрии (группа C_{2v}) нижних уровней заторможенного псевдовращения и однозначно установить тип потенциальных функций 1,3-диоксолана и тетрагидрофурана.

Выводы

1. Впервые исследованы микроволновые спектры молекул с псевдовращательным движением – тетрагидрофурана и 1,3-диоксолана во вращательных состояниях с большими значениями квантового числа J . Выявлены «запрещенные» колебательно-вращательные переходы, вызванные кориолисовым взаимодействием резонансного характера. Идентифицированы колебательно-вращательные переходы, обусловленные переходными (недиагональными по колебательному квантовому числу) компонентами дипольного момента. Определены спектроскопические параметры молекул, характеризующие общее вращение и колебательно-вращательное взаимодействие.

2. Разработан метод анализа микроволновых спектров нежестких молекул с низким барьером псевдовращения. Идентификация микроволновых переходов, возмущенных кориолисовым взаимодействием резонансного характера, проводилась методом двойного резонанса. Спектроскопические параметры молекул определены методом численной диагонализации эффективных вращательных гамильтонианов для двух, трех и четырех взаимодействующих псевдовращательных состояний.

3. Развита методика определения потенциальных функций заторможенного псевдовращения по энергетическим интервалам между псевдовращательными уровнями с учетом экспериментальных данных о типах кориолисова взаимодействия и типах колебательно-вращательных переходов, вызванных недиагональными по колебательному квантовому числу компонентами дипольного момента. Впервые определены шесть энергетических интервалов между уровнями заторможенного псевдовращения в 1,3-диоксолане и четыре – в тетрагидрофуране, по которым вычислены потенциальные функции заторможенного псевдовращения молекул. Установлено, что четыре эквивалентных минимума потенциальной функции 1,3-диоксолана соответствуют несимметричной конформации молекулы.

Показано, что из двух пар эквивалентных минимумов потенциальной функции тетрагидрофурана одна пара, соответствующая скрученной конформации молекулы, ниже по энергии, чем пара, соответствующая согнутой конформации.

4. Обнаружен аномальный эффект Штарка микроволновых переходов молекул тетрагидрофурана и 1,3-диоксолана. Предложен метод анализа аномалий эффекта Штарка, вызванных резонансными штарковскими взаимодействиями, для оценки энергетических интервалов между квазивырожденными псевдовращательными уровнями и для определения недиагональных по ν компонент дипольного момента молекул с низким барьером псевдовращения. Из измерений эффекта Штарка определена недиагональная компонента дипольного момента тетрагидрофурана в квазивырожденных псевдовращательных состояниях $\nu = 2, 3$. Определены диагональные и недиагональные по ν компоненты дипольного момента 1,3-диоксолана в состояниях $\nu = 0, 1, 2, 3$.

5. Впервые исследованы микроволновые спектры 11-ти изотопомеров тетрагидроселенофена, трех изотопомеров циклопентанона и трех изотопомеров тетрагидротиофена в основном колебательном состоянии. Определены спектроскопические константы. Установлено, что молекулы имеют стабильную скрученную конформацию (C_2 -симметрия). Определена r_s -структура кольца молекул C_4H_8Se и $\alpha D_4-C_4H_4Se$, а также метиленовых групп $\alpha D_4-C_4H_4Se$ в α -положении. Установлено, что дейтерозамещение селенолана в α -положении не влияет на r_s -структуру кольца молекулы. Обнаружено нарушение локальной C_{2v} -симметрии в строении α -метиленовых групп селенолана. Определена r_s -длина связи $C_3 - C_4 = 1,538 \text{ \AA}$ и угол скручивания кольца $\varphi = 24,35^\circ$ молекулы циклопентанона основного изотопного состава. Остальные геометрические параметры кольца получены в предположении равенства длин связей $C_2 - C_3$ и $C_3 - C_4$. Определена r_s -длина связи $C_3 - C_4 = 1,527 \text{ \AA}$ и угол скручивания кольца $\varphi = 27,55^\circ$ тиофана. Остальные

параметры кольца получены в предположении равенства длины связи $C_2 - C_3$ тиюфана ее значению в селенолане $1,534 \text{ \AA}$.

