

На правах рукописи

УДК 539.193/194

ГАЛЕЕВ РУСТЭМ ВИЛЬЕВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЫ  
4,5-ДИМЕТИЛ-2-ХЛОР-1,3,2-ДИОКСАФОСФОЛЕНА МЕТОДОМ  
МИКРОВОЛНОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Специальность 01.04.17 – химическая физика,  
в том числе физика горения и взрыва

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Уфа – 2004

Работа выполнена в лаборатории спектроскопии когерентного излучения  
Института физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН.

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук,  
старший научный сотрудник  
Шапкин Анатолий Александрович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
профессор  
Пономарев Олег Александрович

доктор химических наук,  
профессор  
Фурлей Иван Иванович

Ведущая организация: Волгоградский государственный университет

Защита состоится 30 января 2004г. в 16<sup>00</sup> на заседании  
диссертационного совета по присуждению ученой степени кандидата физико-  
математических наук в Институте физики молекул и кристаллов Уфимского  
научного центра РАН по адресу: факс (3772) 31-35-38.

Отзывы направлять по адресу: 450075, г. Уфа, пр. Октября, 151, ИФМК  
УНЦ РАН, диссертационный совет Д 002.099.01.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИФМК УНЦ  
РАН.

Автореферат разослан 19 декабря 2003 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 002.099.01  
кандидат физико-математических наук

Ломакин Г.С.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Производные 1,3,2-диоксафосфолена, к которым относится молекула 4,5-диметил-2-хлор-1,3,2-диоксафосфолена ( $C_4H_6O_2PCl$ ), представляют относительно новый и малоисследованный класс пятичленных фосфорсодержащих гетероциклов. В литературе мало надежных данных о структуре соединений такого типа в газовой фазе.

Как известно, циклические органические соединения широко распространены в природе, используются в медицине, химической промышленности и необходимы для многих других производств. Они играют важную роль в биологических процессах, т. к. из них состоят алкалоиды, аминокислоты, антибиотики, витамины. Эти соединения являются структурными компонентами нуклеиновых кислот и стероидов, определяют их строение, конформационные превращения, биохимическую активность.

Циклические органические соединения интенсивно исследуются различными физическими методами. Определение геометрии и конформации таких соединений, изучение их электрических и динамических свойств имеет огромное значение как для развития теории строения молекул, так и для практических применений.

Метод микроволновой спектроскопии успешно применяется для определения геометрического строения молекул, находящихся в газовой фазе, в том числе и гетероциклических соединений. Из анализа микроволнового спектра можно однозначно установить конформацию молекулы, определить с высокой точностью ее структурные параметры, получить оценки низкочастотных молекулярных колебаний и сведения о потенциальном барьере, измерить компоненты дипольного момента, найти константы квадрупольного взаимодействия при наличии в составе молекулы ядер со спином  $I > 1/2$ . К сожалению, в нашей стране метод микроволновой спектроскопии не получил должного распространения. Стоит подчеркнуть, что метод является достаточно сложным и трудоемким.

Первоначально геометрическое строение молекулы 4,5-диметил-2-хлор-1,3,2-диоксафосфолена было определено методом газовой электронографии [1]. Но при структурном анализе с использованием электронографических данных возникли определенные затруднения. Поэтому был привлечен метод микроволновой спектроскопии для уточнения структуры и для дальнейшего исследования этой молекулы [2]. Настоящая работа выполнена в рамках комплексной программы исследования производных диоксафосфоленового ряда с использованием газовой электронографии, колебательной спектроскопии и квантово-химических расчетов [1–7]. В программе принимали участие ученые из Москвы (химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова).

**Цель работы.** Исследование строения и конформации 4,5-диметил-2-хлор-1,3,2-диоксафосфолена, изучение динамики низкочастотных колебаний и определение электрических характеристик молекулы методом микроволновой спектроскопии.

**Научная новизна.** Впервые исследован микроволновый спектр молекулы 4,5-диметил-2-хлор-1,3,2-диоксафосфолена. Определена частичная  $r_s$ -структура молекулы. Подтверждена конформация молекулы типа “конверт” с аксиальной ориентацией связи P–Cl, установленная ранее в работе [1].

Выполнен анализ тонкой структуры вращательного спектра. В приближении невзаимодействующих метильных групп найдены высота потенциального барьера внутреннего вращения и частота крутильных колебаний. По измерениям относительных интенсивностей вращательных переходов в основном и в возбужденных колебательных состояниях получены оценки частот двух низших колебательных мод  $\nu_1$  и  $\nu_2$ , отвечающих деформационным колебаниям пятичленного цикла.

Определены компоненты дипольного момента молекулы, а также константы квадрупольного взаимодействия ядра  $Cl^{35}$  ( $I=3/2$ ).

**Практическая ценность.** Полученные результаты использованы на химическом факультете МГУ при совместной обработке с данными газовой

электронографии и квантово-химических расчетов, что позволило получить точные и надежные данные о строении, конформационных взаимопревращениях, динамических и электрических свойствах молекулы 4,5-диметил-2-хлор-1,3,2-диоксафосфолена.

Результаты микроволновых исследований 4,5-диметил-2-хлор-1,3,2-диоксафосфолена помещены в международную базу данных и могут быть использованы в молекулярной спектроскопии, квантовой химии, молекулярной физике, конформационном анализе.

### **Положения и результаты, выносимые на защиту.**

1. Методом микроволновой спектроскопии определена частичная  $r_s$ -структура молекулы 4,5-диметил-2-хлор-1,3,2-диоксафосфолена. Подтверждены сделанные ранее в [1] выводы о неплоском цикле и аксиальной ориентации связи P–Cl.

2. По измерению эффекта Штарка для основного изотомера определены компоненты дипольного момента  $\mu_a=3,8(2)$  Д и  $\mu_c=0,24(2)$  Д. Полный дипольный момент  $\mu=3,81(20)$  Д.

3. Из измерений квадрупольного расщепления спектральных линий для основного изотомера получены компоненты тензора квадрупольного взаимодействия ядра  $Cl^{35}$  в системе главных осей инерции молекулы:  $\chi_{aa}=8,99(34)$  МГц,  $\chi_{cc}=-27,49(41)$  МГц,  $\chi_{bb}=18,50$  МГц.

4. Из анализа тонкой структуры микроволновых переходов для основного изотомера в приближении невзаимодействующих метильных групп найдены высота потенциального барьера внутреннего вращения ( $V_{30} = V_{03} = 665 \text{ см}^{-1}$ ) и частота крутильных колебаний ( $\nu_{кр.} = 167 \text{ см}^{-1}$ ).

5. По измерениям относительных интенсивностей вращательных переходов для разных колебательных состояний оценены частоты двух низших мод, отвечающих деформационным колебаниям пятичленного цикла ( $\nu \sim 100 \text{ см}^{-1}$ ).

**Апробация работы.** Результаты исследований докладывались на V Всесоюзном совещании по изучению структуры молекул в газовой фазе "Структура и энергетика молекул" (Иваново, 1990 г.); XIII, 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 Всероссийской конференции "Структура и динамика молекулярных систем. Яльчик-2001" (Йошкар-Ола, 2001 г.).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 7 статей и 3 тезиса.

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа изложена на 108 страницах и содержит 23 таблицы, 7 рисунков, 116 библиографических ссылок. Работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, формулируются цель и задачи исследования, указывается научная новизна, практическая ценность и апробация работы.

В первой главе диссертации рассматриваются некоторые вопросы теории вращательных спектров, дается анализ литературных данных по исследованию 4,5-диметил-2-хлор-1,3,2-диоксафосфолена и подобных молекул с применением различных физических методов, описывается эффект Штарка и явление двойного резонанса в микроволновой спектроскопии.

Прямая задача теории вращательных спектров 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 спектральные параметры молекул: вращательные постоянные, константы центробежного искажения, параметры внутреннего вращения и т. д. Рассмотрена модель "жесткого волчка", достаточная для описания

вращательного спектра молекулы в нулевом приближении. Более тонкие детали вращательного спектра, обусловленные отклонением от жесткости, внутримолекулярными движениями, взаимодействиями с внешними полями обычно учитывают, применяя методы теории возмущений или другую эквивалентную технику. Кратко разобрана модель “квазижесткого волчка”, в которой учтены центробежные искажения. Отклонение от спектра жесткого волчка, обусловленное центробежным возмущением, дает дополнительную информацию о силовом поле молекулы.

Приведен литературный обзор по исследованию конформации 4,5-диметил-2-хлор-1,3,2-диоксафосфолена и подобных молекул разными физическими методами. Обсуждается вопрос определения структуры молекул по микроволновым данным. По известным моментам инерции могут быть вычислены структурные параметры молекул. В зависимости от набора изотопомеров находят  $r_o$ - или  $r_s$ -структуру. При недостаточном наборе изотопомеров ограничиваются частичной  $r_s$ -структурой. Возможность точного определения геометрии молекул является исключительным достоинством метода микроволновой спектроскопии.

Молекула 4,5-диметил-2-хлор-1,3,2-диоксафосфолена относится к пятичленным циклическим соединениям с одной двойной связью в кольце и является “нежесткой” молекулой. В пятичленных циклах возможны два типа низкочастотных неплоских колебаний кольца около стабильной плоской ( $C_{2v}$ -симметрия) или согнутой ( $C_s$ -симметрия) конформации молекулы: колебания скручивания (ring-twisting, torsional motion) и изгиба (ring-bending, ring-ruckering) кольца. Сделан обзор литературных данных по исследованию динамики низкочастотных неплоских колебаний в пятичленных циклических соединениях. Отмечено, что по измерениям относительных интенсивностей вращательных переходов в разных колебательных состояниях, наблюдаемых в микроволновом спектре, возможно получение оценок частот этих колебаний.

К возникновению тонкой структуры вращательного спектра приводит колебательно-вращательное взаимодействие в молекулах. Приведена модель, которая использовалась для описания тонкой структуры вращательного спектра 4,5-диметил-2-хлор-1,3,2-диоксафосфолена, обусловленной взаимодействием внутреннего вращения двух эквивалентных метильных групп с общим вращением молекулы. Анализ тонкой структуры спектра даёт информацию о динамике внутримолекулярных движений в нежестких молекулах, позволяет получить данные о высоте и форме потенциального барьера внутреннего вращения.

Наличие электрического квадрупольного момента у ядра атома хлора и взаимодействие квадрупольного момента с неоднородным молекулярным электрическим полем приводит к возникновению сверхтонкой структуры вращательного спектра молекулы 4,5-диметил-2-хлор-1,3,2-диоксафосфолена. Изложен расчет сверхтонкой структуры вращательных переходов молекул типа квазижесткого асимметричного волчка с одним квадрупольным ядром. Из анализа сверхтонкой структуры спектра определяют константы квадрупольной связи, которые пропорциональны компонентам тензора градиента электрического поля молекулы в точке расположения квадрупольного ядра. Следовательно, по значениям констант квадрупольной связи можно судить об электронной структуре молекулы.

Рассмотрен эффект Штарка асимметричного волчка. Эффект Штарка в микроволновой спектроскопии применяют для молекулярной модуляции сигнала поглощения, для идентификации вращательных переходов, а также для измерения компонент дипольного момента молекулы. Дипольный момент – важная молекулярная константа, характеризующая электрическую симметрию молекулы. Знание величины дипольного момента необходимо для изучения природы химической связи, оценки прочности донорно-акцепторных и межмолекулярных связей, для квантово-химических расчетов. По величине



дипольного момента можно судить об изомерии и конформации молекул органических соединений, о взаимном влиянии атомов и связей в молекуле.

Обсуждается явление двойного резонанса и его использование в микроволновой спектроскопии для анализа сложных и насыщенных вращательных спектров.

Во второй главе дано описание аппаратуры и методик измерения частоты, компонент дипольного момента молекул и относительных интенсивностей линий поглощения.

Эксперименты выполнены на микроволновом спектрометре лабораторного изготовления с применением трех типов молекулярной модуляции: по эффекту Штарка, по радиочастотному-микроволновому двойному резонансу, по микроволновому-микроволновому двойному резонансу. Описаны конструкция и режимы работы микроволнового 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  $10^{-10} \text{ см}^{-1}$  при отношении сигнал/шум = 2/1. Разрешающая способность, определяемая как полуширина линии на полувысоте, составляет около 100 кГц.

В третьей главе приведены результаты экспериментального исследования микроволнового спектра молекулы 4,5-диметил-2-хлор-1,3,2-диоксафосфолена в диапазоне частот 7 – 53 ГГц.

В спектре молекулы основного изотопного состава по эффекту Штарка и методом двойного резонанса идентифицировано 46 переходов (связанных с  $\mu_a$ -компонентой дипольного момента) типа  ${}^aR_{0,1}$  с  $3 \leq J \leq 21$ , не имеющих разрешенной тонкой и сверхтонкой структуры, и 38 переходов с  $4 \leq J \leq 53$ , у которых тонкая и (или) сверхтонкая структура оказалась частично разрешена. При использовании штарковской модуляции переходы, связанные с компонентой дипольного момента  $\mu_c$ , не удалось обнаружить из-за малой интенсивности соответствующих спектральных линий. Однако применение

метода микроволнового-микроволнового двойного резонанса позволило зарегистрировать слабые  $^cQ$ -переходы, которые использовались для накачки. При этом сигнальными служили сильные  $^aR$ -переходы. Наблюдение двойным резонансом  $^cQ$ -переходов значительно расширило возможности идентификации вращательных переходов по общим связанным уровням энергии.