По эффекту Штарка определены дипольные моменты молекул: тетрагидроселенофена – в основном и тетрагидротиюфена – в основном и возбужденных колебательных состояниях изгиба и скручивания кольца.

6. Исследованы микроволновые спектры тетрагидроселенофена в 9-ти, циклопентанона и тетрагидротиюфена в 10-ти возбужденных состояниях колебаний изгиба и скручивания кольца молекул. Вычислены спектроскопические константы. Определена нижняя граница барьера инверсии в тетрагидроселенофене ($> 720 \text{ см}^{-1}$) и циклопентаноне ($> 690 \text{ см}^{-1}$). Установлено, что в нижних колебательных состояниях две колебательные моды кольца можно рассматривать как два невзаимодействующих колебания. Определена потенциальная функция тетрагидротиюфена.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Поздеев Н.М., Костейн К.К. // Сб. докладов XV Всесоюз. совещ. по спектроскопии, 1964.– Т.3.– С.231.
2. Kim W., Gwinn W.D. // J. Chem. Phys.– 1969.– V.51.– P.1815.
3. Engerholm G.G., Luntz A.C., Gwinn W.D., Harris D.O. // J. Chem. Phys.– 1969.– V.50, №6.– P.2446 – 2457.
4. Baron P.A. and Harris. D.O. // J. Mol. Spectr.– 1974.– V.49, №1.– P.70 – 81.
5. Гундерова Л.Н., Поздеев Н.М., Квазижесткий асимметричный волчок. Комплекс программ. *Деп. ВИНТИ*, 1989, №2135-B89, 39 с.
6. Watson J.K G.// J. Chem. Phys.– 1967.– V.46.– P.1935.
7. Kraitchman J. // Am. J. Phys. 1953.– V.21.– P.17.
8. Costain C.C. // J. Chem. Phys. – 1958.– V.29.– P.864.
9. Muenter J.S. // J. Chem. Phys.– 1968.– V.48.– P.4544.
10. Nahlovska Z., Nahlovska B., Seip H.M. // Acta Chem. Scand. – 1969.– V.23.– P.3534.
11. Nahlovska Z., Nahlovska B., Seip H.M. // Acta Chem. Scand. – 1970.– V.24.– P.1903.
12. Поздеев Н.М., Гундерова Л.Н., Мамлеев А.Х., Латыпова Р.Г. // Сб.: Колебательно-вращательные спектры молекул. – М.: Совет по спектроскопии АН СССР.– 1972.– С.116.– 153.

13. Green W.H., Harvey A.B., Greenhouse J.A. // J. Chem. Phys. – 1971.– V.54.– P.850.
14. Wertz D.W. // J. Chem. Phys. – 1969.– V.51.– P.2133.
15. Kilpatrick J.E., Pitzer K.S., Spitzer R. // J. Amer. Chem. Soc.– 1947.– V.69.– P.2483.
16. Pickett H.M. // J. Mol. Spectrosc.– 1991.– V.148.– P.371.
17. Harris D.O., Engerholm G.G., Tolman C.A. et al. // J. Chem. Phys.– 1969.– V.50, №6.– P.2438–2445.
18. Greenhouse J.A., Strauss H.L. // J. Chem. Phys.– 1969.– V.50.– P.124 – 134.

Основные публикации по теме диссертации

1. Мамлеев А.Х., Поздеев Н.М. Микроволновый спектр тиофана -S³⁴ и конформация молекулы. // Журн. структур. химии. – 1969. – Т.10, №4. – С. 747–748.
2. Мамлеев А.Х., Магдесиева Н.Н., Поздеев Н.М. Микроволновый спектр, конформация и дипольный момент тетрагидроселенофена. // Журн. структур. химии. – 1970.– Т.11, №6.– С. 1124–1126.
3. Мамлеев А.Х., Поздеев Н.М. Исследование микроволнового спектра тетрагидротиофена и тетрагидроселенофена. // Материалы I Всесоюз. симпозиума по вращательным спектрам молекул.– Баку, 1972.– С. 105 –115.
4. Мамлеев А.Х., Акулинин О.Б., Поздеев Н.М. Микроволновый спектр тиофана в возбужденных колебательных состояниях. // Журн. прикл. спектр.– 1974.– Т.20, №3.– С. 546.
5. Поздеев Н.М., Гундерова Л.Н., Мамлеев А.Х. Микроволновый спектр и центробежное возмущение тетрагидротиофена. – 1975. – 5 с. – Деп. в ВИНТИ, №3463–75.
6. Поздеев Н.М., Гундерова Л.Н., Мамлеев А.Х. Постоянные центробежного искажения тетрагидротиофена. // III Всесоюз. симпозиум по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения. Тез. докл. (Новосибирск, 1976) – Томск, 1976. – С. 218 –219.
7. Латыпова Р.Г., Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Поздеев Н.М. Микроволновый спектр метакрилоилфторида. // Журн. структур. химии. – 1976. – Т.17, №5. – С. 849 –853.
8. Гундерова Л.Н., Костюченко Л.С., Латыпова Р.Г., Поздеев Н.М., Свердлов Л.М. Постоянные центробежного искажения молекул селенофена и тетрадейтероселенофена. // III Всесоюз. симпозиум по молекулярной

- спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения. Тез. докл. (Новосибирск, 1976) – Томск, 1976. – С. 220 –222.
9. Mamleev A.N., Pozdeev N.M. and Magdesieva N.N. Microwave spectra of tetrahydroselenophene $-\alpha$ ^{13}C , $-\beta$ ^{13}C and molecular ring structure. // J. Mol. Struct.– 1976.– V.33.– P.211 – 215.
 10. Поздеев Н.М., Гундерова Л.Н., Мамлеев А.Х. Центробежное возмущение в микроволновом спектре тетрагидротиофена // Опт. и спектр. – 1976. – Т.40. – С. 773 –774.
 11. Поздеев Н.М., Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н. Использование запрещенных вращательных переходов для определения констант центробежного возмущения. // Сб. «Теоретическая спектроскопия». – М.: АН СССР, 1977. – С. 2.
 12. Поздеев Н.М., Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н. Использование «запрещенных» вращательных переходов для определения констант центробежного возмущения. Константы циклопентанона. // Опт. и спектр. – 1978. – Т.44, №4.– С. 600 – 601.
 13. Гундерова Л.Н., Землянухина И.Я., Мамлеев А.Х., Маруценко В.Г., Поздеев Н.М., Пулин В.Ф., Свердлов Л.М. Постоянные центробежного искажения и дефекты инерции молекул тиофена и тетрагидротиофена. // IV Всесоюз. симпозиум по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения. Тез. докл. (Новосибирск, 1978) – Томск, 1978. – С. 120 –123.
 14. Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Поздеев Н.М. Микроволновый спектр циклопентанона – 1C^{13} , -2C^{13} , -3C^{13} и структура кольца. // Журн. структур. химии. – 1978.– Т.19, №4.– С. 744 – 747.
 15. Мамлеев А.Х., Поздеев Н.М. Структура кольца молекулы тетрагидротиофена. // Журн. структур. химии. – 1979.– Т.20, №6.– С. 1114 – 1115.
 16. Мамлеев А.Х., Латыпова Р.Г., Гундерова Л.Н., Тюлин В.И., Поздеев Н.М. Микроволновый спектр S-цис глиоксаля в основном и возбужденных состояниях. // Журн. структур. химии. – 1980.– Т.21, №5.– С. 46 – 51.
 17. Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Дронов В.И., Поздеев Н.М. Микроволновый спектр метилэтилкетона в основном колебательном состоянии. // Хим. физика. – 1982.– №3.– С. 309 – 311.
 18. Болотина Э.Н., Гундерова Л.Н., Землянухина И.Я., Мамлеев А.Х., Маруценко В.Г., Поздеев Н.М., Пулин В.Ф., Свердлов Л.М. Экспериментальное определение и теоретический расчет постоянных