Описание спектра выполнено в приближении квазижесткого асимметричного волчка с использованием гамильтониана Уотсона в кватричном приближении центробежного искажения [8]

$$\hat{H}_R = A\hat{P}_z^2 + B\hat{P}_x^2 + C\hat{P}_y^2 - \Delta_J\hat{P}^4 - \Delta_{JK}\hat{P}^2\hat{P}_z^2 - \Delta_K\hat{P}_z^4 - \\ - 2\delta_J\hat{P}^2(\hat{P}_x^2 - \hat{P}_y^2) - \delta_K[\hat{P}_z^2(\hat{P}_x^2 - \hat{P}_y^2) + (\hat{P}_x^2 - \hat{P}_y^2)\hat{P}_z^2],$$

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

При решении обратной спектральной задачи в приближении квазижесткого асимметричного волчка использовался комплекс программ [9]. Оптимальным был вариант, в котором использовались экспериментальные значения 46 частот переходов и гипотетические значения (без учета тонкой и сверхтонкой структуры уровней) 28 частот переходов (часть переходов была исключена из решения обратной задачи). В результате получены следующие значения (в МГц) вращательных постоянных (см. табл. 1). Кватричные константы центробежного искажения (в кГц) молекулы основного изотопного состава найдены равными:  $\Delta_J=0,2152(25)$ ,  $\Delta_{JK}= - 0,657(24)$ ,  $\Delta_K=1,10(51)$ ,  $\delta_J= - 0,00513(99)$ ,  $\delta_K= - 0,123(20)$ .

В микроволновом спектре исследуемого вещества были идентифицированы вращательные переходы, принадлежащие спектрам изотопозамещенных молекул с изотопами  $Cl^{37}$ ,  $C^{13}_{Me}$ ,  $C^{13}_{cycl}$  (в естественной концентрации) в основном колебательном состоянии. Для изотопозамещенных молекул все идентифицированные переходы с  $10 \leq J \leq 22$  наблюдались в виде синглетных линий. При определении вращательных постоянных изотопозамещенных молекул кватричные константы центробежного искажения

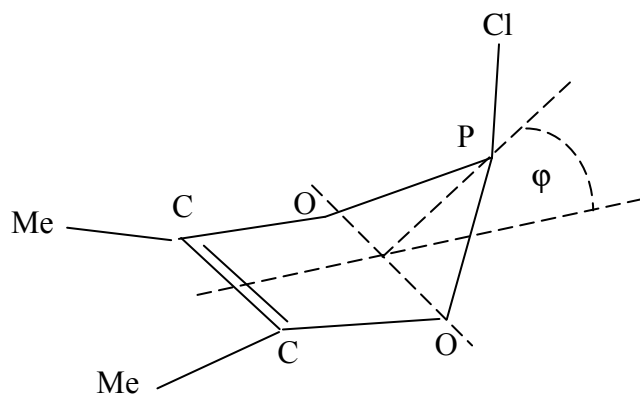
были приняты равными константам молекулы основного изотопного состава. Экспериментальные значения вращательных постоянных  $A$ ,  $B$ ,  $C$  (в МГц) изотопомеров приведены в табл. 1. Там же приведены и значения главных моментов инерции молекул  $I_a$ ,  $I_b$ ,  $I_c$  (в а.е.м. $\cdot\text{Å}^2$ ; коэффициент преобразования равен 505379,1), а также значения изотопозамещенных  $r_s$ -координат  $a$ ,  $b$ ,  $c$  (в Å) атомов Cl, C<sub>Me</sub>, C<sub>cycl</sub> в системе главных осей инерции молекулы основного изотопного состава.

Табл. 1. Спектроскопические константы молекулы 4,5-диметил-2-хлор-1,3,2-диоксафосфолена основного изотопного состава и с изотопами Cl<sup>37</sup>, C<sup>13</sup><sub>Me</sub>, C<sup>13</sup><sub>cycl</sub> в основном колебательном состоянии.

Параметры	Основной изотопный состав	Cl <sup>37</sup>	C <sup>13</sup> <sub>Me</sub>	C <sup>13</sup> <sub>cycl</sub>
A	2 187,556(17)	2 171,929(113)	2 159,995(101)	2 182,999(103)
B	1 163,818(2)	1 139,505(3)	1 150,514(4)	1 159,864(4)
C	1 016,607(2)	1 001,310(2)	1 001,563(4)	1 012,744(3)
I <sub>a</sub>	231,02453(180)	232,68675(1210)	233,97235(1090)	231,50679(1090)
I <sub>b</sub>	434,24238(70)	443,50758(120)	439,26376(150)	435,72272(140)
I <sub>c</sub>	497,12337(100)	504,71792(100)	504,59043(200)	499,01959(170)
N	74	30	24	38
σ	0,11	0,08	0,13	0,13
a		-1,9573(8)	2,1720(13)	1,2035(24)
b		0	±1,6607(18)	±0,6734(43)
c		0,9325(17)	0,5171(59)	0,1836(157)

В скобках даны погрешности, соответствующие стандартному отклонению; N – число экспериментальных частот вращательных переходов; σ – стандартное отклонение вычисленных частот от экспериментальных (в МГц).

По  $r_s$ -координатам атомов Cl, C<sub>Me</sub>, C<sub>cycl</sub> в системе главных осей инерции основного изотомера найдены межъядерные  $r_s$ -расстояния (в Å), см. рис.1.



$$C = C = 1,347(9)$$

$$C - C_{Me} = 1,423(5)$$

$$Cl \cdots C_{cycl} = 3,317(4)$$

$$Cl \cdots C_{Me} = 4,470(2)$$

$$C_{cycl} \cdots C_{Me} = 2,549(5)$$

$$C_{Me} \cdots C_{Me} = 3,321(4)$$

Рис.1. Молекула 4,5-диметил-2-хлор-1,3,2-диоксафосфолена.

Взаимодействие внутреннего вращения метильных групп с общим вращением всей молекулы приводит к возникновению тонкой структуры спектральных линий. В молекулах с симметрией  $C_s$  основному состоянию крутильных колебаний двух эквивалентных метильных групп ( $v=v'=0$ ) соответствуют четыре подуровня (AA, AE, (EE)<sub>+</sub>, (EE)<sub>-</sub> в обозначениях типов симметрии индивидуальных волчков группы  $C_3$ ) со статистическими весами 16:32:8:8. Отсюда следует, что тонкая структура спектральных линий молекулы 4,5-диметил-2-хлор-1,3,2-диоксафосфолена может иметь сложный вид. Отсутствие разрешенной тонкой структуры у переходов с малыми квантовыми числами J, идентифицированных на первых этапах работы, свидетельствовало о значительной высоте потенциального барьера, тормозящего внутреннее вращение.