- центробежного искажения молекул тиофена и тетрадейтеротиофена. // Журн. структур. химии. – 1980.– Т.21, №2.– С. 182 – 185.
19. Поздеев Н.М., Мамлеев А.Х. Микроволновые спектры тетрагидротиофена и циклопентанона в возбужденных колебательных состояниях. // V Всесоюз. симпозиум по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения. Тез. докл. (Новосибирск, 1980) – Томск, 1980 – С. 97 –100.
 20. Поздеев Н.М., Гундерова Л.Н., Мамлеев А.Х., Латыпова Р.Г. Микроволновые спектры нежестких молекул. // Сб. «Колебательно-вращательные спектры». – М.: АН СССР, 1982. – С. 116 –153.
 21. Латыпова Р.Г., Гундерова Л.Н., Мамлеев А.Х., Поздеев Н.М. Микроволновый спектр метакрилоилфторида в возбужденных торсионных состояниях и колебательно-вращательное взаимодействие. // Журн. структур. химии. – 1980.– Т.21, №3.– С. 78 – 84.
 22. Камалов З.Г., Мамлеев А.Х., Поздеев Н.М. Программируемый генератор для микроволнового спектрометра с компьютером. // VI Всесоюз. симпозиум по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения. Тез. докл.– Томск, 1982.–Ч.2.– С. 145 –148.
 23. Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Галеев Р.В., Поздеев Н.М. Микроволновый спектр и постоянные центробежного искажения молекулы тетрагидроселенофена – αD_4 . – 1987.– 9 с.– Деп. в ВИНТИ, №6643–В87.
 24. Поздеев Н.М., Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Галеев Р.В., Гарипова Г.Р. Микроволновый спектр тиофана и циклопентанона в возбужденных колебательных состояниях. Новая версия псевдовращения пятичленных гетероциклов. // Тез. XX Всесоюз. съезда по спектроскопии. – Киев, 1988.– Ч. I. – С. 277.
 25. Поздеев Н.М., Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Галеев Р.В. Строение и внутреннее вращение метилэтилкетона. // Журн. структур. химии. – 1988. – Т.29, №1. – С. 62–68.
 26. Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Поздеев Н.М. Микроволновый спектр тетрагидроселенофена – αD_4 в возбужденных колебательных состояниях. – 1989. – 10 с. – Деп. в ВИНТИ, №2134–В89.
 27. Поздеев Н.М., Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н. Колебательно-вращательное взаимодействие в микроволновом спектре тетрагидротиофена и тетрагидрофурана. // Тез. IX Всесоюз. симпозиума по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения. – Томск, 1989. – С. 18.

28. Гундерова Л.Н., Мамлеев А.Х., Поздеев Н.М. Исследование решения обратной спектральной задачи для нежестких молекул с одним симметричным внутренним волчком. // Сб. “Физика сложных молекул и полимеров”. – Уфа, 1990.
29. Галеев Р.В., Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Поздеев Н.М. Микроволновый спектр молекул тетрагидроселенофена αD_3 - $^{12}C_4H_5^{80}Se$, αD_4 - $\alpha^{13}C$ - $^{12}C_3H_4^{80}Se$, αD_4 - $\beta^{13}C$ - $^{12}C_3H_4^{80}Se$, αD_4 - $^{12}C_4H_4^{78}Se$. –1990. –10 с. – Деп. в ВИНТИ, № 5239–В90.
30. Галеев Р.В., Гундерова Л.Н., Мамлеев А.Х., Магдесиева Н.Н., Поздеев Н.М. Микроволновый спектр препарата тетрагидроселенофена $-\alpha D_4$. Структура кольца молекулы и α – метиленовых групп. // Журн. структур. химии. – 1992. – Т.33, № 2. – С. 48–53.
31. Galeev R.V., Gunderova L.N., Mamleev A.H., Magdesieva N.N., Pozdeev N.M., Microwave spectrum of sample of tetrahydroselenophene αD_4 . Structure of molecular ring and α -methylene groups. // Tenth All-Union Symposium and School on High Resolution Molecular Spectroscopy, Leonid N. Sinitsa, Editor. – Proc. of the SPIE – The International Society for Optical Engineering. – V. 1811, P. 232–234 (1992).
32. Галеев Р.В., Гундерова Л.Н., Мамлеев А.Х., Поздеев Н.М. Микроволновый спектр молекул тетрагидроселенофена $^{12}C_4H_8^{80}Se$, $\alpha^{13}C$ - $^{12}C_3H_8^{80}Se$, $\beta^{13}C$ - $^{12}C_3H_8^{80}Se$, $^{12}C_4H_4^{78}Se$. Постоянные центробежного искажения. – 1992. – 11 с. – Деп. в ВИНТИ, № 2255–В92.
33. Pozdeev N.M., Gunderova L.N., Mamleev A.H., Galeev R.V. and Garipova G.R. Vibrational Ring Motion and Rotation-Vibration Interaction in Microwave Spectra of Tetrahydrothiophene, Cyclopentanone and Tetrahydrofuran. // XIV Austin Symposium on Molecular Structure. – Austin, Texas, USA, March 2–4, 1992. – P.21.
34. Галеев Р.В., Гундерова Л.Н., Мамлеев А.Х., Поздеев Н.М. Микроволновый спектр, центробежное возмущение и дипольный момент ацетилхлорида. // Журн. структур. химии. – 1995. – Т.36, №3. – С.424–429.
35. Поздеев Н.М., Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Галеев Р.В., Гарипова Г.Р., Тюлин В.И. Микроволновый спектр s-цис-глиоксаля (СНО-СНО) в возбужденных колебательных состояниях. // Журн. структур. химии. – 1995. – Т.36, №3. – С.418–423.
36. Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Галеев Р.В., Поздеев Н.М. Исследование заторможенного псевдовращения в молекуле тетрагидрофурана методом

- микроволновой спектроскопии. // Сб. науч. тр. «Резонансные и нелинейные явления в конденсированных средах». – Уфа, 1999. – Т 3. – С.56 – 57.
37. Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Галеев Р.В. Микроволновый спектр молекулы тетрагидрофурана в возбужденных состояниях заторможенного псевдовращения. – 1999. – 49с. – Деп. в ВИНТИ, №3679 – В99.
 38. Галеев Р.В., Гундерова Л.Н., Мамлеев А.Х., Поздеев Н.М. Уточненная r_S -структура кольца молекулы тетрагидроселенофена (C_4H_8Se). // Журн. структур. химии. – 1999. – Т.40, №3.– С.596–598.
 39. Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Галеев Р.В. Исследование заторможенного псевдовращения в тетрагидрофуране методом микроволновой спектроскопии. // Хвостенковские чтения. Памяти профессора В.И. Хвостенко. Вып.1. Уфа: Гилем, 2000 – С. 152–159.
 40. Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Галеев Р.В. Микроволновый спектр и заторможенное псевдовращение тетрагидрофурана. // Журн. структур. химии.–2001.– Т.42, №3.– С.439–445.
 41. Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Галеев Р.В., Шапкин А.А. Микроволновый спектр 1,3-диоксолана в состояниях $v=0,1,2,3$ заторможенного псевдовращения. // Электронный журнал "Исследовано в России".– 2001.– Т.93.– С. 1029-1037. <http://zhurnal.apc.relarn.ru/articles/2001/093.pdf>.
 42. Галеев Р.В., Гундерова Л.Н., Мамлеев А.Х., Шапкин А.А., Поздеев Н.М., Грикина О.Е., Проскурнина М.В., Хайкин Л.С. Структура и спектры 1,3,2-диоксафосфолонов. Сообщение 1. Микроволновый спектр 4,5-диметил-2-хлор-1,3,2-диоксафосфолена и его изотопомеров в основном и возбужденных колебательных состояниях. // Изв. АН. Сер. хим.–2001.– №9.– С.1528–1534.
 43. Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Галеев Р.В., Шапкин А.А. Эффект Штарка микроволновых переходов и дипольный момент молекулы 1,3-диоксолана в основном и возбужденных состояниях заторможенного псевдовращения. // Сб. “Физика в Башкортостане”. – Уфа: Изд. Гилем, 2001.– С.141–145.
 44. Галеев Р.В., Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Шапкин А.А. Определение дипольных моментов молекул 1,3-диоксолана ($C_3H_6O_2$), тетрагидрофурана (C_4H_8O) и 4,5-диметил-2-хлор-1,3,2-диоксафосфолена ($C_4H_6O_2PCl$) методом микроволновой спектроскопии. // Сб. статей VIII Всерос. конф. “Структура и динамика молекулярных систем. Яльчик - 2001”, часть 2. – Йошкар-Ола, 2001.– С. 28–32.
 45. Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Галеев Р.В., Шапкин А.А. Микроволновый