Первоначально разрешенные компоненты тонкой структуры были обнаружены у спектральных линий <sup>a</sup>Q-переходов с большими значениями J, K<sub>1</sub> ( $48 \leq J \leq 53$ ,  $41 \leq K_1 \leq 46$ ) и малым K<sub>-1</sub> расщеплением асимметрии. Кроме обычных "разрешенных" <sup>a</sup>Q-переходов, в AE состоянии наблюдали также "запрещенные" переходы, вызванные сильным смешиванием вращательных волновых функций за счет члена возмущения  $\delta_K = F\gamma W_{00}^{(+1)} \langle J_{K-1,K} | \hat{P}_c | J_{K-1+1,K} \rangle$ , связывающего

близкие  $J_{K-1,K}$  и  $J_{K-1+1,K}$  уровни. Появление "запрещенных" переходов сопровождалось уменьшением интенсивности "разрешенных" переходов. Структура некоторых спектральных линий, соответствующих  ${}^aQ$ -переходам с высокими  $J$ , была усложнена частично разрешенной сверхтонкой структурой, что проявлялось в расщеплении каждой компоненты тонкой структуры на дублеты. Затем был выявлен еще один тип переходов с частично разрешенной тонкой структурой, а именно,  ${}^aR$ -переходы между уровнями с  $12 \leq J \leq 20$  и  $6 \leq K_{-1} \leq 8$ . Спектральные линии, соответствующие этим переходам, имели более простую структуру в виде АА–АЕ дублетов с расщеплением порядка 0,2–0,4 МГц. Достоверность идентификации этих переходов была проверена радиочастотным-микроволновым двойным резонансом. Для накачки использовали  ${}^aQ_{01}$ -переходы, лежащие в радиочастотном диапазоне.

Для описания спектра в АЕ-состоянии использован эффективный вращательный гамильтониан молекулы с двумя эквивалентными внутренними симметричными волчками [10]

$$\hat{H}_{vv} = \hat{H}_R + F \sum_n (W_{vv}^{(+n)} \hat{P}_+^n + W_{vv}^{(-n)} \hat{P}_-^n),$$

$$\hat{P}_+ = \alpha \hat{P}_a + \gamma \hat{P}_c, \quad \hat{P}_- = \beta \hat{P}_b, \quad \alpha = \frac{\lambda_a I_\alpha}{I_A}, \quad \beta = \frac{\lambda_b I_\alpha}{I_B}, \quad \gamma = \frac{\lambda_c I_\alpha}{I_C},$$

который по форме не отличается от эффективного вращательного гамильтониана молекулы с одним внутренним симметричным волчком. При решении обратной спектральной задачи, выполненной по программам [11], для АЕ-состояния использованы экспериментальные значения частот 23 переходов с  $J \leq 53$ . Для переходов с  $J \geq 48$ , у которых, кроме АА – АЕ расщепления, наблюдается сверхтонкое расщепление, в экспериментальные значения частот внесены поправки на квадрупольное взаимодействие (взяты гипотетические значения частот). В результате для АЕ-состояния определены вращательные постоянные и два эффективных параметра, описывающих взаимодействие внутреннего и общего вращения в первом порядке теории возмущений:

$F\alpha W_{00}^{(+1)} = -0,204(11)$  МГц,  $F\gamma W_{00}^{(+1)} = -0,05542(46)$  МГц. Постоянные центробежного искажения фиксированы и приняты равными соответствующим постоянным для крутильного состояния АА типа симметрии. Установлено, что в пределах стандартных отклонений вращательные постоянные для АЕ и АА-состояний совпадают. Стандартное отклонение частот составляет 0,06 МГц.

В приближении потенциальной функции внутреннего вращения вида

$$V(\alpha_1, \alpha_2) = \frac{1}{2} V_{30} (1 - \cos 3\alpha_1) + \frac{1}{2} V_{03} (1 - \cos 3\alpha_2),$$

не учитывающем взаимодействия внутренних волчков, найденным значениям  $F\alpha W_{00}^{(+1)}$ ,  $F\gamma W_{00}^{(+1)}$  соответствует высота потенциального барьера, равная  $V_{30} = V_{03} = 665 \text{ см}^{-1}$  (для структурных параметров  $F = 162$  ГГц,  $\alpha = 0,0092$ ,  $\gamma = 0,0025$ ,  $I_\alpha = 3,15 \text{ а.е.м.}\cdot\text{\AA}^2$ ). Частота крутильных колебаний основного изотопомера в этом приближении равна  $167 \text{ см}^{-1}$ .

Наличие квадрупольного момента у ядра  $\text{Cl}^{35}$  приводит к возникновению сверхтонкой структуры вращательного спектра молекулы 4,5-диметил-2-хлор-1,3,2-диоксафосфолена. Сверхтонкое расщепление первоначально было обнаружено у  ${}^{\circ}\text{Q}_{1,0}$ -переходов  $14_{5,10} \leftarrow 14_{4,10}$  (8 327 МГц) и  $15_{5,11} \leftarrow 15_{4,11}$  (7 708 МГц) основного изотопомера молекулы. Эти переходы, использованные для накачки при регистрации спектра методом микроволнового-микроволнового двойного резонанса, наблюдались в виде дублетов с расщеплениями, равными 2,6 и 4,2 МГц соответственно. По значениям расщеплений была выполнена предварительная оценка констант квадрупольного взаимодействия, что позволило провести целенаправленный поиск  $\mu_a$ -переходов, имеющих частично разрешенную сверхтонкую структуру в виде дублетов с расщеплением, достаточным для регистрации. Константы квадрупольного взаимодействия определены по частотам 12 дублетов  $\mu_a$ -переходов с  $4 \leq J \leq 29$  методом наименьших квадратов с использованием приближения первого порядка теории квадрупольного взаимодействия. Поправки к вращательным уровням энергии вычислялись по формуле [10]

$$E_Q(J, F) = 2 \left\{ \chi_{aa} \left( \frac{\partial E}{\partial A} - \frac{\partial E}{\partial B} \right) + \chi_{cc} \left( \frac{\partial E}{\partial C} - \frac{\partial E}{\partial B} \right) \right\} \frac{f(I, J, F)}{J(J+1)},$$

где  $f(I, J, F)$  – функция Казимира. При минимизации вращательные постоянные и константы центробежного искажения были фиксированы, а параметры  $\chi_{aa}$  и  $\chi_{cc}$  варьировались. В результате получены следующие значения (в МГц) компонент тензора квадрупольного взаимодействия в системе главных осей инерции молекулы:  $\chi_{aa}=8,99(34)$ ,  $\chi_{cc}=-27,49(41)$ ,  $\chi_{bb}=- (\chi_{aa} + \chi_{cc})=18,50(53)$ .