- спектр и дипольный момент молекулы 1,3-диоксолана в состояниях $v=0,1,2,3$ заторможенного псевдовращения. // Журн. структур. химии. – 2002.– Т.43, №5.– С.817–820.
46. Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Галеев Р.В., Шапкин А.А. Потенциальная функция заторможенного псевдовращения молекулы 1,3-диоксолана по экспериментальным данным микроволновой и инфракрасной спектроскопии. // Сб. статей IX Всерос. конф. “Структура и динамика молекулярных систем. Яльчик - 2002”, Т. 2. –Уфа, 2002.– С. 15–17.
47. Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Галеев Р.В., Шапкин А.А. Эффект Штарка в микроволновом спектре и дипольный момент молекулы 1,3-диоксолана в состояниях $v=0,1,2,3$ заторможенного псевдовращения. // Электронный журнал "Исследовано в России".– 2002.– Т.25.– С. 282–288. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2002/025.pdf>.
48. Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Галеев Р.В., Шапкин А.А. Микроволновый спектр молекулы 1,3-диоксолана в состояниях $v = 4 \div 8$ заторможенного псевдовращения и кориолисово взаимодействие. // Электронный журнал "Исследовано в России".– 2003.– Т.18.– С. 171–180. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2003/018.pdf>.
49. Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Галеев Р.В., Шапкин А.А. Микроволновый спектр и барьер псевдовращения 1,3-диоксолана. // Сб. тезисов X Всерос. конф. “Структура и динамика молекулярных систем. Яльчик - 2003”, Казань – Москва – Йошкар-Ола – Уфа, 2003.– С. 181.
50. Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Галеев Р.В., Шапкин А.А. Микроволновый спектр и барьер псевдовращения 1,3-диоксолана. // Сб. статей X Всерос. конф. “Структура и динамика молекулярных систем. Яльчик - 2003”, Казань – Москва – Йошкар-Ола – Уфа, 2003.– Ч. III.– С. 281–284.
51. Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Галеев Р.В., Шапкин А.А. Микроволновый спектр молекулы 1,3-диоксолана в состояниях $v = 4 \div 8$ заторможенного псевдовращения. // Журн. структур. химии. – 2004.– Т.45, №1.– С.171 – 172.
52. Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Галеев Р.В., Шапкин А.А. Микроволновый спектр, расщепление псевдовращательных уровней и потенциальная функция заторможенного псевдовращения 1,3-диоксолана. // Электронный журнал "Исследовано в России".– 2004.– Т.6.– С. 56 – 63. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2004/006.pdf>.