Для каждой спектральной линии, соответствующей вращательному переходу молекул 4,5-диметил-2-хлор-1,3,2-диоксафосфолена в основном колебательном состоянии, наблюдались колебательные сателлиты – спектральные линии, соответствующие вращательным переходам молекул, находящихся в возбужденных колебательных состояниях. По интенсивности и регулярности расположения были выделены сателлиты двух низших мод колебаний  $(n_1, n_2)$ : (1,0), (2,0), (3,0), (4,0), (0,1), (0,2), (0,3), (0,4), (1,1), (1,2) (2,1). По экспериментальным значениям частот колебательных сателлитов в приближении квазижесткого асимметричного волчка по программам [9] определены вращательные постоянные (табл. 2). При определении вращательных постоянных константы центробежного искажения были приняты равными соответствующим константам основного колебательного состояния.

По измерениям относительных интенсивностей вращательных переходов молекулы 4,5-диметил-2-хлор-1,3,2-диоксафосфолена в основном и в возбужденных колебательных состояниях сделана оценка частот двух низших колебательных мод  $(n_1, n_2)$ . В пределах ошибок эксперимента значения этих частот совпадают ( $\nu \sim 100 \text{ см}^{-1}$ ).

Во вращательном спектре для колебательного состояния (0,3) наблюдается довольно сильное отклонение от формы спектра квазижесткого асимметричного волчка. Стандартное отклонение  $\sigma$  вычисленных частот от экспериментальных, обычно сравнимое с ошибкой эксперимента (0,05 МГц), в

состоянии (0,3) составляет 2,13 МГц, что значительно превосходит значение  $\sigma$  в остальных колебательных состояниях.

Табл. 2. Вращательные постоянные A, B, C (в МГц) основного изотопомера молекулы 4,5-диметил-2-хлор-1,3,2-диоксафосфолена в основном и возбужденных состояниях двух низших колебательных мод ( $n_1, n_2$ ).

$n_1, n_2$	A	B	C	N	$\sigma$
0,0	2 187,556(17)	1 163,818(2)	1 016,607(2)	74	0,11
1,0	2 187,30(32)	1 164,2667(99)	1 017,3801(79)	22	0,13
2,0	2 187,35(36)	1 164,727(11)	1 018,1384(85)	16	0,12
3,0	2 188,50(24)	1 165,2128(70)	1 018,8771(55)	12	0,07
4,0	2 180,8(2,2)	1 165,41(7)	1 019,81(5)	6	0,27
0,1	2 190,69(27)	1 163,0632(88)	1 015,8414(74)	23	0,14
0,2	2 193,52(37)	1 162,325(12)	1 015,110(9)	19	0,15
0,3	2 202,037(6,1)	1 162,08(18)	1 014,10(15)	15	2,13
0,4	2 182,85(39)	1 163,604(56)	1 011,788(10)	6	0,04
1,1	2 193,91(42)	1 163,660(14)	1 016,386(12)	14	0,14
1,2	2 197,87(3,06)	1 162,95(13)	1 015,59(17)	13	0,25
2,1	2 183,71(93)	1 163,649(29)	1 017,704(24)	9	0,28

В скобках даны погрешности, соответствующие стандартному отклонению; N – число экспериментальных частот вращательных переходов;  $\sigma$  – стандартное отклонение вычисленных частот от экспериментальных (в МГц).

Отсутствие у молекулы 4,5-диметил-2-хлор-1,3,2-диоксафосфолена в исследованном диапазоне частот (7–53 ГГц) переходов с низкими J и разрешенными индивидуально компонентами Штарка сделало невозможным применение традиционного в микроволновой спектроскопии метода определения дипольных моментов, основанного на измерении частотных сдвигов штарковских компонент линий поглощения. Для измерения дипольного момента молекулы 4,5-диметил-2-хлор-1,3,2-диоксафосфолена был



применен метод Линдфорса-Корнуэлла, не требующий разрешения индивидуальных компонент Штарка [12]. Этот метод основан на измерении отношения интенсивности линии поглощения в слабом электрическом поле к ее интенсивности в нулевом поле. Для компонент дипольного момента получили:  $\mu_a=3,8(2)$  Д,  $\mu_c=0,24(2)$  Д. Полный дипольный момент молекулы  $\mu$  равен  $3,81(20)$  Д.

В четвертой главе обсуждаются результаты исследований. Полученных методом микроволновой спектроскопии данных недостаточно для определения полной  $r_s$ - или  $r_o$ -структуры молекулы. Найденные вращательные постоянные для четырех изотопмеров (табл. 1) и частичная  $r_s$ -структура хорошо согласуются со сделанными ранее выводами о неплоском пятичленном цикле молекулы 4,5-диметил-2-хлор-1,3,2-диоксафосфолена и аксиальной ориентации связи P–Cl. Вращательные постоянные основного изотопомера и  $r_s$ -координаты атомов C и Cl были использованы для совместной обработки данных, полученных методами газовой электронографии и микроволновой спектроскопии. В табл. 3 приведены структурные параметры молекулы 4,5-диметил-2-хлор-1,3,2-диоксафосфолена, полученные по данным квантово-химических расчетов, газовой электронографии (ED) и совместной обработки методами газовой электронографии и микроволновой спектроскопии (ED, MW) [1–7].

Табл. 3. Геометрические параметры молекулы 4,5-диметил-2-хлор-1,3,2-диоксафосфолена по данным квантово-химических расчетов и экспериментальным данным.

Параметр	Квантово-химический расчет		Эксперимент	
	ОХФ/6-31ГФ*	МП2/6-31ГФ*	ED	ED + MW
P – O	1,625	1,660	1,615(4)	1,633(3)
O – C	1,390	1,407	1,377(2)	1,415(7)
C = C	1,317	1,344	1,327(30)	1,329(10)

P – Cl	2,101	2,106	2,073(3)	2,101(6)
C – C <sub>Me</sub>	1,487	1,481	1,485(10)	1,488(7)
C – H (av)	1,084	1,093	1,090(8)	1,082(36)
OPO	92,4	93,1	95,0(8)	93,3(5)
POC	110,7	109,3	108,5(10)	109,6(4)
OC = C	111,8	112,3	112,5(8)	111,7(3)
OPCl	100,3	100,2	98,9(3)	100,2(4)
C = CC <sub>Me</sub>	133,0	132,6	131,0(15)	133,0(4)
CCH(av)	110,4	110,4	112,5(24)	109,8(24)
OPO/OC=CO( $\varphi$ )	14,9	18,0	16,0(10)	18,7(8)

Длины связей в Å, углы в градусах.

Совместная обработка данных газовой электронографии и микроволновой спектроскопии позволила более точно определить равновесную структуру молекулы, в том числе угол выхода атома Р из плоскости остальных четырех атомов цикла:  $\varphi=18,7(8)^\circ$ , см. рис. 1.

Малые изменения вращательных постоянных с возбуждением колебательных мод ( $n_1, n_2$ ), см. табл. 2, свидетельствуют о том, что конформация молекулы типа “конверт” сохраняется во всех исследованных методом микроволновой спектроскопии возбужденных колебательных состояниях.

Согласно квантово-химическим расчетам [2,5,7], в области частот ниже  $200 \text{ см}^{-1}$  существуют четыре низкочастотные колебательные моды, отвечающие изгибу кольца ( $\nu=98 \text{ см}^{-1}$ ), скручиванию кольца ( $\nu=138 \text{ см}^{-1}$ ) и крутильным колебаниям метильных групп ( $\nu_{\text{кр.}}=175$  и  $188 \text{ см}^{-1}$ ). Представляет интерес сопоставление расчетных и экспериментальных частот колебаний (табл. 4).

Поскольку значение частоты крутильных колебаний  $\nu_{\text{кр.}}=167 \text{ см}^{-1}$ , полученное из анализа тонкой структуры микроволновых переходов основного изотомера, соответствует приближению невзаимодействующих метильных групп, необходимо более детальное рассмотрение этих колебаний.

Табл. 4. Низкочастотные колебания основного изотопомера молекулы 4,5-диметил-2-хлор-1,3,2-диоксафосфолена по данным квантово-химических расчетов и экспериментальных измерений (в  $\text{см}^{-1}$ ).

	Расчет		Эксперимент
	ab initio	$\times 0,92$	MW
$\nu$	98	90	$\sim 100$
	138	127	$\sim 100$
$\nu_{\text{кр.}}$	175	161	167
	188	173	

На рис. 2 дана схема подуровней крутильных колебаний. В приближении невзаимодействующих метильных групп расщепление между подуровнями в состоянии  $\nu=1$  настолько мало, что его можно не учитывать.

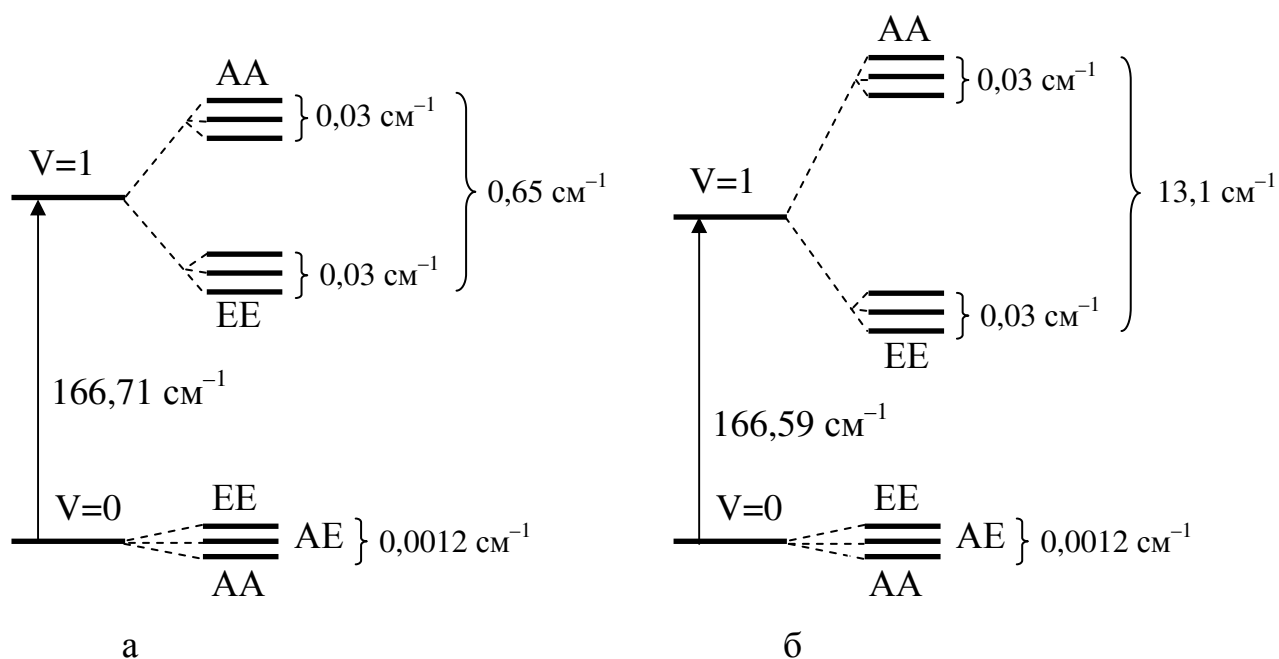


Рис. 2. Схема подуровней крутильных колебаний двух метильных групп молекулы 4,5-диметил-2-хлор-1,3,2-диоксафосфолена в основном ( $\nu=0$ ) и первом возбужденном ( $\nu=1$ ) состояниях: а – в приближении невзаимодействующих внутренних волчков; б – с учетом их взаимодействия; параметр взаимодействия  $V'_{12} = -31,9 \text{ см}^{-1}$  принят равным 4,8% от экспериментального значения высоты барьера  $V_{30}$ .

При учете взаимодействия крутильных колебаний метильных групп потенциальная функция может быть представлена в следующем виде:

$$V(\alpha_1, \alpha_2) = \frac{V_{30}}{2}(1 - \cos 3\alpha_1) + \frac{V_{03}}{2}(1 - \cos 3\alpha_2) + V'_{12} \sin 3\alpha_1 \sin 3\alpha_2.$$

В литературе имеются экспериментальные данные о взаимодействии двух эквивалентных метильных групп [13, 14]. Если воспользоваться максимальной литературной величиной параметра взаимодействия  $V'_{12}$  (4,8% от величины потенциального барьера  $V_{30}$ ) то, как показано на рис. 2, расщепление подуровней в крутильном состоянии  $v=1$  возрастает до  $13,1 \text{ см}^{-1}$ . Среднее значение частоты дублета практически не меняется и поэтому может быть использовано для определения масштабного коэффициента при сопоставлении спектральных и квантово-химических частот крутильных колебаний ( $\nu_{\text{кр.}} = 175 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{кр.}} = 188 \text{ см}^{-1}$ ). Коэффициент получается равным 0,92. Ему соответствует расщепление дублета  $12 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{кр.}} = 161 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{кр.}} = 173 \text{ см}^{-1}$ ), а величина параметра взаимодействия  $V'_{12} = -29,3 \text{ см}^{-1}$ , что составляет 4,4% от  $V_{03} = V_{30} = 665 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, для крутильных колебаний метильных групп результаты квантово-химических расчетов хорошо согласуются с данными микроволновой спектроскопии.

Существование двух низших колебательных мод  $n_1$  и  $n_2$  с частотой  $\nu \sim 100 \text{ см}^{-1}$  и их отнесение также находится в согласии с предсказаниями квантово-химических расчетов. Все найденные в спектре колебательные сателлиты принадлежат различным возбужденным состояниям этих мод, и для их отнесения к деформационным колебаниям пятичленного цикла можно воспользоваться данными табл. 5. Так как молекула 4,5-диметил-2-хлор-1,3,2-диоксафосфолена в основном состоянии имеет неплоский цикл, при возбуждении колебания изгиба цикл становится более плоским и дефект инерции  $\Delta_c$  уменьшается. Возбуждение колебания скручивания цикла не должно приводить к уменьшению  $\Delta_c$ . Таким образом, судя по характеру изменения величины  $\Delta_c$  с возбуждением колебаний (см. табл. 5), моду  $n_1$  можно

отнести к колебанию скручивания, а моду  $n_2$  – к колебанию изгиба пятичленного цикла.

Табл. 5. Дефекты инерции ( $\Delta$ ) в основном и возбужденных колебательных состояниях двух низших колебательных мод ( $n_1, n_2$ ) и изменения дефектов инерции ( $\delta\Delta$ ) с возбуждением колебательной моды для основного изотопомера молекулы 4,5-диметил-2-хлор-1,3,2-диоксафосфолена.

$n_1, n_2$	Параметры (в а.е.м.·Å <sup>2</sup> )					
	$\Delta_C=I_A+I_B-I_C$	$\Delta_B=I_C+I_A-I_B$	$\Delta_A=I_B+I_C-I_A$	$\delta\Delta_C$	$\delta\Delta_B$	$\delta\Delta_A$
0,0	168,1435	293,9055	700,3413			
0,1	167,7202	293,6678	701,3282	-0,4233	-0,2377	+0,9869
0,2	167,3402	293,4518	702,2602	-0,8033	-0,4537	+1,9189
1,0	168,3809	293,7221	699,7691	0,2374	-0,18342	-0,5722
2,0	168,57386	293,51814	699,23314	0,43036	-0,38736	-1,10816

В пользу такого отнесения можно добавить следующее. Как отмечалось выше, во вращательном спектре колебательного состояния (0,3) наблюдается довольно сильное отклонение от формы спектра квазижесткого волчка. Мы полагаем, что наблюдаемое отклонение обусловлено сильным колебательно-вращательным взаимодействием, возможным для внутримолекулярного движения, связанного с инверсией цикла. Как показал анализ колебательных спектров, выполненный с помощью масштабирования квантово-химического силового поля [6], в молекуле 4,5-диметил-2-хлор-1,3,2-диоксафосфолена это может быть только сложное движение, включающее колебание изгиба связи P–Cl. Подобное движение было рассмотрено для молекулы 3-фосфолена [15] и описывается потенциальной поверхностью с двумя эквивалентными минимумами. В случае достаточно низкого барьера между двумя эквивалентными ямами вырожденные в приближении высокого барьера колебательные уровни расщепляются. Величина расщепления становится сравнимой с вращательной энергией, и возникает сильное колебательно-

вращательное кориолисово взаимодействие резонансного характера, вызывающее аномалии во вращательном спектре молекулы.

Если принять, что одна из главных осей тензора квадрупольного взаимодействия  $\gamma$  совпадает с направлением химической связи P–Cl, то по компонентам тензора квадрупольного взаимодействия ( $\chi_{aa}=8,99$ ,  $\chi_{bb}=18,50$ ,  $\chi_{cc}=-27,49$  МГц) в системе главных осей инерции молекулы с учетом условий симметрии и результатов совместного анализа данных газовой электронографии и микроволновой спектроскопии [3] можно вычислить компоненты диагонального тензора квадрупольного взаимодействия:  $\chi_\gamma$  – в направлении связи P–Cl и  $\chi_\alpha$ ,  $\chi_\beta$  – в двух перпендикулярных к связи P–Cl направлениях. Найденные в таком приближении  $\chi_\alpha=22,86$  МГц,  $\chi_\beta=\chi_{bb}=18,50$  МГц,  $\chi_\gamma=-41,36$  МГц.

Значение полного дипольного момента молекулы 4,5-диметил-2-хлор-1,3,2-диоксафосфолена  $\mu=3,81(20)$  Д, определенное методом микроволновой спектроскопии, хорошо согласуется с результатом квантово-химического расчета (3,7 Д). Наличие  $\mu_c$ -компоненты дипольного момента служит дополнительным подтверждением конформации молекулы типа “конверт” с аксиальной ориентацией связи P – Cl.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые исследован микроволновый спектр молекулы 4,5-диметил-2-хлор-1,3,2-диоксафосфолена. Идентифицированы вращательные переходы, относящиеся к молекуле основного изотопного состава в основном и в 11 возбужденных колебательных состояниях, а также к монозамещенным молекулам с изотопами  $Cl^{37}$ ,  $C^{13}_{Me}$  и  $C^{13}_{cycl}$  в основном колебательном состоянии.

2. Для основного изотопомера молекулы определены вращательные постоянные и квартичные константы центробежного искажения. Найденны вращательные постоянные для монозамещенных молекул с изотопами  $Cl^{37}$ ,

$C^{13}_{Me}$  и  $C^{13}_{cycl}$  в основном колебательном состоянии. Определена частичная  $r_s$ -структура молекулы. Подтверждена конформация молекулы типа “конверт” с аксиальной ориентацией связи P – Cl.

3. Из анализа тонкой структуры микроволновых переходов в приближении невзаимодействующих метильных групп найдены высота потенциального барьера внутреннего вращения ( $V_{30}=V_{03}=665 \text{ см}^{-1}$ ) и частота крутильных колебаний ( $\nu_{кр.}=167 \text{ см}^{-1}$ ).

4. По измерениям относительных интенсивностей вращательных переходов для разных колебательных состояний оценены частоты двух низших мод, отвечающих деформационным колебаниям пятичленного гетероцикла ( $\nu \sim 100 \text{ см}^{-1}$ ).

5. По эффекту Штарка методом Линдфорса-Корнуэлла определены  $\mu_a$ -,  $\mu_c$ -компоненты дипольного момента и полный дипольный момент  $\mu$  молекулы 4,5-диметил-2-хлор-1,3,2-диоксафосфолена (в Д):  $\mu_a=3,8$ ,  $\mu_c=0,24$ ,  $\mu=3,81$ .

6. Из анализа сверхтонкой структуры вращательных переходов определены константы квадрупольного взаимодействия ядра  $C^{35}$  (в МГц):  $\chi_{aa}=8,99$ ,  $\chi_{bb}=18,50$ ,  $\chi_{cc}=-27,49$ .

#### ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Хайкин Л.С., Смирнов В.В., Беклемишев А.В., Проскурнина М.В., Голубинский А.В., Вилков Л.В., Зефилов Н.С. // Докл. АН СССР.–1987.–**296**, №1.– С.169–174.
2. Галеев Р.В., Гундерова Л.Н., Гарипова Г.Р., Мамлеев А.Х., Поздеев Н.М., Хайкин Л.С., Проскурнина М.В., Вилков Л.В., Зефилов Н.С., Алколеа Палафокс М., Боггс Дж. Е // Межвуз. сб. "Структура и энергетика молекул. Труды V Всесоюз. совещания по изучению структуры молекул в газовой фазе" /Под ред. К.С. Краснова.– Иваново, 1990. – С. 107–119.

3. Хайкин Л.С., Сипачев В.А., Беклемишев А.В., Поздеев Н.М., Жилинская Е.А., Проскурнина М.В., Вилков Л.В. // Вестн. Моск. ун-та, Сер.2, Химия. – 1997. – **38**, №4.– С.222–228.
4. Khaikin L.S., Sipachev V.A., Beklemishev A.V., Proskurnina M.V., Pozdeev N.M., and Vilkov L.V. // XVI Austin Symp. on Molecular Structure. – Austin, Texas, USA, March 4 – 6, 1996.– S8.– P.111.
5. Grikina O.E., Khaikin L.S., and Alcolea Palafox M., in: Spectroscopy of Biological Molecules: Modern Trends./ Eds. P. Carmona, R. Navarro and A. Hernanz, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht – Boston – London, 1997.
6. Plyamovatyi A.Kh., Katsuba S.A., Proskurnina M.V., Khaikin L.S., Grikina O.E., Alcolea Palafox M., Shagidullin R.R, and Boggs J.E. // XVI Austin Symp. on Molecular Structure. – Austin, Texas, USA, March 2 – 4, 1996.–SN 24.– P.145.
7. Alcolea Palafox M., Perevozchikov V.I., Boggs J.E., and Khaikin L.S. // J. Mol. Struct. THEOCHEM.– 1991.– **228**.– P 315.
8. Watson J. K. G.// J. Chem. Phys.– 1967.– **50**.– P.1935.
9. Гундерова Л.Н., Поздеев Н.М., Квазижесткий асимметричный волчок. Комплекс программ. – 1989. – 39 с. – Деп. в ВИНТИ, №2135–В89.
10. Wollrab J.E. Rotational Spectra and Molecular Structure, Academic Press, New York – London, 1967.
11. Гундерова Л. Н., Поздеев Н. М., Комплекс программ для исследования микроволновых спектров молекул с внутренним вращением. – 1992. – 46 с. – Деп. в ВИНТИ, №2254–В92.
12. Lindfors K.R., Cornwell C.D. // J. Chem. Phys.– 1965.– **42**.– P. 149–155.
13. Trinkaus A., Dreizler H., and Rudolph H.D. // Z. Naturforsch.–1973.–**28A**.–P.750.
14. Pandey G.K., Luntz H., and Dreizler H. // Z. Naturforsch.–1976.–**31A**.–P.1413.
15. Harthcock M.A., Laane J. // J. Chem. Phys.– 1983.– **79** .– P. 2103.

#### СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Галеев Р.В., Гундерова Л.Н., Гарипова Г.Р., Мамлеев А.Х., Поздеев Н.М., Хайкин Л.С., Проскурнина М.В., Вилков Л.В., Зефирова Н.С., Алколеа Палафокс



М., Богге Дж. Е. Структура и внутримолекулярные колебания в 1,3,2-диоксафосфолене и его производных по данным электронографии, микроволновой спектроскопии и квантово-химических расчетов. // Межвуз. сб. "Структура и энергетика молекул. Труды V Всесоюз. совещания по изучению структуры молекул в газовой фазе" /Под ред. К.С. Краснова.– Иваново, 1990. – С. 107–119.

2. Galeev R.V., Gunderova L.N., Garipova G.R., Mamleev A.H., Pozdeev N.M., Varand O.L., Proskurnina M.V., Khaikin L.S. Microwave spectrum of 2-chloro-4,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphospholene –  $^{35}\text{Cl}$ , –  $^{37}\text{Cl}$ , –  $^{13}\text{C}_{\text{Me}}$  and partial substitution structure. // XIII Austin Symp. on Molecular Structure. – Austin, Texas, USA, March 12–14, 1990.–S17.– P. 103.

3. Galeev R.V., Gunderova L.N., Mamleev A.H., Pozdeev N.M. Microwave double resonance spectrum of 2-chloro-4,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphospholene. Detection of weak lines. Analysis of fine and hyperfine structures. // Tenth All-Union Symp. and School on High Resolution Molecular Spectroscopy, Leonid N. Sinitsa, Editor. – Proc. SPIE.– 1992.– **1811**.– P.228–231.

4. Galeev R.V., Gunderova L.N., Garipova G.R., Mamleev A.H., Pozdeev N.M., Varand O. L., Proskurnina M.V., Khaikin L.S., Microwave spectra of 2-chloro - 4,5 dimethyl-1,3,2-dioxaphospholene –  $^{35}\text{Cl}$ , –  $^{37}\text{Cl}$ , –  $^{13}\text{C}_{\text{Me}}$ , –  $^{13}\text{C}_{\text{ring}}$ . Partial substitution structure. Quadruple coupling constants. // Ibid. – P.235–237.

5. Galeev R.V., Gunderova L.N., Garipova G.R., Mamleev A.H., Pozdeev N.M., Proskurnina M.V., and Khaikin L.S. Microwave spectra of 2 - chloro - 4,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphospholene –  $^{35}\text{Cl}$ , –  $^{37}\text{Cl}$ , –  $^{13}\text{C}_{\text{Me}}$ , –  $^{13}\text{C}_{\text{ring}}$ . Quadrupole coupling constants. Internal rotation. // XIY Austin Symp. on Molecular Structure. – Austin, Texas, USA, March 2 – 4, 1992.– S18.– P.101.

6. Галеев Р.В., Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Поздеев Н.М., Микроволновый спектр 4,5-диметил-2-хлор-1,3,2-диоксафосфолена основного изотопного состава и монозамещенных молекул с изотопами  $\text{Cl}^{37}$ ,  $\text{C}^{13}_{\text{метил}}$ ,  $\text{C}^{13}_{\text{цикл}}$ . – 1994. – 35 с. – Деп. в ВИНТИ, №1739–В94.

7. Galeev R.V., Gunderova L.N., Garipova G.R., Mamleev A.H., Pozdeev N.M., Proskurnina M.V., and Khaikin L.S. The Structure and Spectra of 1,3,2-Dioxaphospholenes. I. The Microwave Double Resonance Spectrum of 2-Chloro-4,5-Dimethyl-1,3,2-Dioxaphospholene in Excited Vibrational States. // XVI Austin Symp. on Molecular Structure. – Austin, Texas, USA, March 4 – 6, 1996.–SN16.–P.137.
8. Галеев Р.В., Гундерова Л.Н., Мамлеев А.Х., Поздеев Н.М., Шапкин А.А., Хайкин Л.С. Микроволновый спектр 4,5-диметил-2-хлор-1,3,2-диоксафосфолена в основном и возбужденных колебательных состояниях. // Электронный журнал "Исследовано в России".– 2001.– **18**.– С. 188–197. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2001/018.pdf>.
9. 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.
10. 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 ( $C_4H_6O_2Cl$ ) методом микроволновой спектроскопии // Сб. статей VIII Всерос. конф. “Структура и динамика молекулярных систем. Яльчик – 2001”, часть 2. – Йошкар-Ола, 2001.– С. 28–32.